

## 6. Monomermischungen und Ionomerblends

In diesem Abschnitt werden die Monomermischungen und Ionomerblends (s. Tab. 6.1) besprochen.

Die Charakterisierung bzw. die Eigenschaftsuntersuchungen der Monomermischungen und Ionomerblends erfolgt mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie, differentieller Wärmeflußkalorimetrie (DSC), sowie Impedanzspektroskopie.

Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und FTIR-Spektroskopie wird der Protonenübertrag von der Säure auf die Base in Lösung bzw. im lösungsmittelfreien Zustand untersucht.

Die thermische Analyse mittels DSC dient zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen sowie zur Beurteilung der Morphologie und etwaiger Morphologieänderungen bzw. Phasenumwandlungen bei Änderung der Zusammensetzung und der Temperatur.

Die Impedanzspektroskopie dient zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit, einer Eigenschaft hinsichtlich der Anwendung der Ionomerblends als Membranmaterialien in den Brennstoffzellen.

Die in der Arbeit hergestellten Mischungen, die im Nachfolgenden untersucht werden sollen, sind in Tab. 6.1 zusammengefaßt.

Tab.6.1: Die Zusammensetzung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Monomermischungen und Ionomerblends

System	Basenkomponenten	Säurekomponenten
<b>Binäre Modellmonomermischungen</b>	DMAN	TSH
<b>Binäre Ionomerblends</b>	DMAN	PSSH <sup>1)</sup>
	s-PDMAN	TSH
		PSSH <sup>1)</sup>
	h-PDMAN	TSH
PSSH <sup>1)</sup>		
<b>Ternäre Ionomerblends</b> <sup>4)</sup>	s-PDMAN	PSSH <sup>1)/TSH</sup>
	h-PDMAN	
<b>Binäre Ionomerblends</b> <sup>4)</sup>	s-PDMAN	PSSH <sup>2)</sup>
<b>Ternärer Ionomerblend</b> <sup>4)</sup>	DMAN/s-PDMAN	PSSH <sup>3)</sup>

1) PSSH: Sulfonierungsgrad 10mol%

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

3) PSSH: Sulfonierungsgrad ca. 20mol%

4) Das Untersuchungsergebnis der Blends wird im Kap. 6.3.2.4 und 6.3.2.5 dargelegt.

## 6.1 Untersuchung des Protonentransfers

Für die Verwendung als Membranmaterialien ist der Protonentransport und damit die Leitfähigkeit von großer Bedeutung. Dies legt eine genauere Untersuchung des Protonentransfers nahe.

Die Darstellung der Monomermischungen und Ionomerblends erfolgt durch Zusammenmischen einer Lösung der Säure- und Basenkomponente. Es soll deshalb der Protonenübertrag in Lösung mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden.

Da die thermischen Eigenschaften und Impedanzmessungen insbesondere des Feststoffes interessiert, sollte auch der Protonentransfer im Feststoff mittels FTIR-Spektroskopie untersucht werden.

### 6.1.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

#### 6.1.1.1 $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung der Protonencarriereinheit

Um die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Monomermischungen und Ionomerblends zu verstehen und damit deren Verhalten in Lösung zu erklären, ist es nötig, die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Grundstruktureinheit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **DMAN** zu untersuchen.

Zu diesem Zweck lassen sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **DMAN** und seinem Halogensalz analysieren, welches als 100%-ige protonierte **DMAN**-Verbindung isoliert werden kann [89]. Davon ausgehend wird das Gleichgewicht der Protonierung und Deprotonierung von **DMAN** diskutiert.

Abb. 6.1 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **DMAN** und  $\text{DMANH}^+\text{Cl}^-$ , welches in deuteriertem Dimethylsulfoxid ( $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ) aufgenommen wurde.

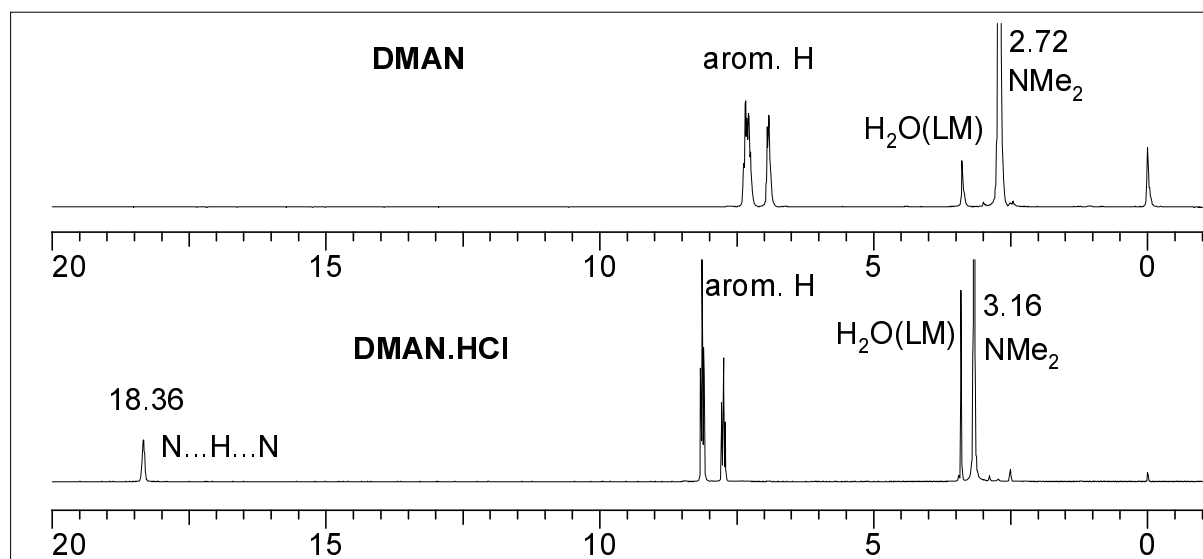


Abb. 6.1: Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **DMAN** und **DMAN·HCl**

Das Singulett bei 2.72 ppm von **DMAN** kann den zwölf magnetisch äquivalenten Protonen der Tetramethylaminogruppe zugeordnet werden. Aufgrund der Protonierung wird bei **DMANH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** im Vergleich zu **DMAN** eine deutliche Signalverschiebung in Richtung Tieffeld sowohl der Dimethylaminogruppen als auch der aromatischen Protonen beobachtet. Das Signal der Dimethylaminoprotonen im protonierten System erscheint bei 3.16 ppm. Zugleich beobachtet man ein Signal bei 18.3 ppm, welches dem Proton der N...H...N-Wasserstoffbrücke zugeordnet werden kann. Dieses Signal kann aufgrund des schnellen Protonenaustauschs mit dem Lösungsmittel oft nicht beobachtet werden. Deshalb kann das Dimethylaminoprotonensignal hinsichtlich der Untersuchung des Protonenübertrags auf das **DMAN** als charakteristisches Signal betrachtet werden.

Mit o. g. Kenntnissen wird die Protonierung und Deprotonierung in Lösung qualitativ untersucht.

Abb. 6.2 zeigt die Signalverschiebung des protonierten **DMAN** durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung. Das Signal der protonierten Dimethylaminogruppe (3,16 ppm) verringert sich mit zunehmender Konzentration an Natriumhydroxidlösung, bis es zum Schluß ganz verschwindet, während sich das Signal der unprotonierten Gruppe (2,72 ppm) vergrößert. Dies zeigt, daß die Deprotonierung von **DMANH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** stattfindet.

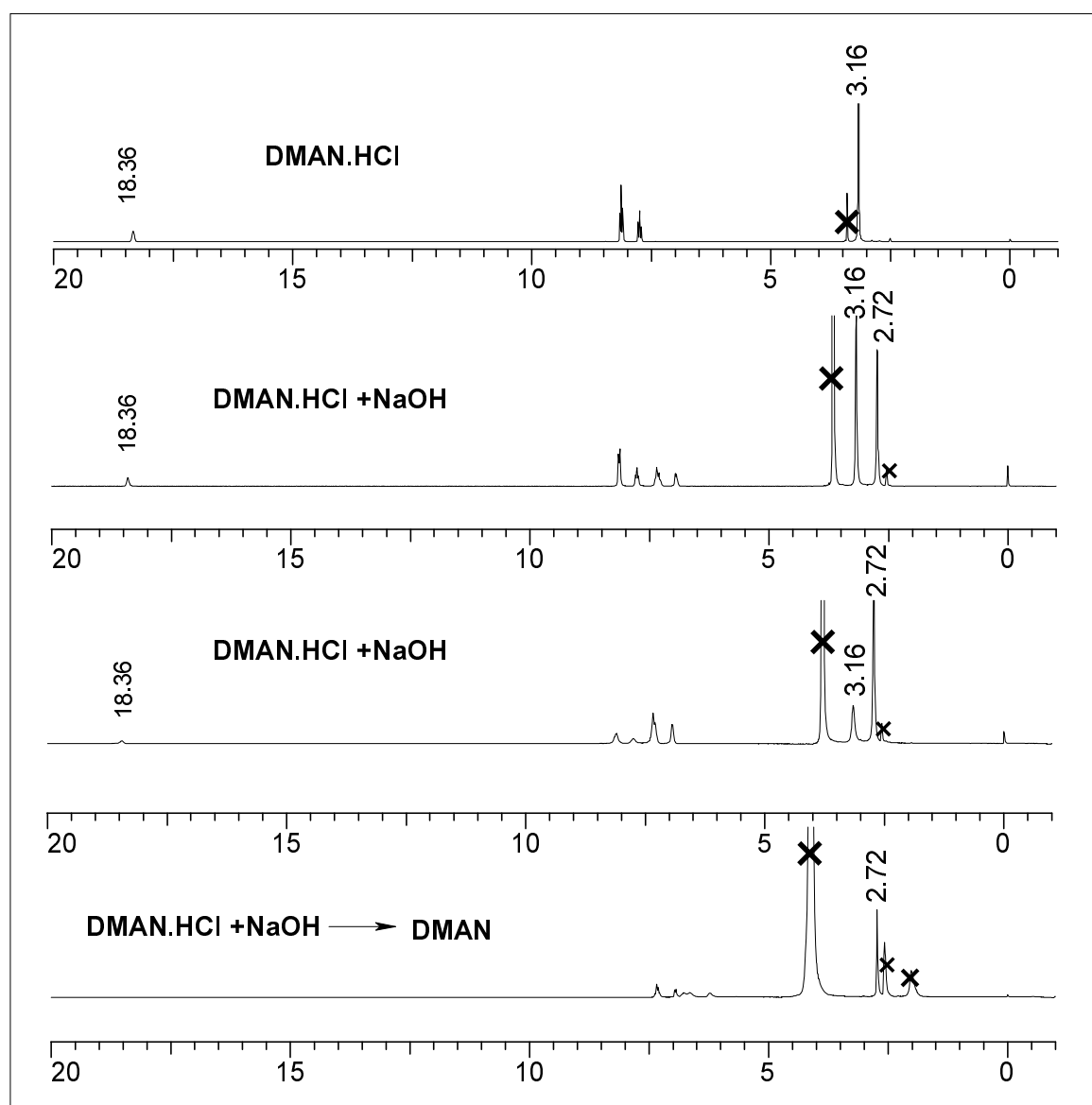


Abb. 6.2: Gegenüberstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Deprotonierung von  $\text{DMAN}\cdot\text{HCl}$  durch Zugabe von wäßriger  $\text{NaOH}$ -Lösung in  $d^6$ - $\text{DMSO}$ . Das Signal des Lösungsmittels und des während der Deprotonierung entstehenden Wassers wird aus Gründen der besseren Übersicht mit **X** markiert.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen an **DMAN** haben gezeigt, daß das Protonensignal der Dimethylaminogruppe (3,1-3,2 ppm für die protonierte, 2,7-2,8 ppm für die unprotonierte Gruppe) charakteristisch ist und für die Untersuchung des Protonentransfers in Lösung herangezogen werden kann.

### 6.1.1.2 $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchung der Monomermischungen und Ionomerblends

Das Ausmaß des Protonenübertrags ist von verschiedenen Faktoren, wie zum Beispiel der Differenz der  $\text{pK}_a$ -Werte oder der sterischen Zugänglichkeit der sauren und basischen

Gruppen abhängig. Prinzipiell ist **DMAN** eine starke Base mit einem  $pK_a$ -Wert von 12,1 [80] und die Polymere mit **DMAN** als Struktureinheit sollten somit ebenfalls eine hohe Basizität aufweisen. Zugleich sind **TSH** und sulfoniertes Polystyrol **PSSH** starke Säuren. Ein quantitativer Protonenübertrag sollte erwartet werden. Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Messung kann die Quantifizierung des Protonentransfers gezeigt werden.

Durch Integration der protonierten ( $\sim 3,1$  ppm) bzw. unprotonierten Signale ( $\sim 2,7$  ppm) von **DMAN** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird der Protonierungsgrad (PG%) ermittelt, der wie folgt definiert wird:

$$PG\% = \frac{\text{Molzahl der protonierten Base}}{\text{Gesamt molzahl der protonierten und unprotonierten Base}} * 100$$

$$= \frac{\int \text{protoniertes NMe}_2 \text{ Signal}}{\int \text{protoniertes NMe}_2 \text{ Signal} + \int \text{unprotoniertes NMe}_2 \text{ Signal}}$$

### $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung des Systems Basenkomponente/TSH (Base: **DMAN**, **s-PDMAN**, **h-PDMAN**)

Durch gravimetrisches Dosieren von **TSH**<sub>(fest)</sub> in die deuterierte Lösung der Basenkomponente wird eine Reihe von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit steigendem Gehalt an **TSH** zur Bestimmung des Ausmaßes des Protonentransfers aufgenommen.

In Tab. 6.2-6.4 ist der aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte Protonierungsgrad und der aus dem molaren Anteil an zugegebener **TSH** ermittelte theoretische Protonierungsgrad sowie das verwendete deuterierte Lösungsmittel für die Mischung **DMAN/TSH**, **s-PDMAN/TSH**, **h-PDMAN/TSH** zusammengefaßt. Daraus wird der Protonierungsgrad (PG%) gegen die Konzentration von **TSH** in Molprozent (TSH mol%) in Abb. 6.3-6.5 aufgetragen.

Bei den binären Monomermodellmischungen **DMAN/TSH** (Tab. 6.2, Abb. 6.3) werden der Protonierungsgrad durch Umrechnung des Integral-Verhältnisses des unprotonierten  $\text{NMe}_2$ -Signals bei 2,72ppm und des protonierten  $\text{NMe}_2$ -Signals bei 3,1ppm erhalten.

Für die Mischung von **DMAN/TSH** (9/1 mol/mol, 10mol% TSH) ist die Integration des protonierten  $\text{NMe}_2$ -Signals aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgrund der schwachen Intensität nicht möglich. Neben dieser Zusammensetzung stimmt der aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte Protonierungsgrad bei jedem Mischungsverhältnis mit dem theoretischen Protonierungsgrad überein.

Tab. 6.2: Der theoretische Protonierungsgrad (PG%) und der aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte Protonierungsgrad (PG%) in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (TSH) für die binäre Mischung **DMAN/TSH**

Zusammensetzung <sup>1)</sup> (Säure mol%)	PG% <sup>2)</sup> (theoretisch)	PG%( aus $^1\text{H-NMR}$ ) (LM: $\text{d}^6$ - DMSO)
0	0	0
11	11	— <sup>3)</sup>
25	25	25
43	43	42
67	67	67
100	100	100

1) Zusammensetzung (Säure mol%):

$$\text{Säure (mol\%)} = \frac{\text{Molzahl der Säure}}{\text{Molzahl der Base}} * 100$$

2) Theoretischer Protonierungsgrad (PG%):

$$\text{PG\%} = \frac{\text{Molzahl der protonierten Base}}{\text{Gesamt molzahl der protonierten und unprotonierten Base}} * 100$$

3) Eine Auswertung der Signale im  $^1\text{H-NMR}$  war bei dieser Zusammensetzung aufgrund der geringen Intensität nicht möglich

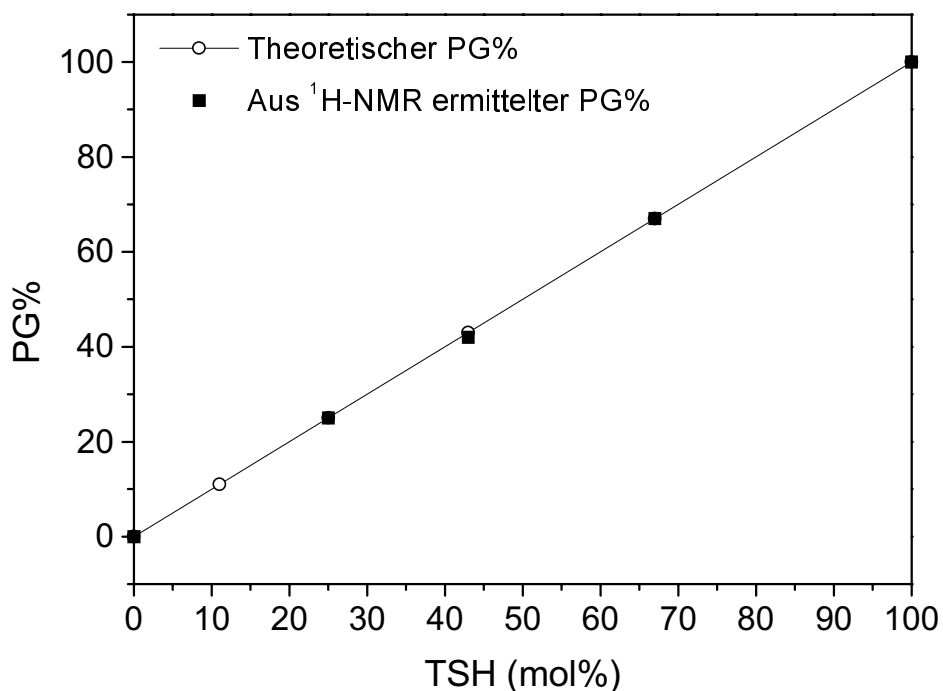


Abb. 6.3: Abhängigkeit des theoretischen Protonierungsgrads -○- und des aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelten Protonierungsgrads ■ von der Säurekonzentration TSH (mol%) für die binäre Mischung **DMAN/TSH**

Unter Berücksichtigung der Löslichkeit der beiden Komponenten des Ionomerblends **s-PDMAN/TSH** verwendet man Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel bei der Darstellung. Ein Niederschlag präzipitiert durch Zugabe von  $\text{TSH}_{(\text{fest})}$  aus der Lösung, d.h. es wird ein

Polymersalz gebildet. Dies weist auf das Stattfinden des Protonentransfers hin. Aufgrund des Präzipitierens des Ionomerblends kann das protonierte  $\text{NMe}_2$ -Signal im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht beobachtet werden. Daher wird der Protonierungsgrad dadurch bestimmt, daß die Intensität des unprotonierten  $\text{NMe}$ -Signals auf die Intensität eines vom Protonierungsgrad unabhängigen Lösungsmittelsignals ( $\delta = 3,6$  ppm) normiert wird, d.h. das Lösungsmittelsignal dient als interner Standard. Hierbei tritt eine Abweichung der ermittelten Werte von den theoretischen Werten oberhalb einer Säurekonzentration von ca. 30mol% auf (Tab. 6.3, Abb. 6.4). Dies läßt sich im Folgenden erklären:

Oberhalb einer Säurekonzentration von 30mol% wird ein großer Anteil an Polymersalz gebildet und präzipitiert. Die präzipitierte Polymerkette enthält noch nicht protonierte Carrierbausteine, die somit im Spektrum nicht beobachtet werden können. Deshalb ist die aus dem Spektrum ermittelte Intensität des unprotonierten  $\text{NMe}$ -Signals kleiner als der erwartete Wert. Daraus resultiert ein höherer Protonierungsgrad als der theoretische Wert. Unterhalb dieser Säurekonzentration bleibt das gebildete Ionomer aufgrund der geringen Menge an protonierten Dimethylaminogruppen in Lösung. Dies kann während des Experiments beobachtet werden. In dem Falle ergibt sich eine gute Übereinstimmung der ermittelten und theoretischen Werte.

Tab. 6.3: *Der theoretische Protonierungsgrad (PG%) und der aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte Protonierungsgrad (PG%) in Abhängigkeit von der Säurekonzentration für Ionomerblends **s-PDMAN/TSH**<sup>1)</sup>*

Zusammensetzung (Säure mol%)	PG% (theoretisch)	PG%( aus $^1\text{H-NMR}$ ) (LM: $\text{d}^4$ - THF)
0	0	0
14	14	4
27	27	26
41	41	47
55	55	73
69	69	89
81	81	94

1) Die Zusammensetzung (Säure mol%) und der theoretische PG%, vgl.

Tab. 6.2

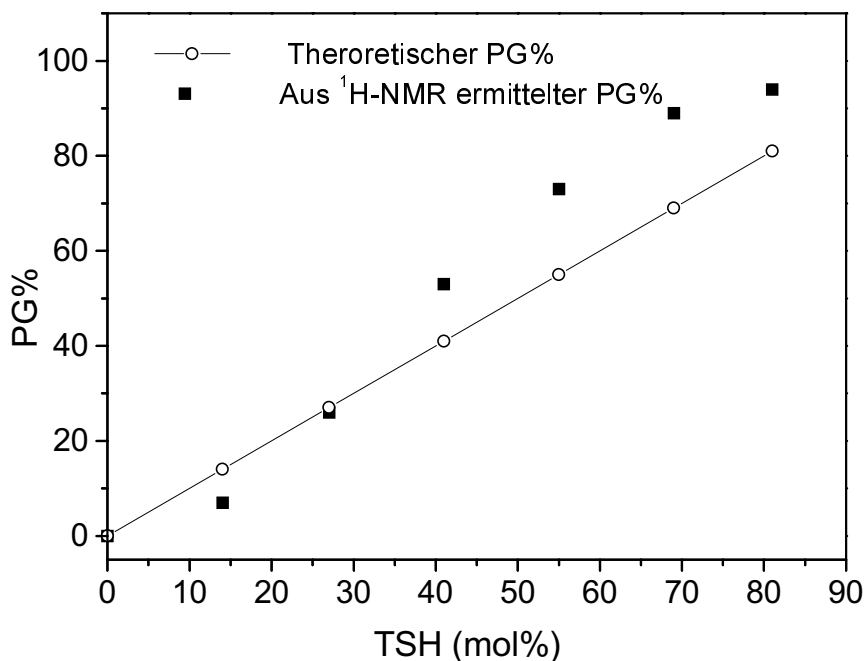


Abb. 6.4: Abhängigkeit des theoretischen Protonierungsgrads -○- und des aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelten Protonierungsgrads ■ von der Säurekonzentration TSH (mol%) für den Ionomerblend **s-PDMAN/TSH**

Für den Ionomerblend **h-PDMAN/TSH** kommt das Signal der protonierten Gruppe bei 3,45 ppm, die mit dem Signal des Wassers im Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF) überlappt. In dem Fall kann der Protonierungsgrad nicht durch die Auswertung des Verhältnisses von unprotoniertem zu protoniertem NMe<sub>2</sub>-Signal bestimmt werden. Analog zu **s-PDMAN/TSH** wird das Übertragungsausmaß über die Intensitätsverhältnisse eines Referenzsignals bestimmt, das durch Zugabe von Dichlormethan erzeugt wird. Eine gute Übereinstimmung des aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelten Protonierungsgrads mit dem theoretisch erwarteten wird gefunden (Tab. 6.4, Abb. 6.5).

Dieses Untersuchungsergebnis zeigt, daß ein quantitativer Protonenübertrag für binäre Modellmonomermischungen und Basepolymer/TSH-Ionomerblends (für **s-PDMAN/TSH** nur unterhalb einer Säurekonzentration von 30mol%) in Lösungsmittel stattfindet.



Tab. 6.4: Der theoretische Protonierungsgrad (PG%) und der aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte Protonierungsgrad (PG%) in Abhängigkeit von der Säurekonzentration für Ionomerblends **h-PDMAN/TSH**

Zusammensetzung (Säure mol%)	PG% (theoretisch)	PG% (aus $^1\text{H-NMR}$ ) (LM: $\text{d}^7\text{-DMF}$ )
0	0	0
10	10	3
22	22	13
36	36	35
46	46	43
58	58	56
73	73	70
87	87	81
99	99	90

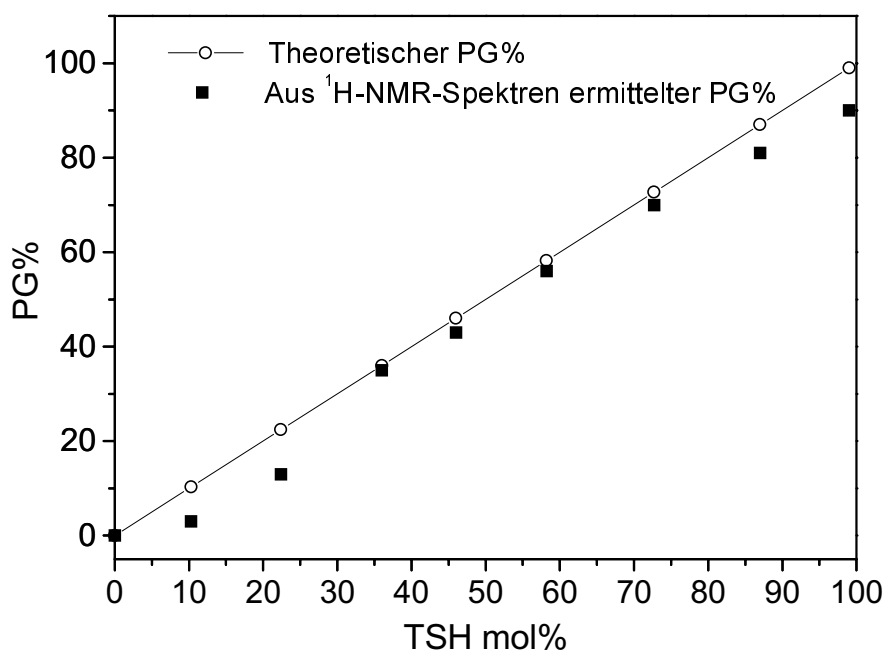


Abb. 6.5: Abhängigkeit des theoretischen Protonierungsgrads -○- und des aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelten Protonierungsgrads ■ von der Säurekonzentration TSH (mol%) für den Ionomerblend **h-PDMAN/TSH**

### $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung des Systems Basenkomponente/PSSH

(Base: DMAN, s-PDMAN, h-PDMAN)

Zur Bestimmung des vorliegenden Protonierungsgrads werden  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen für die Ionomerblends **DMAN/PSSH**, **s-PDMAN/PSSH** und **h-PDMAN/PSSH** auf ähnliche Weise (vgl. Base/TSH) vorgenommen, d.h. durch gravimetrisches Dosieren von **PSSH**<sub>(fest)</sub> in die deuterierte Lösung der Basenkomponente.

Für Ionomerblend den **DMAN/PSSH** stimmt der aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte Protonierungsgrad mit den theoretischen Werten gut überein.

Für die Ionomerblends aus zwei polymeren Komponenten wird das Ergebnis von Blend **h-PDMAN/PSSH** als Beispiel gegeben.

In Tab. 6.5 sind der den aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte Protonierungsgrad und der aus dem molaren Anteil an zugegebener **PSSH** ermittelte theoretische Protonierungsgrad sowie das verwendete deuterierte Lösungsmittel für den Blend **h-PDMAN/PSSH** zusammengefaßt. Abb. 6.6a zeigt den Verlauf graphisch. In Abb. 6.6b sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der drei Zusammensetzungen von **PSSH** mit 0, 5 und 85 (mol%) wiedergegeben, wobei die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe als zur Ermittlung des Protonierungsgrads verwendeter charakteristischer Peak und TMS als interner Standard dient.

Tab. 6.5: *Der theoretische Protonierungsgrad (PG%) und der aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelte Protonierungsgrad (PG%) in Abhängigkeit von der Säurekonzentration für den Ionomerblend **h-PDMAN/PSSH***

Zusammensetzung (Säure mol%)	PG% (theoretisch)	PG%( aus $^1\text{H-NMR}$ ) (LM: $\text{d}^6$ - DMSO)
0	0	0
5	5	3
10	10	10
21	21	30
33	33	32
47	47	48
60	60	57
73	73	72
85	85	73
100	100	74

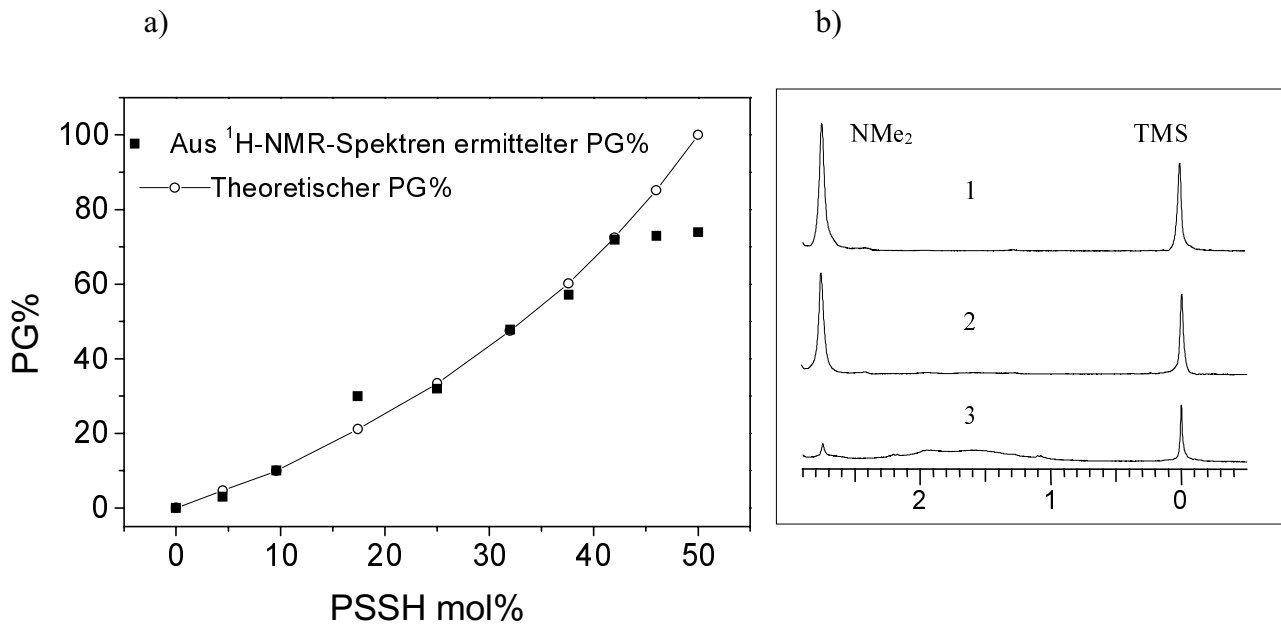


Abb. 6.6: a) Abhängigkeit des aus den  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  ermittelten Protonierungsgrades (PG%) und des theoretischen Protonierungsgrades (PG%) von der Säurekonzentration **PSSH** (mol%) für Ionomerblends **h-PDMAN/PSSH**. b)  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  der Zusammensetzungen von 0 (1), 5 (2), 85 (3), (**PSSH** mol%). Die unprotonierte NMe<sub>2</sub>-Gruppe bei 2,75ppm ist der zur Ermittlung des Protonierungsgrades verwendete charakteristische Peak und TMS dient als interner Standard.

In Abb. 6.6a ist ein Plateau bei hoher Säurekonzentration zu beobachten. Diese Abweichung von den theoretischen Werten kann darauf zurückzuführen sein, daß das begrenzte Lösungsmittelvolumen im NMR-Röhrchen mit zunehmender Menge an **PSSH** an die Sättigungsgrenze stößt und **PSSH** ungelöst bleibt.

Die gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte bei einem bestimmten Säurekonzentrationsbereich (z.B. für **h-PDMAN/PSSH** bei **PSSH** <70mol%) ergibt einen Hinweis auf einen quantitativen Protonentransfer für alle Ionomerblends in Lösung.

### 6.1.2 FTIR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgt mittels Reflexionsspektroskopie. Bei einer ATR-Technik (Attenuated Total Reflection, dt. abgeschwächte Totalreflexion) bringt man die zu untersuchende Probe in optischen Kontakt mit einem ATR-Kristall, der einen höheren Brechungsindex als die Probe besitzt. An der Grenzfläche zwischen Probe und ATR-Kristall wird eine innere Reflexion beobachtet, wenn die Strahlung vom optisch dichteren Material

(ATR-Kristall) auf das optisch dünnere Material (Probe) gerichtet wird. Dabei pflanzt sich die reflektierte Strahlung innerhalb des optisch dichteren Materials fort.

Mit dieser Methode sollen die binären Modellmonomermischungen und Ionomerblends in Bezug auf den Protonentransfer im Feststoff untersucht werden.

Im Hinblick auf die Protonierung der Protonenschwammverbindung ist in der Literatur eine charakteristische Bande — die Bohlman Bande beschrieben [90-95].

Bei Aminen, die mindestens zwei nachbarständige axiale C-H-Bindungen in *trans*-Stellung zu einem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff haben, tritt eine intensive Bandengruppe im Bereich von 2800-2700  $\text{cm}^{-1}$  auf, die zuerst von Bohlman gefunden wurde und daher als Bohlman-Bande bezeichnet wird [90]. Die Bohlman-Bande kommt durch eine Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und einer in Nachbarstellung *trans*-ständigen C-H-Gruppe zustande [90]. Diese Wechselwirkung dürfte auf eine Resonanz des  $\pi$ -Orbitals am Stickstoff und des  $\sigma$ -Orbitals der C-H-Bindung, die in einer Ebene liegen, zurückzuführen sein [91].

Zunächst werden die drei Salze 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalinhydrohalogenid (chlorid, bromid und iodid)  $\text{DMANH}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{DMANH}^+\text{Br}^-$  und  $\text{DMANH}^+\text{I}^-$  ausgehend von **DMAN** in Anlehnung an die Literatur [89] hergestellt. Die drei Halogensalze dienen als Modellverbindungen bei den FTIR-Untersuchungen.

In Abb. 6.7 sind die FTIR-Spektren von **DMAN** und deren protonierten Verbindungen **DMAN/HX** (X=Cl, Br, I, TS) wiedergegeben. Für das freie **DMAN** wird eine intensive Bohlman-Bandengruppe bei 2775  $\text{cm}^{-1}$ , 2822  $\text{cm}^{-1}$  und 2855  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Bei den Verbindungen **DMAN/HX** (X=Cl, Br, I, TS) verschwindet die Absorption nach vollständiger Protonierung der Base in dem genannten Bereich vollständig; dies ist unabhängig vom Gegenion.

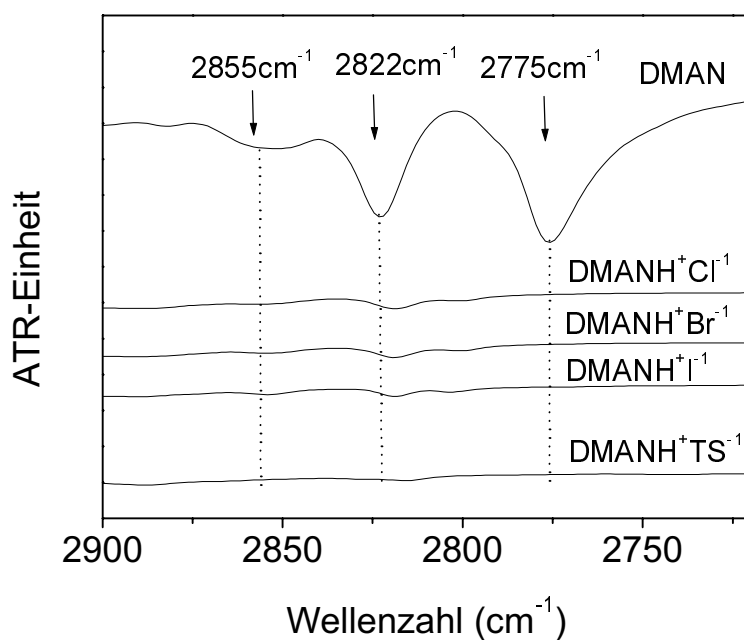


Abb. 6.7: IR-Spektren von **DMAN** und **DMANH<sup>+</sup>X<sup>-</sup>** ( $X^- = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{TS}$ ) im Bohlman-Band-Bereich zum Nachweis des Protonentransfers

In Abb. 6.8 a-c wird eine Reihe von FTIR-Spektren der Mischungen aus Base **DMAN**, **s-PDMAN**, **h-PDMAN** und niedermolekularer Säure **TSH** unterschiedlicher Verhältnisse dargestellt. In der Abb. 6.9 a-c sind die FTIR-Spektren von Ionomerblends aus Basenkomponente **DMAN**, **s-PDMAN**, **h-PDMAN** und Polymersäurekomponente **PSSH** wiedergegeben.

In Abb. 6.8a-c und Abb. 6.9 wird die Abnahme der Intensität der drei Banden bei Wellenzahlen von 2775 cm<sup>-1</sup>, 2822 cm<sup>-1</sup> und 2855 cm<sup>-1</sup> mit zunehmendem Protonierungsgrad für die nicht stöchiometrischen Ansätze sowie das Verschwinden der Bohlman-Banden für den stöchiometrischen Ansatz beobachtet. Für die Ionomerblends aus Polymersäure **PSSH** (Abb. 6.9 a-c) wird außerdem mit steigendem Säureanteil eine Bande bei ca. 2850 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Dies ist auf die Bande der Valenzschwingung C-H ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) der Vinylgruppe im **PSSH** bei dieser Wellenzahl zurückzuführen (Abb. 6.9 d).

Aus dieser Beobachtung kann somit auf einen 100%-igen Protonenübertrag von der Säure zum basischen Zentrum in den Monomermischungen und den Ionomerblends geschlossen werden.

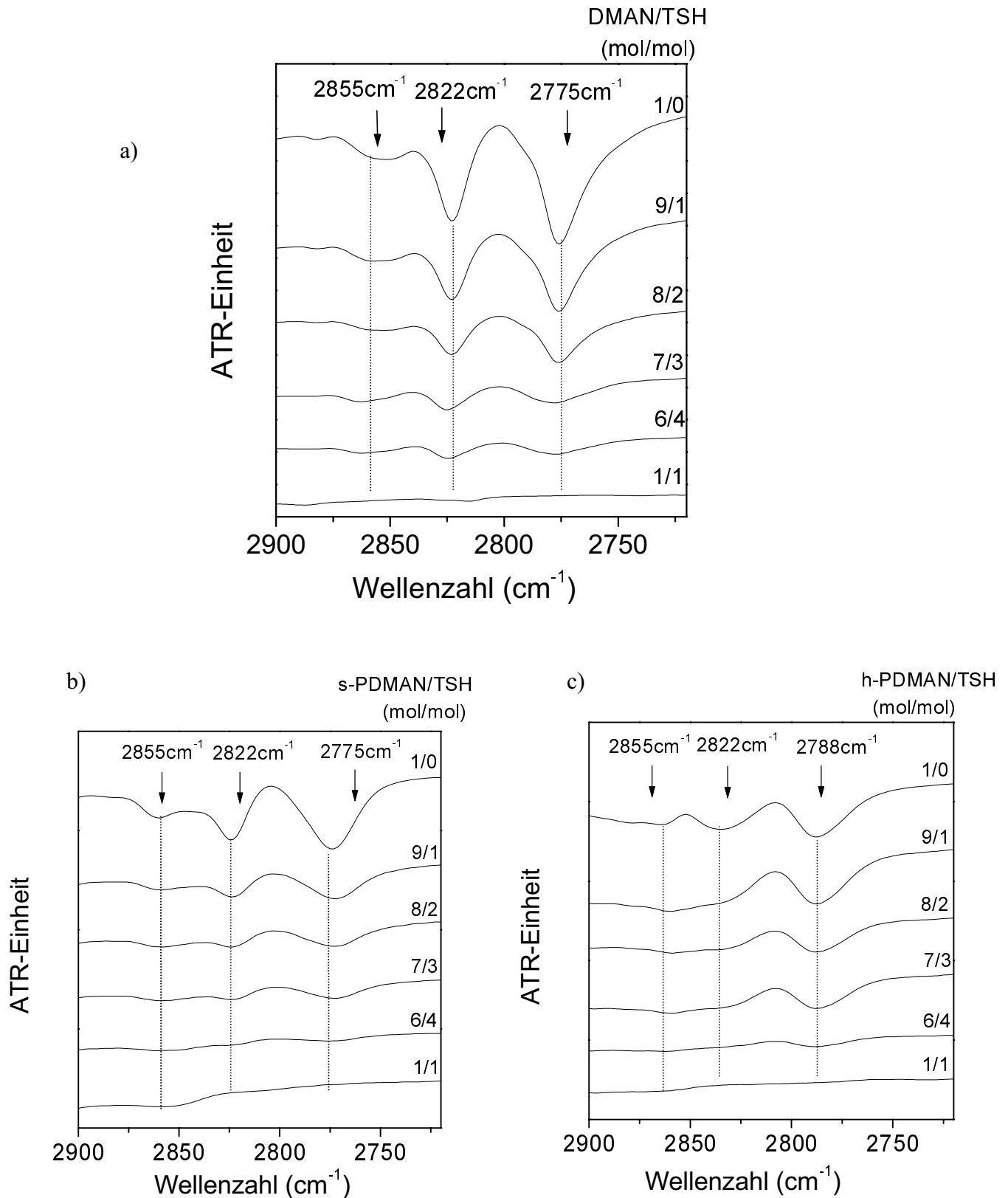


Abb. 6.8: IR-Spektren der Monomermodellmischungen a) **DMAN/TSH** und der Ionomerblends b) **s-PDMAN/TSH**, c) **h-PDMAN/TSH** mit unterschiedlichem molaren Säure-Base -Verhältnis im Bohlman-Banden-Bereich zum Nachweis des Protonentransfers

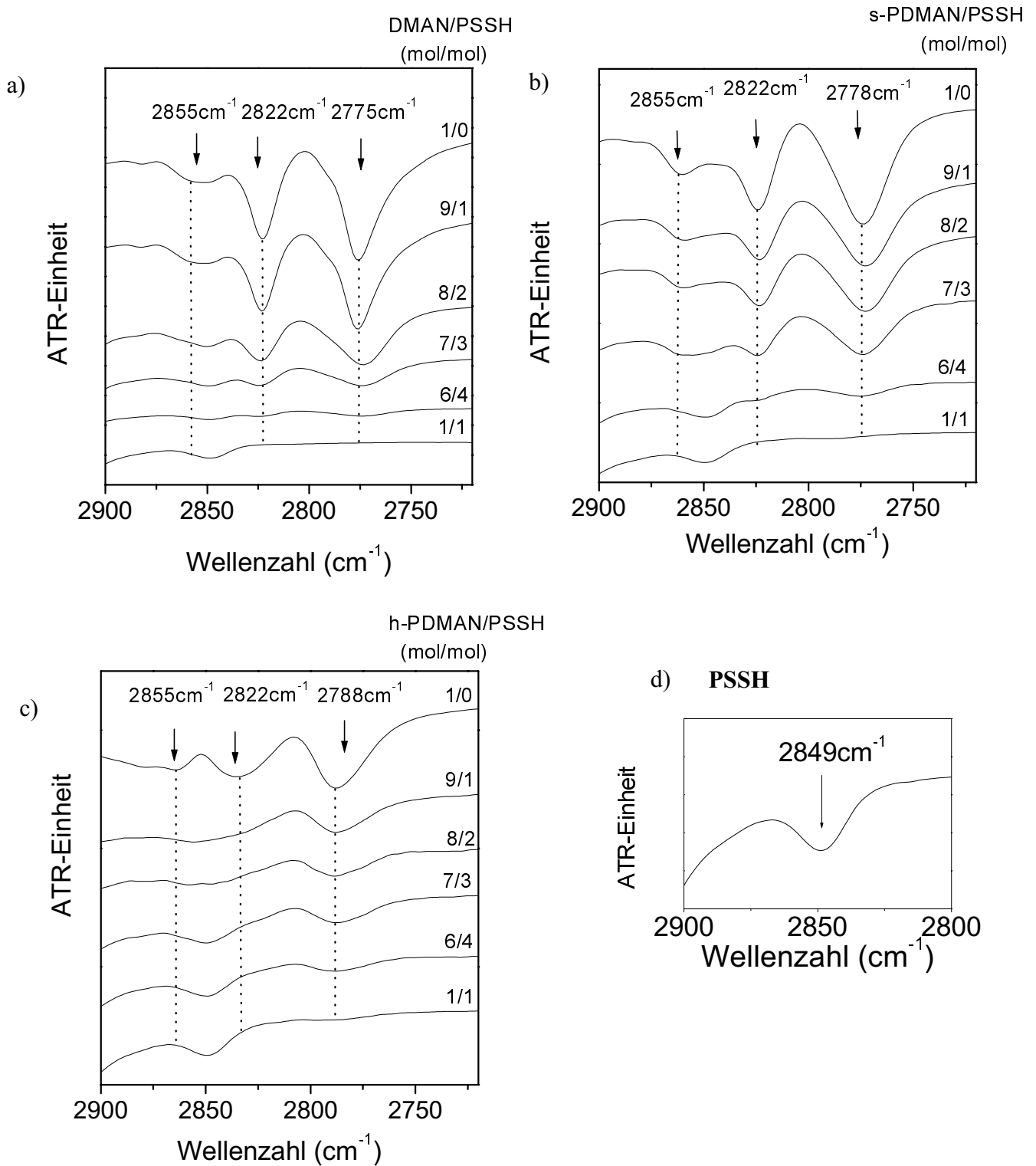


Abb. 6.9: IR-Spektren der Ionomerblends a) **DMAN/PSSH** und b) **s-PDMAN/PSSH**, c) **h-PDMAN/PSSH** mit unterschiedlichem molarem Säure-Base-Verhältnis im Bohlman-Banden-Bereich zum Nachweis des Protonentransfers. Die vorliegende Bande im entsprechenden Bereich von **PSSH** d) wird hier ebenfalls angegeben.

## 6.2 Differentielle Wärmeflußkalorimetrie

Zur Bestimmung der thermischen Festkörpereigenschaften und zur weitergehenden Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Morphologie und Ionenleitfähigkeit werden DSC-Messungen an den Monomermischungen und Ionomerblends mit unterschiedlichen Zusammensetzungen durchgeführt.

Es sollen die Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte der entsprechenden Mischungen ermittelt werden. Im Falle der Ionomerblends wird für die Ansätze statt der ansonsten verwendeten ersten Heizläufe der Verlauf des zweiten Heizlaufs benutzt, um die gleiche thermische Vorgeschichte zu gewährleisten. Sämtliche DSC-Kurven sind auf die eingesetzten Massen normiert.

Die zu untersuchenden Systeme sind: **DMAN/Säure** (Säurekomponente: **TSH** und **PSSH**) und **s(h)-PDMAN/TSH** bzw. **s(h)-PDMAN/PSSH** (Vgl. Tab. 6.1).

### 6.2.1 DSC-Untersuchung von DMAN/Säure

Im Nachfolgenden sollen die Mischungen aus der Basenkomponente **DMAN** und der niedermolekularen Säure **TSH** bzw. dem sulfonierten Polystyrol **PSSH** (Sulfonierungsgrad 10mol%) hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht werden.

In Abb. 6.10 sind die DSC-Kurven binärer Mischungen **DMAN/TSH** unterschiedlicher molarer Verhältnisse wiedergegeben. Da sich die TSH-reichere Mischung oberhalb von ca. 140°C-150°C zersetzt, kann die DSC-Messung nicht über diese Temperatur durchgeführt werden.

Für das Salz **DMANH<sup>+</sup>/TS<sup>-</sup>** der stöchiometrischen Mischung (**DMAN/TSH**, (1/1, mol/mol)) wird ein Endotherm bei 198°C beobachtet. Bei einem Überschuß der Base **DMAN** treten drei bzw. zwei Schmelzendotherme auf, die auf Inhomogenitäten bzw. Phasenseparation in diesen Mischungen zurückzuführen sind. Der Schmelzpunkt bei 50°C entspricht dem des reinen **DMAN** ( $T_m=50^\circ\text{C}$ ). Der Peak bei 180°C kann der stöchiometrischen Verbindung **DMANH<sup>+</sup>/TS<sup>-</sup>** zugeordnet werden, unter Berücksichtigung einer entsprechenden Schmelzpunktdepression. Die Zuordnung des Peaks bei 116°C ist derzeit unklar. Der Peak bei 116°C könnte aber auf nichtstöchiometrische Mischkristalle bzw. andere Salzmodifikationen zurückzuführen sein. Gestützt wird dies durch den 2. Heizlauf, in dem lediglich ein Endotherm bei 198°C gefunden wird.

Im Gegensatz zu den basenreichen Mischungen zeigen die p-Toluolsulfonsäure-reicheren Mischungen nur einen bzw. zwei breite Schmelzendotherme, die zwischen der



Schmelztemperatur des reinen **DMAN** und dem mittleren Endotherm der **DMAN**-reicheren Mischungen liegen. Das Endotherm der stöchiometrischen Mischung wird in den **TSH**-reichen Mischungen nicht gefunden; die Ursache hierfür ist noch unklar.

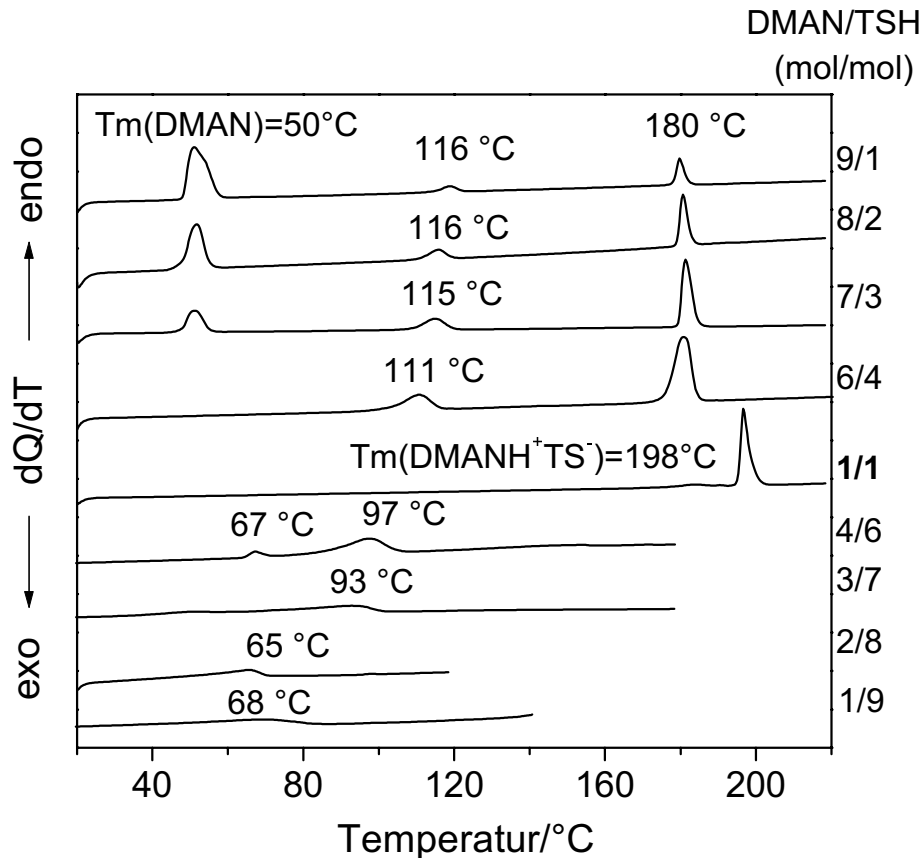


Abb. 6.10: Thermogramme binärer Mischung von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (**DMAN**) und *p*-Toluolsulfonsäure (**TSH**) mit einer Heizrate von 20K/min

Die Thermogramme binärer Mischungen aus **DMAN** und sulfoniertem Polystyrol **PSSH** (Sulfonierungsgrad 10 mol%) sind in Abb. 6.11 wiedergegeben.

Neben dem Mischungsverhältnis **DMAN/PSSH** (9/1, mol/mol) deutet das Auftreten von lediglich einer Glasübergangstemperatur bei den verschiedenen Mischungen auf das Vorliegen homogener Ionomerblends hin. Während für die basenreichen Mischungen Glasübergangstemperaturen ermittelt werden, die deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur des **PSSHs** bzw. des stöchiometrischen Ionomerblends **DMANH<sup>+</sup>/PSS<sup>-</sup>** liegen, findet man für die restlichen Mischungsverhältnisse aufgrund des hohen Anteils an **PSSH** Tg's, die denen des reinen **PSSH** entsprechen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß im Falle der basenreichen Mischungen das nicht protonierte

**DMAN** als kompatibler Weichmacher im Ionomerblend fungiert und daraus die Absenkung der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom Anteil an **DMAN** resultiert.

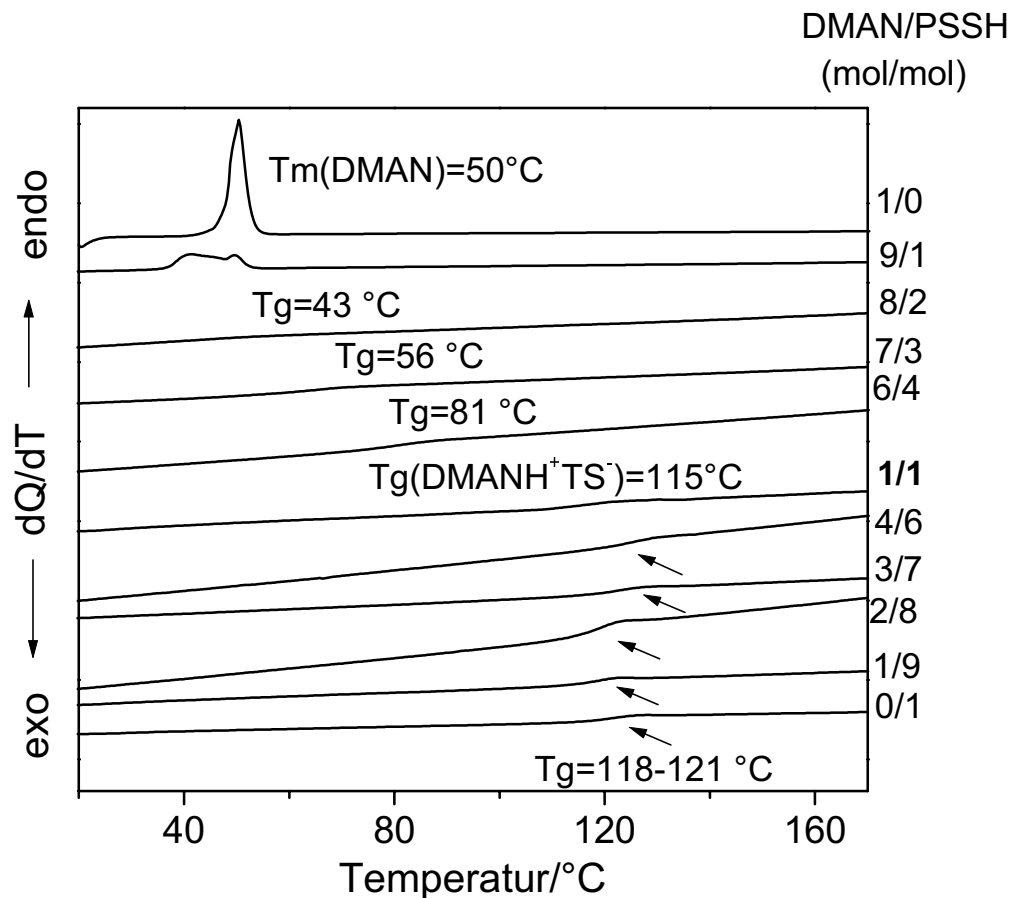


Abb. 6.11: Thermogramme binärer Mischungen von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (**DMAN**) und sulfoniertem Polystyrol (**PSSH**) mit einer Heizrate von 20K/min

### 6.2.2 DSC-Untersuchung der Ionomerblends **s(h)-PDMAN/TSH** und **s(h)-PDMAN/PSSH**

Im Nachfolgenden sollen die Ionomerblends aus der Basenkomponente vom 1,8-bis(dimethylamino)naphthalinhaltigen Polymer **s-PDMAN** bzw. **h-PDMAN** und der niedermolekularen Säure **TSH** sowie sulfoniertem Polystyrol **PSSH** (Sulfonierungsgrad 10mol%) hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht werden.

In Abb. 6.12 a)-b) sind die Thermogramme der Ionomerblends **s-PDMAN/TSH** und **h-PDMAN/TSH** und der reinen Blendkomponenten wiedergegeben.

Da der Glasübergang in der DSC-Kurve bei einer Heizrate von 20K/min breit ist und die Glasübergangstemperatur nicht ausreichend beobachtet werden kann, wird die Messung in diesem Fall mit einer Heizrate von 40K/min durchgeführt.

Ein ähnliches thermisches Verhalten zwischen den Ionomerblends **s-PDMAN/TSH** und **h-PDMAN/TSH** wird beobachtet. Die Glasübergangstemperatur fällt mit zunehmendem Anteil an niedermolekularer Säure ab. Von den basenreichen Mischungen bis zum stöchiometrischen Ansatz findet man keine nennenswerte Abnahme der Glasübergangstemperatur. Im Gegensatz dazu sinkt die Glasübergangstemperatur der säurereichen Mischungen stark ab. Die Abnahme der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom **TSH**-Säureanteil in den säurereichen Mischungen stimmt mit der Beobachtung des Ionomerblends **DMAN/PSSH** (Abb. 6.11) mit Überschuß an der Base **DMAN** überein und kann ebenfalls auf das Weichmachen des Polymers durch die niedermolekulare Komponente zurückgeführt werden. Für einen großen Überschuß an **TSH** (Base/**TSH**, 1/9, mol/mol) findet man einen phasenseparierten Blend aus einer amorphen **s(h)-PDMANH<sup>+</sup>TS<sup>-</sup>**-Phase ( $T_g$  im tiefen Temperaturbereich) und einer kristallinen **TSH**-Phase (Schmelzendothem). Die Verschiebung des Glasübergangs der amorphen Phase in Richtung tiefer Temperatur im Vergleich zum stöchiometrischen Ansatz ( $T_g(\mathbf{s}\text{-PDMANH}^+\text{TS}^-)=95^\circ\text{C}$ ,  $T_g(\mathbf{h}\text{-PDMANH}^+\text{TS}^-)=220^\circ\text{C}$ ) ist auf den Weichmacher-Effekt der niedermolekularen Säure **TSH** zurückzuführen. Aufgrund des Einflusses der amorphen Phase ist der Schmelzpunkt der **TSH**-Phase im Vergleich zu reiner **TSH** ( $T_m(\text{TSH})=108^\circ\text{C}$ ) auf  $90^\circ\text{C}$  für **s-PDMAN/TSH** und auf  $47^\circ\text{C}$  für **h-PDMAN/TSH** abgesunken.

Im Gegensatz zu den Blends **s(h)-PDMAN/TSH** 1/9 (mol/mol) zeigt der Ionomerblend **DMAN/PSSH** mit dem großen Überschuß an Monomer (**DMAN/PSSH** 9/1, mol/mol) lediglich einen Schmelzpeak vom **DMAN**. Zur Überprüfung, ob eine Glasübergangstemperatur im tiefen Temperaturbereich vorhanden ist, wird eine weitere DSC-Messung von **DMAN/PSSH**, 9/1, mol/mol bis zu einer Meßtemperatur  $-100^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es wird kein Glasübergang bei dieser tiefen Temperatur gefunden.

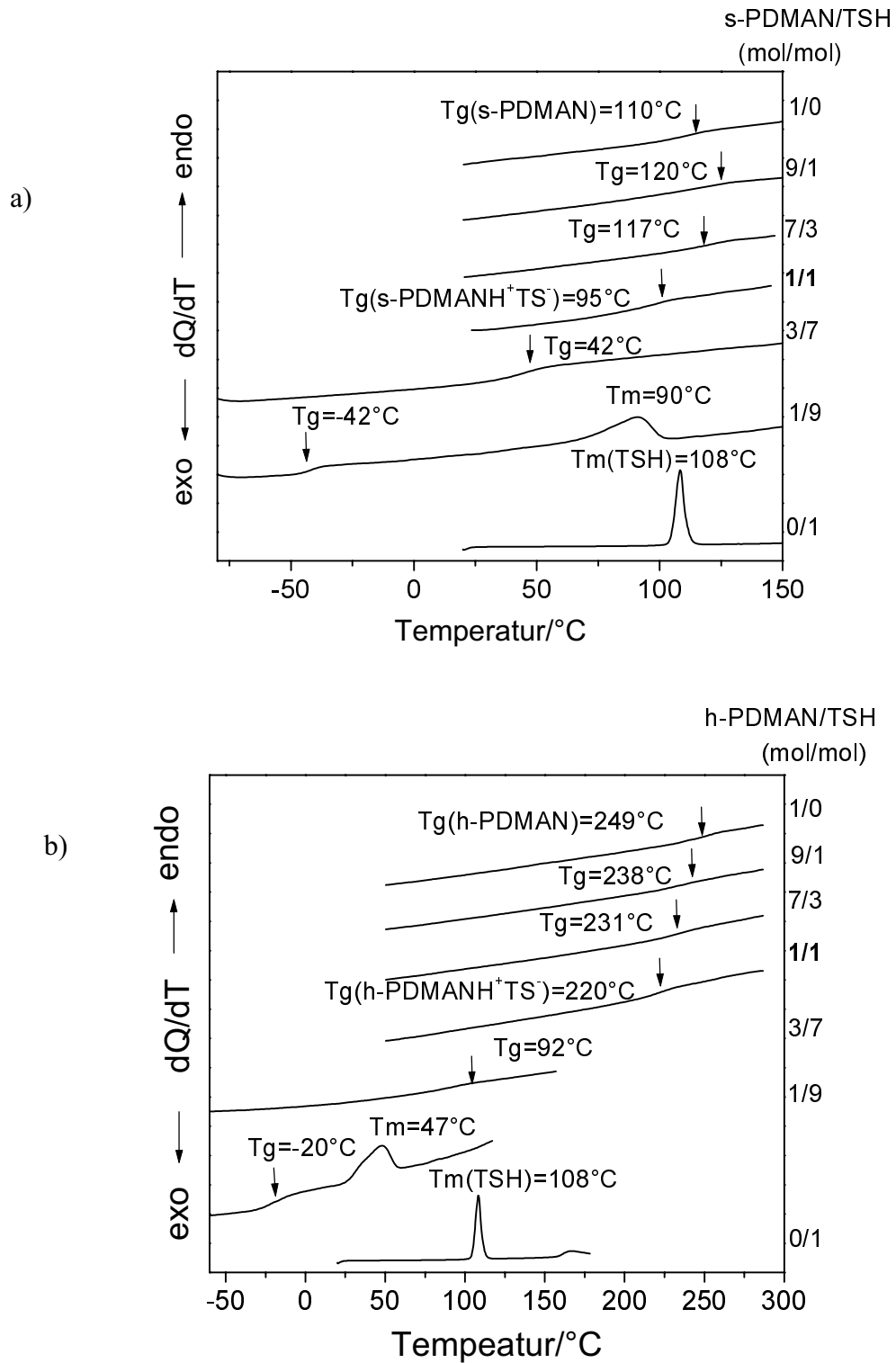


Abb. 6.12: Thermogramme der binären Ionomerblends von a) **s-PDMAN/TSH** und b) **h-PDMAN/TSH** mit einer Heizrate von 40K/min

Abb. 6.13 a)-b) zeigt die DSC-Meßkurve der Ionomerblends **s-PDMAN/PSSH**, **h-PDMAN/PSSH** sowie der Blendkomponenten. Im Unterschied zu den oben diskutierten Ionomerblends besteht hierbei der Ionomerblend aus zwei polymeren Komponenten. Zur Beobachtung eines deutlichen Übergangs wird eine Heizrate von 40K/min in der DSC-Messung verwendet.

Für die Ionomerblends **s-PDMAN/PSSH** (Abb. 6.13a) und **h-PDMAN/PSSH** (Abb. 6.13b) liegen die Glasübergangstemperaturen zwischen denen der beiden Blendkomponenten. Das Auftreten lediglich eines Glasübergangs ergibt einen Hinweis auf molekulare Dispersität; dies ist auch im Einklang mit dem IR-spektroskopisch ermittelten quantitativen Protonenübertrag (vgl. Abb. 6.9).

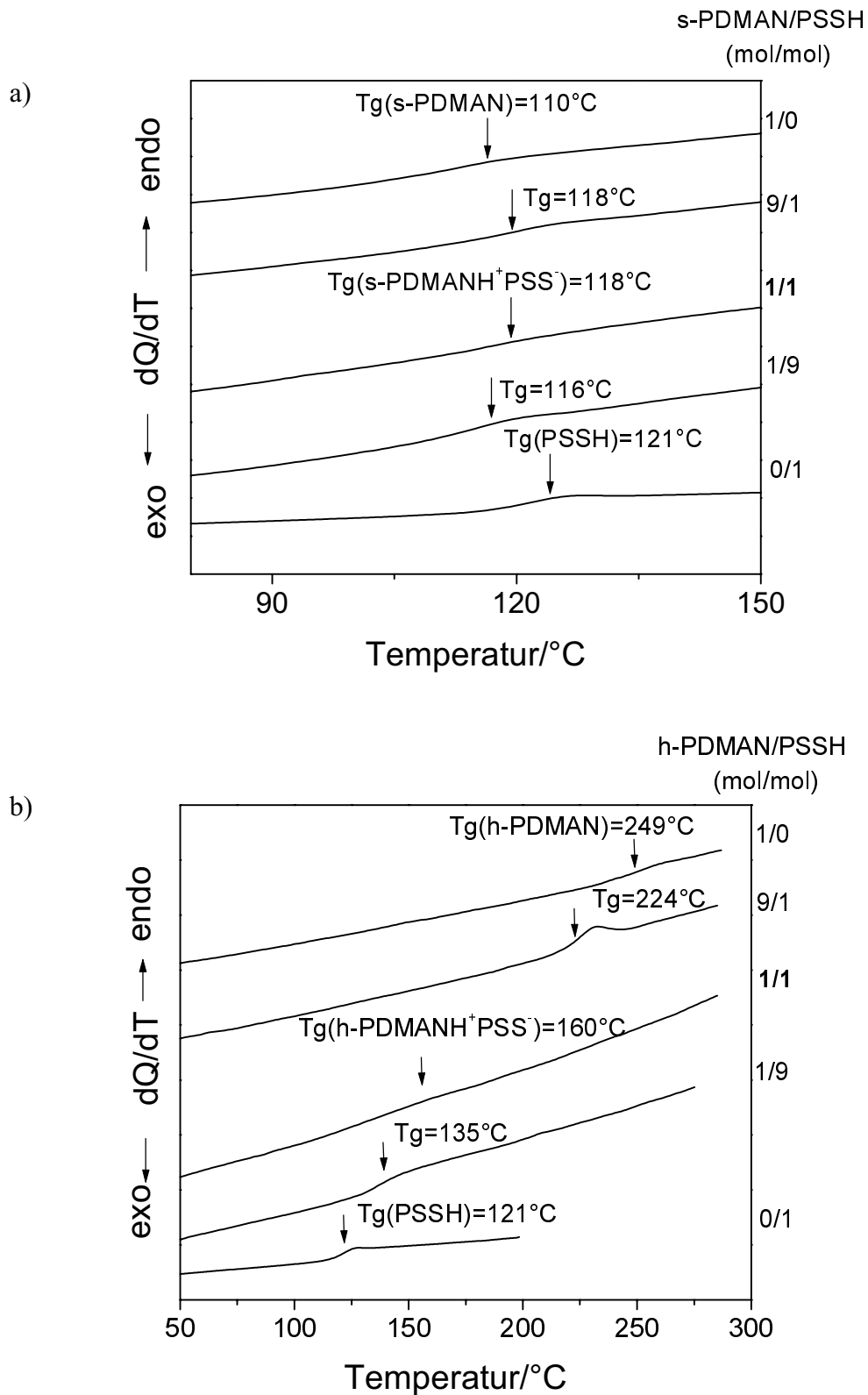


Abb. 6.13: Thermogramme der binären Ionomerblends von a) *s*-PDMAN/PSSH und b) *h*-PDMAN/PSSH mit einer Heizrate von 40K/min

Für die Polymer-Polymer-Blends **s-PDMAN/PSSH** und **h-PDMAN/PSSH** lassen sich die experimentell ermittelten Glasübergangstemperaturen unter Anwendung der Fox-Gleichung (Glg.6.1) theoretisch berechnen, die zur Abschätzung der Glasübergangstemperaturen von statistischen Copolymeren dient.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}} \quad (\text{Glg. 6.1})$$

*T<sub>g</sub>* : Glasübergangstemperatur des Copolymers  
*T<sub>g1</sub>* : Glasübergangstemperatur der Komponente 1  
*T<sub>g2</sub>* : Glasübergangstemperatur der Komponente 2  
*W<sub>1</sub>* : Gewichtsanteil der Komponente 1  
*W<sub>2</sub>* : Gewichtsanteil der Komponente 2

Die aus experimentell ermittelten und aus der Fox-Gleichung berechneten Glasübergangstemperaturen sind in Tab. 6.6 zusammengefaßt und in Abb. 6.13 als Funktion des Gewichtsanteils sowohl für **s-PDMAN/PSSH** als auch für **h-PDMAN/PSSH** aufgetragen.

Tab. 6.6: Übersicht über die Zusammensetzung des Ionomerblends und die anhand der Fox-Gleichung (Glg. 6.1) berechnete Glasübergangstemperatur  $T_{g(\text{Fox})}$  sowie die aus der DSC-Messung erhaltene Glasübergangstemperatur  $T_{g(\text{DSC})}$  a) für Ionomerblend **s-PDMAN/PSSH** und b) für Ionomerblend **h-PDMAN/PSSH**

a)

Zusammensetzung des Ionomerblends <b>s-PDMAN/PSSH</b>			Glasübergangstemperatur $T_g$ (°C)	
s-PDMAN/PSSH (mol/mol)	s-PDMAN (Gew.%)	PSSH (Gew.%)	$T_g^{\text{theo. (Fox)}}$ (°C)	$T_g^{\text{exper. (DSC)}}$ (°C)
1/0	100	<b>0</b>	—	<b>110</b>
9/1	74	<b>26</b>	<b>113</b>	<b>118</b>
1/1	28	<b>72</b>	<b>118</b>	<b>118</b>
1/9	3	<b>97</b>	<b>121</b>	<b>116</b>
0/1	0	<b>100</b>	—	<b>121</b>

b)

Zusammensetzung des Ionomerblends <b>h-PDMAN/PSSH</b>			Glasübergangstemperatur $T_g$ (°C)	
h-PDMAN/PSSH (mol/mol)	h-PDMAN (Gew.%)	PSSH (Gew.%)	$T_g^{\text{theo. (Fox)}}$ (°C)	$T_g^{\text{exper. (DSC)}}$ (°C)
1/0	100	<b>0</b>	—	<b>249</b>
9/1	78	<b>22</b>	<b>205</b>	<b>224</b>
1/1	28	<b>72</b>	<b>147</b>	<b>160</b>
1/9	4	<b>96</b>	<b>125</b>	<b>135</b>
0/1	0	<b>100</b>	—	<b>121</b>

In Abb.6.14a findet man eine gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den theoretischen Werten für den Ionomerblend **s-PDMAN/PSSH**. Dies muß jedoch in der

Hinsicht eingeschränkt werden, daß die Glasübergangstemperaturen beider Blendkomponenten nur eine Differenz von 11K zeigen, so daß eine Abschätzung nach der Gl. 6.1 entsprechend fehlerhaft ist.

In Abb. 6.14b findet man, daß für den Ionomerblend **h-PDMAN/PSSH** die aus DSC-Messungen gewonnenen Glasübergangstemperaturen oberhalb von den aus der Fox-Gleichung berechneten Glasübergangstemperaturen liegen. Das Auftreten der Abweichung läßt sich im Folgenden erklären:

Da bei der Herleitung der Fox-Gleichung nur Entropienänderungen am Glaspunkt berücksichtigt werden, im Falle der Ionomerblends jedoch starke intermolekulare Wechselwirkungen und damit verbunden Enthalpieänderungen vorliegen, können dennoch Abweichungen vom theoretischen zum experimentell bestimmten Wert auftreten.

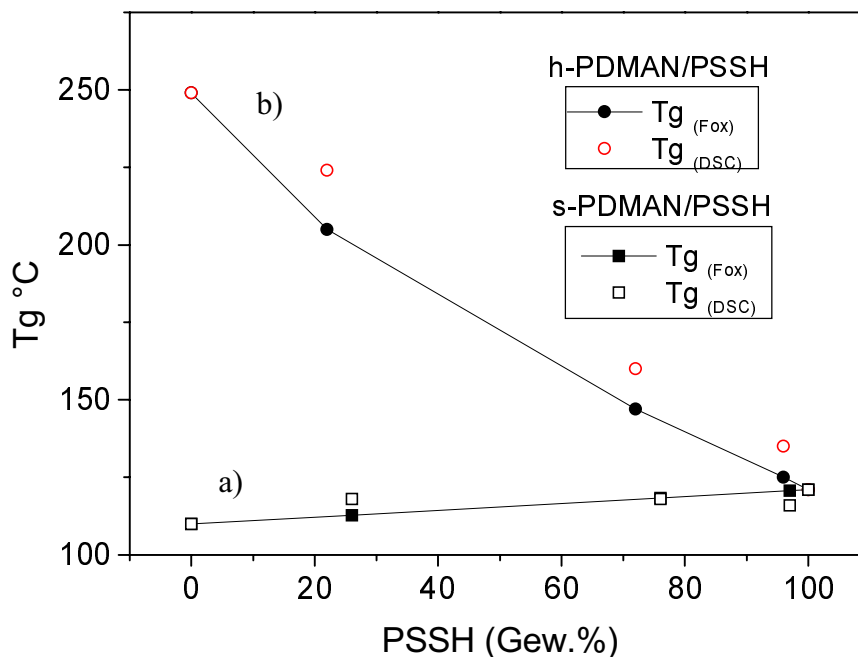


Abb. 6.14: Die Abhängigkeit der aus Fox-Gleichung berechneten und aus den DSC-Messungen ermittelten Glasübergangstemperaturen von dem Anteil des sulfonierten Polystyrols für die Ionomerblends **s-PDMAN/PSSH** a) und **h-PDMAN/PSSH** b).



### 6.3 Impedanzspektroskopische Untersuchung

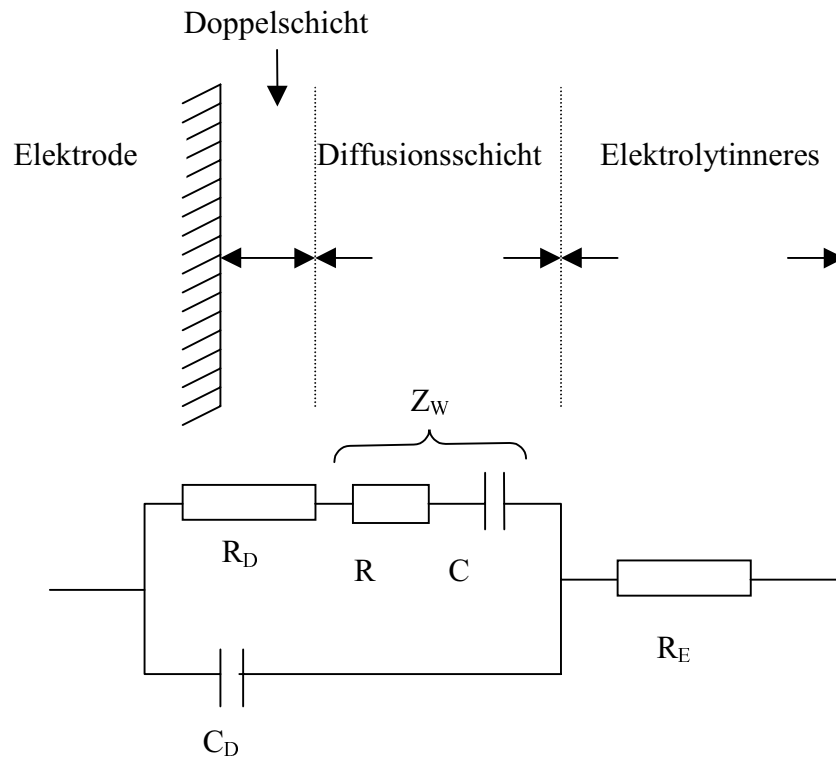
Die Ionenleitfähigkeit der Ionomerblends ist von wichtiger Bedeutung hinsichtlich ihrer Anwendung als Membranmaterialien in Brennstoffzellen.

Zum Verständnis und zur Analyse der Impedanzspektren soll zunächst der grundlegende elektrochemische Prozeß, die sogenannte Elektrodenimpedanz betrachtet werden. Die o. g. Ionenleitfähigkeit kann dann durch Umrechnung des aus den Impedanzspektren ermittelten Widerstandes erhalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Ionenleitfähigkeit der Monomermischungen und Ionomerblends in Abhängigkeit von der Temperatur mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Desweiteren wird der Zusammenhang zwischen den Ionenleitfähigkeitseigenschaften und dem thermischen Verhalten, der Aktivierungsenergie sowie der Konzentration der Komponenten untersucht und diskutiert. Durch diese Untersuchung wird versucht, Leitfähigkeitsphänomene der auf der Protonenschwamm-Verbindung basierenden Membranen zu verstehen.

#### 6.3.1 Einführung des elektrochemischen Prozesses [96,98]

Eine elektrochemische Zelle besteht im einfachsten Fall aus einem Elektrolyten und zwei Elektroden. In Abb. 6.15 ist das Wechselstrom-Ersatzschaltbild einer Halbzelle wiedergegeben. An dieser Elektrode findet eine diffusionsbestimmte Elektrodenreaktion statt. Dieses Ersatzschaltbild einer wechselstromdurchflossenen Elektrode, auch Randles-Plot genannt, besteht aus einer Serienschaltung von einem Durchtrittswiderstand  $R_D$  und der Warburg-Impedanz  $Z_W$ , wobei letztere wiederum eine Serienschaltung aus dem Widerstand  $R$  und der Kapazität  $C$  ist (s. Folgeabschnitt). In der Realität sind im Ersatzschaltbild noch die Doppelschichtkapazität  $C_D$  sowie der Elektrolytwiderstand  $R_E$  zu berücksichtigen.



$R_D$ : Elektrodendurchtrittswiderstand (frequenzunabhängig)

$Z_W$ : Warburg-Impedanz (frequenzabhängig)  $Z_W = R + \frac{1}{i\omega C}$

$R$ : Widerstand (frequenzabhängig)

$C$ : Kapazität (frequenzabhängig)

$C_D$ : Doppelschichtkapazität (frequenzabhängig)

$R_E$ : Elektrolytwiderstand (frequenzunabhängig)

Abb. 6.15: Wechselstrom-Ersatzschaltbild einer Halbzelle mit Durchtrittswiderstand ( $R_D$ ), Warburg-Impedanz ( $Z_W$ ), Elektrolytwiderstand ( $R_E$ ) und Doppelschichtkapazität ( $C_D$ )

Der Durchtrittswiderstand  $R_D$  und die Warburg-Impedanz  $Z_W$  lassen sich wie folgt erklären:

#### Der Durchtrittswiderstand $R_D$ :

Bei Übertreten der geladenen Teilchen von einer Phase in die andere (Elektrolyt/Elektrode) muß eine Potentialdifferenz überwunden werden. Der dadurch entstehende Widerstand wird als Durchtrittswiderstand  $R_D$  bezeichnet [97].

#### Die Warburg-Impedanz $Z_W$ :

Bei einer Faradayreaktion, wie zum Beispiel einem Redoxvorgang, entstehen durch das Anlegen einer Wechselspannung an der Elektrode Konzentrationsschwingungen. Im Falle einer diffusionsbestimmten Reaktion pflanzen sich diese Schwingungen in Form einer gedämpften Welle in das Elektrolytinnere fort. Wegen der endlichen

Diffusionsgeschwindigkeit werden die Konzentrationsänderungen dem über die Elektrode fließenden Wechselstrom zeitlich nacheilen, d.h. sie weisen eine Phasenverschiebung auf. Nach mathematischer Behandlung der Butler-Volmer-Gleichung, die für die diffusionskontrollierte Reaktion gilt, tritt zum Durchtrittswiderstand  $R_D$  als additives Glied der Konzentrationswiderstand hinzu, der der Transporthemmung durch die gesamte Diffusionsschicht entspricht. Der Konzentrationswiderstand ist ein komplexer Widerstand und wird als Warburg-Impedanz  $Z_W$  bezeichnet.

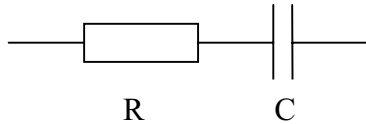


Abb. 6.16: Ersatzschaltbild der Warburg-Impedanz

Die Warburg-Impedanz kann allgemein als Serienschaltung eines frequenzabhängigen Widerstandes  $R$  und eines kapazitiven Widerstandes  $1/\omega C$  mit ebenfalls frequenzabhängiger Kapazität  $C(\omega)$  aufgefaßt werden (Abb. 6.16).

Bei komplexer Darstellung gilt für den Gesamtwiderstand dieser Serienschaltung:

$$Z_W = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (\text{Glg. 6.2})$$

Im Rahmen der Impedanzmessungen in der vorliegenden Arbeit findet keine chemische Reaktion im Elektrolyt statt, daher ist lediglich eine durchtrittsbestimmte Reaktion vorhanden. In diesem Fall vereinfacht sich das Ersatzschaltbild der Elektrode gegenüber Abb. 6.15 durch den Wegfall der stofftransportbestimmten Warburg-Impedanz. Parallel zur Doppelschichtkapazität  $C_D$  befindet sich nunmehr lediglich der frequenzunabhängige Durchtrittswiderstand  $R_D$  (Abb. 6.17a). Wird der Wechselstromwiderstand dieser Parallelschaltung als  $Z_P$  bezeichnet, so gilt für die Elektrodenimpedanz  $Z$

$$Z = R_E + Z_P \quad (\text{Glg. 6.3})$$

Bei komplexer Schreibweise gilt für Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität der Zusammenhang

$$\frac{1}{Z_P} = \frac{1}{R_D} + i\omega C_D \quad (\text{Glg. 6.4})$$

Nach Umformen ergibt sich der Realteil  $Re$  und der Imaginärteil  $|Im|$  wie folgt:

$$Re = R_E + \frac{R_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (\text{Glg. 6.5})$$

$$|\operatorname{Im}| = \frac{\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (\text{Glg. 6.6})$$

Insbesondere erhält man aus diesen Gleichungen  $\operatorname{Re}$  und  $|\operatorname{Im}|$  für

$$\omega \rightarrow 0, \operatorname{Re} = R_E + R_D; \quad |\operatorname{Im}| = 0$$

$$\omega \rightarrow \infty, \operatorname{Re} = R_E; \quad |\operatorname{Im}| = 0$$

$$\omega = 1/R_D C_D; \operatorname{Re} = R_E + R_D/2; \quad |\operatorname{Im}| = R_D/2$$

Die Auftragung des Betrags des Imaginärteils gegen den Realteil in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz  $\omega$  liefert damit einen Halbkreis um  $\operatorname{Re} = R_E + R_D/2$  (Abb. 6.17b), der als „Ortskurve der Elektrodenimpedanz“ oder Nyquist-Diagramm bezeichnet wird.

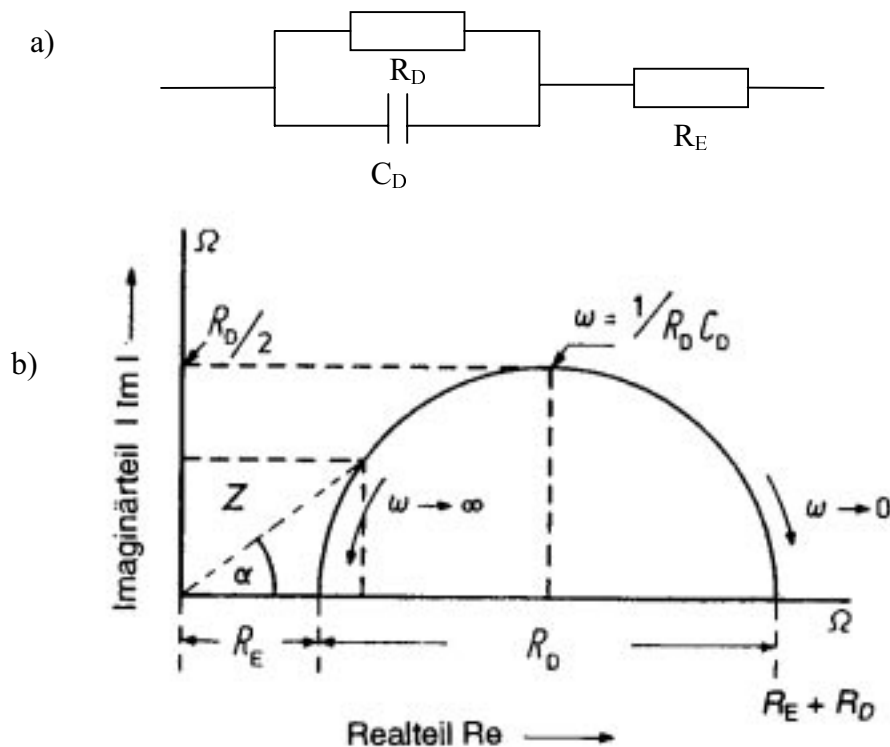


Abb. 6.17: a) Ersatzschaltbild b) Ortskurve der Elektrodenimpedanz bei durchtrittsbestimmter Reaktion. Für eine willkürlich herausgegriffene Frequenz  $\omega$  ist  $Z$  als Vektor in der Gaußschen Ebene eingetragen.  $\alpha$  ist der Phasenwinkel.

Im Nyquist-Diagramm ist die Meßfrequenz nur implizit enthalten. Einen besseren Überblick über das Frequenzverhalten des elektrochemischen Systems gibt daher der sogenannte Bode-Plot: der Betrag  $|Z|$  der Gesamtimpedanz und der Phasenwinkel  $\alpha$  werden gemeinsam gegen  $\lg \omega$  aufgetragen.

Der Beitrag einer komplexen Zahl  $Z=a+ib$  wird als  $\sqrt{a^2 + b^2}$  berechnet,  $|Z|$  ergibt sich damit aus den Gleichungen 6.5 und 6.6,  $\alpha$  folgt aus  $\tan\alpha=(|\text{Im}|/R_e)$ , und  $\alpha=\arctan(|\text{Im}|/R_e)$ .

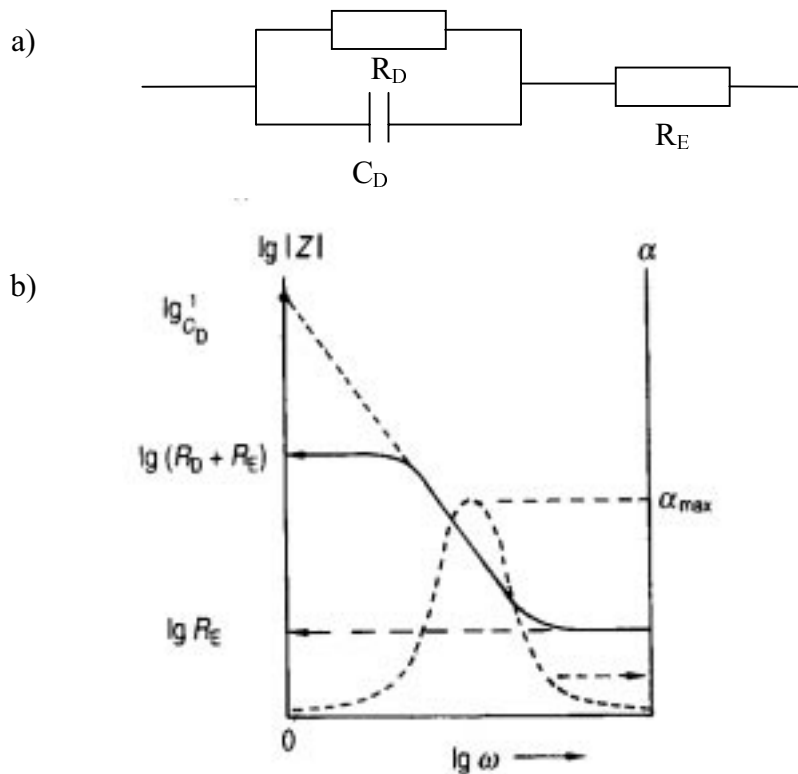


Abb. 6.18: a) Ersatzschaltbild b) Bode-Plot für das der Abb. 6.17 zugrundeliegende System

Die Abbildung 6.18a-b zeigt das Ersatzschaltbild (Abb. 6.18a) und den zugehörigen Bode-Plot (Abb. 6.18b). Für einen frequenzunabhängigen Ohmschen Widerstand wäre die Auftragung von  $\lg|Z|$  gegen  $\lg\omega$  eine horizontale Gerade, der Phasenwinkel wäre gleich null für alle Frequenzen. Dieses Verhalten findet man in Abbildung 6.18b für kleine Frequenzen. Der Achsenabschnitt für  $\lg\omega=0$  ( $\omega=1$ ) kann also in guter Näherung mit  $\lg(R_D + R_E)$  gleichgesetzt werden. Für hohe Frequenzen extrapoliert man auf  $\lg R_E$ .

Eine weitergehende Analyse ergibt:

der Mittelteil der  $\lg|Z|$ - $\lg\omega$ -Auftragung folgt einer Gerade der Steigung  $-1$ , die für  $\lg\omega \rightarrow 0$  auf  $\lg 1/C_D$  extrapoliert werden kann.

Man kann aus dem zum maximalen Phasenwinkel  $\alpha_{\max}$  gehörenden  $\omega$ -Wert einen Ausdruck in  $C_D$ ,  $R_E$ , und  $R_D$  gewinnen.

Aus dem Bode-Plot (Abb. 6.18b) erhält man damit prinzipiell die gleichen Informationen wie aus dem Nyquist-Diagramm (Abb. 6.17b).

In der vorliegenden Arbeit ist der zu messende Widerstand ( $R$ ) der Monomermischungen und der Ionomerblends der oben genannte Elektrolytwiderstand  $R_E$  (d.h.  $R=R_E$ ), der aus dem Bode-Diagramm in der Impedanzkurve (Abb. 6.18b) bei einem Phasenwinkel von  $\alpha=0$  im hohen Frequenzbereich abgelesen werden kann.

Mit dem aus dem Bode-Diagramm (Abb. 6.18b) erhaltenen Elektrolytwiderstand  $R_E$  läßt sich die Leitfähigkeit anhand folgender Formel umrechnen.

$$R = R_E = \rho \frac{l}{s} \quad (\text{Glg. 6.7})$$

$R$  : Widerstand  
 $\rho$  : Spezifischer Widerstand  
 $l$  : Länge des Widerstands  
 $s$  : Querfläche des Widerstands

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R s} \quad (\text{Glg. 6.8})$$

$\sigma$  : Leitfähigkeit

$l$  und  $s$  können für die flüssigen Elektrolyte bzw. Elektrolytschmelzen durch Kalibrierung mit 0,1N KCl [102] und für den Festelektrolyten durch Abmessung der Elektrolytmembran-Dimension bestimmt werden (s. auch Kapitel 7).

### 6.3.2 Impedanzmessungen

Die Untersuchung der Elektrodenimpedanz kann mittels Impedanzspektroskopie erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Impedanzmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur ist in Kapitel 7 (Experimenteller Teil) wiedergegeben. Um einen gleichmäßigen Wärmeaustausch zwischen dem Heizsystem und der Meßzelle insbesondere dem Membranmaterial zu gewährleisten, wird mit einer Aufheizrate bzw. Abkühlungsrate von 2K/min gemessen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Impedanz binärer Monomermischungen von Imidazol/TSH, Benzimidazol/TSH und DMAN/TSH (Kap. 6.3.2.1) untersucht, wobei ein Vergleich mit den literaturbekannten Mischungen Imidazol/Sulfanilsäure bzw. Benzimidazol/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> besprochen wird. Anschließend werden die Impedanzuntersuchungsergebnisse an binären Ionomerblends aus einer polymeren und einer niedermolekularen Komponente, wie z.B. DMAN/PSSH, s-PDMAN/TSH, h-PDMAN/TSH (Kap. 6.3.2.2) dargestellt und diskutiert. Durch Substitution der niedermolekularen Säure

**TSH** mit sulfoniertem Polystyrol (**PSSH**, 10mol% Sulfonierungsgrad) werden die Leitfähigkeitsmessungen an Ionomerblends aus zwei polymeren Komponenten wie z.B. **s-PDMAN/PSSH** und **h-PDMAN/PSSH** (Kap. 6.3.2.3) durchgeführt. Da keine Leitfähigkeit bei einer meßbaren Temperatur für die Polymer/Polymer-Blends gefunden wurde, erfolgt die Leitfähigkeitsuntersuchung durch Erhöhung der Protonenkonzentration der Blends. Dies kann auf der einen Seite durch Zugabe von niedermolekularer Säure **TSH** in Polymer/Polymer-Blends und somit zur Untersuchung von ternären Ionomerblends **PDMAN/PSSH/TSH** (Kap. 6.3.2.4) erzielt werden, auf der anderen Seite durch Erhöhung des Sulfonierungsgrades des sulfonierten Polystyrols in binären Blends **s-PDMAN/PSSH** (**PSSH**, Sulfonierungsgrad>10mol%) (Kap. 6.3.2.5).

In der folgenden Diskussion beziehen sich die erwähnten basenreichen bzw. säurereichen Mischungen (Ionomerblends) auf den molaren Überschuß.

### 6.3.2.1 Impedanzuntersuchung der Monomermischungen

In diesem Abschnitt werden die Impedanzuntersuchungsergebnisse der Monomermischungen Imidazol/**TSH**, Benzimidazol/**TSH** und **DMAN/TSH** besprochen. Die Mischungen Imidazol/**TSH** und Benzimidazol/**TSH** dienen als eine „Verknüpfung“ zum Vergleich der literaturbekannten mit dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten System **DMAN/TSH**. Die Mischung **DMAN/TSH**, als ein niedermolekulares Modellsystem, wird anschließend diskutiert.

#### Impedanzuntersuchung von Imidazol/**TSH** und Benzimidazol/**TSH**

Die Impedanzuntersuchung der Monomermischung Imidazol/Sulfanilsäure und Benzimidazol/ $H_3PO_4$  sind in der Literatur beschrieben [33, 99]. Es ist sinnvoll, die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Modellmonomermischung **DMAN/TSH** mit den literaturbekannten Systemen hinsichtlich der Leitfähigkeit zu vergleichen. Zu diesem Zweck wird die Leitfähigkeit an den Monomermischungen Imidazol/**TSH** bzw. Benzimidazol/**TSH** untersucht, welche in Anlehnung an die Literatur [33] hergestellt werden.

In Abb. 6.19 sind die Leitfähigkeitskurven der drei binären Mischungen aus verschiedenen Basen (jeweils Imidazol, Benzimidazol, **DMAN**) und gleicher Säure (**TSH**) im geschmolzenen Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt, wobei das Impedanzmeßergebnis von Imidazol/Sulfanilsäure und Benzimidazol/ $H_3PO_4$  sowie reinem

Imidazol bzw. Benzimidazol aus der Literatur [33,99] entnommen wurde. Da die in der Literatur untersuchten Mischungen (Imidazol/Sulfanilsäure, Benzimidazol/ $H_3PO_4$ ) im Säure-Base-Verhältnis von 9/1, mol/mol angegeben wurden, kann hierbei ein Vergleich lediglich für das Mischungsverhältnis 9/1 mol/mol erfolgen. Die Untersuchungsergebnisse an den Modellmischungen **DMAN/TSH** werden im Folgeabschnitt ausführlich erläutert.

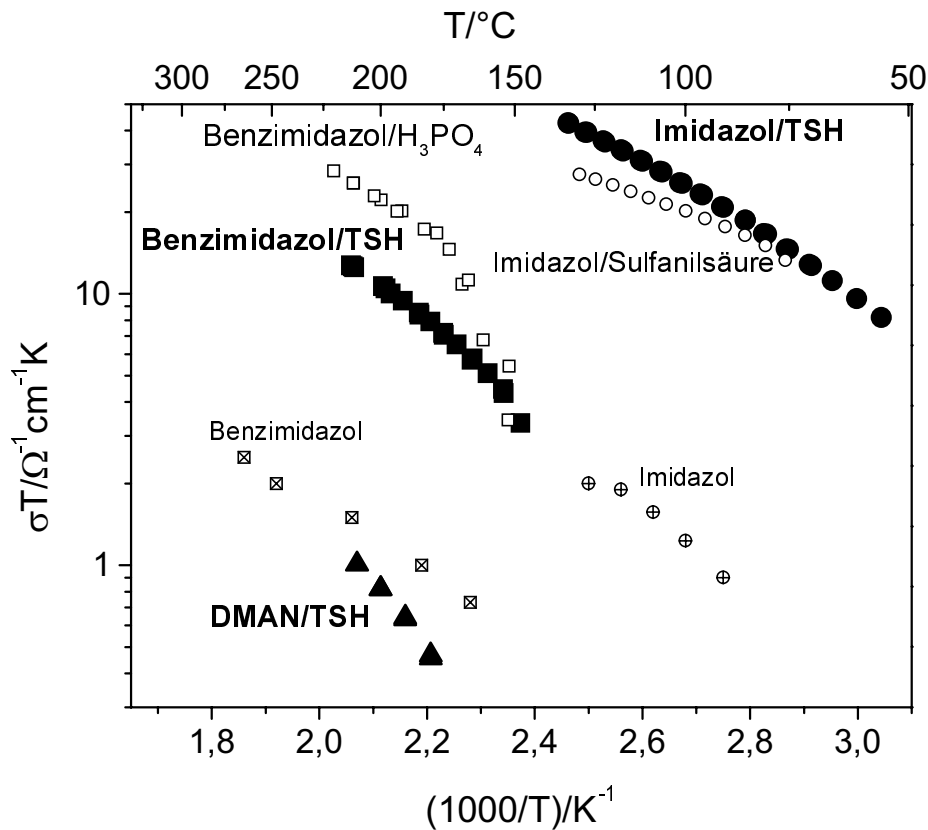


Abb. 6.19: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur der Monomermischungen von Imidazol/TSH ●, Benzimidazol/TSH ■, DMAN/TSH ▲, Imidazol/Sulfanilsäure ○, Benzimidazol/ $H_3PO_4$  □, im Mischungsverhältnis 9/1, mol/mol sowie von reinem Imidazol ⊕ und reinem Benzimidazol ⊞. Die Leitfähigkeitskurven von Imidazol/Sulfanilsäure ○, Benzimidazol/ $H_3PO_4$  □, reinem Imidazol ⊕ und reinem Benzimidazol ⊞ sind der Literatur [33, 99] entnommen.

Eine vergleichbare Leitfähigkeit ist für Mischungen Imidazol/TSH und Imidazol/Sulfanilsäure bzw. Benzimidazol/TSH und Benzimidazol/ $H_3PO_4$  zu beobachten. Dies zeigt, daß die Säurestärke die Leitfähigkeit nicht groß beeinflußt, sondern diese nur vom Basentyp, d.h. von der Stärke der Base, abhängig ist. Ferner kann die Imidazol-Mischung eine hohe Leitfähigkeit erreichen, die für die Benzimidazol-Mischung erst bei hoher Temperatur gegeben ist. Aufgrund der Zersetzung von Imidazol kann die Leitfähigkeitsmessung der Imidazol-Mischung nicht bei höherer Temperatur durchgeführt werden.



Im Temperaturbereich von 150°C-200°C ist die Leitfähigkeit der Mischung **DMAN/TSH** ca. zehnfach niedriger als die von Benzimidazol/TSH, und hundertfach niedriger als die von Imidazol/TSH, wenn der Verlauf von Imidazol/TSH zu höherer Temperatur extrapoliert wird. Dies kann auf eine hohe Eigenleitfähigkeit von Imidazol und Benzimidazol zurückgeführt werden: reines Imidazol und Benzimidazol besitzen acide Wasserstoffe in der Verbindung, während das reine **DMAN** keine aciden Wasserstoffe besitzt und damit keine meßbare Eigenleitfähigkeit aufweist.

### Impedanzuntersuchung von DMAN/TSH

Abb. 6.20.1 zeigt die Leitfähigkeitsuntersuchung einer binären **DMAN/TSH**-Mischung mit Verhältnis von 9/1 (mol/mol) sowie das dazugehörige Thermogramm. Die DSC-Kurve wurde entsprechend dem Impedanz-Meßprozeß mit einer Heiz- /Kühlgeschwindigkeit von 2K/min gemessen, um beide Kurve vergleichen zu können.

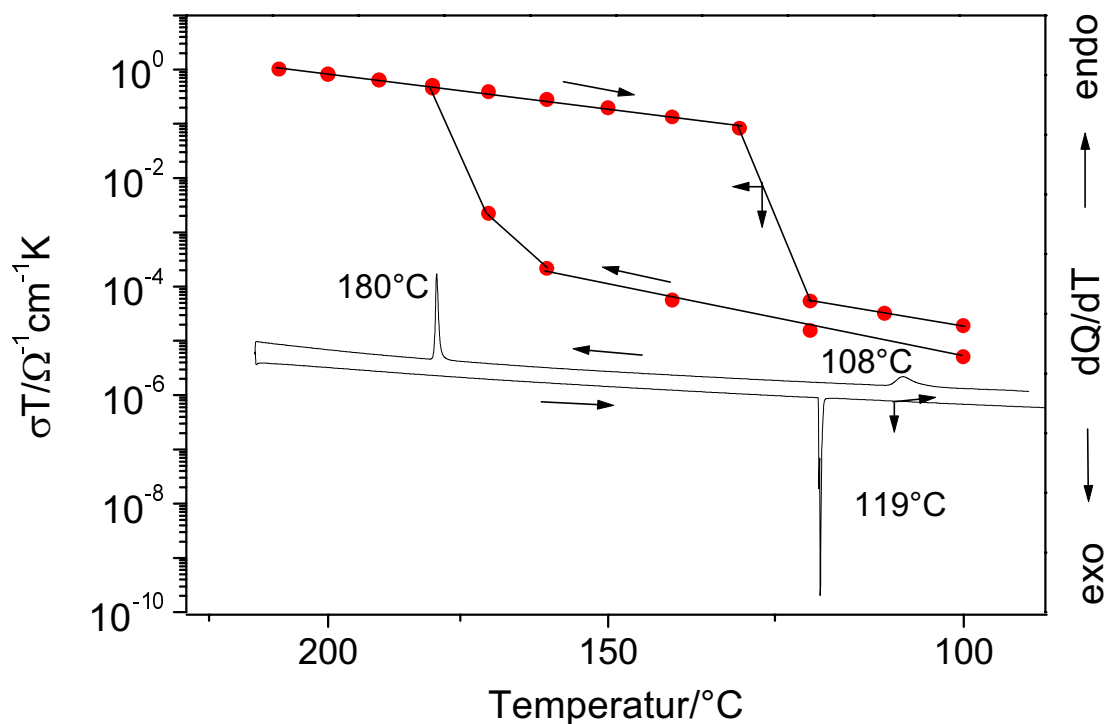


Abb. 6.20.1: Leitfähigkeitskurve und Thermogramm der binären Mischung **DMAN/TSH** (9/1, mol/mol)

Man findet eine Korrelation zwischen der Hysterese der ionischen Leitfähigkeitskurve und dem Heiz- und Kühlzyklus der thermischen Untersuchung. Der beobachtete Anstieg in der Leitfähigkeit um drei Zehnerpotenzen geht mit dem Aufschmelzen des **DMANH<sup>+</sup>/TS<sup>-</sup>** Salzes

bei 180°C einher. Im Kühlzyklus findet man zunächst eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit bis zu einer Temperatur von 130°C. Danach anschließend wird eine Erniedrigung der ionischen Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen in einem Temperaturintervall von 10K beobachtet, einhergehend mit der einsetzenden Rekristallisation ( $T_{\text{Rekrist}} = 120^\circ\text{C}$ ).

Ein Vergleich der Leitfähigkeitskurven weiterer basenreicher Mischungen bzw. stöchiometrischer Mischung mit deren Thermogrammen liefert ein ähnliches Bild (Abb. 6.20.2).

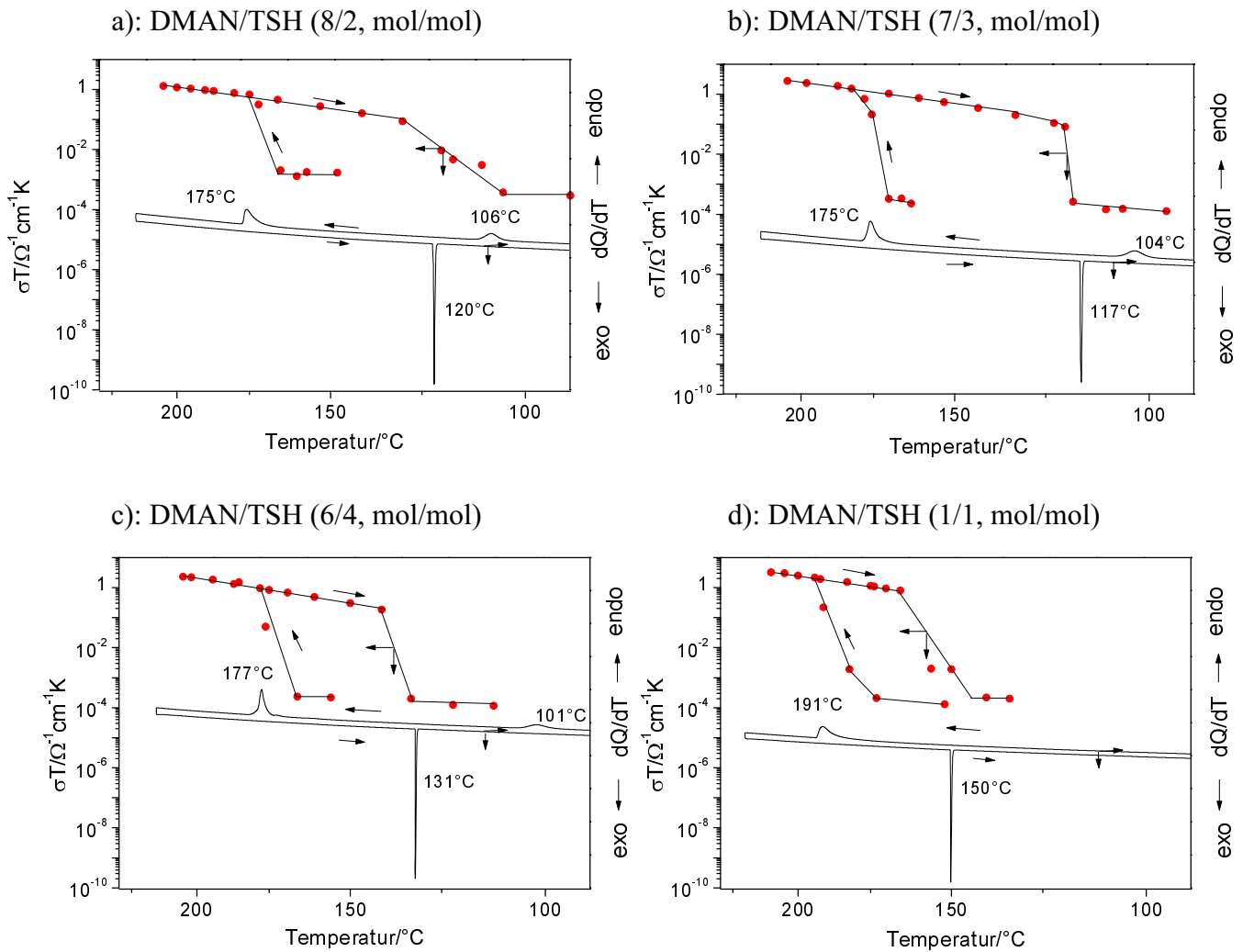


Abb.6.20.2: Leitfähigkeitskurve und Thermogramm der binären Mischung **DMAN/TSH** im Verhältnis a) 8/2 (mol/mol); b) 7/3 (mol/mol); c) 6/4 (mol/mol); d) 1/1 (mol/mol)

Im Gegensatz zu den eben erwähnten, beobachtet man für eine binäre Mischung mit einem großen Überschuß an **TSH**, wie zum Beispiel für **DMAN/TSH** (1/9, mol/mol), welches nur 10mol% **DMANH<sup>+</sup>/TS<sup>-</sup>**-Salz enthält, kein Hystereseverhalten (Abb. 6.21.1). In der Leitfähigkeitskurve kann ein „Knickpunkt“ bei einer Temperatur von ca. 84°C beobachtet

werden. Vor dem Knickpunkt ( $T < 84^\circ\text{C}$ ) ist die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur im Vergleich zu der nach dem Knickpunkt ( $T > 84^\circ\text{C}$ ) größer. Im Vergleich der DSC-Kurve mit dem Leitfähigkeitsverlauf findet man, daß der schnellere Anstieg der Leitfähigkeit dem Schmelzvorgang ( $50^\circ\text{C} < T < 84^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 68^\circ\text{C}$ ) entspricht. Dies ist auf den zunehmenden geschmolzenen Anteil an **TSH** und die steigende Temperatur zurückzuführen. Nach dem Schmelzen ( $T > 84^\circ\text{C}$ ) kommt der Anstieg der Leitfähigkeit lediglich durch die steigende Temperatur zustande.

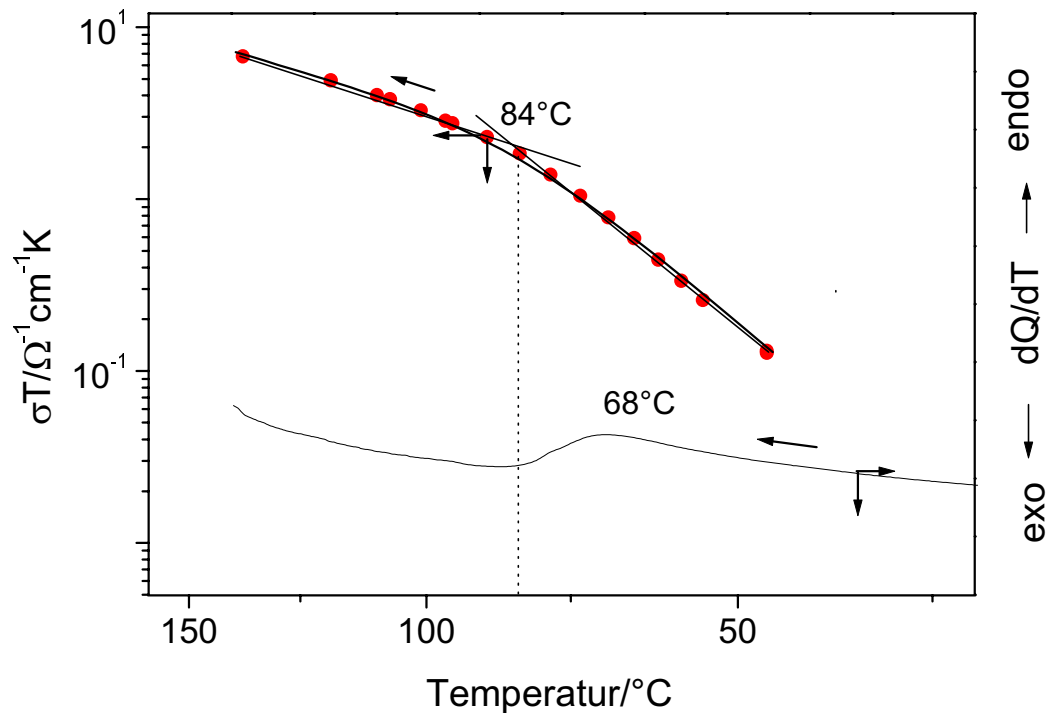


Abb. 6.21.1: Leitfähigkeitskurve und Thermogramm der binären Mischung **DMAN/TSH** (1/9, mol/mol). Die punktierte Linie verweist auf die Temperatur des Knickpunkts.

Ähnlich wie beim Mischungsverhältnis **DMAN/TSH** (1/9, mol/mol) findet man für die **TSH**-reiche Mischungen, wie z.B. **DMAN/TSH** (2/8, mol/mol), ebenfalls einen direkten Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeitsänderung und der Phasenumwandlung (Abb. 6.21.2).

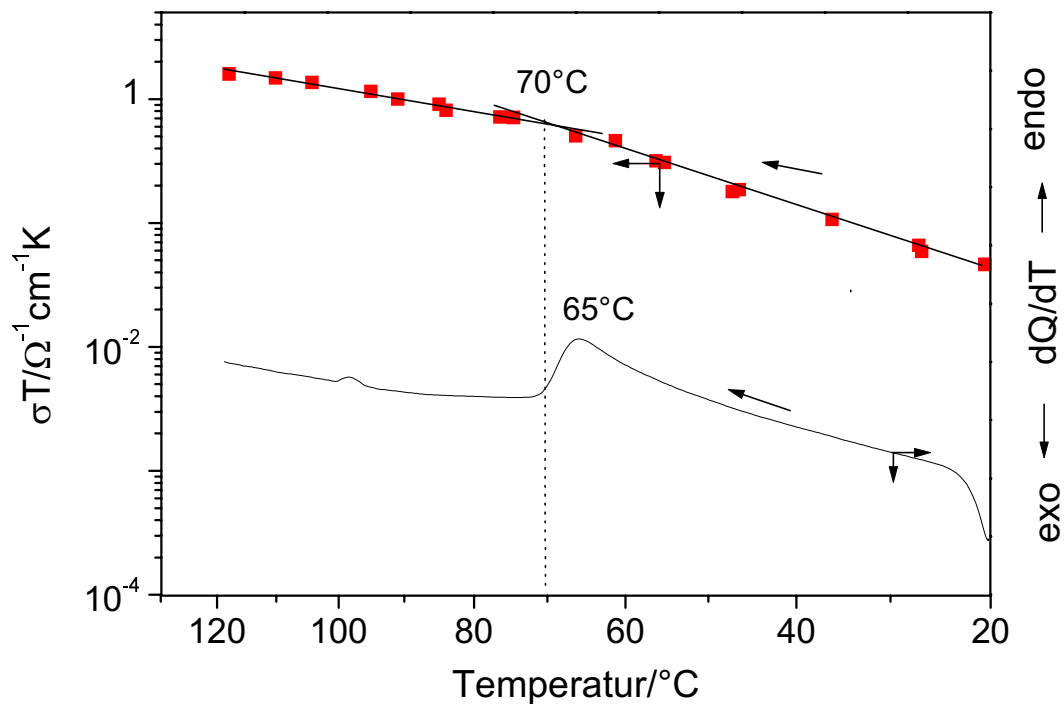


Abb. 6.21.2: Leitfähigkeitskurve und Thermogramm der binären Mischung **DMAN/TSH** (2/8, mol/mol). Die punktierte Linie verweist auf die Temperatur des Knickpunkts.

Um den Einfluß der Phasenumwandlung auf die Leitfähigkeit zu eliminieren, sind hierbei die Leitfähigkeitskurven in Abhängigkeit von der Temperatur für die binäre Mischung **DMAN/TSH** in unterschiedlichen molaren Verhältnissen im geschmolzenen Zustand (Heizzyklen) in Abb. 6.22 dargestellt. Da das reine **DMAN** keine aciden Wasserstoffe besitzt, weist es keine Eigenleitfähigkeit auf.

In Abb. 6.22 findet man, daß die Leitfähigkeit für die basenreichen Mischungen und den stöchiometrischen Ansatz erst bei hoher Temperatur ( $T_{(\text{DMAN} > \text{TSH, mol/mol})} > 175^\circ\text{C}$ ,  $T_{(\text{DMAN} = \text{TSH, mol/mol})} > 190^\circ\text{C}$ ) beobachtet werden kann, während die säurereichen Mischungen bereits im niedrigen Temperaturbereich ( $60^\circ\text{C}$ - $140^\circ\text{C}$ ) leiten. Aufgrund der Zersetzung der Basenkomponente **DMAN** bei ca.  $220^\circ\text{C}$  und der Säurekomponente **TSH** oberhalb von  $140^\circ\text{C}$ - $150^\circ$  können die Leitfähigkeitsmessungen der entsprechenden Mischungen nicht oberhalb von o. g. Temperatur durchgeführt werden.

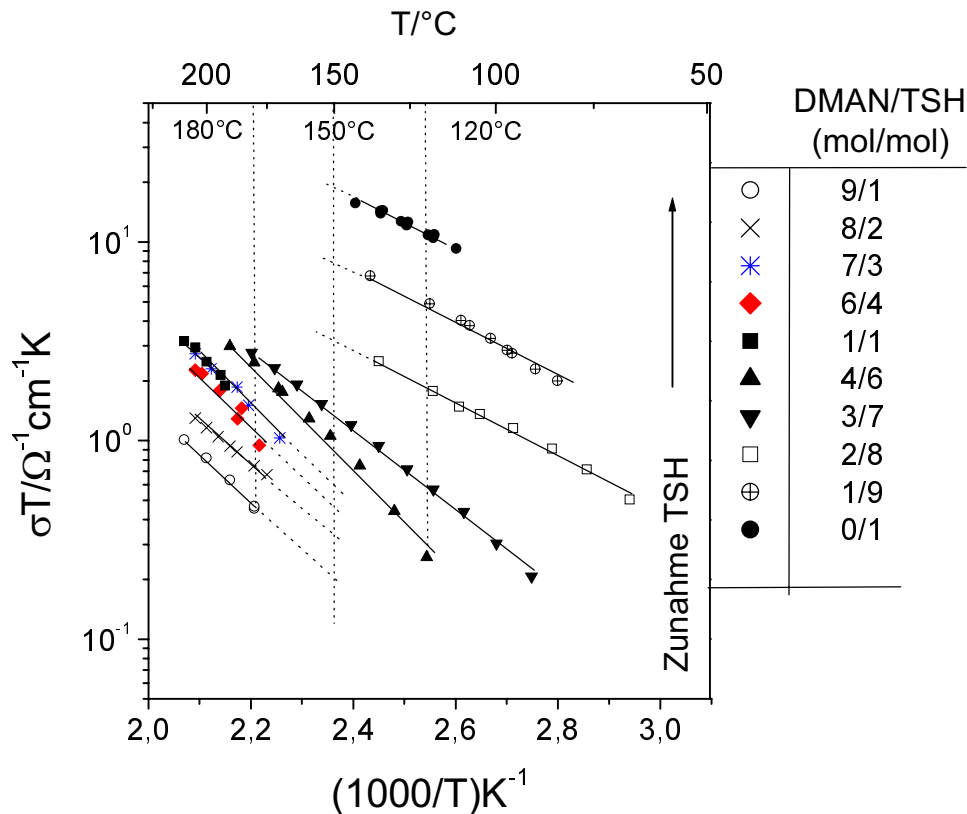


Abb. 6.22: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für verschiedene binäre Mischungen von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN) und p-Toluolsulfonsäure (TSH) im geschmolzenen Zustand (Heizzyklus)

Abb. 6.22 zeigt, daß die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt und eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit ( $\sigma T$ ) von dem reziproken Wert der Temperatur ( $1/T$ ) vorliegt. Der linearisierte Zusammenhang kann durch eine Arrhenius-Beziehung (Gl. 6.9) beschrieben werden.

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right) \tag{Gl. 6.9}$$

In Anlehnung an Literatur [34, 100] wird die Aktivierungsenergie aus der Steigung der linearen Leitfähigkeitskurve unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung ermittelt. Die aus den Steigungen dieser Geraden ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tab. 6.7 zusammengefaßt und gegen die Basenkonzentration in Gewichtsprozent in Abb. 6.23 aufgetragen.

Da kein hinreichend breiter gemeinsamer Temperaturbereich für die basenreichen ( $T > 175^\circ\text{C}$ ) und die säurereichen ( $60^\circ\text{C} - 140^\circ\text{C}$ ) Mischungen vorhanden ist, ist es nicht möglich, die

Leitfähigkeitswerte der basenreichen und der säurereichen Mischungen bei einer Temperatur zu vergleichen. Daher wird die Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration für die basenreichen und die säurereichen Mischungen bei unterschiedlicher Temperatur durchgeführt, wie z.B. bei 180°C für die basenreichen und bei 120°C für die säurereichen Mischungen. Diese Leitfähigkeitswerte sind ebenfalls in Tab. 6.7 zusammengefaßt und gegen die Basenkonzentration in Gewichtsprozent in Abb. 6.23 aufgetragen.

Tab. 6.7: Übersicht über die Zusammensetzung, die Leitfähigkeit  $\sigma$  bei 120°C für die säurereichen und bei 180°C für die basenreichen Mischungen bzw. die stöchiometrische Mischung sowie die aus den Leitfähigkeitskurven ermittelten Aktivierungsenergien  $E_a$  für die Monomermischungen DMAN/TSH

DMAN/TSH (mol/mol)	DMAN <sup>1)</sup> (Gew.%)	Leitfähigkeit <sup>2)</sup> $\sigma$ (S/cm)	Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) (eV)
0/1	0	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,24
1/9	11	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,28
2/8	22	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,30
3/7	33	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,37
4/6	43	$6,6 \cdot 10^{-4}$	0,50
1/1	53	<sup>3)</sup> $3,0 \cdot 10^{-3}$	0,54
6/4	63	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,56
7/3	72	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,48
8/2	82	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,41
9/1	91	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,48

$$1): \text{DMAN (Gew\%)} = \frac{\text{Molzahl}_{(\text{DMAN})} \cdot \text{Molmasse}_{(\text{DMAN})}}{\text{Molzahl}_{(\text{DMAN})} \cdot \text{Molmasse}_{(\text{DMAN})} + \text{Molzahl}_{(\text{TSH})} \cdot \text{Molmasse}_{(\text{TSH})}}$$

wobei die Molmasse<sub>(DMAN)</sub>=214,33 g/mol und die Molmasse<sub>(TSH)</sub>=190,22 g/mol beträgt.

2): Anhand der Arrhenius-Gleichung (Glg. 6.9) wird die Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) abgeleitet:

$$\lg \sigma T = \frac{\ln A}{2,3} - \frac{E_a}{2,3kT}$$

wobei A der präexponentielle Faktor und k die Boltzmannkonstante ( $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K) ist

$$\Delta \cdot 10^3 = -\frac{E_a}{2,3k} \quad \Delta: \text{Steigung}$$

$$E_a = -2,3k \cdot 10^3 \Delta \text{ (J)} = \frac{-2,3k \cdot 10^3 \Delta}{1,602 \cdot 10^{-19}} \text{ (eV)},$$

$$E_a = -0,198 \Delta \text{ (eV)}$$

3) Da kein Meßwert für den stöchiometrischen Ansatz bei 180°C vorliegt, wird dieser durch Extrapolation erhalten.

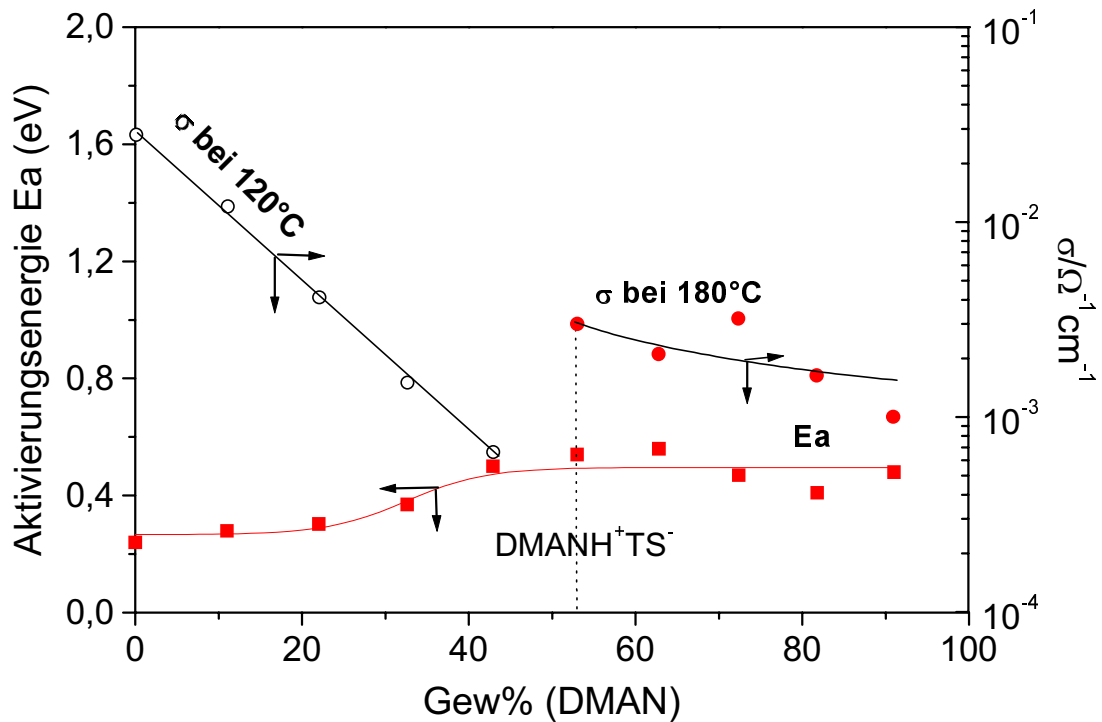


Abb. 6.23: Die aus den Leitfähigkeitskurven (Abb. 6.22) über die Arrhenius-Gleichung (Glg. 6.9) ermittelten Aktivierungsenergien  $E_a$  (eV) ■ und die Leitfähigkeit  $\sigma$  bei  $120^\circ\text{C}$  für die säurereichen Mischungen ○ und bei  $180^\circ\text{C}$  für die basenreichen Mischungen bzw. die stöchiometrische Mischung ● in Abhängigkeit vom Anteil an **DMAN** in Gewichtsprozent (Gew.%) für die Monomermischung **DMAN/TSH**. Die punktierte Linie verweist auf die stöchiometrische Mischung **DMANH<sup>+</sup>TS<sup>-</sup>**.

In Abb. 6.23 findet man, daß für die Aktivierungsenergie im Bereich **DMAN**<20% (Gew.%) ein Plateau ( $E_a \sim 0,3\text{eV}$ ) auftritt, anschließend steigt sie mit zunehmendem Anteil an Base langsam an, oberhalb einer **DMAN**-Konzentration von ca. 40% (Gew.%) wird wieder ein Plateau ( $E_a \sim 0,6\text{eV}$ ) erreicht. Eine lineare Abnahme der Leitfähigkeit mit dem **DMAN**-Gehalt im säurereichen Bereich und ein Plateau im basenreichen Bereich ist zu beobachten.

In der Literatur zeigt die Leitfähigkeitsuntersuchung von Poly(vinylalkohol) (PVA) und Poly(ethylenoxid) (PEO) Blends unterschiedlicher Zusammensetzung, daß die Aktivierungsenergien bei einer PEO-Konzentration oberhalb von 30% (mol%) nicht mehr von der Konzentration abhängig sind. Der Grund ist das Vorhandensein eines vollständigen Perkolationswegs aus PEO in den Blends, wobei die Leitfähigkeitsänderung auf die Änderung der Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen ist [101].

Bei der Leitfähigkeitsuntersuchung der aus einer polymeren Base und einer niedermolekularen Säure bestehenden Ionomerblends [35, 103-105] wie z.B.

Poly(ethylenimin) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [103, 104] wurde gefunden, daß der maximale Protonierungsgrad aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen nebeneinanderstehenden geladenen stickstoffhaltigen Gruppen lediglich ca. 70% erreichen kann, unterhalb dieser maximalen Protonierung der Protonentransport zwischen protonierter und unprotonierter Aminogruppe stattfindet, und nach Überschreiten der maximalen Protonierung mehr und mehr Säure und ihre Anionenspezies an diesem Prozeß beteiligt sind und die Protonen entlang einem aus der Säure und ihren Anionen ausgebildeten Perkolationweg transportiert werden.

In Analogie zu diesen Erklärungen kann das Plateau in der Aktivierungsenergie bei  $E_a \sim 0,3\text{eV}$  in Abb. 6.23 im säurereichen Bereich ( $\text{DMAN} < 20\%$ , Gew.%) ebenfalls als ein Vorhandensein eines aus **TSH** (**TSH** als Ladungsträger) bestehenden vollständigen Perkolationswegs erklärt werden, d.h. die zum Ladungstransport benötigte Aktivierungsenergie wird beim Auftreten eines Perkolationswegs nicht von der Konzentration beeinflusst. Die Abnahme der Leitfähigkeit im entsprechenden Bereich ist auf eine abnehmende Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen.

Der Anstieg der Aktivierungsenergie im Konzentrationsbereich  $20\% < \text{DMAN} < 40\%$  (Gew.%) und die entsprechende Abnahme der Leitfähigkeit in dem Bereich könnte von vielen Faktoren abhängen, wie z.B. der Beteiligung der Basenkomponente **DMAN** am Ionentransport, welche als Ladungsträger eine höhere Aktivierungsenergie als **TSH** besitzt. In diesem Fall könnte der Perkolationspfad aus protoniertem **DMAN** und Sulfonsäureanionen ( $-\text{SO}_3^-$ ) bestehen.

Ein Plateau bei  $E_a \sim 0,6\text{eV}$  in hoher Basenkonzentration ( $\text{DMAN} > 40\%$ , Gew.%) kann ebenfalls auf die Ausbildung eines Perkolationswegs zurückgeführt werden, wobei die Basenkomponente **DMAN** als Ladungsträger fungiert. Der Protonentransport könnte durch protoniertes und unprotoniertes **DMAN** abgelaufen sein.

Die Unabhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration in basenreichen Mischungen ist in der Literatur für die Mischung Benzimidazol/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  ebenfalls beobachtet worden. Der Grund dafür ist die Kompensation der Abnahme der Viskosität und der Ladungsträgerkonzentration [99].

Anhand dieser Literatur läßt sich hierbei das Plateau für die Mischung **DMAN/TSH** wie folgt erklären: Die Ladungsträgerkonzentration nimmt mit abnehmendem Säureanteil ab und führt einerseits zum Abfall der Leitfähigkeit, andererseits zur Erniedrigung der Viskosität, woraus die Zunahme der Leitfähigkeit resultiert. Das beobachtete Plateau entsteht aus einer Kompensation der beiden Effekte.



### 6.3.2.2 Impedanzuntersuchung der binären Ionomerblends aus einer polymeren und einer niedermolekularen Komponente

Im Monomermodellsystem **DMAN/TSH** (Kap. 6.3.2.1) ist die Säure- bzw. Basenkomponente, d.h. die Carriergruppe, mobil. In diesem Abschnitt werden die Systeme mit immobilisierten Carriergruppen, die binären Ionomerblends, untersucht, die durch Substitution einer niedermolekularen Komponente mit einer Polymerkomponente aus **DMAN/TSH** gedanklich dargestellt werden können. Hierbei ist die Säure- bzw. Basen-Cariereinheit an der Polymerkette fixiert. Zu diesen Systemen zählen **DMAN/PSSH**, **s-PDMAN/TSH** und **h-PDMAN/TSH**.

#### Impedanzuntersuchung von **DMAN/PSSH**

Die Untersuchungen zur ionischen Leitfähigkeit an den verschiedenen Ionomerblends in Abhängigkeit von der Temperatur ergeben, daß erst beim Überschreiten der Phasenumwandlungstemperatur (Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur (für **DMAN/PSSH**, 9/1, mol/mol)) ein nennenswerter Anstieg in der Leitfähigkeit beobachtet werden kann. Im Falle der basenreichen Mischungen liegt diese Temperatur 40-70K oberhalb der für die Mischung aus den thermischen Untersuchungen ermittelten Glasübergangstemperatur bzw. Schmelztemperatur. Für die **DMAN/PSSH**-Mischungen mit einem Überschuß an Sulfonsäuregruppen beträgt diese Temperaturdifferenz 20-30K.

Abb. 6.24 gibt die Leitfähigkeitskurven des Ionomerblends **DMAN/PSSH** in Abhängigkeit von der Temperatur im Heizzyklus wieder. Zum Überblick sind die aus den DSC-Kurven ermittelten Glasübergangstemperaturen angegeben. Für die **PSSH**-reichen Mischungen beträgt die Tg zwischen 118°C-121°C, welche der Tg von **PSSH** (Tg=121°C) entspricht.

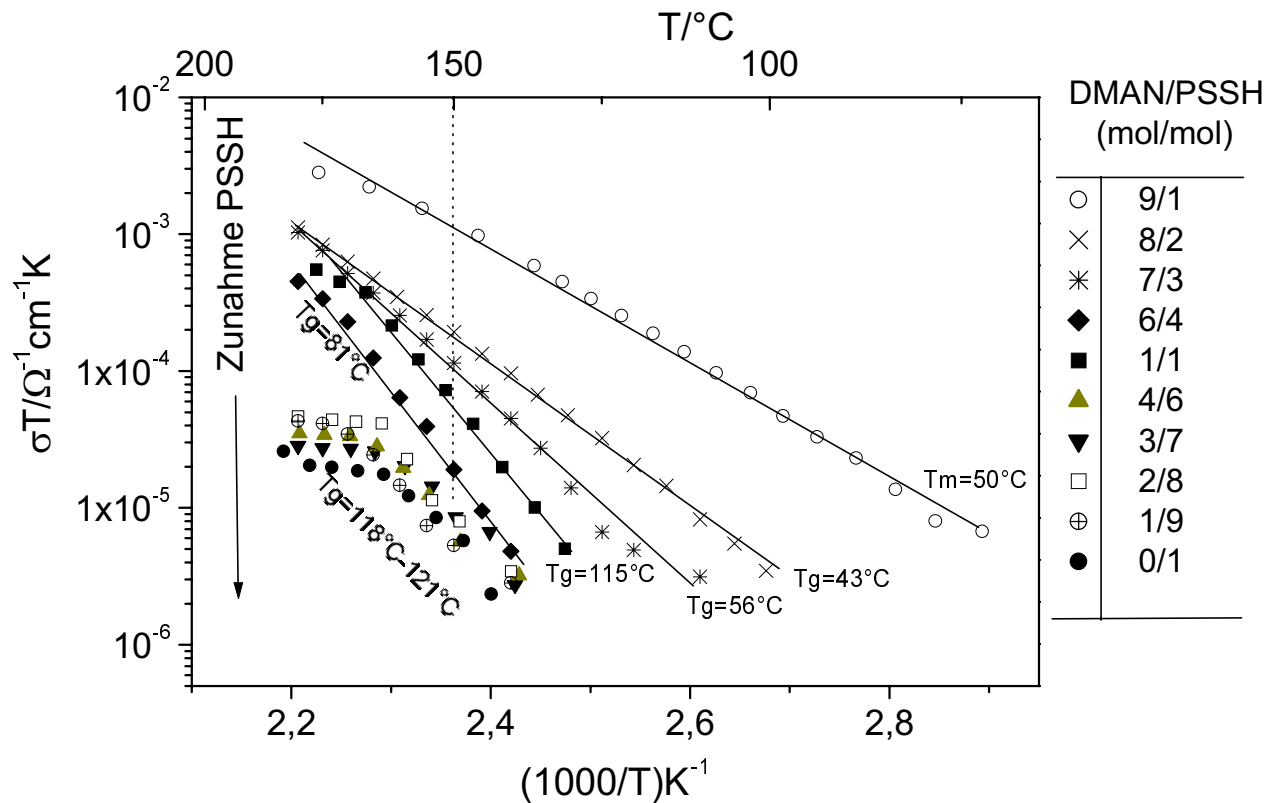


Abb. 6.24: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für verschiedene binäre Mischungen von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN) und sulfoniertem Polystyrol (PSSH) (Heizzyklus). Zum Überblick sind die Glasübergangstemperaturen angegeben. Für die PSSH-reichen Mischungen beträgt die Tg 118°C-121°C, welche der Tg von PSSH (Tg=121°C) entspricht.

Man findet, daß die Leitfähigkeit mit der Temperatur ansteigt. Für PSSH-reiche Mischungen zeigt die Änderung der Leitfähigkeitsverläufe mit dem reziproken Wert der Temperatur ( $1/T$ ) kein lineares Verhalten (oberhalb von ca. 160°C wird ein Plateau erreicht). Es kann somit nicht durch die Arrhenius-Beziehung sondern die Freie-Volumen-Theorie beschrieben werden [34]. Hingegen ist ein linearisierter Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Temperatur ( $1/T$ ) für die basenreichen bzw. die stöchiometrische Mischung zu beobachten. Dieses Verhalten folgt der Arrhenius-Gleichung (Glg. 6.9). Die aus den Leitfähigkeitsverläufen (Abb. 6.24) ermittelten Aktivierungsenergien  $E_a$  für die basenreichen Mischungen bzw. die stöchiometrische Mischung sind in Tab. 6.8 zusammengefaßt und gegen die Gewichtsprozent von DMAN in Abb. 6.25 aufgetragen.

In Abb. 6.24 liegen die Leitfähigkeitskurven der PSSH-reichen Mischungen deutlich unterhalb von denen der DMAN-reichen Mischungen und nah an dem des reinen PSSH. Dies

könnte auf einen hohen Gewichtsanteil an Polymermatrix und eine geringe Protonenkonzentration (10mol% Sulfonierungsgrad) von **PSSH** zurückgeführt werden. Diese Protonenkonzentration könnte unterhalb einer kritischen Konzentration liegen. Erst oberhalb der kritischen Konzentration ist die Organisation eines geschlossenen Perkolationswegs möglich und die hohe Leitfähigkeit kann erreicht werden.

Die Leitfähigkeitswerte für die basenreichen Mischungen und die stöchiometrische Mischung bei z.B. 150°C sind ebenfalls in Tab. 6.8 zusammengefaßt und gegen die Gewichtsprozent von **DMAN** in Abb. 6.25 aufgetragen.

Tab. 6.8: Übersicht über die Zusammensetzung, die Leitfähigkeit  $\sigma$  bei 150°C für die basenreichen Ionomerblends und den stöchiometrischen Ionomerblend sowie die aus den Leitfähigkeitskurven ermittelten Aktivierungsenergien  $E_a$  für den Ionomerblend **DMAN/PSSH** <sup>1)</sup>

DMAN/PSSH (mol/mol)	DMAN (Gew.%)	Leitfähigkeit $\sigma$ (S/cm)	Aktivierungsenergie $E_a$ (eV)
1/1	15	$1,7 \cdot 10^{-7}$	1,98
6/4	21	$4,5 \cdot 10^{-8}$	1,84
7/3	29	$2,7 \cdot 10^{-7}$	1,29
8/2	42	$4,6 \cdot 10^{-7}$	1
9/1	62	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,79

1): Vgl. Tab. 6.7 für die Ermittlung der Gewichtsprozent **DMAN** (Gew.%) und Aktivierungsenergie ( $E_a$ ), wobei die Molmasse von **PSSH** 1200g/mol beträgt.

In Abb. 6.25 wird gefunden, daß die Aktivierungsenergie mit steigendem Anteil an **DMAN** abnimmt, während die Leitfähigkeit linear zunimmt. Dies könnte auf die Erniedrigung der Viskosität mit steigendem Anteil an der Monomerkomponente **DMAN** zurückgeführt werden.

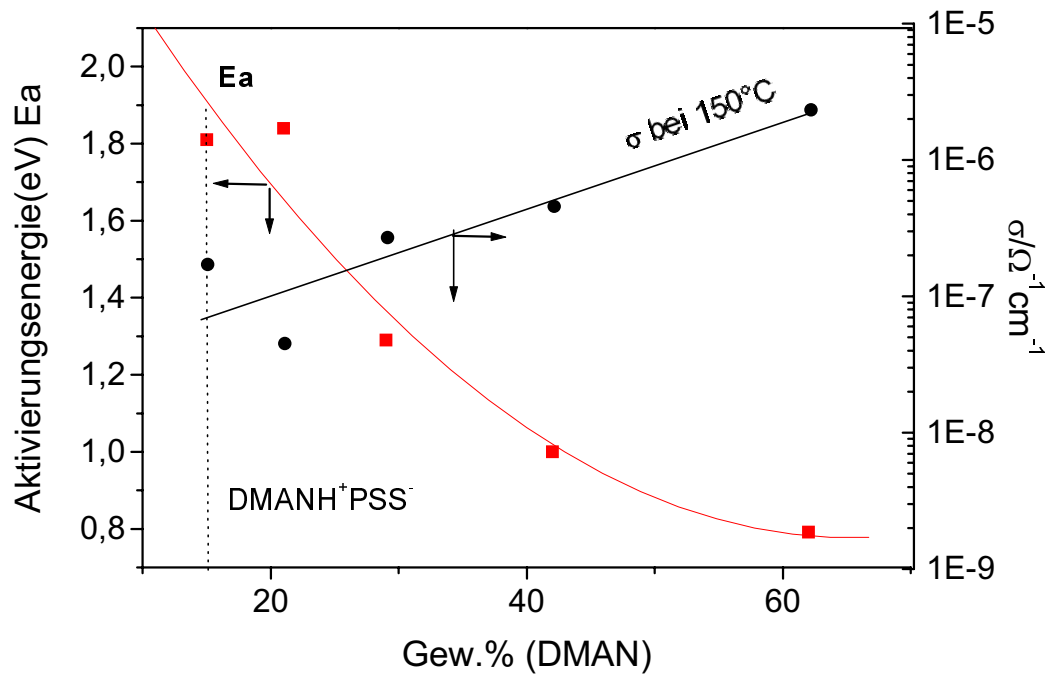


Abb. 6.25: Die aus den Leitfähigkeitskurven (Abb. 6.24) über die Arrhenius-Gleichung (Glg. 6.9) ermittelten Aktivierungsenergien  $E_a$  ■ und die Leitfähigkeit  $\sigma$  bei 150°C ● für die basenreichen Ionomerblends und den stöchiometrischen Ansatz in Abhängigkeit vom Anteil an **DMAN** in Gewichtsprozent (Gew.%) im Ionomerblend **DMAN/PSSH** unterschiedlicher Zusammensetzung. Die punktierte Linie verweist auf den stöchiometrischen Ionomerblend **DMANH<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup>**.

### Impedanzuntersuchung von s-PDMAN/TSH

Da keine aciden Wasserstoffe in dem reinen synthetisierten Polymer **s-PDMAN** vorhanden sind, weist die polymere Basenkomponente keine Eigenleitfähigkeit auf. Aufgrund der Zersetzung der polymeren Basenkomponente **s-PDMAN** bei 200°C und der niedermolekularen Säurekomponente bei 140°C-150°C, kann die Leitfähigkeit der entsprechenden Ionomerblends nicht über o. g. Temperaturen gemessen werden.

In Abb. 6.26 sind die Leitfähigkeitskurven der **s-PDMAN/TSH**-Ionomerblends unterschiedlicher Zusammensetzung im Heizzyklus wiedergegeben.

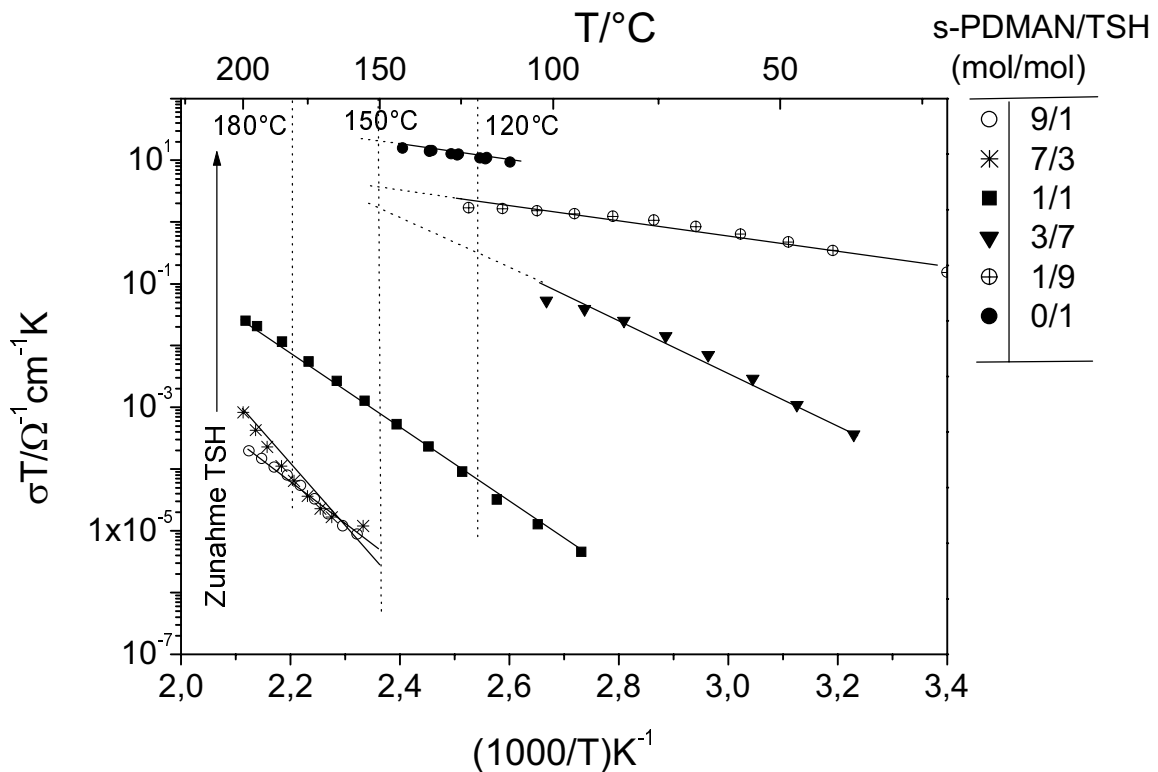


Abb. 6.26: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für verschiedene binäre Mischungen von synthetisiertem Polymer *s*-PDMAN und *p*-Toluolsulfonsäure TSH (Heizzyklus)

In Abb. 6.26 kann gezeigt werden, daß die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Die lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur ( $1/T$ ) zeigt ein Arrhenius-Verhalten. Die aus den Leitfähigkeitskurven ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tab. 6.9 zusammengefaßt und in Abb. 6.27 gegen die Gewichtsprozent der synthetisierten Polymerbase *s*-PDMAN aufgetragen.

Da kein gemeinsamer Temperaturbereich für die basenreichen und die säurereichen Ionomerblends vorliegt, erfolgt ein Vergleich des Zusammenhangs zwischen der Leitfähigkeit und der Konzentration für die basenreichen Ionomerblends z.B. bei 180°C und für die säurereichen Ionomerblends z.B. bei 120°C. Die aus Abb. 6.26 erhaltenen Leitfähigkeitswerte sind in Tab. 6.9 zusammengefaßt und in Abb. 6.27 gegen die Gewichtsprozent der synthetisierten Polymerbase *s*-PDMAN aufgetragen.

Tab. 6.9: Übersicht über die Zusammensetzung, die Leitfähigkeit  $\sigma$  bei 120°C für die säurereichen Ionomerblends bzw. den stöchiometrischen Ansatz und bei 180°C für die basenreichen Ionomerblends bzw. den stöchiometrischen Ansatz sowie die aus den Leitfähigkeitskurven ermittelten Aktivierungsenergien  $E_a$  für den Ionomerblend **s-PDMAN/TSH**<sup>1)</sup>

s-PDMAN/PSSH (mol/mol)	s-PDMAN (Gew.%)	Leitfähigkeit $\sigma$ (S/cm)	Aktivierungsenergie $E_a$ (eV)
0/1	0	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,24
1/9	18	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,22
3/7	46	<sup>2)</sup> $4,7 \cdot 10^{-3}$	0,68
1/1	67	$1,5 \cdot 10^{-7}$	1,21
1/1	67	$2,6 \cdot 10^{-6}$	1,21
7/3	82	$1,0 \cdot 10^{-7}$	1,72
9/1	95	$1,1 \cdot 10^{-7}$	1,37

1): Vgl. Tab. 6.7 für die Ermittlung der Gewichtsprozent **DMAN** (Gew.%) und der Aktivierungsenergie ( $E_a$ ), wobei die Molmasse von **s-PDMAN** 374,52 g/mol ist.

2): Da kein Meßwert für den Blend 3/7 (mol/mol) bei 120°C vorliegt, wird er durch Extrapolation erhalten.

In Abb. 6.27 sind zunächst ein Plateau ( $E_a \sim 0,3 \text{ eV}$ ) in der Aktivierungsenergiekurve bei **s-PDMAN** < 20% (Gew.%) und dann ein großer Anstieg um ca. 1 eV im Bereich 20% < **s-PDMAN** < 70% (Gew.%) zu beobachten. Bei einer Konzentration von **s-PDMAN** > 70% (Gew.%) erreicht der Verlauf wieder ein Plateau ( $E_a \sim 1,5 \text{ eV}$ ).

Für die säurereichen Ionomerblends bei 120°C sind zuerst eine lineare Abnahme der Leitfähigkeit und anschließend ein sprunghafter Abfall, für die basenreichen Ionomerblends zuerst ein drastischer Abfall und dann ein Plateau zu beobachten.

Die Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Konzentration bei **s-PDMAN** < 20% (Gew.%) ist auf eine vollständige Ausbildung des Perkolationswegs aus **TSH** zurückzuführen. Die Abnahme der Leitfähigkeit in diesem Bereich ist lediglich auf die abnehmende Ladungsträgerkonzentration (**TSH**) zurückzuführen.

Die beobachtete Zunahme der Aktivierungsenergie und die entsprechende Abnahme der Leitfähigkeit im Konzentrationsbereich 20% < **s-PDMAN** < 70% (Gew.%) könnte z.B. auf die steigende Viskosität oder die Beteiligung der Polymerkomponente am Ionentransport zurückgeführt werden.

Nach Überschreiten der stöchiometrischen Zusammensetzung ermöglicht das überschüssige Seitenkettenpolymer **s-PDMAN** die vollständige Ausbildung eines Perkolationswegs aus den an den Polymerketten fixierten Carriereinheiten. Das Plateau der Aktivierungsenergie

$E_a \approx 1,5 \text{ eV}$  ist darauf zurückzuführen. Der drastische Abfall der Leitfähigkeit im basenreichen Bereich ( $70\% < \text{DMAN} < 80\%$ , Gew.%) kann auf einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration beruhen. Das anschließend auftretende Plateau kann wie folgt erklärt werden: Die Ladungsträgerkonzentration wird mit zunehmender Konzentration von **s-PDMAN** „verdünnt“. Dies führt zur Abnahme der Leitfähigkeit. Zugleich wird die auf die Ausbildung des Polymersalzes zurückzuführende hohe Viskosität mit steigendem Anteil der **s-PDMAN** Komponente erniedrigt, was die Zunahme der Leitfähigkeit zur Folge hat. Das beobachtete Plateau kann als Kompensation der beiden Effekte gedeutet werden.

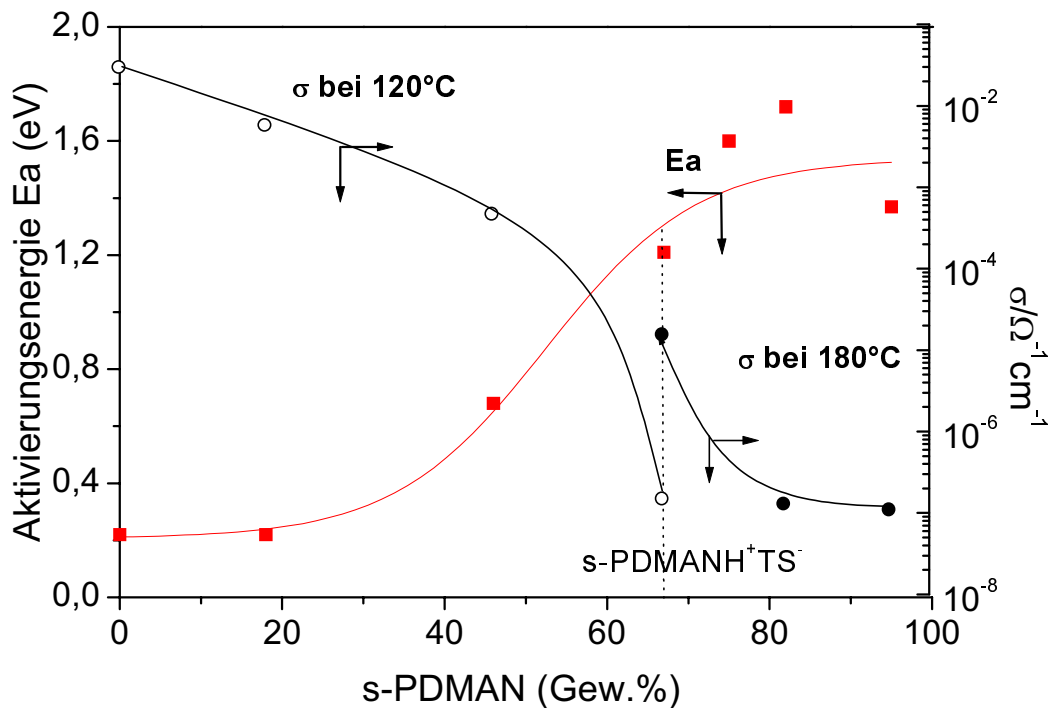


Abb. 6.27: Die aus den Leitfähigkeitskurven (Abb. 6.26) über die Arrhenius-Gleichung (Glg. 6.9) ermittelten Aktivierungsenergien  $E_a$  ■ und die Leitfähigkeit  $\sigma$  bei  $120^\circ\text{C}$  für die säurereichen Ionomerblends bzw. den stöchiometrischen Ansatz ○ und bei  $180^\circ\text{C}$  für die basenreichen Ionomerblends bzw. den stöchiometrischen Ansatz ● in Abhängigkeit vom Anteil an **DMAN** in Gewichtsprozent (Gew.%) für den Ionomerblend **s-PDMAN/TSH**. Die punktierte Linie verweist auf den stöchiometrischen Ionomerblend **s-PDMANH<sup>+</sup>TS<sup>-</sup>**.

### Vergleichende Diskussion der Impedanzuntersuchungsergebnisse

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie von der Konzentration der drei Systeme vergleichend diskutiert.

In Abb. 6.28 ist die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Basenkonzentration für **DMAN/TSH**, **s-PDMAN/TSH** und **DMAN/PSSH** bei 150°C dargestellt. Zum Vergleich mit der Mischung **DMAN/TSH** sind die Leitfähigkeitswerte der Monomermischungen Imidazol/TSH, Imidazol/Sulfanilsäure, sowie Benzimidazol/TSH, Benzimidazol/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (im Mischungsverhältnis 9/1, mol/mol) bei 150°C ebenfalls wiedergegeben. Für die Mischungen, bei denen keine Meßwerte bei 150°C vorliegen, werden die angegebenen Werte durch Extrapolation erhalten.

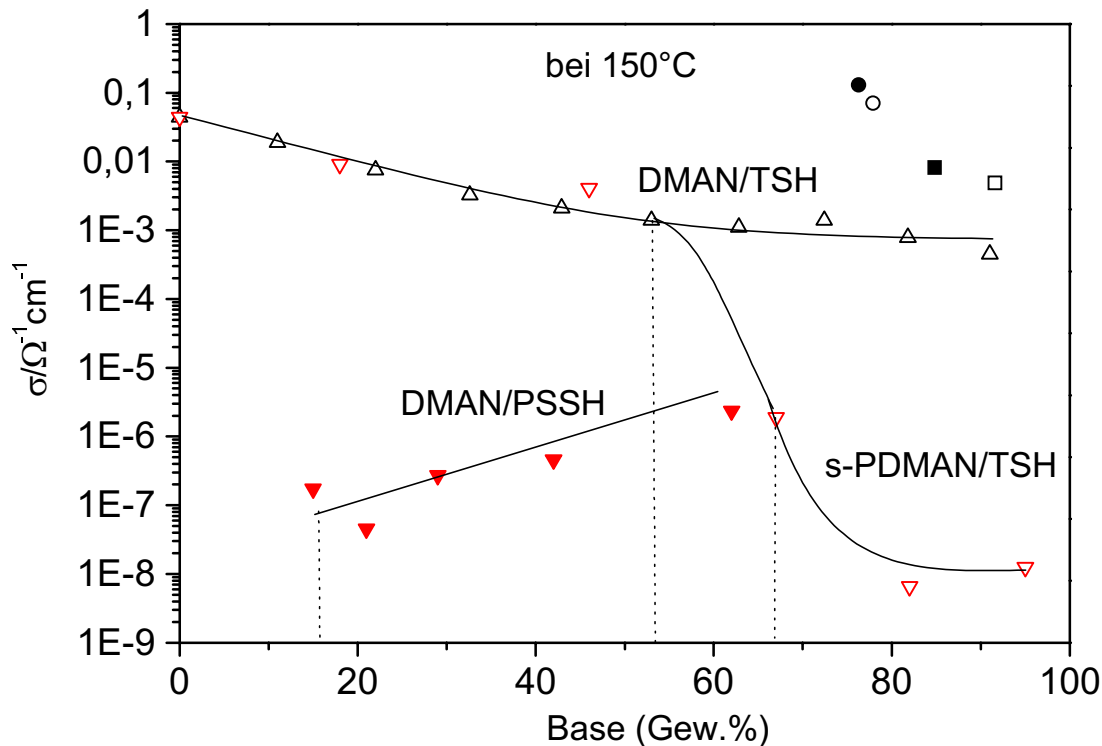


Abb. 6.28: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von dem Anteil an Base in Gewichtsprozent (Gew. %) (Base: **DMAN** und **s-PDMAN**) für die Monomermischung **DMAN/TSH** Δ, für den Ionomerblend **s-PDMAN/TSH** ▽ und für den Ionomerblend **DMAN/PSSH** ▼. Die punktierten Linien verweisen auf die stöchiometrische Mischung. Die Monomermischungen Imidazol/TSH ●, Imidazol/Sulfanilsäure ○, Benzimidazol/TSH ■, Benzimidazol/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> □ sind zum Vergleich mit **DMAN/TSH** Δ wiedergegeben.

Die Monomermischungen, die aus gleichen Basen bestehen, wie z.B. Imidazol/TSH, Imidazol/Sulfanilsäure und Benzimidazol/TSH, Benzimidazol/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zeigen einen vergleichbaren Leitfähigkeitswert, welcher eine oder zwei Zehnerpotenzen höher als der der basenreichen **DMAN/TSH**-Mischungen ist. Dies kann durch die hohe Eigenleitfähigkeit von Imidazol und Benzimidazol zustande kommen.



Beim Vergleich des Verlaufs von **DMAN/TSH** und **s-PDMAN/TSH** wird gefunden, daß eine Überlappung im säurereichen Bereich der beiden Systeme auftritt. Für **s-PDMAN/TSH** ist anschließend ein sprunghafter Abfall zu beobachten. Die basenreichen Mischungen zeigen ein Plateau.

Die Überlappung der beiden Verläufe deutet auf ein Vorhandensein eines Perkolationspfads aus der gleichen Komponente hin, hierbei sind es **TSH** und ihre Anionen. Im Vergleich zu den Monomermischungen ist ein schneller Abfall der Leitfähigkeit für den Ionomerblend (**s-PDMAN/TSH**) charakteristisch, welcher auf den Einfluß der polymeren Komponente zurückzuführen sein kann. Das Plateau im basenreichen Bereich kommt durch die Kompensation der Abnahme der Ladungsträgerkonzentration und der Viskosität zustande.

Durch einen Vergleich der Leitfähigkeitsverläufe von **DMAN/TSH** und **DMAN/PSSH** wird eine umgekehrte Tendenz der Änderung der Leitfähigkeit mit der **DMAN**-Konzentration gefunden. Für die Monomermischung **DMAN/TSH** ist eine geringfügige Abnahme der Leitfähigkeit mit abnehmendem Gehalt an **DMAN** zu beobachten, während die Leitfähigkeit für den Blend **DMAN/PSSH** infolge des steigenden Anteils an Monomer **DMAN** und damit einer Erniedrigung der Viskosität ansteigt.

Zum Überblick des Zusammenhangs zwischen der Aktivierungsenergie und der Konzentrationsänderung sind die Aktivierungsenergiekurven der drei Systeme **DMAN/TSH**, **DMAN/PSSH** sowie **s-PDMAN/TSH** im Temperaturbereich von 100°C-200°C in Abb. 6.29 dargestellt.

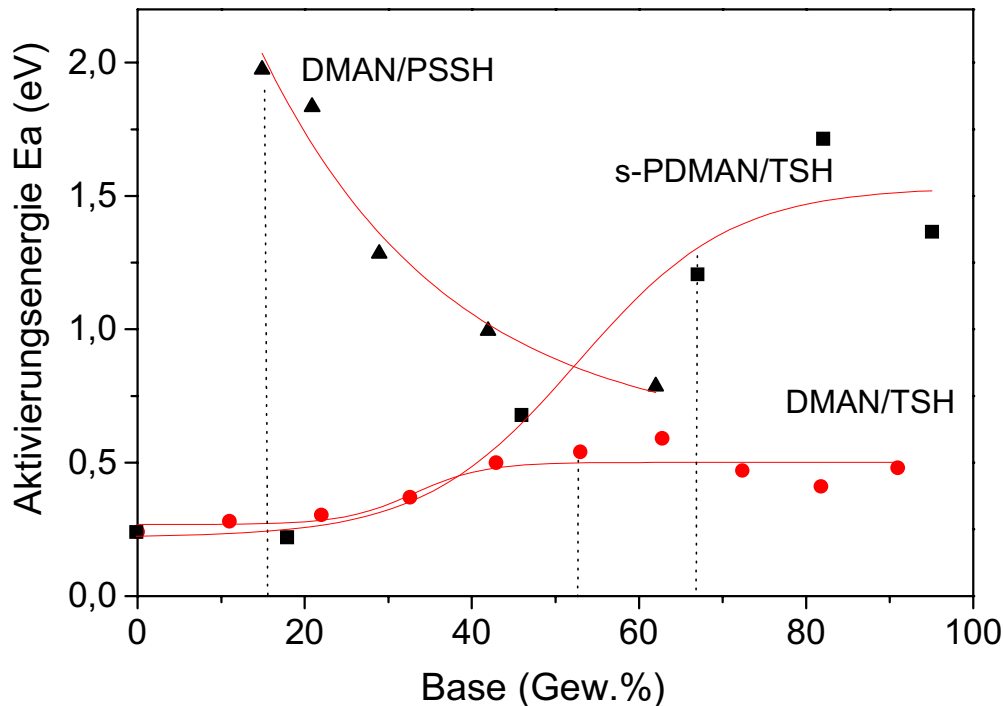


Abb. 6.29: Abhängigkeit der aus den Leitfähigkeitskurven über die Arrhenius-Gleichung (Glg. 6.9) ermittelten Aktivierungsenergien  $E_a$  von dem Anteil an Base in Gewichtsprozent (Gew.%) (Base: **DMAN** und **s-PDMAN**) für die Monomermischung **DMAN/TSH** ● und die Ionomerblends **DMAN/PSSH** ▲ sowie **s-PDMAN/TSH** ■. Die punktierten Linien verweisen auf die stöchiometrische Mischung.

In Abb. 6.29 findet man eine vergleichbare Verlaufstendenz für **DMAN/TSH** und **s-PDMAN/TSH**: ein Plateau liegt im großen Überschuß sowohl an Base- als auch an Säurekomponente vor und ergibt eine Zunahme der Aktivierungsenergie zwischen den beiden Plateaus. Eine Überlappung bei einer Konzentration **TSH** > 70% (Gew.%) wird beobachtet. Für **DMAN/PSSH** zeigt die Aktivierungsenergiekurve einen Abfall mit steigendem Anteil an **DMAN**.

Das Auftreten des Plateaus sowohl im säurereichen als auch im basenreichen Bereich für **DMAN/TSH** und **s-PDMAN/TSH** in der Aktivierungsenergie liegt daran, daß eine überschüssige Base bzw. Säure eine Ausbildung eines vollständigen Perkolationswegs aus der Komponente ermöglicht, wobei die Aktivierungsenergie nicht von der Konzentrationsänderung beeinflusst wird. Im Falle basenreicher Mischungen könnte der Transportmechanismus als die Protonenperkolation zwischen protonierten und unprotonierten Tetramethylaminogruppen und in säurereichen Mischungen entlang der überschüssigen Säure

(hierbei **TSH**) und ihren Anionen vorgestellt werden. Die Überlappung im Konzentrationsbereich Base < 40% (Gew.%) kommt durch das Vorhandensein eines Perkolationswegs aus der gleichen überschüssigen Komponente (**TSH**) zustande, welche ebenfalls in den Leitfähigkeitsverläufen (Abb. 6.28) beobachtet wird. Aufgrund der limitierten Beweglichkeit der Polymerketten im Vergleich zu der des Monomers im basenreichen Bereich hat der aus dem an Polymerketten gebundenen Ladungsträger bestehende Perkolationsweg eine höhere Aktivierungsenergie als der aus der Monomerkomponente, wie z.B.  $E_a(\text{s-PDMAN}) \approx 1,5\text{eV}$ , während  $E_a(\text{DMAN}) \approx 0,6\text{eV}$  und  $E_a(\text{TSH}) \approx 0,3\text{eV}$  sind.

Die Zunahme bzw. Abnahme der Aktivierungsenergie zwischen den beiden Plateaus für **DMAN/TSH** und **s-PDMAN/TSH** könnte von vielen Faktoren abhängen, wie z.B. von den Änderungen der Viskosität, den Änderungen der Art des Protonentransports (Wechsel der an dem Ionentransport beteiligten Komponente) oder den Änderungen der Morphologie. Die Salzbildung könnte die Viskosität erhöhen. Ein Carrierbaustein des Polymers als Protonenträger besitzt eine höhere Aktivierungsenergie als das Monomer, z.B. für den Blend **s-PDMAN/TSH** nimmt die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Polymeranteil zu. Die Zunahme beträgt ca. 1eV, während die Änderung für die Monomermischungen lediglich bei ca. 0,3eV liegt.

Im Gegensatz zu **DMAN/TSH** und **s-PDMAN/TSH** zeigt der Aktivierungsenergieverlauf von **DMAN/PSSH** im großen Überschuss an Base kein Plateau. Dies könnte darauf beruhen, daß das Vorhandensein des hohen Anteils an Polymermatrix (**PSSH**: 40%-60%, Gew.%) die Ausbildung eines Ionenperkolationswegs mehr oder weniger verhindert. Ein Plateau könnte erreicht werden, falls noch mehr Monomer vorhanden wäre.

### **Impedanzuntersuchung von h-PDMAN/TSH**

Aufgrund der Temperaturlimitierung des Meßzellenmaterials kann die Leitfähigkeitsmessung nicht über 270°C durchgeführt werden. Bis zu dieser Temperatur erscheint keine meßbare Leitfähigkeit für die basenreichen Mischungen und den stöchiometrischen Ansatz vom Blend **h-PDMAN/TSH**, dessen Glasübergangstemperaturen über 220°C liegen (vgl. DSC-Kurve, Abb. 6.11). Es könnte darauf zurückgeführt werden, daß die zur Ausbildung eines Perkolationswegs aus dem an Polymerketten fixierten Carrier benötigte Kettenbeweglichkeit bei 270°C nicht vorhanden ist.

Die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die säurereichen Ionomerblends **h-PDMAN/TSH** (3/7, 1/9, mol/mol) wurde untersucht.

Abb. 6.30a zeigt die DSC-Meßkurven von den Mischungsverhältnissen **h-PDMAN/TSH** (3/7, 1/9, mol/mol). Abb. 6.30b gibt die Leitfähigkeitskurven (Heizzyklus) der Mischungsverhältnisse von **h-PDMAN/TSH** (3/7, 1/9, mol/mol) wieder. In Abb. 6.30c ist die Korrelation des Leitfähigkeitsverlaufs mit dem DSC-Thermogramm für den Blend **h-PDMAN/TSH** (1/9, mol/mol) dargestellt.

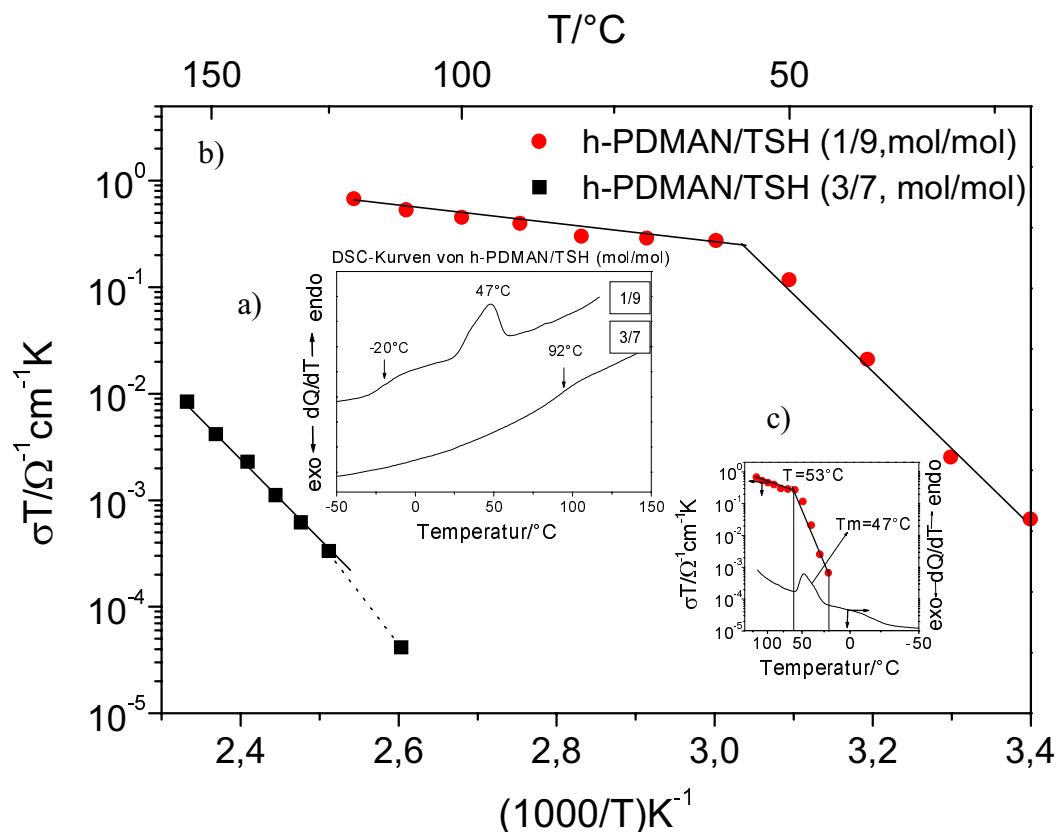


Abb. 6.30: Die DSC-Meßkurve mit erstem Heizlauf a); die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur b) für den Ionomerblend **h-PDMAN/TSH** (1/9, mol/mol) ● und den **h-PDMAN/TSH** (3/7, mol/mol) ■; sowie die Korrelation der Leitfähigkeitskurve und der DSC-Kurve für den Ionomerblend **h-PDMAN/TSH** (1/9, mol/mol) c).

In der DSC-Kurve (Abb. 6.30a) liegt ein Glasübergang ( $T_g=92^\circ\text{C}$ ) für den Blend **h-PDMAN/TSH** (3/7, mol/mol) vor, während für das Mischungsverhältnis **h-PDMAN/TSH** (1/9, mol/mol) ein phasenseparierter Blend mit einer Glasübergangstemperatur bei  $T_g=-20^\circ\text{C}$  und einem Schmelzendothem der **TSH**-Phase ( $T_m=47^\circ\text{C}$ ) zu beobachten ist. Der Glasübergang bei  $T_g=-20^\circ\text{C}$  könnte auf das Weichmachen des stöchiometrischen Blends **s-PDMANH<sup>+</sup>TS<sup>-</sup>** (**s-PDMAN/TSH** 1/1, mol/mol) durch **TSH** zurückgeführt werden. Der Schmelzendothem bei  $47^\circ\text{C}$  kann auf einen Einfluß des Blends **s-PDMANH<sup>+</sup>TS<sup>-</sup>**

(1/1, mol/mol) auf der kristallinen Phase **TSH** ( $T_m=108^\circ\text{C}$ ), d.h. einer Schmelzpunktdepression beruhen.

Aus Abb. 6.30b wird ein linearer Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur ( $1/T$ ) gefunden, wobei sowohl für das Mischungsverhältnis 3/7 (mol/mol) als auch für das Mischungsverhältnis 1/9 (mol/mol) zwei Steigungen (d.h. ein Knickpunkt) beobachtet werden (vgl. Folgeabschnitt).

Ein Vergleich der Leitfähigkeitskurve und der DSC-Kurve (Abb. 6.30a-b) für die Mischung **h-PDMAN/TSH** (3/7, mol/mol) ergibt, daß sich ein Knick im Bereich der Glasübergangstemperatur befindet und ein linearer Leitfähigkeitsverlauf oberhalb der Glasübergangstemperatur von  $92^\circ\text{C}$ , bei ca.  $120^\circ\text{C}$  vorliegt. Eine Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und der Morphologieänderung ist hierbei zu beobachten.

In Abb. 6.30c sind die Leitfähigkeitskurve von **h-PDMAN/TSH** (1/9, mol/mol) und das dazugehörige DSC-Thermogramm dargestellt. Bei diesem Mischungsverhältnis kann man bei der Leitfähigkeitsbestimmung die meßtechnisch (Impedanz) bedingte Glasübergangstemperatur  $T_g=-20^\circ\text{C}$  nicht erreichen, d.h. beim Beginn der Messung (Raumtemperatur) ist die Temperatur bereits 40K oberhalb von  $T_g$ . Ein linearer Anstieg der Leitfähigkeit ist im Temperaturbereich von  $20^\circ\text{C}$ - $50^\circ\text{C}$  zu sehen, der mit dem Schmelzvorgang ( $T_m=47^\circ\text{C}$ ) korreliert, d.h. mit zunehmendem gelöstem Ladungsträger **TSH** in der Polymermatrix und zunehmender Temperatur steigt die Leitfähigkeit an. Nach dem Schmelzen bei  $T=53^\circ\text{C}$  ist eine beobachtete geringe Zunahme der Leitfähigkeit lediglich auf die Zunahme der Temperatur zurückzuführen.

### **Vergleichende Diskussion der Impedanzuntersuchungsergebnisse vom Blend **s-PDMAN/TSH** und **h-PDMAN/TSH****

Die binären Ionomerblends **s-PDMAN/TSH** und **h-PDMAN/TSH** unterscheiden sich von den eingesetzten Polymerbasen **s-PDMAN** und **h-PDMAN**. Das Impedanzergebnis der beiden Systeme wird wie folgt vergleichend diskutiert.

In Abb. 6.31 sind die Leitfähigkeitskurven in Abhängigkeit von der Temperatur für die Systeme **s(h)-PDMAN/TSH** (3/7, mol/mol) (Abb. 6.31a) und **s(h)-PDMAN/TSH** (1/9, mol/mol) (Abb. 6.31b) dargestellt, wobei die dazugehörigen Thermogramme ebenfalls abgebildet sind.

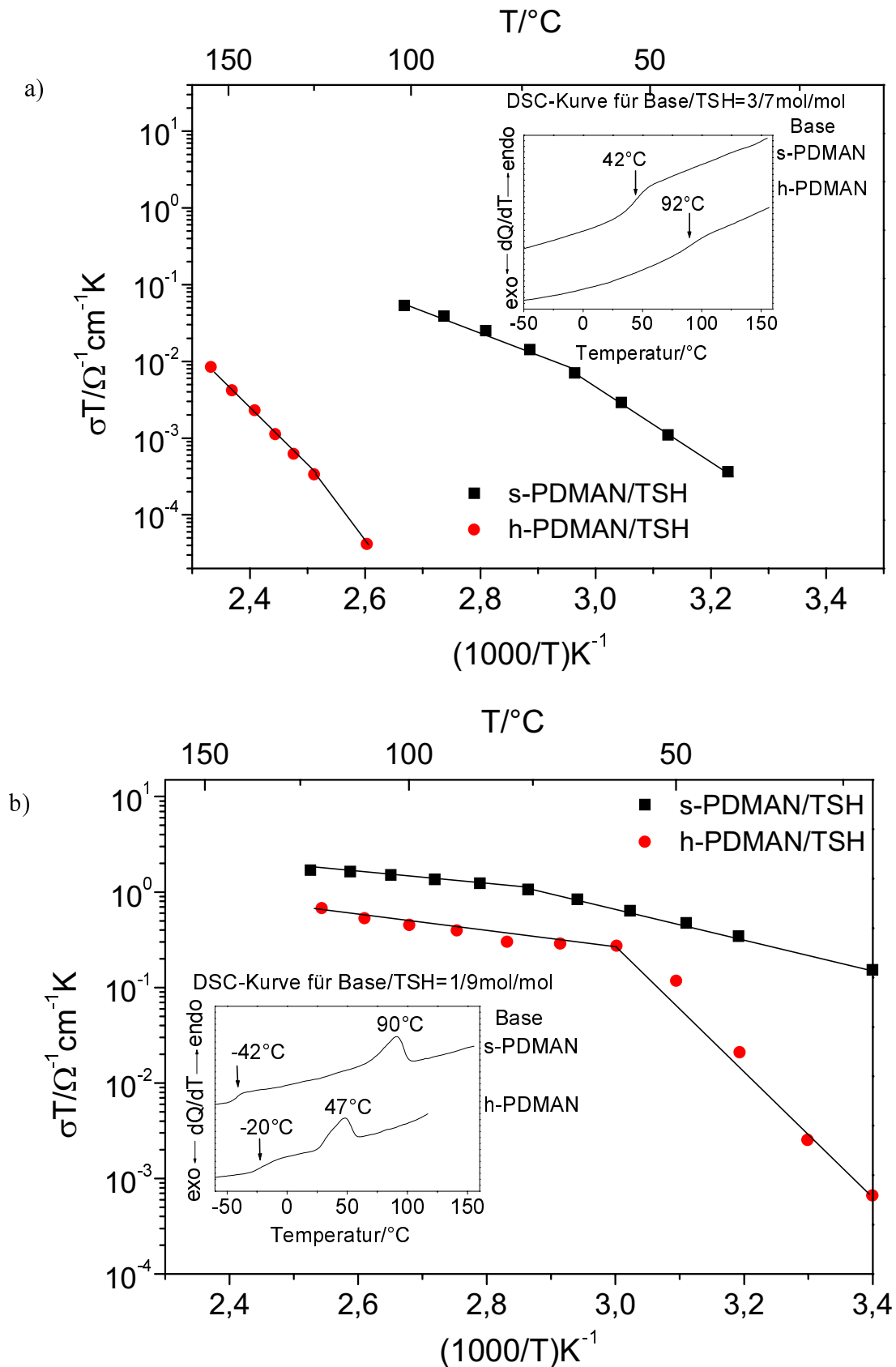


Abb. 6.31: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur der Ionomerblends  
 a) s(h)-PDMAN/TSH (3/7, mol/mol) und b) s(h)-PDMAN/TSH (1/9, mol/mol).  
 Die entsprechenden DSC-Kurven sind ebenfalls wiedergegeben.

In Abb. 6.31a (**s(h)-PDMAN/TSH=3/7**, mol/mol) findet man in der DSC-Meßkurve, daß sowohl **s-PDMAN/TSH** als auch **h-PDMAN/TSH** als ein amorphes System mit lediglich einer Glasübergangstemperatur ( $T_g(\mathbf{s-PDMAN/TSH})=42^\circ\text{C}$ ,  $T_g(\mathbf{h-PDMAN/TSH})=92^\circ\text{C}$ ) vorliegen. Man sieht in der Leitfähigkeitskurve wiederum, daß der Meßpunkt bei Annäherung an  $T_g$  etwa unterhalb der Gerade der Meßpunkte oberhalb von  $T_g$  liegt. Ein linearisierter Zusammenhang besteht zwischen der Leitfähigkeit und der Temperatur ( $1/T$ ) und die Leitfähigkeitskurve des Seitenkettenpolymersystems liegt deutlich oberhalb der des Hauptkettenpolymersystems. Dies könnte an der hohen Mobilität der Polymerketten des Seitenkettenpolymers **s-PDMAN** liegen (vgl. Folgeabschnitt).

In Abb. 6.31b (**s(h)-DMAN/TSH=1/9**, mol/mol) zeigt die DSC-Meßkurve ein phasensepariertes System mit einem Glasübergang und einem Schmelzendothem für die beiden Blends, wobei  $T_g(\mathbf{s-PDMAN/TSH})=-42^\circ\text{C}$ ,  $T_m(\mathbf{s-PDMAN/TSH})=90^\circ\text{C}$  bzw.  $T_g(\mathbf{h-PDMAN/TSH})=-20^\circ\text{C}$ ,  $T_m(\mathbf{h-PDMAN/TSH})=47^\circ\text{C}$  ist.

In der Leitfähigkeitskurve ist ein linearer Anstieg mit der Temperatur ( $1/T$ ) zu finden. Ein Knickpunkt im Leitfähigkeitsverlauf tritt sowohl für **s-PDMAN/TSH** als auch für **h-PDMAN/TSH** auf. Dies ist auf einen Schmelzvorgang der **TSH**-Domänen zurückzuführen (s. vorheriger Abschnitt). Zwei eindeutige Geradensteigungen könnten beim Blend **h-PDMAN/TSH** ermittelt werden. Im Gegensatz dazu zeigen die zwei Geradensteigungen des Blends **s-PDMAN/TSH** einen geringen Unterschied. Eine mögliche Erklärung der geringen Leitfähigkeitsänderung bei **s-PDMAN/TSH** könnte wie folgt sein: Die oberhalb von  $T_g$  vorliegende Seitenkettenbeweglichkeit von **s-PDMAN** führt zu höheren Leitfähigkeiten im Vergleich zu **h-PDMAN**, wo das Polymer eine geringe Kettenmobilität zeigt. Daher ist eine relativ hohe Leitfähigkeit für **s-PSMAN/TSH** bereits vor dem Schmelzen der **TSH**-Phase möglich und der Unterschied vor und nach dem Schmelzen entsprechend gering.

Zum Leitfähigkeitsvergleich des Systems **s-PDMAN/TSH** mit dem von **h-PDMAN** sind das Mischungsverhältnis, der Gewichtsanteil an Polymerbase, sowie die Leitfähigkeit beim gleichen Grad der Unterkühlung z.B.  $T-T_g=30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  für das Mischungsverhältnis 3/7, (mol/mol) und  $T-T_m=20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  für das Mischungsverhältnis 1/9, (mol/mol) in Tab. 6.10 zusammengefaßt.

Tab.6.10: Übersicht über die Zusammensetzung und die Leitfähigkeit  $\sigma$  beim gleichen Grad der Unterkühlung für die Ionomerblends **PDMAN/TSH** (3/7, 1/9, mol/mol)<sup>1)</sup>

Ionomerblends <b>PDMAN/TSH</b> (mol/mol)	<b>s(h)-PDMAN</b> (Gew.%)	$\sigma(T-T_g(m))$ <sup>2)</sup> (S/cm)	
		3/7	(s) 46 (h) 53
1/9	(s) 18 (h) 22	(s) $\sigma(20^\circ\text{C})=6,0 \cdot 10^{-3}$ (h) $\sigma(20^\circ\text{C})=1,8 \cdot 10^{-3}$	(s) $\sigma(30^\circ\text{C})=7,5 \cdot 10^{-3}$ (h) $\sigma(30^\circ\text{C})=2,4 \cdot 10^{-3}$

1) (s): Seitenkettenpolymersystem, (h): Hauptkettenpolymersystem

Vgl. Tab. 6.7 für die Ermittlung der Gewichtsprozent **DMAN** (Gew.%) und der Aktivierungsenergie ( $E_a$ ), wobei die Molmasse der Wiederholungseinheit von **s-PDMAN** 374,52g/mol und von **h-PDMAN** 460,55g/mol beträgt.

2):  $\sigma(T-T_g(m))$  ist die Leitfähigkeit bei  $T-T_g(m)$ , für das Mischungsverhältnis **s(h)-PDMAN/TSH** (3/7, mol/mol) ist  $T-T_g$  und für das Mischungsverhältnis **s(h)-PDMAN/TSH** (1/9, mol/mol) ist  $T-T_m$  verwendet worden, wobei die Glasübergangstemperaturen und die Schmelzpunkte den DSC-Kurven in Abb. 6.31a-b entnommen sind.

Ein Vergleich der in Tab. 6.10 angegebenen Leitfähigkeitswerte für das Mischungsverhältnis (3/7, mol/mol) ergibt, daß die Leitfähigkeit von **s-PDMAN/TSH** ca. 50-fach höher als die von **h-PDMAN/TSH** liegt. Dies zeigt, daß im Mischungsverhältnis (3/7, mol/mol) das Polymer **s-PDMAN** durch eine hohe Seitenkettenbeweglichkeit im Vergleich zu **h-PDMAN** die Ausbildung eines Ionenperkolationswegs erleichtert und damit eine hohe Leitfähigkeit erreicht. Ein Vergleich der Leitfähigkeitswerte für das Mischungsverhältnis (1/9, mol/mol) zeigt, daß ein geringer Unterschied der Leitfähigkeit zwischen **s-PDMAN/TSH** und **h-PDMAN/TSH** vorliegt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Ionenperkolation mit zunehmendem Anteil an **TSH** wesentlich entlang dem Pfad aus der Säure **TSH** stattfindet, und die Carriereinheit daran kaum beteiligt ist, wobei die Kettenbeweglichkeit die absoluten Leitfähigkeitswerte kaum beeinflusst.

### 6.3.2.3 Impedanzuntersuchung der binären Ionomerblends aus zwei polymeren Komponenten **s(h)-PDMAN/PSSH**

Die Impedanzmessungen der Ionomerblends aus zwei polymeren Komponenten **s(h)-PDMAN/PSSH** zeigen, daß weder für den Ionomerblend **s-PDMAN/PSSH** noch für **h-PDMAN/PSSH** eine Leitfähigkeit unterhalb des Zersetzungspunkts ( $T=200^\circ\text{C}$ ) bzw. der



maximal meßbaren Temperatur ( $T_{\max}=270^{\circ}\text{C}$ , vgl. Kap. 6.3.2.2) gemessen werden kann. Es könnte auf folgende zwei Gründe zurückgeführt werden.

1) Die geringe Protonenkonzentration des zu 10mol% sulfonierten Polystyrols (**PSSH**) ist zur Erzeugung einer genügend hohen Leitfähigkeit im Blend nicht ausreichend. Durch Zugabe des basischen Polymers **s-PDMAN** oder **h-PDMAN** wird die Protonenkonzentration weiter „verdünnt“, und damit liegt eine wesentlich geringere Anzahl des Ladungsträgers im Polymer/Polymer-Ionomerblend vor.

2) Die Untersuchungen der Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und der DSC-Messung von Ionomerblends aus polymerer und niedermolekularer Komponente zeigen, daß eine nennenswerte Leitfähigkeit erst beobachtet werden kann, wenn die Meßtemperatur ( $T$ ) die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) deutlich überschreitet. Die Temperaturdifferenz ( $T-T_g$ ) ist unterschiedlich für die verschiedenen Systeme und liegt zwischen 30K-60K (vgl. 6.3.2.2).

Die aus DSC-Thermogrammen ermittelten Glasübergangstemperaturen liegen für **s-PDMAN/PSSH** zwischen  $110^{\circ}\text{C}$ - $121^{\circ}\text{C}$  und für **h-PDMAN/PSSH** zwischen  $249^{\circ}\text{C}$ - $121^{\circ}\text{C}$ . Aufgrund der Limitierung maximal meßbarer Temperatur (für **s-PDMAN/PSSH**:  $200^{\circ}\text{C}$  (Zersetzungstemperatur von **s-PDMAN**) und für **h-PDMAN/PSSH**  $270^{\circ}\text{C}$  (maximale Meßzellentemperatur)) konnte die zur Erzeugung einer nennenswerten Leitfähigkeit benötigte Kettenmobilität bzw. das entsprechende freie Volumen bei dieser Temperatur nicht erreicht werden, die für den Ionentransport durch Perkolation bzw. Fluktuation des freien Volumens erforderlich sind.

Da auch keine Leitfähigkeit bei der Mischung **h-PDMAN/PSSH** (1/9, mol/mol) ( $T_g=135^{\circ}\text{C}$ ) bis  $270^{\circ}\text{C}$  gefunden wurde, könnte man daraus schließen, daß der o. g. zweite Faktor keine entscheidende Rolle spielt, d.h. die Protonenkonzentration ist in dem Fall der entscheidende Parameter.

Zur Erhöhung der Protonenkonzentration und damit der Leitfähigkeit der Ionomerblends aus zwei polymeren Komponenten können zwei Methoden verwendet werden:

1): Durch Zugabe der niedermolekularen Säure, wie z.B. **TSH** in den binären Polymer/Polymer-Ionomerblends (Kap. 6.3.2.4)

2): Durch Erhöhung des Sulfonierungsgrades des sulfonierten Polystyrols in den binären polymeren Ionomerblends (Kap. 6.3.2.5)

Die Impedanzuntersuchung der durch o. g. Methoden erhaltenen Ionomerblends werden in den folgenden Kapiteln (Kap. 6.3.2.4 und 6.3.2.5) besprochen.

#### 6.3.2.4 Impedanzuntersuchung der ternären Ionomerblends

Zur Erhöhung der Protonenkonzentration werden ternäre Mischungen aus **PDMAN/PSSH/TSH** durch Zugabe niedermolekularer Säure **TSH** erzeugt (vgl. 7.3.2.2.2). Die Darstellung der ternären Blends erfolgt hierbei im molaren Verhältnis **PDMAN/PSSH/TSH** (3/3/4, mol/mol/mol), da sie so dem untersuchten binären System **PDMAN/TSH** (3/7, mol/mol) formal entsprechen.

In Abb. 6.32a werden die Leitfähigkeitskurven in Abhängigkeit von der Temperatur für die Ionomerblends **s-PDMAN/PSSH/TSH** und **h-PDMAN/PSSH/TSH** (3/3/4, mol/mol/mol) dargestellt, wobei in Abb. 6.32b die dazugehörigen DSC-Meßkurven wiedergegeben sind.

In Abb. 6.32a wird gezeigt, daß die Leitfähigkeit durch die Einführung von **TSH** in Polymer/Polymer-Ionomerblends **PDMAN/PSSH** erhöht wird.

Eine nahezu lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur ( $1/T$ ), d.h. eine Arrhenius-Beziehung oberhalb von der Glasübergangstemperatur für den Blend **s-PDMAN/PSSH/TSH** wird beobachtet, während für den Blend **h-PDMAN/PSSH/TSH** kein solches Verhalten vorliegt, welches durch die Freie-Volumen-Theorie beschrieben werden könnte.

Im System **s-PDMAN/PSSH/TSH** ermöglicht das Seitenkettenpolymer durch die Beweglichkeit der Seitenketten eine Annäherung der Carrierbausteine zu erreichen und damit einen Perkolationsweg zu organisieren. Im Vergleich zum Seitenkettenpolymer liegen die Carriereinheiten des Hauptkettenpolymers innerhalb einer Kette weiter voneinander weg. Die Ausbildung eines Perkolationswegs benötigt mehr Bewegung in den Polymerketten, welche durch **PSSH** verhindert werden könnte. Daher ist eine Organisation des Perkolationswegs beim Hauptkettenpolymersystem erschwert. Dies könnte auch dazu führen, daß der Ionentransport durch Fluktuation der freien Volumen abläuft.

In den DSC-Kurven (Abb. 6.32b) wird lediglich eine Glasübergangstemperatur ( $T_g \approx 100^\circ\text{C}$ ) sowohl für das Seitenkettenpolymer- als auch für das Hauptkettenpolymersystem gefunden. Dies deutet auf eine homogene Mischung hin.

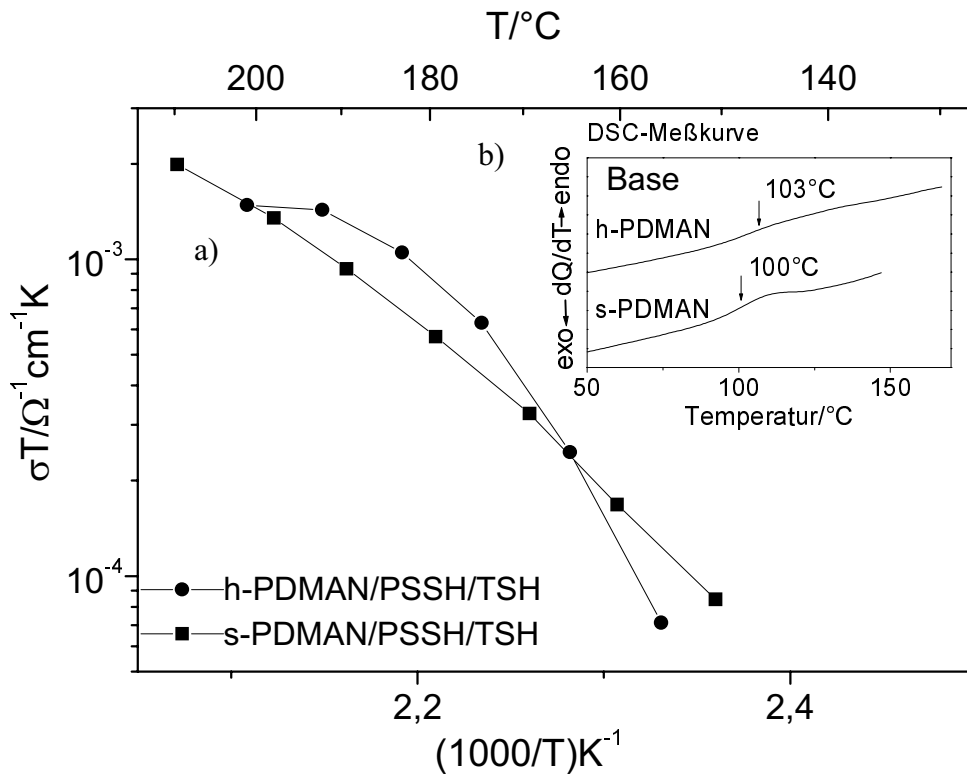


Abb. 6.32: Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur a) für den Ionomerblend **h-PDMAN/PSSH/TSH** (3/3/4, mol/mol/mol) ● und **s-PDMAN/PSSH/TSH** (3/3/4, mol/mol/mol) ■, DSC-Meßkurve mit erstem Heizlauf b);

In Tab. 6.11 sind das Mischungsverhältnis und der Gewichtsanteil an Polymerbase sowie die Leitfähigkeit beim gleichen Grad der Unterkühlung ( $T - T_g = \text{z.B. } 50^\circ\text{C}, 75^\circ\text{C}$ ) zusammengefaßt.

Eine vergleichbare Leitfähigkeit innerhalb einer Fehlergrenze wird hier für **s-PDMAN/PSSH/TSH** und für **h-PDMAN/PSSH/TSH** gefunden, wobei die gleiche Ladungsträgerkonzentration sowie vergleichbare Gewichtsprozent des Polymer **s-PDMAN** und **h-PDMAN** vorliegen. Im Gegensatz zu den binären Ionomerblends (**PDMAN/TSH**, 3/7, mol/mol), bei denen die Mobilität der Polymersegmente unterschiedliche Leitfähigkeit bedingt, ist der Einfluß der Kettenmobilität auf die Leitfähigkeit in ternären Ionomerblends nicht zu beobachten. Dies könnte auf den dominierten Einfluß von **PSSH** zurückzuführen sein.

Tab.6.11: Übersicht über die Zusammensetzung und die Leitfähigkeit  $\sigma$  beim gleichen Grad der Unterkühlung für die Ionomerblends **PDMAN/PSSH/TSH** (3/3/4, mol/mol)<sup>1)</sup>

Ionomerblends <b>PDMAN/PSSH/TSH</b> (mol/mol/mol)	<b>s(h)-PDMAN</b> <sup>2)</sup> (Gew.%)	$\sigma(T-T_g)$ <sup>3)</sup> (S)	
		3/3/4	(s) 20 (h) 24

1):(s): Seitenkettenpolymersystem, (h): Hauptkettenpolymersystem

2): Vgl. Tab. 6.7 für die Ermittlung der Gewichtsprozent **DMAN** (Gew:%), wobei die Molmasse der Wiederholungseinheit von **s-PDMAN** 374,52g/mol, von **h-PDMAN** 460,55g/mol, von **PSSH** 1200g/mol und die Molmasse von **TSH** 190,22g/mol beträgt.

3):  $\sigma(T-T_g)$  ist die Leitfähigkeit bei T-T<sub>g</sub>, hierbei sind die Glasübergangstemperaturen der Abb. 6.32b entnommen.

### 6.3.2.5 Impedanzuntersuchung der binären Ionomerblends aus Polymerbase und hoch sulfoniertem Polystyrol

Neben der Zugabe niedermolekularer Säure **TSH** in den binären Mischungen **PDMAN/PSSH** (**PSSH**, 10mol%) (vgl. Kap. 6.3.2.4) kann die hohe Protonenkonzentration in den Blends auch durch Erhöhung des Sulfonierungsgrads des sulfonierten Polystyrols erzielt werden.

#### Impedanzuntersuchung der sulfonierten Polystyrole mit hohem Sulfonierungsgrad

Im Rahmen dieser Arbeit werden sulfonierte Polystyrole mit hohem Sulfonierungsgrad (22mol%, 38mol% und 50mol%) hergestellt.

In Abb. 6.33 ist der zweite Heizlauf der Thermogramme sulfonierter Polystyrole mit einem Sulfonierungsgrad von 10mol%, 22mol%, 38mol% und 50mol% dargestellt. Die Heizrate beträgt 20K/min. Es wird gefunden, daß die Glasübergangstemperatur unabhängig von dem Sulfonierungsgrad ist und zwischen 120°C-130°C liegt, d.h. die Kettensteifigkeit wird nicht durch den Sulfonierungsgrad beeinflusst.

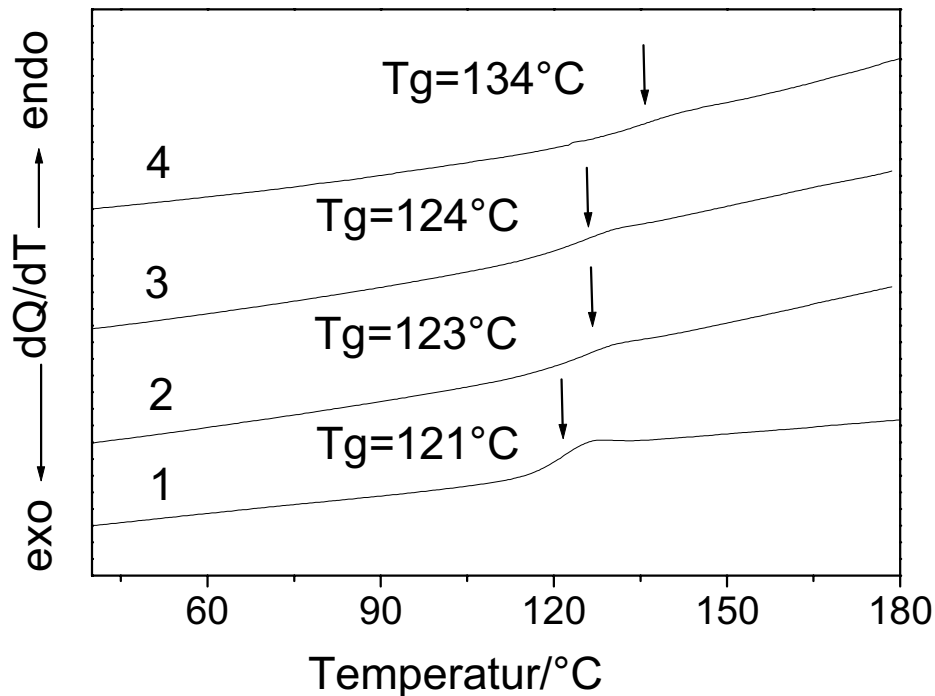


Abb. 6.33: Thermogramme sulfonierter Polystyrole mit Sulfonierungsgrad von 10mol% (1), 22mol% (2), 38mol% (3), 50mol% (4). Die Heizrate beträgt 20K/min.

Die Impedanzuntersuchungsergebnisse der sulfonierten Polystyrole mit einem Sulfonierungsgrad von 10mol%, 22mol%, 38mol%, 50mol% und 85mol% sind in Abb. 6.34 dargestellt, wobei die Leitfähigkeitskurve von TSH zum Überblick ebenfalls wiedergegeben ist. Das 85mol%-ige sulfonierte Polystyrol wird zuerst als Natriumsulfonat vom Institut für Textil- und Faserchemie erhalten, welches im Unterschied zu anderen Polysulfonsäuren in Anlehnung an die Literatur [107-108] hergestellt und dessen Sulfonierungsgrad bestimmt wird. Die Umwandlung des Natriumsalzes in entsprechende Polysulfonsäure erfolgt durch Ionenaustausch. Man findet, daß die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur und steigendem Sulfonierungsgrad ansteigt. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Sulfonierungsgrad könnte auf eine Zunahme der Protonenträgerkonzentration zurückgeführt werden. Neben der niedermolekularen Säure TSH und dem 85mol%-igen sulfonierten Polystyrol könnte das Leitfähigkeitsverhalten der Polysulfonsäure durch die Freie-Volumen-Theorie beschrieben werden.

Beim Vergleich der Impedanzergebnisse (Abb. 6.34) mit der entsprechenden DSC-Meßkurve (Abb. 6.33) wird gefunden, daß die nennenswerte Leitfähigkeit erst 20K-40K oberhalb von  $T_g$  für das 10mol%- und 22mol%-ige sulfonierte Polystyrol auftritt, während für das 38mol%- und 50mol%-ige sulfonierte Polystyrol eine Leitfähigkeit bereits unterhalb von  $T_g$  gemessen

werden kann. Dies weist darauf hin, daß der Perkolationsweg für die hoch sulfonierten Polystyrole aufgrund der hohen Protonenkonzentration unterhalb der Glasübergangstemperatur vorhanden ist.

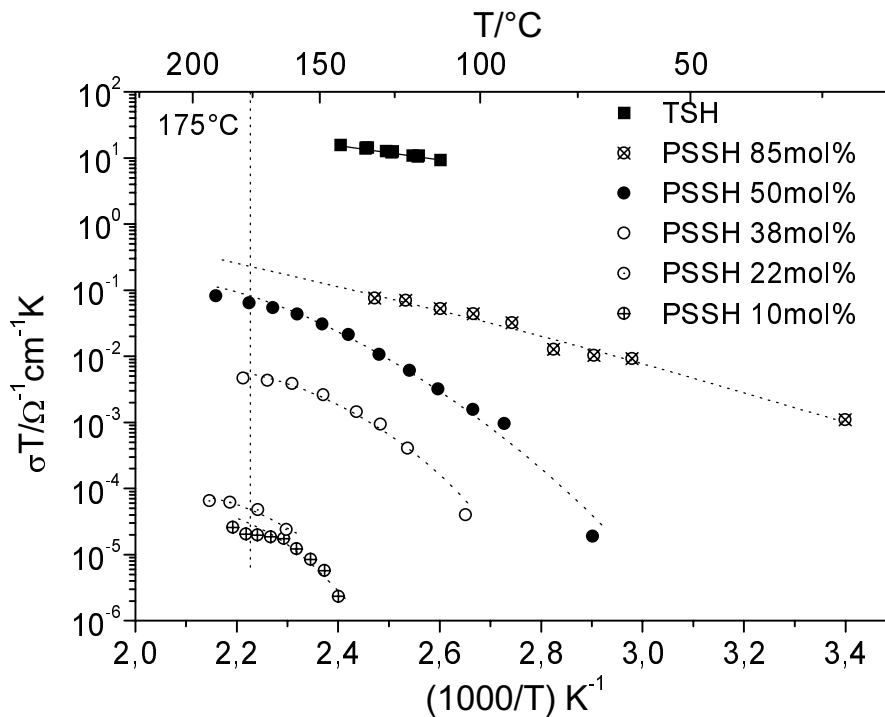


Abb. 6.34: *Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für die sulfonierten Polystyrole mit verschiedenen Sulfonierungsgraden. Hierbei ist die Leitfähigkeitskurve von TSH zum Überblick ebenfalls wiedergegeben. Die 85mol%-ige Polysulfonsäure wird zuerst als Natriumsulfonat hergestellt und anschließend durch Ionenaustausch erhalten.*

Abb. 6.35 zeigt eine Auftragung der Leitfähigkeit gegen den Sulfonierungsgrad (mol%) und gegen den Anteil an Säureeinheiten in Gewichtsprozent (Gew.%) des sulfonierten Polystyrols bei 175°C. Der Wert des 85mol%-igen sulfonierten Polystyrols wird durch Extrapolation erhalten. Ein Knickpunkt bei 22mol% bzw. bei 33% (Gew.%) ist zu sehen, welcher als eine kritische Konzentration [106] angesehen werden könnte. Unterhalb der kritischen Konzentration ist die Leitfähigkeitsänderung mit der Protonenkonzentration bzw. mit dem Gewichtsanteil der Säureeinheiten gering. Erst oberhalb dieses Wertes ist die Protonenperkolations möglich und ein linearer Anstieg der Leitfähigkeit mit der Zunahme des Sulfonierungsgrades bzw. der Gewichtsprozent der Säureeinheit ist sichtbar. Hierbei spielt die Protonenkonzentration eine entscheidende Rolle für die Leitfähigkeit. Ab 50mol% (65%, Gew.%) ist eine Sättigung erreicht, wobei die geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit der Protonenkonzentration zu beobachten ist.

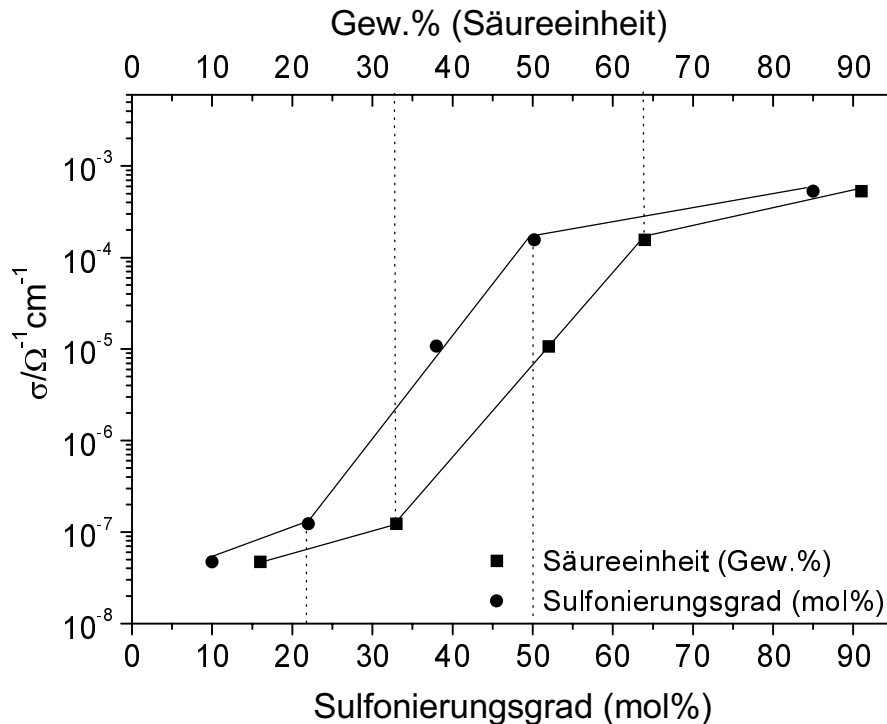


Abb. 6.35: Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sulfonierungsgrad (mol%) und vom Anteil an Säureeinheit in Gewichtsprozent (Gew.%) bei 175°C für die sulfonierten Polystyrole.

### Impedanzuntersuchung der binären Ionomerblends aus s-PDMAN und hoch sulfoniertem Polystyrol

Die binären Ionomerblends aus s-PDMAN und dem sulfonierten Polystyrol (Sulfonierungsgrad 22mol%, 38mol% und 50mol%) im Mischungsverhältnis Base/Säure 3/7, 1/9, mol/mol werden hergestellt.

Die DSC-Meßkurven (zweiter Heizlauf) der o. g. Ionomerblends sind in Abb. 6.36 wiedergegeben. Um den Glasübergang deutlich beobachten zu können, wird eine Heizrate von 40K/min verwendet. Die Glasübergangstemperaturen der Ionomerblends liegen zwischen der basischen ( $T_g=110^\circ\text{C}$ ) und der sauren Komponente ( $T_g: 120^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$ ). Für einen Ionomerblend deutet lediglich ein Glasübergang auf eine homogene Mischung hin.

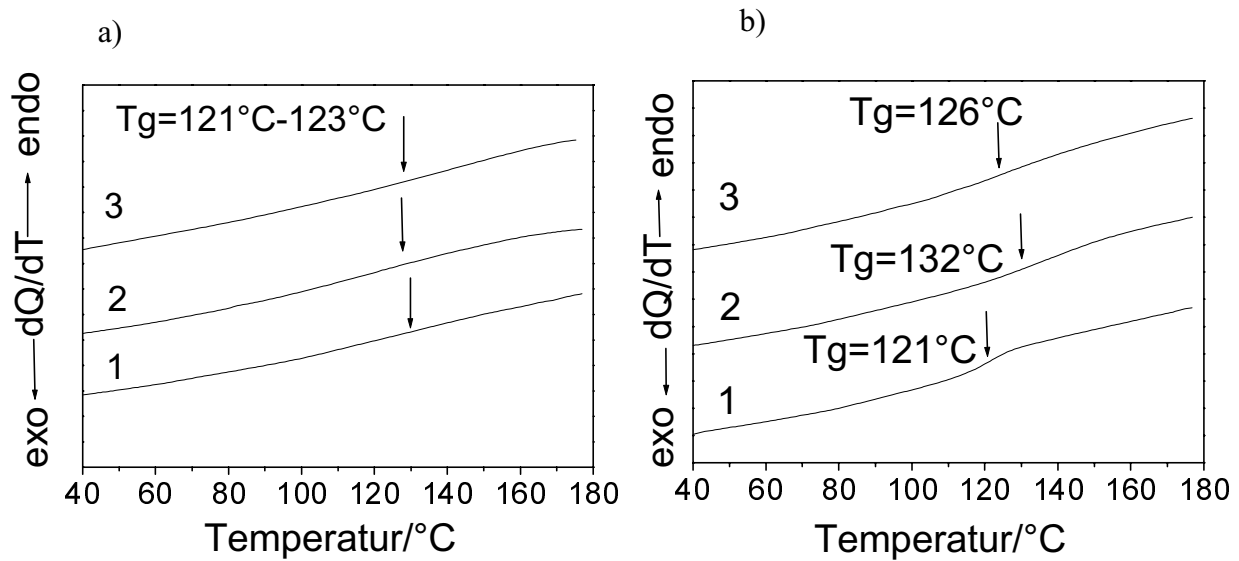


Abb. 6.36: Thermogramme der Blends aus *s*-PDMan und sulfoniertem Polystyrol mit dem Sulfonierungsgrad 22mol% (1), 38mol% (2), 50mol% (3) im Mischungsverhältnis Base/Säure 3/7, (mol/mol) (a) und 1/9, (mol/mol) (b). Die Heizrate beträgt 40K/min.

Die Impedanzuntersuchung der Ionomerblends Base/Säure 3/7, 1/9 (mol/mol) aus 22mol%-igem und 38mol%-igem sulfoniertem Polystyrol zeigt, daß die Leitfähigkeit bis 240°C unterhalb der detektierbaren Grenze liegt. Die Leitfähigkeitskurven der Ionomerblends aus 50mol%-igem sulfoniertem Polystyrol für die beiden Mischungsverhältnisse sind in Abb. 6.37 dargestellt. Die Leitfähigkeitskurve des reinen 50mol%-igen sulfonierten Polystyrols ist zum Vergleich ebenfalls wiedergegeben.

Die Leitfähigkeitsverläufe der Blends befinden sich drei bis fünf Zehnerpotenzen unterhalb dem des reinen 50mol%-igen sulfonierten Polystyrols. Die Leitfähigkeit des Ionomerblends 3/7 (mol/mol) ist zwei Zehnerpotenzen niedriger als die des Blends 1/9 (mol/mol), welches an der hohen Protonenkonzentration liegt. Beim Vergleich mit DSC-Thermogramme (Abb. 6.36) findet man, daß das 50mol%-ige reine sulfonierte Polystyrol unterhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g=134^\circ\text{C}$ ) eine Leitfähigkeit gezeigt hat, während die Blends erst 30K-40K oberhalb von  $T_g$  (120-130°C) nennenswerte Leitfähigkeitswerte ergeben. Im Gegensatz zu dem reinen 50mol%-igen sulfonierten Polystyrol, bei welchem ein Perkolationsweg bereits vor dem Glasübergang vorhanden ist, ist die Protonenperkolation für die Blends vor der  $T_g$  nicht möglich. Dies läßt sich erklären: Die Protonenkonzentration ist aufgrund der Bildung von Polymersalz (*s*-PDManH<sup>+</sup>/PSS<sup>-</sup>(50mol%)) erniedrigt und der vorliegende Perkolationsweg wird dadurch abgebrochen, wobei die Polymerketten des Polymersalzes unterhalb von  $T_g$  eingefroren sind. Nach Überschreiten der



Glasübergangstemperaturen um 30K-40K kann die Ausbildung eines Perkolationswegs durch die hohe Polymerkettenbeweglichkeit ermöglicht werden und daher eine meßbare Leitfähigkeit aufweisen.

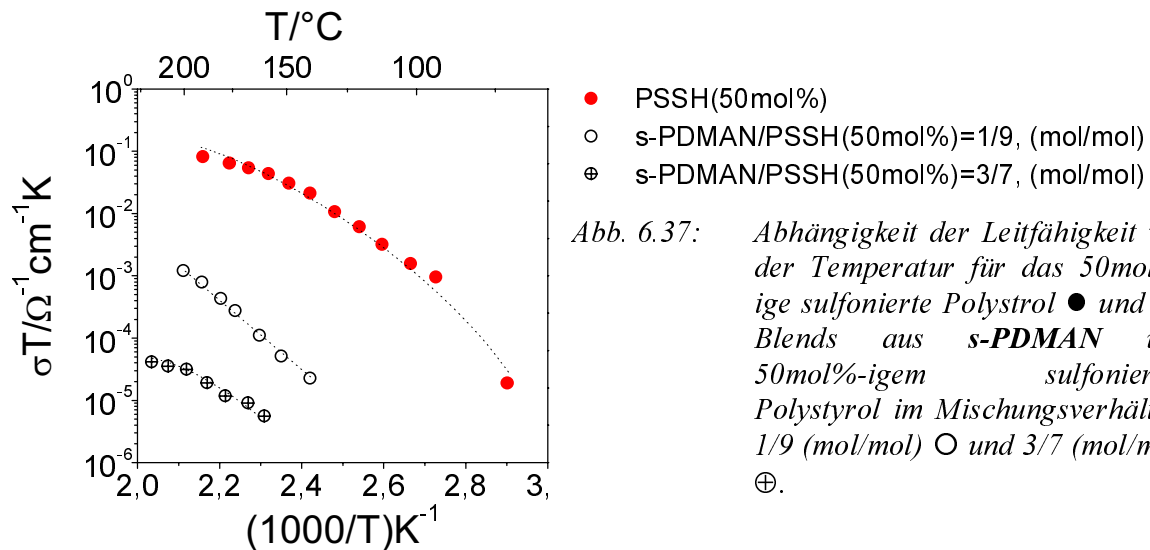


Abb. 6.37: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für das 50mol%-ige sulfonierte Polystyrol ● und die Blends aus s-PDMAN und 50mol%-igem sulfonierten Polystyrol im Mischungsverhältnis 1/9 (mol/mol) ○ und 3/7 (mol/mol) ⊕.

Für die Base/Säure (3/7, mol/mol) Mischungen, wie z.B. die ternäre Mischung s-PDMAN/PSSH(10mol%)/TSH (3/3/4, mol/mol/mol), die ternäre Mischung DMAN/s-PDMAN/PSSH(20mol%) (2/1/7, mol/mol/mol) und die binäre Mischung s-PDMAN/PSSH(20mol%) (3/7, mol/mol) sind das molare Mischungsverhältnis Base/Säure identisch, der Gewichtsanteil an Komponente und die Glasübergangstemperaturen vergleichbar. Im Vergleich der Impedanzmeßergebnisse der drei Blends wird gefunden, daß die ternären Mischungen eine Leitfähigkeit von  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  S/cm zeigen, während die binäre Mischung oberhalb der meßbaren Grenze nicht leitfähig ist. Hierbei sieht man, daß die hohe Beweglichkeit der niedermolekularen Komponente einen großen Einfluß auf die Leitfähigkeit bewirkt (Abb. 6.38).

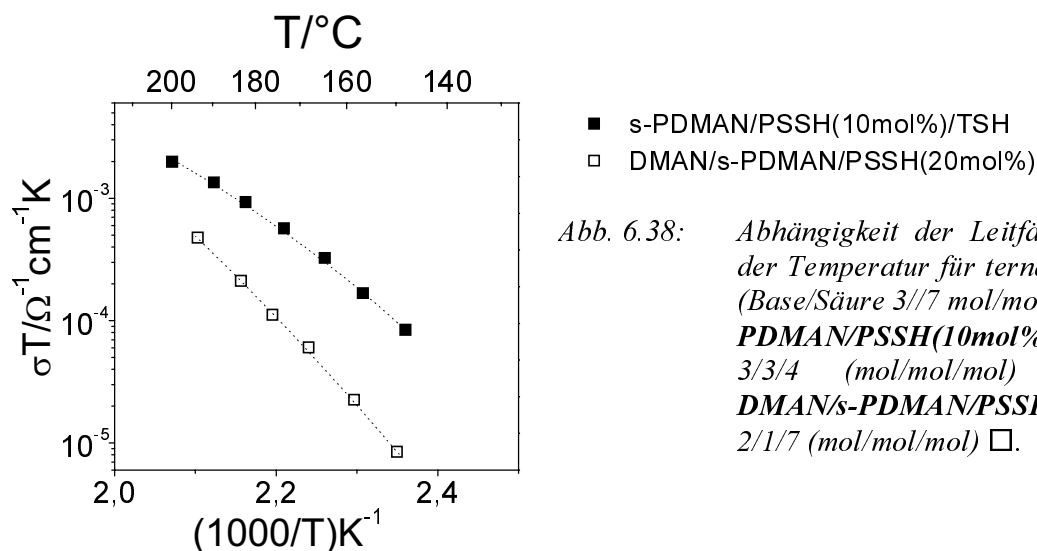


Abb. 6.38: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für ternäre Systeme (Base/Säure 3//7 mol/mol) s-PDMAN/PSSH(10mol%)/TSH 3/3/4 (mol/mol/mol) ■ und DMAN/s-PDMAN/PSSH(20mol%) 2/1/7 (mol/mol/mol) □.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1 Lösungsmittel und Reagentien

#### **$\alpha$ , $\alpha'$ -Azobisisobutyronitril (AIBN)**

(AIBN wird aus Methanol umkristallisiert)

#### **p-Chlormethylstyrol**

(p-Chlormethylstyrol wird unter Vakuum destilliert)

#### **Chloroform**

(Technisches Chloroform wird destilliert)

#### **4,4'-Dichlordiphenylsulfon**

(4,4'-Dichlordiphenylsulfon wird aus Toluol vor der Verwendung zweimal umkristallisiert)

#### **Dichlormethan**

(Technisches Dichlormethan wird über Calciumhydrid zwei Tage unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert)

#### **2,7-Dihydroxynaphthalin**

(2,7-Dihydroxynaphthalin wird aus Wasser umkristallisiert und unter Vakuum bei 60°C mehrere Tage getrocknet)

#### **Dimethoxyethan**

(Dimethoxyethan wird zwei Tage über Natrium und unter Argon unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert)

#### **N,N'-Dimethylacetamid (DMA)**

(DMA wird über Phosphorpentoxid zwei Tage gerührt, unter Vakuum abdestilliert und unter Argon und Molsieb (4Å) aufbewahrt)

#### **Ethanol**

(Ethanol wird über Natrium getrocknet und abdestilliert)

#### **n-Hexan**

(Technisches n-Hexan wird destilliert)

#### **Kaliumcarbonat**

(Kaliumcarbonat wird vor der Verwendung bei 180°C 48 Stunden getrocknet)

#### **Methanol**

(Technisches Methanol wird destilliert)

**N-Methylpyrrolidon**

(N-Methylpyrrolidon wird über Calciumhydrid zwei Tage gerührt, unter Vakuum abdestilliert und unter Argon und Molsieb (4Å) aufbewahrt)

**Methansulfonsäure**

(Methansulfonsäure wird unter Vakuum destilliert)

**Natriumhydrid**

(Natriumhydrid wird vor dem Einsatz mit Petrolether gewaschen und unter Vakuum zwei Tage getrocknet)

**Petrolether**

(Technischer Petrolether wird destilliert)

**Tetrahydrofuran**

(Technisches Tetrahydrofuran wird zwei Tage über Kaliumhydroxid unter Rückfluß erhitzt, und anschließend nochmals mehrere Tage über Kalium und unter Argon unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert)

**Toluol**

(Technisches Toluol wird über Natrium mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt und unter Argon abdestilliert)

**Folgende Chemikalien werden ohne weitere Reinigung eingesetzt:**

Aktivkohle

Aluminiumoxid

Bortribromid

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon

Dimethylsulfat

Diphenylethylen

Eisessig

Essigsäure

1H-Benzotriazol

[18]Krone-6

Natriumborhydrid

Natriumhypochlorit

Palladium/Aktivkohle

Phosphorpentoxid

Salpetersäure

*sec*-Butyllithium

Tetrabutylammoniumbromid

## 7.2 Methoden und Geräte

Die verwendeten Methoden und Geräte sind entsprechend der Abfolge im Kapitel aufgelistet.

### NMR-Spektroskopie

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektren werden auf einem Bruker Advance 250 (250MHz) Spektrometer aufgenommen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard bezogen und wird in ppm angegeben. Für die Signalstruktur bei den <sup>1</sup>H-Spektren gelten folgende Abkürzungen:

s = singulet; d = dublet; dd = dublet von dublets, t = triplet, m = multiplet, b = breit

### Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen werden an zwei Systemen der Firma WATERS durchgeführt.

System 1 besteht aus einer HPLC-Pumpe (WATERS 510) sowie einem RI-Detektor (WATERS 410) und einem UV-Detektor (WATERS 2487 Dual  $\lambda$ ). Die Trennung erfolgt an drei hintereinandergeschalteten, mit vernetztem Polystyrol (Ultrastyagel) gefüllten Säulen (Porendurchmesser 100, 1000, 10000 Å; theoretische Trennbereiche 500-200000; 500-300000; 5000-600000 g/mol). Als Elutionsmittel dient entgastes und filtrierte DMA (Flußrate 1 ml/min) bei 30°C. Die Eichung der Anlage erfolgt mit Polystyrolstandards (Abb. 7.1). Als Referenzsubstanz bei den Messungen wird Hexylbenzol verwendet.

System 2 besteht aus einer HPLC-Pumpe (WATERS 515) sowie einem RI-Detektor (WATERS 410) und einem UV-Detektor (WATERS 996). Die Trennung erfolgt am Polymersäulensatz an vier hintereinandergeschalteten, mit vernetztem Polystyrol (Styagel HR) gefüllten Säulen (theoretische Trennbereiche 500-30000; 5000-600000; 5000-400000, 200000-4\*10<sup>7</sup> g/mol). Als Elutionsmittel dient entgastes und filtrierte Tetrahydrofuran (Flußrate 1ml/min) bei 30°C. Die Eichung der Anlage erfolgt mit Polystyrolstandards. Als Referenzsubstanz bei den Messungen wird Hexylbenzol (M = 162 g/mol) verwendet.

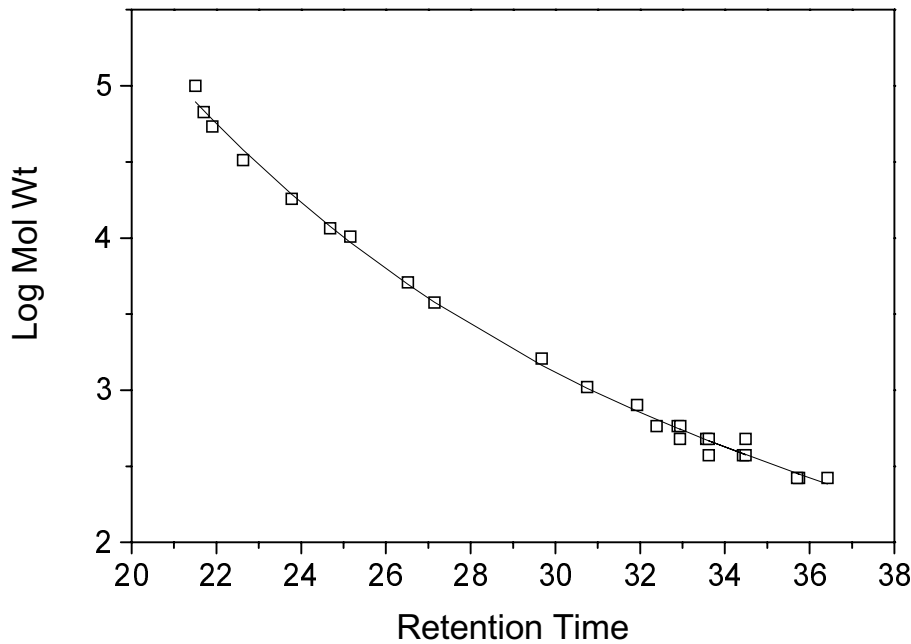


Abb. 7.1: GPC-Eichkurve aus Polystyrolstandard

### **FTIR-Spektroskopie**

Infrarot-Spektren werden mit einem Bruker IFS 66V Spektrometer auf einer ATR-Einheit (Abgeschwächte Totalreflexion) (Golden Gate Diamond ATR, activ area of the Diamond is 0,6mm x 0,6mm) aufgezeichnet.

### **Differentielle Wärmeflußkalorimetrie (DSC)**

DSC-Messungen werden mit einem Perkin Elmer Pyris 1 Differential Scanning Calorimeter durchgeführt. Die Probeneinwaage beträgt zwischen 5 und 15 mg. Die Eichung des Geräts erfolgt mit Wasser und Indium.

### **Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

TGA-Messungen werden mit einem Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer TGA 7 unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Probeneinwaage beträgt zwischen 5 und 15 mg.

### **Schmelzpressen**

Proben werden mit einer heizbaren Laborhandpresse Modell PW20, Weber Pressen zwischen Teflonfolien schmelzgepreßt ( $20^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$ ).

### **Impedanzmessungen**

In Abb. 7.2 ist das Impedanzmeßsystem dargestellt.

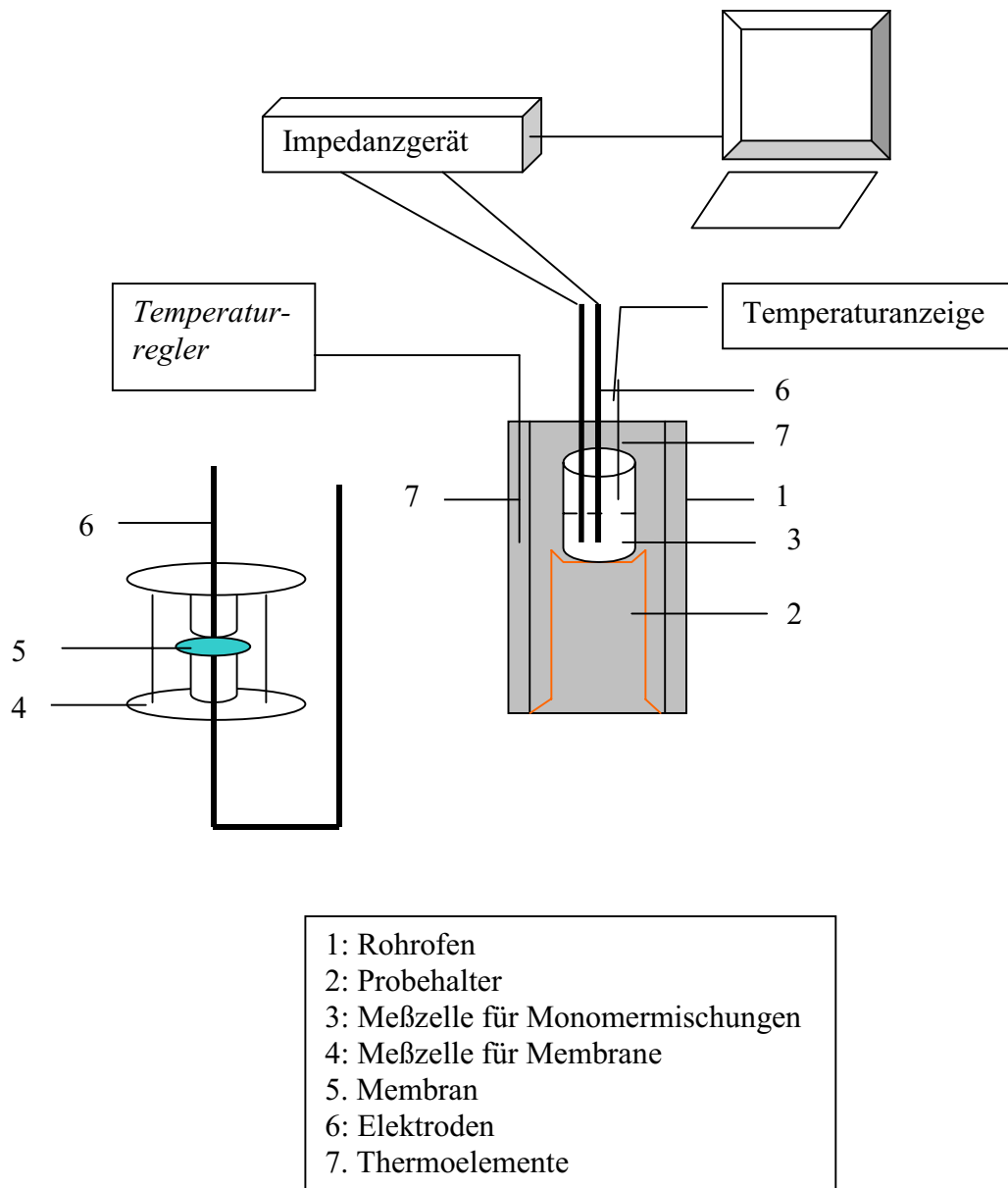


Abb. 7.2 Schematische Darstellung des Impedanzmeßsystems

Zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit werden die Impedanzmessungen mit einem Impedance Spectrum Analyzer (IM6 Impedanz measurement system, Zahner Meßtechnik) unter Verwendung einer Zwei-Elektroden-Meßzelle aufgenommen.

Für die Monomermischungen werden die Impedanzmessungen in einer Glasmeßzelle mit zwei Platindrähten als Elektroden durchgeführt. Die Zellenkonstante wird nach jeder Messungen mit 0,1N KCl-Lösung bestimmt, welche je nach der Füllhöhe der Monomermischungen unterschiedlich ist. Die Meßfrequenz liegt zwischen 1 Hz und 1 MHz.

Für Ionomerblends erfolgt die Durchführung der Impedanzmessungen in einer aus Messing bestehenden zylinderförmigen Meßzelle. Da der Schmelzpunkt von Teflon, das Material des

Isolatorteils in der Meßzelle 300°C beträgt, kann diese Meßzelle nicht über 270°C geheizt werden. Die Ionomermembranen, die durch Trocknung des Lösungsmittels (casting film) für **DMAN/PSSH** und durch Schmelzpressen für die restlichen Ionomerblends präpariert werden, werden auf zwei Edelstahl Elektroden mit einer Fläche von 14,5 mm<sup>2</sup> befestigt. Die Meßfrequenz beträgt 1 Hz bis 10<sup>5</sup> Hz.

Die Meßzellen werden auf einer Glashalterung in einem Rohrofen mit einer Dimension von 25 cm x 9 cm (Höhe x Durchmesser) positioniert. Die Temperatur des Rohrofens wird durch einen Kompaktregler RD3551 reguliert. Um die genaue Temperatur der Probe zu gewinnen, wird ein zusätzliches Thermoelement in der Nähe der Probe angebracht und die reale Temperatur durch ein Digital-Doppelthermometer angezeigt.

### 7.3 Beschreibung der Versuche

#### 7.3.1 Darstellung der Polymere

##### 7.3.1.1 Synthese des Polymers s'-PDMA mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Seitenkette

###### 7.3.1.1.1 Monomersynthese: 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin 4 4-Acetyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalin 2

#### Ansatz

1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin 1:	20g (93,3mmol) M=214,31g/mol
Eisessig:	11,3g (187mmol) M=60,05g/mol, d=1,05g/ml
Kondensationsmittel: Methansulfonsäure:	116,5g, d=1,483g/ml
Phosphorpentoxid:	9,33g

#### Apparatur

250ml Dreihalskolben, Magnetührer, Thermometer, Trockenrohr, Tropftrichter

#### Durchführung

##### a) Präparation des „condensing agents“

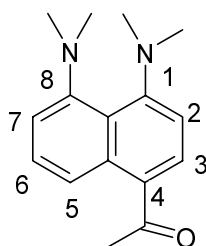
In einem Zweihalskolben mit KPG-Rührer wird ein Teil der frisch destillierten Methansulfonsäure vorgelegt. Nach Zugabe von Phosphorpentoxid wird der KPG-Rührer sofort eingeschaltet, damit sich das Phosphorpentoxid nicht absetzen kann. Die restliche Methansulfonsäure dient zum Spülen des Phosphorpentoxids im Wiegegefäß, das in die Reaktionsapparatur überführt wird. Nach 12-stündigem starken Rühren war das Phosphorpentoxid in der Methansulfonsäure gelöst.

**b) Acetylierung**

In einer Reaktionsapparatur werden 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **1** und Eisessig vorgelegt. Nach zwei Stunden Rühren ist das 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin im Eisessig gelöst und eine gelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten. Zu dieser Lösung wird das Kondensationsmittel aus Methansulfonsäure und Phosphorpentoxid langsam unter Rühren zutropft, wobei die Temperatur ansteigt. Ein schnelles Zutropfen wird hier vermieden, um die Temperatur zwischen 40 °C und 60 °C zu halten. Falls ein schneller Anstieg der Temperatur auftritt, muß Eiskühlung erfolgen. Während des Zutropfens wird das Reaktionsgemisch viskose, entfärbt sich, ein weiteres Rühren wird erschwert. Nach fünf Minuten ist das Reaktionsgemisch wieder gelb und klar geworden. Nach Zutropfen des Kondensationsmittels wird die Reaktionslösung noch bei 35 °C-40 °C vierzig Stunden gerührt, wobei sich die Lösung zunehmend dunkelbraun verfärbt.

Zur Aufarbeitung wird die Lösung vorsichtig auf 500g zerstoßenes Eis gegossen und mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung bis auf PH-Wert 8 gebracht, wobei ein gelber Niederschlag erscheint, der durch kräftiges Schütteln wieder verschwindet. Die dunkelbraune Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethanphase wird mit Wasser dreimal gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Alumnumoxid (Petrolether/Essigsäureethylester=20/1) des braunroten öligen Rohprodukts wird eine gelbe kristalline Substanz erhalten.

**Ausbeute** 12g **2** (50% d. Th.)

**Charakterisierung**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,63(d, 1H, H<sub>5</sub>), 7,87(d, 1H, H<sub>3</sub>), 7,42(m, 1H, H<sub>6</sub>), 7,07(d, 1H, H<sub>7</sub>),  
6,80(d, 1H, H<sub>2</sub>), 2,90(s, 6H, 1-NMe), 2,76(s, 6H, 8-NMe),  
2,67(s, 3H, CH<sub>3</sub>)

EA: Berechnet: C: 74,97; H: 7,86; N: 10,93

Gefunden: C: 74,86; H: 7,91; N: 11,03

Smp: 65°C-69,4°C (Lit. 65°C-66°C)



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

4-Acetyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalin <b>2</b> :	3,46g (13,5 mmol) M=256,35g/mol
Natriumborhydrid:	2,55g (67,4 mmol) M=37,83g/mol
Tetrabutylammoniumbromid:	1,1g, M=322,37g/mol
Wasser:	24ml
Dichlormethan:	75ml

**Apparatur**

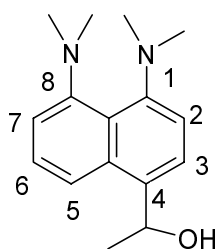
250ml Zweihalskolben, Magnetrührer, Rückflußkühler, Trockenrohr

**Durchführung**

4-Acetyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalin **2** wird in Dichlormethan gelöst und im Reaktionskolben vorgelegt. Zu dieser Lösung wird die wäßrige Lösung von Natriumborhydrid und Tetrabutylammoniumbromid zugegeben. Beim Rühren schäumt die Reaktionslösung stark, klingt aber mit der Zeit langsam ab. Die Reaktionsmischung wird bei 40°C unter Rückfluß erhitzt und der Fortgang der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie (DC) (Aceton) überwacht.

Nachdem das Edukt **2** vollständig abreagiert hat (DC-Kontrolle), wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan dreimal gewaschen. Zur Entfernung von Spuren an Natriumhydrid und Tetrabutylammoniumbromid werden die vereinigten organischen Phasen zunächst dreimal mit 2N Natriumhydroxidlösung und danach noch dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat, Einengen am Rotationsverdampfer wird das hellbraune Öl am Hochvakuum bei 60°C zwei Tage getrocknet.

**Ausbeute** 3,42g **3** (98% d. Th.)

**Charakterisierung**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,64(d, 1H, H<sub>5</sub>), 7,50(d, 1H, H<sub>3</sub>), 7,36(t, 1H, H<sub>6</sub>), 6,93(t, 2H, H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>), 5,55(m, 1H, CH), 2,79(s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 1,87(d, 1H, OH), 1,65(d, 3H, CH<sub>3</sub>)

EA: Berechnet: C: 74,38; H: 8,58; N: 10,84  
 Gefunden: C: 74,37; H: 8,62; N: 10,80

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

#### Ansatz

1,8-Bis(dimethylamino)-4-(1-hydroxyethyl)naphthalin **3**: 2g (7,74mmol) M=258,36g/mol  
 Phosphorpentoxid: 7g  
 Toluol: 70ml

#### Apparatur

250ml Zweihalskolben, Magnetrührer, Rückflußkühler, Trockenrohr

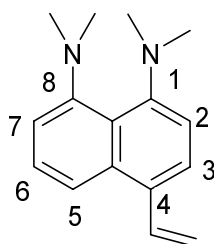
#### Durchführung

In einem Zweihalskolben werden 1,8-Bis(dimethylamino)-4-(1-hydroxyethyl)naphthalin **3**, abs. Toluol und Phosphorpentoxid vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird bei 80°C unter Rückfluß dreißig Stunden gerührt.

Nach der Reaktion wird die organische Phase abgetrennt und das restliche Phosphorpentoxid mit Toluol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2N Natronlauge neutralisiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Als ein weiterer Reinigungsschritt wird die Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (n-Hexan) durchgeführt. Nach Trocknung am Hochvakuum bei 60°C wird die Verbindung **4** als ein analysereines hellgelbes Öl erhalten.

**Ausbeute** 0,2g **4** (10% d. Th.)

#### Charakterisierung



<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,55(m, 1H, H<sub>5</sub>), 7,40(m, 1H, H<sub>3</sub>), 7,22(m, 1H, CH), 7,15(dd, 1H, H<sub>6</sub>),  
 6,82(m, 2H, H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>) 5,56(d, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5,30(d, 1H, =CH<sub>2</sub>),  
 2,67(s, 12H, NMe<sub>2</sub>)

EA: Berechnet: C: 79,96; H: 8,39; N: 11,66  
 Gefunden: C: 80,14; H: 8,46; N: 11,55

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

#### Ansatz a

1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin <b>4</b> :	0,4g (1,66mmol)	M=240,35g/mol
<i>sec</i> -Butyllithium (1,3M):	0,0127ml(0,166mol/l)	M=64,06g/mol, d=0,769g/ml
1,1-Diphenylethylen (asym.)	5ml	
Tetrahydrofuran:	100ml	

#### Apparatur

Schutzgasapparatur mit 250ml Schlenkkolben, Septum, Magnetrührer

#### Durchführung

In einer gut ausgeheizten und mit Argon gespülten Reaktionsapparatur wird Tetrahydrofuran im Argon-Gegenstrom bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (mit Trockeneis-Ethanol-Kühlung) vorgelegt, mit Diphenylethylenlösung versetzt und mit *sec*-Butyllithium titriert, bis eine Dunkelgrünfärbung bestehen bleibt. Die berechnete Menge Initiator wird vorgelegt und anschließend das 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin **4** in Tetrahydrofuran schnell über das Septum zugespritzt, wobei sich die Reaktionslösung tiefrot verfärbt. Es wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  fünf Stunden gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung wird nach ca. zwei Stunden langsam tiefrot danach gelb.

Die Reaktion wird durch Zutropfen mit Methanol abgebrochen. Kein Niederschlag fällt sowohl in Methanol als auch in Petrolether bei Raumtemperatur bzw. bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus. Nach Einengen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknung unter Hochvakuum bei  $60^{\circ}\text{C}$  werden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Gelpermeationschromatogramm (GPC) aufgenommen. Die analytischen Ergebnisse zeigen keinen Hinweis auf eine Polymerisation.

#### Ansatz b

1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin <b>4</b> :	0,4g (1,66mmol)	M=240,35g/mol
<i>sec</i> -Butyllithium (1,3molare):	0,0127ml(0,166mol/l)	M=64,06g/mol, d=0,769g/ml
1,1-Diphenylethylen (asym.)	5ml	
Toluol:	100ml	

## Apparatur

Schutzgasapparatur mit 250ml Schlenkkolben, Septum, Magnetrührer

## Durchführung

Für die Synthese und Aufarbeiten gilt dieselbe Vorschrift wie beim Ansatz **a**, der Unterschied für den Ansatz **b** ist die Durchführung der Reaktion bei 30°C. Ebenfalls wie beim Ansatz **a** ergibt sich der Ansatz **b** kein Hinweis auf eine Polymerisation.

### 7.3.1.2 Synthese des Polymers s-PDMAN mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in der Seitenkette

#### 7.3.1.2.1 Radikalische Polymerisation von Poly(p-chlormethylstyrol)

##### Ansatz

p-Chlormethylstyrol:	23,8g (156mmol) M=152,62g/mol, d=1,083g/ml
AIBN:	0,244g (1,4mmol) M=164,21g/mol
Toluol:	50ml

##### Apparatur

100ml Schlenkkolben, Argonballon, Magnetrührer

##### Reinigung des Monomers

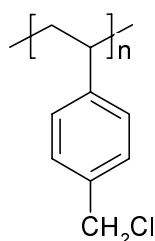
Die Reinigung von p-Chlormethylstyrol erfolgt durch Destillation unter Vakuum. Zur Entstabilisierung wird das gelbe Destillat über eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Fritte bei Vorliegen eines schwachen Vakuums filtriert. Um die Polymerisation zu vermeiden, wird das entstabilisierte p-Chlormethylstyrol dreimal entgast und im Kühlschrank unter Argon aufbewahrt.

##### Durchführung

In der gut ausgeheizten Apparatur werden gereinigtes p-Chlormethylstyrol, AIBN und gut getrocknetes Toluol vorgelegt. Dieses Reaktionsgemisch wird dreimal entgast. Danach wird die Reaktionslösung bei 60°C unter Argonatmosphäre über Nacht gerührt. Das Polymer wird durch Ausfällen in Methanol bei Raumtemperatur isoliert. Zur Reinigung des gelblichen Feststoffs wird noch zweimal in Essigsäureethylester aus Methanol umgefällt. Dadurch wird ein rein weißes Polymerprodukt erhalten.

**Ausbeute** 17,8g (75% d. Th.)

##### Charakterisierung



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,4-2,7(mb, 3H,  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 4,52(sb, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7,3-6,4(mb, 4H, arom. H)

EA: Berechnet: C: 70,83; H: 5,94; Cl: 23,23

Gefunden: C: 70,99; H: 5,93; Cl: 23,29

### **7.3.1.2.2 Darstellung von s-PDMAN durch polymeranaloge Umsetzung**

#### **Ansatz**

Poly(4-chlormethylstyrol): 2,9g (19,35mmol)  $M=152,62\text{g/mol}$

1,8-Bis(dimethylamino)-4-(1-hydroxyethyl)naphthalin **3**: 6g (23,2mmol)  $M=258,36\text{g/mol}$

Natriumhydrid: 1,18g (49mmol)  $M=24\text{g/mol}$

[18]Krone-6: 0,92g (3,5mmol)  $M=264,32\text{g/mol}$

Dimethoxyethan: 800ml

#### **Apparatur**

1-Liter Dreihalskolben, Rückflußkühler, Tropftrichter, Trockenrohr, Magnetührer

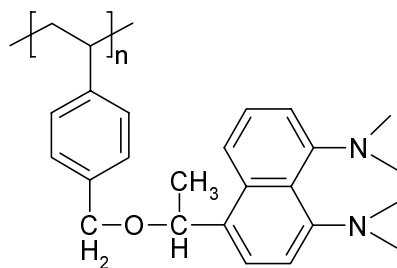
#### **Durchführung**

In einer gut ausgeheizten Apparatur wird ein mit Petrolether frisch gewaschenes und gut getrocknetes Natriumhydrid vorgelegt. Diese Apparatur mit Natriumhydrid wird noch mal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Dimethoxyethan und [18]Krone-6 werden im Gegenstrom zugegeben. Anschließend wird diese Mischung auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Zu der Mischung wird die Verbindung 1,8-Bis(dimethylamino)-4-(1-hydroxyethyl)naphthalin **3** in Dimethoxyethan langsam zugetropft. Der entstandene Wasserstoff entweicht aus der Reaktionslösung. Nach Zutropfen wird die Reaktionsmischung noch eine Stunde bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Hierbei wird Poly(4-chlormethylstyrol) in Dimethoxyethan zu der Reaktionslösung auf einmal unter Argon zugegeben. Die Farbänderung von gelb nach orangerot setzt sofort ein. Man läßt die Reaktionsmischung drei Tage bei  $60^\circ\text{C}$  rühren.

Durch Zugabe von Wasser wird überschüssiges Natriumhydrid zerstört. Die Aufarbeitung erfolgt durch Fällen in Methanol. Zur Entfernung von Spuren der Verbindung **3** wird das abfiltrierte Produkt noch eine Stunde in frischem Methanol gerührt. Nach gutem Waschen mit Wasser und Methanol wird das gelbliche feste Polymer unter Hochvakuum bei  $60^\circ\text{C}$  drei Tage getrocknet.

**Ausbeute** 6g s-PDMAN (85% d. Th.)

### Charakterisierung



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,5-6,5(mb, 9H, arom. H), 5,04(sb, 1H, CH), 4,37(db, 2H  $\text{CH}_2$ ), 2,72(sb, 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 1,49(sb, 6H,  $\text{CH}_3$  und  $-\text{CH-CH}_2-$ )

EA: Berechnet: Cl:0%

Gefunden: Cl:0%

### 7.3.1.3 Darstellung des Modellpolymers mod-s-PDMAN durch polymeranaloge

#### Umsetzung

#### Ansatz

Poly(4-chlormethylstyrol):	0,15g (0,98mmol) M=152,62g/mol
4-(1-Hydroxyethyl)naphthalin :	0,203g (1,2mmol) M=172,23g/mol
Natriumhydrid:	0,057g (2,4mmol) M=24g/mol
[18]Krone-6:	0,056g (0,2mmol) M=264,32g/mol
Dimethoxyethan:	50ml

#### Apparatur

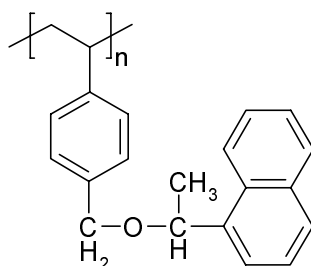
100ml Dreihalskolben, Rückflußkühler, Tropftrichter, Trockenrohr, Magnetrührer

#### Durchführung

Für die Synthese und Aufarbeitung dieses Polymers gilt dieselbe Vorschrift wie für s-PDMAN unter Verwendung von 4-(1-Hydroxyethyl)naphthalin.

**Ausbeute** 0,23g mod-s-PDMAN (80% d. Th.)

### Charakterisierung



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,1-6,5(mb, 9H, arom. H), 5,07(sb, 1H, CH), 4,27(db, 2H  $\text{CH}_2$ ),  
1,49(sb, 6H,  $\text{CH}_3$  und  $-\text{CH-CH}_2-$ )

EA: Berechnet: Cl:0

Gefunden: Cl:0

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

#### 7.3.1.4.1 Monomersynthesen

##### 7.3.1.4.1.1 Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin 6

#### 1-Chlorbenzotriazol 8

##### Ansatz

1H-Benzotriazol:	10g (83,8mmol)	M=119,3g/mol
Natriumhypochlorit (10-13%):	50ml (100mmol)	M=74,44g/mol, d=1,206g/ml
Essigsäure/Wasser (vol. 1/1)	50ml	

##### Apparatur

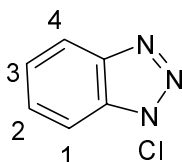
250ml Zweihalskolben, Tropftrichter, Magnetrührer

##### Durchführung

In einem 250 ml Zweihalskolben wird 1H-Benzotriazol in Essigsäure/Wasser (vol. 1/1) vorgelegt und Natriumhypochloritlösung langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Verdünnen mit Wasser fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 Minuten gerührt, um den Niederschlag vollständig absetzen zu lassen. Nach Abtrennung mittels Filtration wird das Produkt aus Dichlormethan/Petrolether (1/1) umkristallisiert.

**Ausbeute** 11g **8** (87% d. Th.)

##### Charakterisierung



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,08(d,1H,  $\text{H}_1$ ), 7,60(m, 2H,  $\text{H}_{2,3}$ ), 7,45(m, 1H,  $\text{H}_4$ )

EA: Berechnet: C: 46,93; H: 2,63; N: 27,36; Cl: 23,08

Gefunden: C: 46,84; H: 2,66; N: 27,32; Cl: 23,24

Smp: 104°C-106°C (Lit:104°C-106°C)

### 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin 6

#### Ansatz

1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **1**: 3,49g (16mmol) M=214,31g/mol

1-Chlorbenzotriazol (1,3M): 5g (32mmol) M=153,57g/mol

Chloroform: 200ml

#### Apparatur

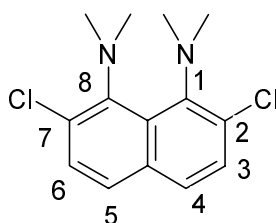
500ml Zweihalskolben, Tropftrichter, Thermometer, Magnetrührer

#### Durchführung

In einem Reaktionskolben wird eine Chloroformlösung von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **1** vorgelegt und mit Trockeneis-Ethanol-Kühlung auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Unter starkem Rühren wird 1-Chlorbenzotriazol in Chloroform zu der Lösung von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **1** über einen Zeitraum von einer Stunde zugetropft, wobei sich die Lösung rot färbt. Danach wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und die Farbänderung von rot nach gelb beobachtet. Die Lösung wird auf ca. 50ml eingengt und mittels Aluminiumoxid-Säulen chromatographiert (Chloroform). Nach Umkristallisieren aus Methanol ergeben sich Kristalle in Form gelber Nadeln.

Ausbeute 4,2g **6** (92% d. Th.)

#### Charakterisierung



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,43(d,2H,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ), 7,29(d, 2H,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_6$ ), 3,0(s, 12H,  $\text{NMe}_2$ )

EA: Berechnet: C: 59,38; H: 5,69; N: 9,89; Cl: 25,04

Gefunden: C: 59,08; H: 5,75; N: 9,78; Cl: 25,06

Smp:  $52^{\circ}\text{C}$  (Lit:  $48^{\circ}\text{C}$ - $50^{\circ}\text{C}$ )



### 7.3.1.4.1.2 Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromi 13

#### Synthese von 2,7-Dimethoxynaphthalin 9

##### Ansatz

2,7-Dihydroxynaphthalin:	42g (260mmol) M=160,18g/mol
Dimethylsulfat:	106g (840mmol) M=126,13g/mol, d=1,325g/ml
2N Natriumhydroxidlösung:	420ml

##### Apparatur

1-Liter Dreihalskolben, KPG-Rührer, Rückfluß, Tropftrichter, Thermometer, Trockenrohr

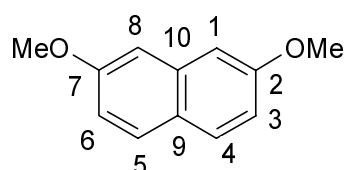
##### Durchführung

In einer Reaktionsapparatur wird 2,7-Dihydroxynaphthalin in 240ml 2N Natriumhydroxidlösung gelöst, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Zu dieser Lösung werden 53ml Dimethylsulfat unter starkem Rühren auf einmal zugegeben. Ein grüner Niederschlag fällt sofort aus und wird dichter, wobei die Temperatur auf 50°C ansteigt und die Lösung sauer wird. Sofort werden noch einmal 180ml 2N Natriumhydroxid und anschließend eine andere Portion Dimethylsulfat zugegeben. Es erfolgt eine Farbänderung des Niederschlags von grün nach grau. Die alkalische Reaktionslösung wird bei 55°C zwei Stunden gerührt und dann unter Rückfluß zwei Stunden weitere erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird der graue Niederschlag durch Filtration abgetrennt und über Aktivkohle in Ethanol zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Ein Umkristallisieren aus Ethanol liefert einen silberglänzenden Feststoff.

**Ausbeute** 29g **9** (60% d. Th.)

##### Charakterisierung



<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): 7,72(d, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 7,23(d, 2H, H<sub>1</sub>, H<sub>8</sub>), 6,98(d, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>),  
3,85(s, 6H, OCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO): 158,9(C<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>), 136,9(C<sub>9</sub>), 130,5(C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>), 125,1(C<sub>10</sub>),  
117,3(C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub>), 107(C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>)

EA: : Berechnet: C: 76,57; H: 6,88

Gefunden: C: 76,77; H: 6,85

Smp: 137°C-138°C (138°C-139°C)

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

2,7-Dimethoxynaphthalin **9**: 15g (80mmol) M=188,23g/mol

Eisessig: 750g d=1,05g/ml

Salpetersäure (100%) 120g d=1,52g/ml

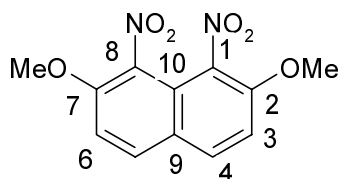
**Apparatur**

2-Liter Zweihalskolben, Magnetrührer

**Durchführung**

2,7-Dimethoxynaphthalin wird in Eisessig gelöst und bei Raumtemperatur nach und nach mit Salpetersäure versetzt, wobei sich die Lösung unter starkem Erwärmen braunrot färbt. Man läßt sie über Nacht stehen, wobei sich ein beträchtlicher Teil der gebildeten Dinitroverbindung kristallinisch abscheidet; diesen trennt man von der Mutterlauge und kristallisiert aus heißer Essigsäure um, woraus hellgelbe Nadeln gewonnen werden.

**Ausbeute** 9g **10** (40% d. Th.)

**Charakterisierung**

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): 8,38(d, 2H, H<sub>3</sub> und H<sub>6</sub>), 7,70(d, 2H, H<sub>4</sub> und H<sub>5</sub>), 4,06(s, 6H, OCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO): 153,3(C<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>), 134,9(C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>), 131,1(C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub>), 126,2(C<sub>9</sub>), 116,9(C<sub>10</sub>),  
113,5(C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>), 58,1(OCH<sub>3</sub>),

EA: Berechnet: C: 51,80; H: 3,62; N: 10,07

Gefunden: C: 51,71; H: 3,58; N: 10,02

Smp: 283°C-284°C (Lit: 286°C)

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

2,7-Dimethoxy-1,8-dinitronaphthalin **10**: 3,48g (12,5mmol) M=278,22g/mol

Palladium/Aktivkohle(10%): 0,35g

Tetrahydrofuran: 100ml

**Apparatur**

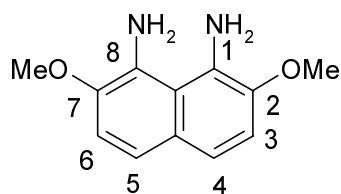
Autoklav mit Röhreinrichtung

**Durchführung**

Eine Lösung von 2,7-Dimethoxy-1,8-dinitronaphthalin **10** in Tetrahydrofuran wird im Autoklaven vorgelegt und nach Zugabe einer Suspension des Katalysators unter Einwirkung von 2,4bar Wasserstoffdruck bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 14 Stunden wird die Reaktion abgebrochen. Unter Argonatmosphäre wird der Katalysator mit Schutzgasfritte über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. 1,8-Diamino-2,7-dimethoxynaphthalin **11** wird als farbloser Feststoff erhalten, der sich an der Luft sofort dunkel färbt.

**Ausbeute** 2,67g **11** (98% d. Th.)

**Charakterisierung**

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): 7,11(s, 4H, arom. H), 4,97(sb, NH<sub>2</sub>), 3,81(s, 6H, OCH<sub>3</sub>)

EA: Berechnet: C: 66,04; H: 6,46; N: 12,84

Gefunden: C: 65,99; H: 6,50; N: 12,61

Smp: 107°C-110°C (Lit: 110-114°C)

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

1,8-Diamino-2,7-dimethoxynaphthalin **11**: 7,68g (35,2mmol) M=218,5g/mol

Dimethylsulfat 44,4g (352mmol) M=126,13g/mol, d=1,33g/ml

Natriumhydrid: 8,4g (352mmol), M=24g/mol

Tetrahydrofuran: 360ml

**Apparatur**

Schutzgasapparatur mit 1-Liter Zweihalskolben, Tropftrichter, Magnetrührer, Rückflußkühler mit Vakuumschluß bzw. Argonballon

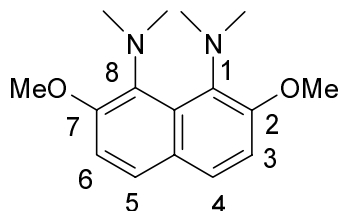
## Durchführung

In einer gut ausgeheizten Apparatur wird 1,8-Diamino-2,7-dimethoxynaphthalin **11** unter Argon in Tetrahydrofuran gelöst. Eine 60proz. Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl wird mit Petrolether frisch gewaschen. Das gut getrocknete Natriumhydrid wird unter Argonatmosphäre der Reaktionslösung zugefügt. Anschließend erhitzt man zum Sieden und tropft Dimethylsulfat über einen Zeitraum von einer Stunde zu. Die Reaktionslösung wird weitere zwölf Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung nacheinander mit Methanol, 2N-Natronlauge und Wasser zur Zerstörung des verbleibenden Natriumhydrids und Dimethylsulfats versetzt. Anschließend wird die organische Phase getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 100ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der braune ölige Rückstand in Diethylether aufgenommen und durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid gereinigt. Weitere Reinigung erfolgt mittels der Sublimation unter Vakuum. Das Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt das Produkt in Form hellgelber Kristalle.

**Ausbeute**                    2,9g **12** (30% d. Th.)

## Charakterisierung



$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):    7,56(d, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 7,77(d, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>), 3,86(s, 6H, OCH<sub>3</sub>),  
2,82(s, 12H, NMe<sub>2</sub>)

EA: :                    Berechnet: C: 70,04; H: 8,08; N: 10,21

Gefunden: C: 70,27; H: 8,08; N: 9,40

Smp:                    68,9°C-70,6°C (Lit. 67°C-68°C)

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

### Ansatz

1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dimethoxynaphthalin **12**: 1,44g (5,25mmol) M=274,36g/mol

Bortribromid (1M Lösung in Dichlormethan)                    42ml (42mmol)

Dichlormethan:                    100ml

**Apparatur**

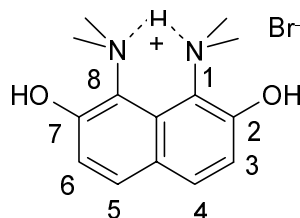
250ml Dreihalskolben mit Vakuumanschluß bzw. Argonballon, Tropftrichter, Magnetrührer

**Durchführung**

In einer gut ausgeheizten Apparatur wird 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dimethoxynaphthalin **12** in wasserfreiem Dichlormethan unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit Trockeneis-Ethanol-Kühlung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zur Reaktionslösung wird Bortribromid in Dichlormethan getropft, wobei eine Braunfärbung auftritt. Die Reaktionslösung wird zwanzig Stunden gerührt und erwärmt sich dabei auf Raumtemperatur.

Durch Zugabe von Methanol wird die Reaktion abgebrochen. Anschließend wird die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockene am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen und erneut zur Trockene eingengt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt, um überschüssiges Bortribromid zu zerstören und gebildeten Borsäuremethylester abzudestillieren. Das braue Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert und mit Aceton mehrmals gewaschen. Nach Trocknung unter Vakuum bei  $60^{\circ}\text{C}$  ergibt sich ein weißer Feststoff.

**Ausbeute** 1g **13** (60% d. Th.)

**Charakterisierung**

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO): 19,3(s, 1H, N...H...N), 10,9(s, 2H, OH), 7,83(d, 2H, H<sub>4</sub>),

7,18(d, 2H, H<sub>3</sub>), 3,24(s, 12H, NMe<sub>2</sub>)

EA: : Berechnet: C: 51,39; H: 5,85; N: 8,56; Br: 24,42

Gefunden: C: 50,83; H: 5,92; N: 8,45; Br: 24,23

Zersetzungspunkt(kein Smp.):  $252^{\circ}\text{C}$

**7.3.1.4.2 Synthese des Polymers h-PDMAN nach dem 1. Syntheseweg****Ansatz a: (mit Natriumhydroxidlösung/DMSO)**

1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin **6**: 0,465g (1,64mmol) M=283,20g/mol

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon: 0,412g (1,64mmol) M=250,28g/mol

Natriumhydroxid: 0,132g (3,28mmol) in 1ml Wasser

Dimethylsulfoxid:	5ml
Chlorbenzol:	10ml

**Apparatur**

50ml Dreihalskolben, Thermometer, Tropftrichter, Wasserabscheider, Rückflußkühler, Argonleiterrohr, Blubberer, Magnetprüher

**Durchföhrung**

In einer Reaktionsapparatur werden 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und das Lösungsmittel vorgelegt. Bei 60°C wird die Mischung mit Natriumhydroxidlösung versetzt, wobei zwei Phasen auftreten. Die Reaktionsmischung wird langsam von 120°C auf 150°C erwärmt und das Wasser im Reaktionssystem mit Chlorbenzol als „Schlepper“ abdestilliert. Anschließend wird die Verbindung **6** als Chlorbenzollösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 160°C zwölf Stunden gekocht.

Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Chlorbenzol verdünnt, wobei ein Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei 60°C unter Vakuum getrocknet. Nach Einengen des Filtrats wird ein gelbe Feststoff erhalten.

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Niederschlags zeigt das Natriumsalz der Diphenylsulfonverbindung.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats zeigt die Verbindung **6**

**Ansatz b: (mit Kaliumcarbonat/DMA)**

1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dichlornaphthalin <b>6</b> :	0,465g (1,64mmol) M=283,20g/mol
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon:	0,412g (1,64mmol) M=250,28g/mol
Kaliumcarbonat:	0,503g (3,64mmol) M=138,20g/mol
N,N'-Dimethylacetamid:	5ml
Toluol:	10ml

**Apparatur**

50ml Dreihalskolben, Thermometer, Tropftrichter, Wasserabscheider, Rückflußkühler, Argonleiterrohr, Blubberer, Magnetprüher

**Durchföhrung**

Für die Synthese und Aufarbeiten gilt dieselbe Vorschrift wie bei **h-PDMAN** (s. Kap.7.3.3.2.2).

Anhand der Analyse der erhaltenen Substanzen ist die Polykondensation nicht gelungen.

### **7.3.1.4.3 Synthese des Polymers h-PDMAN nach dem 2. Syntheseweg**

#### **Ansatz**

1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromid <b>13</b> :	3,04g (9,3mmol)	M=327,22g/mol
4,4'-Dichlordiphenylsulfon:	2,70g(9,3mmol)	M=287,17g/mol
Kaliumcarbonat:	2,70g (19,5mmol)	M=138,20g/mol
N-Methylpyrrolidon:	30ml	
Toluol:	15ml	

#### **Apparatur**

Schutzgasapparatur mit 100ml Dreihalskolben, Argonleiterrohr, Wasserabscheider, Thermometer, Rückflußkühler mit Vakuumanschluß bzw. Blubberer, Magnetrührer

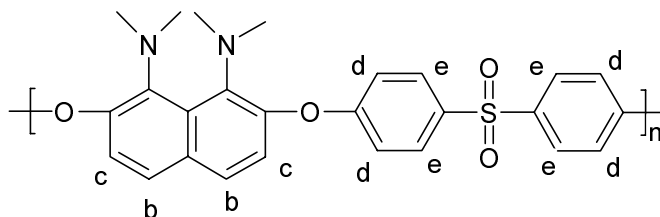
#### **Durchführung**

In einer gut ausgeheizten Reaktionsapparatur werden 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dihydroxynaphthalinhydrobromid **13**, 4,4'-Dichlordiphenylsulfon und Kaliumcarbonat unter Argon vorgelegt. Das gut getrocknete, unter Inertgas aufbewahrte Lösungsmittel wird ebenfalls unter Argon zugegeben. Unter Argongegenstrom wird dieses Gemisch langsam von 120°C-160°C über einen Zeitraum von drei Stunden erhitzt, wobei Wasser mit Toluol als „Schlepper“ in einen Wasserabscheider abdestilliert wird. Hierbei wird dieses Reaktionsgemisch viskose und eine Farbänderung von gelbgrau über gelb, braun nach dunkelbraun beobachtet. Über 160°C wird das Wasser im Reaktionssystem völlig abdestilliert, wobei die Temperatur langsam auf 180°C erhöht wird. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur über Nacht gekocht.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung auf 90°C abgekühlt und mit N-Methylpyrrolidon verdünnt, wobei das gebildete Kaliumchlorid ausfällt. Nach Entfernen des Kaliumchlorids mittels Filtration wird das Filtrat mit Essigsäure zur Zerstörung des überschüssigen Kaliumcarbonats neutralisiert. Das braune klare Filtrat wird auf 2N-Natronlauge aufgegossen und der graue Feststoff fällt sofort aus. Um die Natronlauge aus dem Polymer zu entfernen, wird das erhaltene Produkt mit Wasser solange gewaschen, bis der pH-Wert des Wassers nicht mehr alkalisch ist. Zur Entfernung von Spuren an anorganischen Salzen und hochsiedenden Lösungsmittels wird das Polymer zunächst in Wasser, dann in Methanol zwei Stunden gekocht. Nach drei Tagen Trocknen im Vakuum bei 60°C wird ein erdgelblicher Feststoff erhalten.

**Ausbeute** 3,9g **h-PDMAN** (91% d. Th.)

**Charakterisierung**



$^1\text{H-NMR}$  (TFA): 8,2-8,04(b, 6H,  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_b$ ), 7,42-7,28(b, 6H,  $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_e$ ), 3,5(bs, 12H,  $\text{NMe}_2$ )

EA: : Berechnet: C: 67,81; H: 5,25; N: 6,08; S: 6,96

Gefunden: C: 67,05; H: 5,24; N: 5,81; S: 6,95

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

**Ansatz**

2,7-Dihydroxynaphthalin:	2,4g (15mmol) M=160,18g/mol
4,4'-Dichlordiphenylsulfon:	4,31g(15mmol) M=287,17g/mol
Kaliumcarbonat:	2,90g (21mmol) M=138,20g/mol
N-Methylpyrrolidon:	30ml
Toluol:	15ml

**Apparatur**

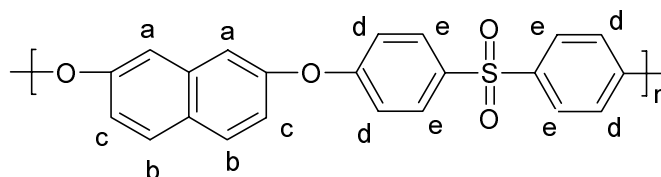
Schutzgasapparatur mit 100ml Dreihalskolben, Argonleiterrohr, Wasserabscheider, Thermometer, Rückflußkühler mit Vakuumanschluß bzw. Blubberer, Magnetrührer

**Durchführung**

Für die Synthese und Aufarbeitung dieses Polymers gilt dieselbe Vorschrift wie für **h-PDMAN** unter Verwendung von 2,7-Dihydroxynaphthalin.

**Ausbeute** 4,5g **mod-h-PDMAN** (80% d. Th.)

**Charakterisierung**



$^1\text{H-NMR}$  (DMSO): 8,1-7,9(b, 6H,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ ), 7,56(sb, 2H,  $\text{H}_a$ ), 7,2-6,8(b, 6H,  $\text{H}_d$ )



EA: Berechnet: C: 70,57; H: 4,03, S: 8,55  
Gefunden: C: 70,29; H: 3,88; S: 8,55

### 7.3.2 Darstellung der Monomermischungen und Ionomerblends

#### 7.3.2.1 Darstellung der Monomermischungen

Die Darstellung der Monomermischungen Imidazol/TSH, Benzimidazol/TSH und DMAN/TSH erfolgt durch Mischen der entsprechenden Basen- und Säurekomponenten mit unterschiedlichen Verhältnissen in Ethanol. Diese Ethanolösung wird danach 20min zum Sieden erhitzt und eingengt. Die erhaltene Monomermischung wird unter Hochvakuum getrocknet.

#### 7.3.2.2 Darstellung der Ionomerblends

##### 7.3.2.2.1 Synthese der Blendkomponente: sulfoniertes Polystyrol PSSH

##### Sulfoniertes Polystyrol mit 10mol%-igem Sulfonierungsgrad

Kommerziell erhältliches Polystyrol wird vor der Verwendung zweimal aus Tetrahydrofuran in Methanol umgefällt.

##### Sulfonierungsreagenz

##### Ansatz

Dichlorethan:	15,7ml
Acetanhydrid:	3,02 ml
Schwefelsäure (96%):	1,08 ml

##### Durchführung

Zu Dichlormethan wird Acetanhydrid gegeben. Nachdem die Lösung auf 10°C abgekühlt wird, wird die Schwefelsäure zugegeben. Die erhaltene Acetylsulfatlösung ist jetzt 1 molar.

##### Sulfonierung

##### Ansatz

Polystyrol:	20,6g
Dichlorethan:	110ml
Sulfonierungsreagenz:	19,8ml

##### Durchführung

Polystyrol wird bei 50°C in Dichlorethan gelöst. Das Sulfonierungsreagenz wird unter Rühren zugegeben, und es wird 1h bei 50°C weiter gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird

in Isopropanol bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gefällt. Zur Reinigung wird noch zweimal aus Chloroform in Isopropanol umgefällt.

<b>Ausbeute</b>	19,3g (91% d. Th.)
<b>Charakterisierung</b>	Sulfonsäuregruppenanteil im Copolymer: 9,3% ermittelt durch Titration. (Titration einer Lösung in Toluol/Methanol(10/1; v/v) mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung gegen Phenolphthalein)

### **Sulfonierte Polystyrole mit hohem Sulfonierungsgrad**

Die Darstellung der hoch sulfonierten Polystyrole (22mol%, 38mol%, 50mol%) wird auf ähnliche Weise wie die des 10mol%-gen sulfonierten Polystyrols durchgeführt. Der durch Titration bestimmte Sulfonierungsgrad beträgt für 50mol% (nach dem theoretisch berechneten und eingesetzten Polystyrol und Sulfonierungsmittel) 38mol% und 80mol% (nach dem theoretisch berechneten und eingesetzten Polystyrol und Sulfonierungsmittel) 50mol%. Die Reinigung der synthetisierten Polystyrole erfolgt durch zweimaliges Umfäll aus Tetrahydrofuran in Petrolether bei  $-30^{\circ}\text{C}$  für 22mol% und 38mol% und aus einem Gemisch von Isopropanol und Ethanol in Petrolether bei  $-30^{\circ}\text{C}$  für 50mol%.

#### **7.3.2.2.2 Darstellung der Ionomerblends**

##### **Binäre Ionomerblends: DMAN/PSSH**

Die entsprechenden Blendkomponenten lösen sich in Chloroform. Nach Zugabe der **DMAN**-Lösung in die **PSSH**-Lösung wird die Mischung gerührt. Danach wird das Lösungsmittel bei RT abgedampft. Das erhaltene Ionomerblend wird bei  $60^{\circ}\text{C}$  zwei Tage im Hochvakuum getrocknet.

##### **Binäre Ionomerblends: s-PDMAN/TSH**

Die entsprechenden Blendkomponenten lösen sich in Tetrahydrofuran. Nach Zugabe der **s-PDMAN**-Lösung in die **TSH**-Lösung fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus. Das Lösungsmittel läßt sich bei RT abdampfen. Der erhaltene Ionomerblend wird bei  $90^{\circ}\text{C}$  eine Woche im Vakuum getrocknet.

##### **Binäre Ionomerblends: s-PDMAN/PSSH**

Die entsprechenden Blendkomponenten lösen sich in Tetrahydrofuran. Nach Zugabe der **s-PDMAN**-Lösung in die **PSSH**-Lösung tritt eine gelbe Gelphase und eine Solphase durch

Rühren mit einem Spatel auf. Das Lösungsmittel läßt sich bei RT abdampfen. Das erhaltene Ionomerblend wird bei 90°C eine Woche im Vakuum getrocknet.

#### **Binäre Ionomerblends: h-PDMAN/TSH**

Die entsprechenden Blendkomponenten lösen sich in Dimethylacetamid. Nach Zugabe der **h-PDMAN**-Lösung in die **TSH**-Lösung wird die Mischung viskose. Das Lösungsmittel wird abrotiert. Die erhaltenen basenreichen Ionomerblends werden bei 200°C drei Tage unter Hochvakuum getrocknet, während die säurereichen Ionomerblends bei 90°C-100°C unter Hochvakuum zehn Tage getrocknet werden.

#### **Binäre Ionomerblends: h-PDMAN/PSSH**

Die entsprechenden Blendkomponenten lösen sich in Dimethylacetamid. Nach Zugabe der **h-PDMAN**-Lösung in die **PSSH**-Lösung wird die Mischung sehr viskose. Das Lösungsmittel wird abrotiert. Die erhaltenen Ionomerblends werden bei 200°C drei Tage im Hochvakuum getrocknet.

#### **Ternäre Ionomerblend: s-PDMAN/PSSH/TSH (3/3/4, mol/mol/mol)**

Die entsprechenden Blendkomponenten lösen sich in Tetrahydrofuran. Zu der **PSSH**-Lösung wird die **s-PDMAN**-Lösung zugegeben. Es entsteht eine Gelphase und eine Solphase. Anschließend wird die **TSH**-Lösung zugegeben. Die Gelphase verschwindet teilweise und ein weißer flockiger Niederschlag entsteht teilweise, d.h. die Gelphase mit dem flockigen Niederschlag co-existiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden die erhaltenen Ionomerblends bei 90°C eine Woche im Hochvakuum getrocknet.

#### **Ternäre Ionomerblend: h-PDMAN/PSSH/TSH (3/3/4, mol/mol/mol)**

Die entsprechenden Blendkomponenten lösen sich in Dimethylacetamid. Zu den **PSSH**-Lösung wird zunächst die **h-PDMAN**-Lösung, anschließend die **TSH**-Lösung zugegeben. Die viskose Lösung verschwindet teilweise. Nach Einengen des Lösungsmittels werden die erhaltenen Ionomerblends bei 90°C-100°C zehn Tage im Hochvakuum getrocknet.

#### **Binäre Ionomerblends aus s-PDMAN und hoch sulfonierten Polystyrolen (3/7, 1/9, mol/mol)**

Die entsprechenden Blendkomponenten lösen sich in Tetrahydrofuran. Nach Zugabe der **s-PDMAN**-Lösung zu dem sulfoniertem Polystyrol sind eine Gelphase und eine Solphase

sichtbar. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden die erhaltenen Ionomerblends bei 90°C zwei Tage im Hochvakuum getrocknet.

**Ternärer Ionomerblend aus DMAN, s-PDMAN und sulfoniertem Polystyrol (ca. 20mol%) (2/1/7, mol/mol/mol)**

Die entsprechenden Blendkomponenten lösen sich in Tetrahydrofuran. Nach Zugabe der s-PDMAN-Lösung zu dem sulfoniertem Polystyrol sind eine Gelphase und eine Solphase sichtbar. Anschließend wird die DMAN-Lösung zugegeben. Ein weißer flockiger Niederschlag fällt aus. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der erhaltene Ionomerblend bei 90°C zwei Tage im Hochvakuum getrocknet.

## 8. Zusammenfassung

Bei der Entwicklung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen kommt den Polymerelektrolytmembranmaterialien eine Schlüsselrolle hinsichtlich der Protonentransporteigenschaften zu.

Die derzeit am häufigsten in kommerziellen Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen eingesetzte Membran ist Nafion<sup>®</sup>, ein perfluoriertes sulfoniertes Ionomer. Nafion<sup>®</sup> besitzt eine hohe Protonenleitfähigkeit im mit Wasser gequollenen Zustand, wobei das Wasser hier als Protonencarrier fungiert. Allerdings verliert die Membran oberhalb von 80°C ihr Wasser und ein Verlust der Protonenleitfähigkeit geht damit einher. Dieser Nachteil beschränkt die Anwendung der Nafion<sup>®</sup>-Membran auf Arbeitstemperaturen unter 100°C, so daß der Einsatz der Membran in der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC), wo Temperaturen bis 150°C für einen entsprechend hohen Wirkungsgrad notwendig sind, nicht in Frage kommen.

Eine mit der hydratisierten Nafion-Membran vergleichbar hohe Leitfähigkeit zeigen höhersiedende, organische, stickstoffhaltige Heterocyclen, wie z.B. Imidazol, Benzimidazol. Das in der Nafion<sup>®</sup>-Membran als Carrier fungierende Wasser wird in diesen Systemen durch den Heterocyclen selbst ersetzt. Allerdings führt eine Verflüchtigung der Stoffe bei höherer Temperatur ebenfalls zur Verarmung an Ladungsträger und damit zum Verlust an Leitfähigkeit.

In der vorliegenden Arbeit wurden ionenleitende Polymere mit im Polymer fixierten Protonen-Carriereinheiten synthetisiert und hinsichtlich ihres Potentials als Protonenleiter untersucht. Durch die direkte Anbindung der Carriereinheit an das Polymer soll ein Abdampfen des potentiellen Protonenträgers verhindert werden. Was den Mechanismus der Ionenleitfähigkeit in solchen Membranen anbelangt, ist das freie Volumen, das Überschreiten einer Perkolationschwelle und das Vorhandensein eines Perkolationspfades von Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Verbindung 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin als Protonencarriereinheit verwendet. Diese organische, stickstoffhaltige Verbindung ist in der Literatur als „Protonenschwamm“ bekannt.

Die Fixierung der Carriereinheit im Polymer wird durch den Einbau des Carriers in die Seitenkette bzw. in die Hauptkette erreicht.

Zwei Seitenkettenpolymere ohne und mit Spacer zum Polymerrückgrat sollten synthetisiert werden. Während die Darstellung des Polymers ohne Spacer weder durch eine radikalische

Polymerisation der Verbindung 1,8-Bis(dimethylamino)-4-vinylnaphthalin, noch durch eine anionische Polymerisation möglich war, konnte das Polymer mit Spacer durch eine polymeranaloge Umsetzung synthetisiert werden.

Das Hauptkettenpolymer, ein Poly(arylethersulfon), wurde durch Polykondensation aus den entsprechenden Monomeren dargestellt.

Darüber hinaus wurden außerdem zu den Seitenketten- und Hauptkettenpolymeren konstitutionsgleiche Modellpolymere dargestellt, die in ihrer Struktur jedoch keine funktionellen Aminogruppen aufweisen.

Durch einen Vergleich der thermogravimetrischen Ergebnisse der stickstoffhaltigen Polymere mit den entsprechenden Modellpolymeren konnte die Abbautemperatur der funktionellen Aminogruppen untersucht werden. Es konnte so gezeigt werden, daß die Polymere im Temperaturfenster der Mischungen thermisch stabil sind, insbesondere was die funktionelle Aminogruppen anbelangt. Desweiteren haben DSC-Untersuchungen gezeigt, daß die Seitenkettenpolymere im Vergleich zu den Hauptkettenpolymeren eine höhere Kettenbeweglichkeit aufweisen, was wiederum die Carrierbeweglichkeit in den untersuchten Systemen beeinflußt.

In der vorliegenden Arbeit wurden niedermolekulare Säure-Base-Modellmischungen sowie Säure-Base-Ionomerblends unter Verwendung von basischen 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin-Struktureinheiten mit Sulfonsäuregruppen bzw. Funktionspolymeren hergestellt. Als niedermolekulare Säurekomponente wurde p-Toluolsulfonsäure eingesetzt, als Polymersäure teilsulfoniertes Polystyrol mit Sulfonierungsgraden von 10mol%-85mol%. Die unterschiedlichen sulfonierten Polystyrole (Sulfonierungsgrad: 10mol%, 22mol%, 38mol%, 50mol%, 85mol%) erlauben eine gezielte Variation der Protonenkonzentration in den Ionomerblends.

Die Untersuchung der zum Erreichen der Mischbarkeit nötigen Ausbildung der spezifischen Wechselwirkungen konnte durch die Untersuchung des Protonentransfers von der Sulfonsäuregruppe auf die Aminogruppen in den Modellmischungen und den Ionomerblends erzielt werden. Dies erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie in Lösung und FTIR-Spektroskopie im festen Zustand.

Durch die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Carrierbausteins und dessen Derivaten wurden wesentliche Informationen zur Protonierung und Deprotonierung in Lösung geliefert. Basierend auf diesen Kenntnissen war es möglich, Aussagen zum Protonentransfer

in binären Mischungen in Lösung zu machen. Es konnte so gezeigt werden, daß in Lösung sowohl in binären Monomermischungen als auch in binären Ionomerblends unabhängig vom Zusammensetzungsverhältnis der Protonentransfer von der Säurekomponente (-SO<sub>3</sub>H) auf die basische Komponente (1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin) zu 100% stattfindet. Dies war im Hinblick auf die Interpretation der Ausbildung von Säure-Base-Wechselwirkungen in den festen Ionomerblends ein wichtiges Ergebnis.

Mittels der FTIR-ATR-Technik konnte darüber hinaus im festen Ionomerblend durch das Verschwinden der Bohlman-Bande der Protonentransfer qualitativ spektroskopisch verfolgt werden.

Das thermische Verhalten der Monomermodellmischungen und Ionomerblends wurde mittels Wärmeflußkalorimetrie (DSC) untersucht.

Aufgrund des Vorliegens von mehreren Schmelzendothemen konnte gezeigt werden, daß die Monomermischungen mit einem Überschuß an Base ein phasensepariertes System aufweisen, während für die Mischung mit großem Überschuß an Säure ein homogenes System gefunden wurde.

Für die Ionomerblends, die aus einer niedermolekularen und einer polymeren Komponente bestehen, wurde aufgrund des Auftretens lediglich von einer Glasübergangstemperatur auf ein homogenes mischbares System geschlossen.

Desweiteren konnten für die Blends aus zwei polymeren Komponenten, welche ebenfalls ein homogenes System aufweisen, die theoretischen Glasübergangstemperaturen mit Hilfe der Fox-Gleichung berechnet werden. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Werten.

Die Leitfähigkeit, eine wichtige Eigenschaft hinsichtlich der Anwendung der Ionomerblends als Membranmaterialien in Brennstoffzellen, wird im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Impedanzspektroskopie in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Durch einen Vergleich der Leitfähigkeit mit dem DSC-Meßergebnis konnte zunächst der direkte Zusammenhang zwischen den beobachteten Phasenumwandlungen und den gemessenen Leitfähigkeitswerten festgestellt werden.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an basischen bzw. sauren Struktureinheiten zeigte, daß die Ladungsträgerkonzentration einen entscheidenden Einflußparameter hinsichtlich der Ausbildung eines vollständigen Perkolationswegs darstellt. Durch die Leitfähigkeitsuntersuchung der verschiedenen ternären Ionomerblends und binären

Ionomerblends aus Polymerbase und hoch sulfoniertem Polystyrol wurde gefunden, daß eine nennenswerte Leitfähigkeit durch die Erhöhung der Protonenkonzentration erzielt werden konnte. Die Untersuchung verschiedener sulfonierter Polystyrole (Sulfonierungsgrad 10mol%-85mol%) ergab, daß erst oberhalb einer kritischen Konzentration an Sulfonsäuregruppen im betrachteten System die Leitfähigkeit deutlich ansteigt. Dies wurde auch im Hinblick auf einen kritischen Volumenanteil an Sulfonsäuregruppen zur Ausbildung eines Perkulationspfades diskutiert.

Eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem reziproken Wert der Temperatur ( $1/T$ ) läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben. Über die Arrhenius-Gleichung wurden die Aktivierungsenergien aus den gemessenen Leitfähigkeitskurven ermittelt. Eine Korrelation zwischen den Aktivierungsenergien, der Komponentenkonzentration sowie der Leitfähigkeit konnte aufgestellt werden.

Durch einen Vergleich der Leitfähigkeit der seitenketten- bzw. hauptkettenpolymerhaltigen Ionomerblends bei gleicher Ladungsträgerkonzentration, gleichem Volumenanteil sowie gleichem Grad der Unterkühlung wurde gezeigt, daß die höhere Kettenbeweglichkeit des Seitenkettenpolymers in den seitenkettenpolymerhaltigen Ionomerblends eine höhere Leitfähigkeit bedingt. Allerdings nimmt dieser Einfluß auf die Leitfähigkeit mit steigendem Anteil an Säurekomponente ab. Es könnte darauf zurückzuführen sein, daß mit hohem Gehalt an Säure der Perkulationsweg lediglich aus der Säure und ihren Anionen besteht, wobei das Polymer mit den basischen Carriereinheiten am Ionentransport kaum beteiligt ist.



## 9. Summary

In polymer electrolyte fuel cells (PEFC), hydrated perfluorosulfonate ionomers such as NAFION are generally used as membrane materials. The high proton conductivity required for the application in the fuel cells comes from the water which acts as a carrier for protons in the swollen polymer membrane. A main disadvantage of such hydrated materials is that the upper limit of their useful temperature range is 100°C at normal pressure. However, when reformates or methanol is used as a fuel in fuel cells, temperatures above 150°C are required. Therefore, the development of new polymer electrolyte membrane materials for the application at high temperature, e.g. in the direct methanol fuel cell (DMFC), is attracting considerable interest.

It has already been reported [1, 2] that heterocyclic aromates, such as imidazole, pyrazole and benzimidazole, show proton and solvent transport properties similar to water at a given temperature related to the corresponding melting point. However, due to their relatively low vapor pressures, these low molecular weight components will volatilize progressively as increasing temperature, which leads to a decrease of conductivity. One approach to overcome this limitation is to fix the proton carrier on the polymer backbone.

Considering possible mechanism the free-volume theory and ion percolation can be suggested. The principle of the proton transport through the solvent-free polymer membrane material is based on the reversible coupling of the proton to the carrier unit in the polymer (Fig. 2).

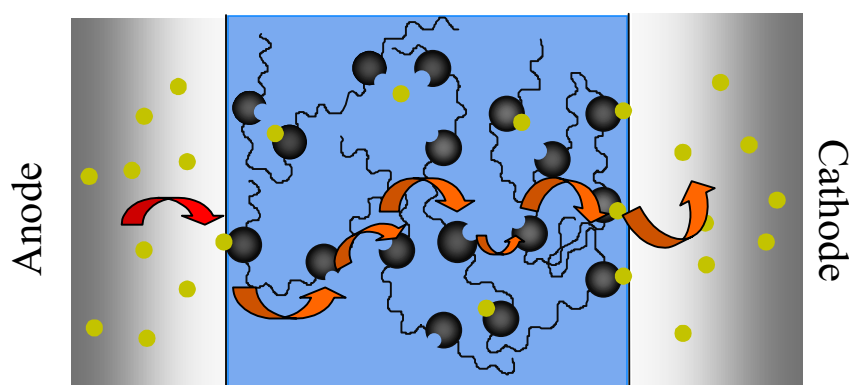


Fig. 2 Schematic illustration of the proton transport through a carrier membrane: the protons are transported through the membrane by coupling with carrier units and decoupling from carrier units; the carrier units might be Brönsted acid and / or amino based moieties, ● : proton; ◐ : carrier unit; ◐● : proton reversibly coupled with carrier unit.

The purpose of this work is to explore the possibilities of proton conductivity in polymers with fixed proton carriers with the particular example of 1,8-bis(amino)naphthalene derivatives as building blocks. 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene (**DMAN**) has been selected as a carrier because of its well known proton sponge characteristics [3] (Fig. 1), which are expected to have interesting applications for proton conductivity when they are incorporated into polymer membranes of fuel cells.

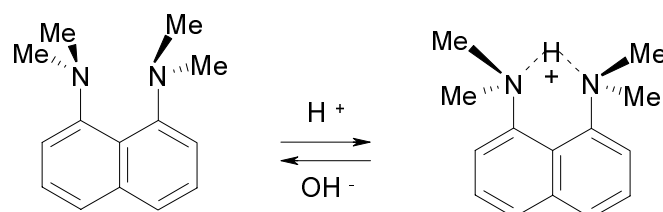


Fig.2 *Chemical equilibrium of the protonation and the deprotonation of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene DMAN (proton sponge[3])*

Using 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene (**DMAN**) as carrier moiety in the side chain (**s-PDMAN**) or main chain (**h-PDMAN**) the different novel polymers were synthesized in this work (Fig. 3). The side chain polymer was prepared by the substitution polymerization reaction, whereas the main chain polymer, a Poly(arylene ether sulfone), was obtained by nucleophilic aromatic substitution polycondensation.

Furthermore, the model polymers (**mod-s-PDMAN** and **mod-h-PDMAN**) corresponding to the polymers above mentioned were also synthesized (Fig. 3), which have no functional amino groups in their structures. The thermal stability of the polymers and the model polymers was investigated and the decomposition temperature of the functional amino group was found by comparing of the results. The DSC shows that the side chain polymer has more motion than that of the main chain polymer due to the flexible chain segment, resulting a concomitant increase of the mobility of the carrier.

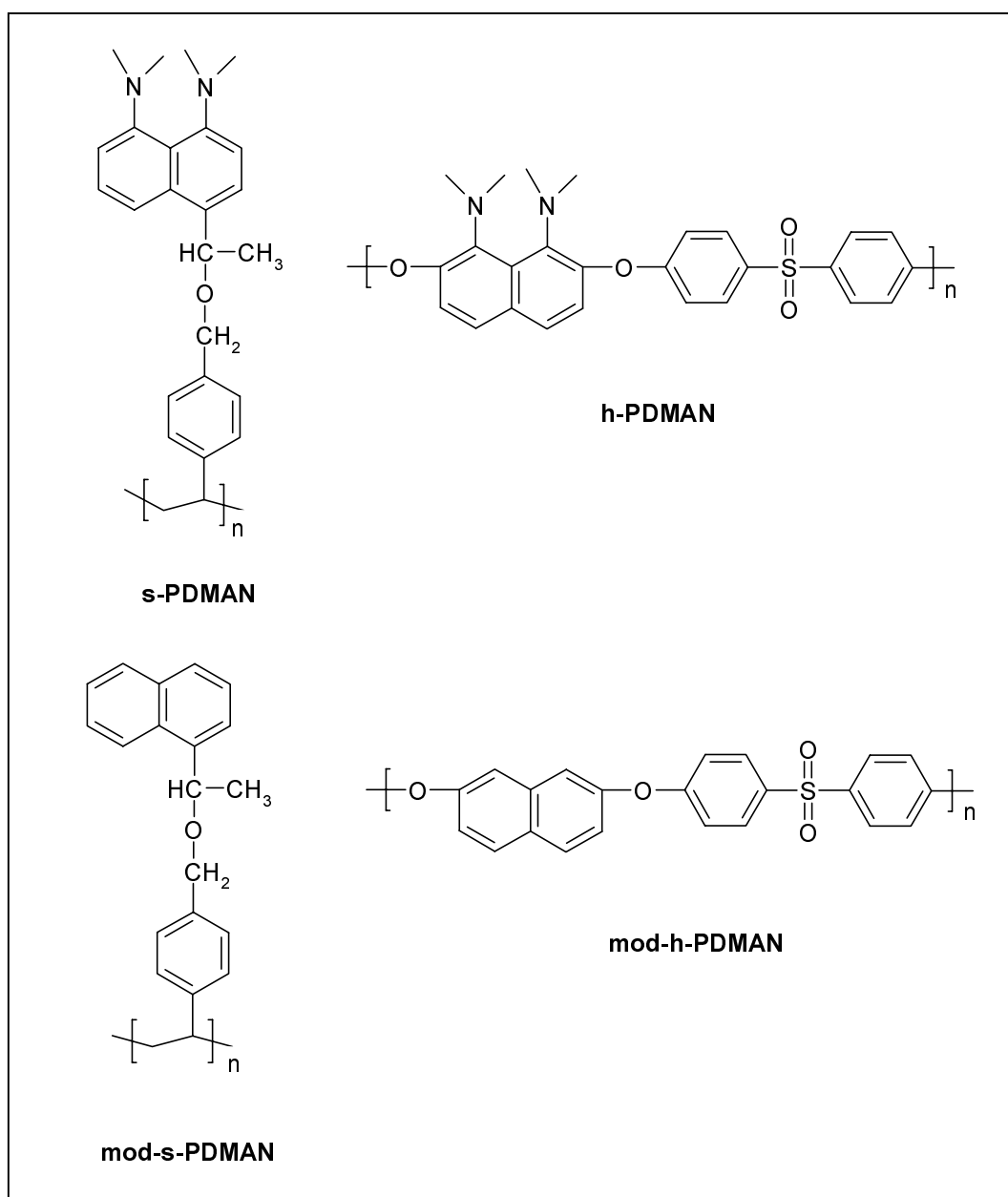


Fig. 3 Synthesized polymers with carrier unit in the side chain **s-PDMAN**, in the main chain **h-PDMAN** and the related model polymers **mod-s-PDMAN**, **mod-h-PDMAN** without amino functional groups

All synthesized polymers were characterized by <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy, gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetry analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), by which the chemical structure, the molecular weight and the thermal properties were determined, respectively.

Using **DMAN** and functional polymers as base components, while p-toluene sulfonic acid (**TSH**) and sulfonated polystyrene (**PSSH**) as acid components, both low molecular weight

mixture and blends were prepared. The different sulfonated polystyrene (sulfonation level: 10mol%-85mol%) allows the change of proton concentration in the blends.

To investigate of the miscibility of the acid-base low molecular weight mixtures and acid-base blends, proton transfer was studied by means of the  $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy in solvent and FTIR-spectroscopy in the solvent-free state. The almost complete proton transfer from sulfonic groups to dimethylamino groups in low molecular weight mixtures and blends was proven by both these methods.

The thermal properties of the low molecular weight mixtures and blends were investigated by the DSC- measurements. The results show that the base-rich monomer mixture is a phase-separated system due to the presence of a lot of endotherms. However, the single endotherm observed in the acid-rich mixtures implies a homogeneous system. For the blends polymer/low molecular weight and polymer/polymer, only one glass transition was obtained, indicating a miscible system. The experimental values of the polymer/polymer blends are in good agreement with those calculated by the Fox-equation.

The conductivity, of great importance in the application of the blends as membrane materials in fuel cells, was studied in this work by impedance-spectroscopy. The conductivity in dependence on the temperature was measured.

By comparing the impedance results with DSC traces, it can be confirmed that the conductivity is related to the morphology of the system. The conductivity and the DSC trace of a low molecular weight mixture **DMAN/TSH** (9/1, mole/mole) as an example are shown in Fig. 4. A strong correlation between the phase transition, phase morphology and conductivity behavior was revealed.

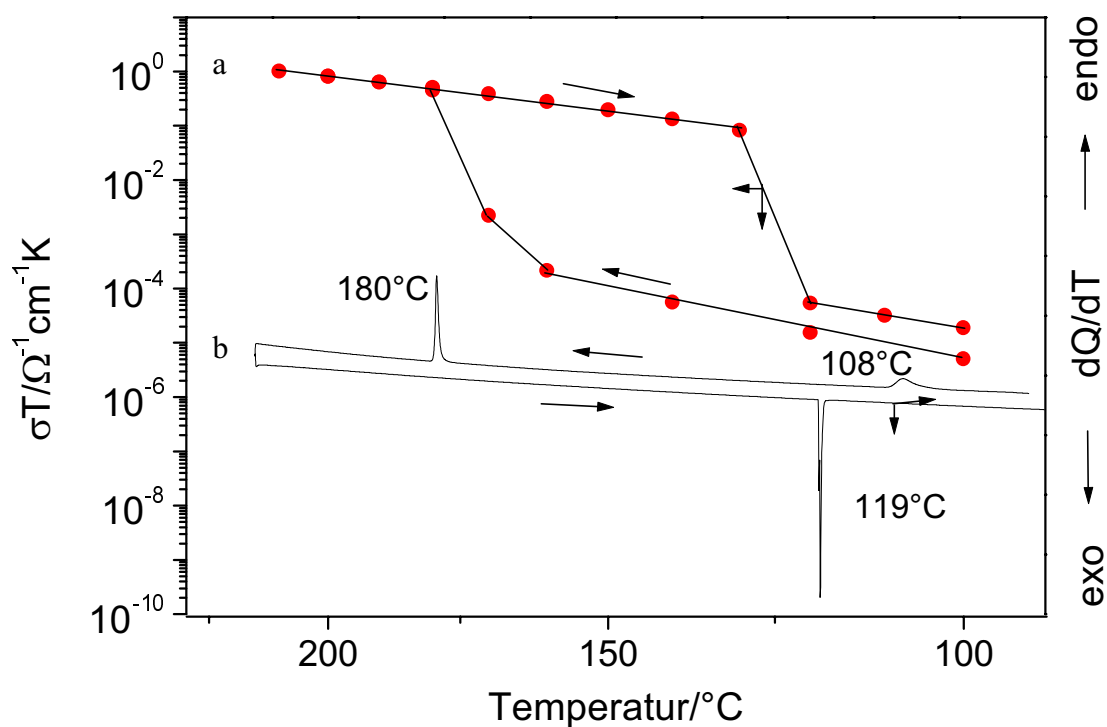


Fig. 4 Temperature dependence of the conductivity of the binary **DMAN/TSH** (9/1 mole/mole) mixture (a) and DSC trace (b); heating rate in both cases  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

The dependence of the conductivity on the concentration of the base and acid structure units has revealed that the concentration of the ionic charge carriers plays a crucial role for the formation of the percolation path. The high conductivity can be reached by increasing the proton concentration. The results of impedance of sulfonated polystyrene with high sulfonation exhibit that the conductivity increases dramatically above a critical concentration on the sulfonic groups (Fig. 5). This is attributed to the organization of the continuous percolation pathway.

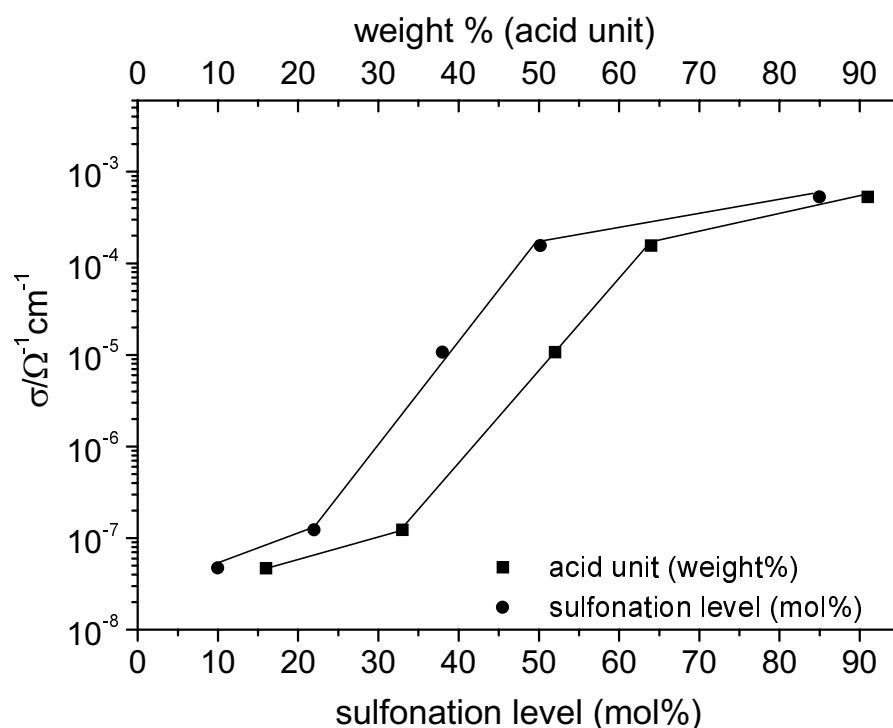


Fig. 5 Dependence of the conductivity on the sulfonation level (mol%) and on the weight of acid unit (weight%) of the sulfonated polystyrene at 175°C

The temperature dependence of the conductivity can be described by the Arrhenius-equation or the free-volume theory. The linearity of the conductivity curve can be described by the Arrhenius-equation. The conductivity curvature in  $\log \sigma T$  vs inverse temperature of **DMAN/TSH** (mole/mole) as an example is given in Fig. 6. According to the Arrhenius-equation the apparent activation energy can be evaluated from the slope of the conductivity plots. The correlation between the activation energy, component concentration and the conductivity was also involved.

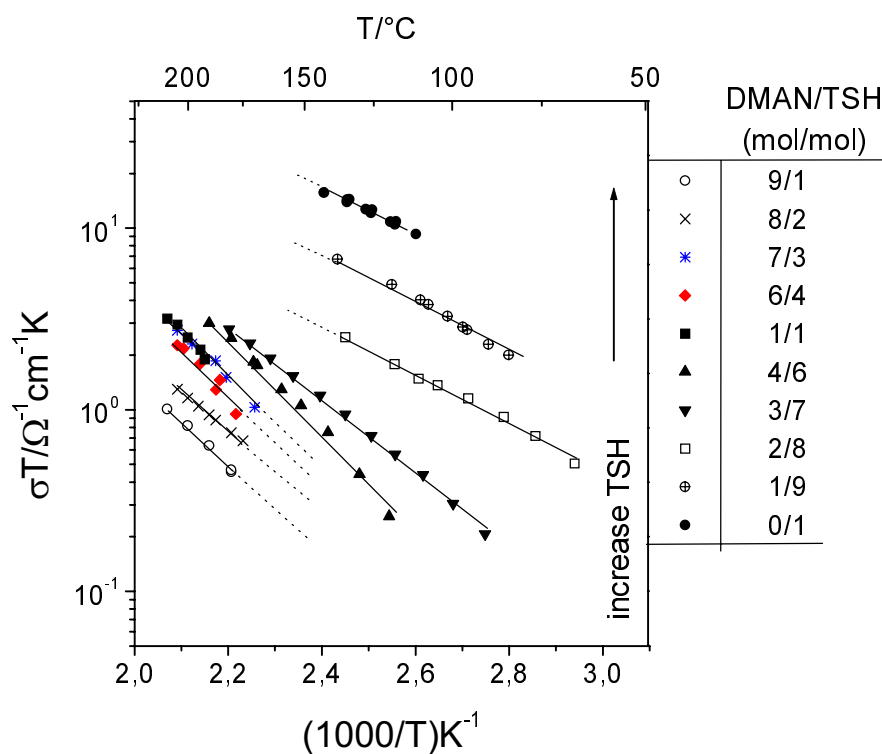


Fig. 6 Temperature dependence of the conductivity of the low molecular weight mixture from 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene (DMAN) and *p*-toluene sulfonic acid (TSH) in the melting state (heating cycle)

The investigation of the conductivity of the side chain and main chain blends at the same charge carrier concentration, the same volume fraction and the constant values ( $T-T_g$ ) provided a evidence for the fact that the blends containing side chain polymer has a higher conductivity due to the high mobility of chain segments. This reflects the effect of the chain mobility on the conductivity behavior. However, this effect decreases with the increase of the acid content. This may be explained as the change of the nature of the percolation, that is, the acid and their counter ion, but not the polymer with base carrier unit in the case of high acid content, participate in the proton transport.

## References

- [1] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth and J. Maier, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1281-1288.
- [2] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics: Science & Technology*, 1998, 263-274.
- [3] H. A. Staab and T. Saupe, *Angew. Chem.*, 1988, **100**, 895.

## 10. Literaturübersicht

- [1] Fortschr. Chem. Forsch. **8** (1967), 171-221
- [2] A. J. Appleby, F. R. Foulkes, Fuel cell handbook; Malabar 1993
- [3] L. J. Blomen, Fuel cell systems; New York 1993
- [4] H. Wendt; Brennstoffzellen-Typen, Entwicklungslinien, Marktchancen; Düsseldorf, 1990
- [5] K. Kordesch, G. Simader; Fuel cells and their applications; Weinheim 1996
- [6] K. Ledjeff; Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung; Heidelberg 1995
- [7] K. Ledjeff; Energie für Elektroautos: Batterien und Brennstoffzellen; Karlsruhe 1993
- [8] Internet-Nachrichten; [www.daimlerchrysler.de](http://www.daimlerchrysler.de)
- [9] J. A. Kerres, *Journal of Membrane Science*, 4771, (2000), 1-25
- [10] W. G. Grot, *Macromol. Symposia* **82**, (1994), 161-172
- [11] A. Steck, in: O. Savadogo, P. R. Roberge, T. N. Veziroglu (Eds.), Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems, Membrane Materials in Fuel Cells, Montreal, Canada, 9-13 July 1995, pp. 74-94
- [12] F. Babir, T. Gomez, *Int. J. Hydrogen Energy* **21**, (1996), 891
- [13] 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* **47**, (1994), 377-385
- [14] A. Steck, C. Stone, in: O. Savadogo, P. R. Roberge (Eds.), Proceedings of the 2<sup>st</sup> International Symposium on New Materials for Fuel Cell and modern Battery Systems, Development of BAM Membranes for Fuel Cell Applications, Montreal, Canada, 6-10 July 1997, pp. 792
- [15] A. Noshay, L. M. Robeson, Sulfonated Polysulfone, *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, (1976), 1885-1903
- [16] K. Miyatake, H. Iyotani, K. Yamamoto, E. Tsuchida, *Macromolecule* **29**, (1996), 6969
- [17] N. M. Belomoina, A. L. Rusanov, N. A. Yanul, Yu. E. Kirsh, *Vysokomol. Soedin.*, Ser. A Ser. B 38 (2) (1996), 355-358
- [18] M. B. Gieselman, J. R. Reynolds, *Macromolecule* **25**, (1992), 4832-4834
- [19] G. Gebel, P. Aldebert, M. Pinert, *Polymer* **34**, (1993), 333
- [20] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, Th. Häring, *Solid State Ionics* **125**, (1999), 243-249
- [21] J. Kerres, A. Ullrich, Th. Häring, New ionomer membranes and their fuel cell



- applicaiion. 1. Membrane preparation and characterization, lecture in: Extended Materials for Electrochemical Systems, Montreal, Canada, 4-8, July 1999, pp. 231-232
- [22] W. Preidel, M. Baldauf, U. Gebhardt, J. Kerres, A. Ullrich, G. Eigenberger, in: Extended Abstracts of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, New Ionomer Membranes and Their Fuel Cell Application Montreal. 2. H<sub>2</sub> Fuel Cell and Direct Methanol Fuel Cell Application, Canada, 4-8, July 1999, pp. 233-234
- [23] J. Kerres, A. Ullrich, Th. Häring, W. Preidel, M. Baldauf, U. Gebhardt, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, in press
- [24] J. S. Wainright, J.-T. Wang, R. F. Savinell, M. Litt, H. Moaddel, C. Rogers, Proceedings of the Electrochemical Society Spring Meeting, Vol. 94-1, Extended Abstracts, San Francisco, 22-27 May 1994, pp. 982-983
- [25] J.-T. Wang, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **143**, (1996), 1233
- [26] J. S. Wainright, J.-T. Wang, R. F. Savinell, M. Litt, H. Moaddel, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) L121-L123.
- [27] S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **143**, (1996), 1225
- [28] S. C. Yeo, A. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, (1977), 875
- [29] A. Kuver, I. Vogel, W. Vielstich, *J. Power Sources* **52**, (1994), 77.
- [30] S. Petty-Weeks, J. J. Zupancic, J. R. Swedo, *Solid State Ionics* **31**, (1988), 117
- [31] J. Przyluski, W. Wieczorek, S. Glowinkowski, *Electrochim. Acta* **37**, (1992), 1733
- [32] W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk, J. R. Stevens, *J. Phys. Chem.* **98**, (1994), 6840
- [33] K. D. Kreuer, A. Fuch, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochimica Acta* **43**, (1998), 1281-1288
- [34] John Owen, in *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, New York, 1989 Vol. 2, pp: 669
- [35] A. Potier, in: *Proton Conductors*, Ph. Colomban ed., Cambridge University Press (1992) pp: 1
- [36] Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 685, VCH, 1990
- [37] G. Pourcelly and C. Gavach in: *Proton Conductors*, Ph. Colomban ed., Cambridge University Press (1992) pp:294
- [38] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **97** (1997), 1-15
- [39] Jean Claude Lassegues in: *Proton Conductors*, Ph. Colomban ed., Cambridge University Press (1992) pp:311

- [40] N. F. Mott and R. W. Gurney, „*Electronic Processes in Ionic Crystals*“, Clarendon Press, Oxford, 1948
- [41] M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, (1959), 1164
- [42] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, (1925), 339
- [43] M. A. Ratner, in „*Polymer Electrolyte Reviews 1*“, ed. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, London, 1987, Chap. 7
- [44] Heinz A. Staab und Thomas Saupe, *Angew. Chemie* **100**, (1988), 895
- [45] R. W. Rlder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**, (1981), 2840
- [46] P. M. Hergenrother, B. J. Jensen and S. J. Havens, *Polymer* **29**, (1988), 358
- [47] S. J. Pak, G. D. Lyle, R. Mercier and J. E. McGrath, *Polymer* **34**, (1993), 885
- [48] Junkui Cao, Wencheng Su, Rongtang Ma, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, (1996), 1495
- [49] M. J. Jurek, J. E. McGrath, *J. E. Polymer* **30**, (1989), 1552
- [50] P. M. Hergenroth, *Angew. Chem.* **29**, (1990), 1262
- [51] J. L. Hedrick, D. K. Mohanty, B. C. Johnson, R. Viswanathan, J. A. Hinkley, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.* **23**, (1986), 287
- [52] Sukumar Maiti and Braja K. Mandal, *Prog. Polym. Sci.* **12**, (1986), 111-153
- [53] K. Tsunemi, H. Ohno and E. Tsuchida, *Electrochim. Acta* **28**, (1983), 833
- [54] D. J. Bannister, G. R. Davies, I. M. Ward and J. E. McIntyre, *Polymer* **25**, (1984), 1291
- [55] N. V. Vistorobskii and A. F. Pozharskii, *Russian Chemical Bulletin*, Vol. 45, No. 9, (1996), 2181
- [56] Masao Tomoi, Takayuki Suzuki, Hiroshi Kakiuchi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, (1987), 291-296
- [57] W. Wesley Parish, Paul E. Stott, and Calvin W. McCausland, *J. Org. Chem.*, Vol. 43, No. 24, (1978), 4577
- [58] Philip E. Eaton, Glenn R. Carlson, and James T. Lee, *J. Org. Chem.*, Vol. 38, No. 23, (1973), 4071
- [59] J. P. Masse and E. R. Parayre, *J. C. S. Chem. Comm.*, (1976), 438
- [60] E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **89**, (1977), 521-533
- [61] Stefano Colonna, Roberto Fornasier, *Synthesis*, (1975), 531-532,
- [62] J. Dockx, *Synthesis* (1973), 441
- [63] Pushpito K. Ghosh and Thomas G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, (1980), 5543-5549

- [64] Kazunori Se, Masato Kijima, and Teruo Fujimoto, *Polymer Journal*, Vol. 20, No. 9, (1988), 791-799
- [65] Christian Schaller, Diplomarbeit, Stuttgart, 1998
- [66] Shigeo Tanimoto, Takatoshi Miyake, and Masaya Okano, *Synthetic Communications* **4(4)**, (1974), 193-197
- [67] Beyer Walter, „Lehrbuch der organischen Chemie“, 305, S. Hirzel, 1991
- [68] C. W. Rees and R. C. Storr, *J. Chem. Soc. (C)*, 1969, 1474
- [69] Carl R. Johnson, Conley C. Bacon, and William D. Kingsbury, *Tetrahedron Letters* **6**, (1972), 501-504
- [70] V.A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, and N. V. Vistorobskii, *Russian Journal of Organic Chemistry*, Vol. 33, No. 2, (1997), 251-256
- [71] R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale and C. N. Merriam, *Journal of Polymer Science, Part A1*, Vol. 5, (1967), 2375-2398
- [72] W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Johnson and R. A. Clendinning, *Journal of Polymer Science, Part A1*, Vol. 5, (1967), 2399-2414
- [73] R. N. Johnson and A. G. Farnham, *Journal of Polymer Science, Part A1*, Vol. 5, (1967), 2415-2427
- [74] R. Viswanathan, B. C. Johnson and J. E. McGrath, *Polymer*, Vol. 25, (1984), 1827
- [75] Swier Copinga, Pierter G. Tepper, Cor J. Groll, Alan S. Horn, and Margarita L. Dubocovich *J. Med. Chem.* **36**, (1993), 2891-2898
- [76] O. Fischer, Kern, *J. Prakt. Chem.* **2**, (1916), 94, 34
- [77] Gisela Hieber, Dissertation 1995
- [78] Roger W. Alder, Martin R. Bryce, Nigel C. Goode, Nigel Miller, and Judith Owen, *J. C. S. Perkin I*, (1981), 2840
- [79] Kenneth T. Leffek and Przemyslaw Pruszyński, *Can. J. Chem.* Vol. **59**, (1989), 3034-3038
- [80] Heinz A. Staab, Claus Krieger, Gisela Hieber und Klaus Oberdorf, *Angew. Chem.* **109**, (1997), 1946-1949
- [81] Helmut Quast, Wolfgang Risler und Gisela Döllscher, *Synthesis*, 1972, 558
- [82] Houben-Weyl „Methode der organischen Chemie“ Vierte Auflage, Herausgeber Eugen Müller, Georg Thieme Verlag
- [83] Feng Wang, Tianlu Chen, Jiping Xu, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, (1998), 1421-1426
- [84] Fumio Keitoku, Masa-Aki Kakimoto, and Yoshio Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **32**, (1994), 317

- [85] P. Moulinie, R. M. Paroli, Z. Y. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **33**, (1995) 2741
- [86] F. W. Mercer, M. M. Fone, V. N. Reddy, A. A. Goodwin, *Polymer* **38**, (1997), 1989
- [87] H. S. Makowski, R. D. Lundberg, G. H. Singhal U. S. Patent 3, 870, 841 (1975)
- [88] R. W. Alder, P. S. Bowmann, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1968), 723
- [89] H. Chojnacki and Z. Laskowski. *Journal of Molecular Structure* **102**, (1983), 251-255
- [90] B. Brzezinski, E. Grech, Z. Malarski and L. Sobczyk, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **86** (10), (1990), 1777-1780
- [91] Ferdinand Bohlmann, *Chem. Ber.* **91**, (1958), 2157
- [92] J. Konsarski, *J. Mol. Struct.* **7**, (1971), 337
- [93] J. Skolik, P. J. Kraeger and M. Wiewiorowski, *Tetrahedron* **24**, (1968), 5439
- [94] E. E. Ernstbrunner and J. Hudec, *J. Mol. Struct.* **17**, (1973), 249
- [95] B. Brzezinski, T. Glowiak, E. Grech, Z. Malarski and L. Sobczyk, *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **2**, (1991), 1643-1647
- [96] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich, „Elektrochemie“ 3. Auflage, WILEY-VCH
- [97] G. Wedler „Lehrbuch der physikalischen Chemie“, 826, VCH, 1987
- [98] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, „Electrochemical methods Fundamentals and Applications“ John Wiley & Sons, 1980
- [99] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, Science & Technology, edited by B. V. R. Chowdari et al, (1998), 263-274
- [100] P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Defendieni, C. Poinson, M.B. Armand, *Solid State Ionics* **28-30**, (1988), 969-974
- [101] Rachna Mishra, K. J. Rau, *Solid State Ionics* **106**, (1998), 113-127
- [102] H. Falkenhagen, „Elektrolyte“, Leipzig, 1953, pp: 52
- [103] M. F. Daniel, B. Desbat, F. Cruege, O. Trinquet and J. C. Lassegues, *Solid State Ionics* **28-30**, (1988), 637-641
- [104] R. Tanaka, T. Iwase, T. Hori and S. Saito, in Proc. Intern. Congr. Polym. Electrolytes, St Andrews, Scotland (1987), 311-314
- [105] J. C. Lassegues, B. Desbat, O. Trinquet, F. Cruege and C. Poinson, *Solid State Ionics* **35**, (1989), 17-25
- [106] Gerhard Wegner, *Angew. Chem.* **93**, (1981) 352-371
- [107] H. Vink, *Makromol. Chem.* **182**, (1981), 279
- [108] Dissertation M. Wagner, Stuttgart 2000

**Erklärung:**

Die vorliegende Arbeit wurde von mir verfaßt, ich habe dabei keine anderen als angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Stuttgart, September 2001

Yang Zou