

**Synthese und Charakterisierung hochsulfonierter
homo-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e für den Einsatz in der
Mitteltemperaturpolymerelektrolytmembranbrennstoffzelle
(MT-PEMFC)**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte
Abhandlung

Vorgelegt von

Karin Anna Aniol

aus Ozimek

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hirth

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken

Mitberichter: Prof. Dr. Henning Krieg

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. rer. nat. Marc Kreutzbruck

Tag der mündlichen Prüfung:

03.02.2017

Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT)

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie (IGVP)

Universität Stuttgart

Stuttgart, 2017

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Synthese und Charakterisierung hochsulfonierter *homo*-Poly(arylenphenylphosphin-oxid)e für den Einsatz in der Mitteltemperaturpolymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (MT-PEMFC)“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

“Synthesis and characterization of highly sulfonated *homo*-poly(arylene phenyl phosphine oxide)s for application in intermediate Proton Exchange Membrane fuel cells (IT-PEMFC)”

Is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Karin Anna Aniol

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

Meiner Familie

„Ich habe gelernt, dass der Weg des Fortschritts

weder kurz noch unbeschwerlich ist.“

„Man muss nichts im Leben fürchten, man muss nur alles verstehen.“

Maria Skłodowska-Curie

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person, deshalb ist es jetzt an der Zeit, mich bei allen Menschen zu bedanken, die mir die Erstellung meiner Dissertation ermöglicht und zu deren Gelingen beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hirth für die freundliche Aufnahme in den Kreis seiner Doktoranden. Während unseres ersten Telefongesprächs war mir bereits nach wenigen Minuten bewusst, dass sich mein Gesprächspartner neben einer überwältigenden Fachexpertise auf zwischenmenschlicher Ebene sehr aufgeschlossen und entgegenkommend zeigte. Ich werde Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hirth immer als äußerst engagierten, nahezu rund um die Uhr erreichbaren Vollblutwissenschaftler-mit-Herz in sehr guter Erinnerung behalten.

Bei Herrn Prof. Dr. Henning Krieg und Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken bedanke ich mich ganz herzlich für den Mitbericht, ebenso wie bei Prof. Dr. rer. nat. Marc Kreuzbruck für den Prüfungsausschussvorsitz.

Zu ganz besonderem Dank bin ich Herrn Dr. rer. nat. Jochen Kerres, Leiter der Abteilung für Polymer- und Membranentwicklung am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, für die Vergabe eines zwar diffizilen aber überaus interessanten und herausfordernden Promotionsthemas sowie der damit verbundenen ausgezeichneten Betreuung verpflichtet. Sie war geprägt von vielen Freiheiten, zahlreichen anregenden Diskussionen, wertvollen Anregungen sowie einer einzigartigen Förderung. Insbesondere möchte ich mich auch für die Möglichkeit der Teilnahme an internationalen Tagungen bedanken, die sowohl zu einer fachlichen als auch persönlichen Weiterentwicklung beigetragen haben.

Ebenso möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Arbeitskollegen aus der Abteilung für Polymer- und Membranentwicklung am Institut für Chemische Verfahrenstechnik bedanken. Frau Inna Kharitonova und Frau Galina Schumski für die Unterstützung bei der Membrancharakterisierung. Herrn Dr. rer. nat. Andreas Chromik und Herrn Mario Hellmund für die Wartung der GPC-Anlage sowie der wertvollen Anregungen zur Problembehandlung der entsprechenden Messungen meiner „besonderen“ Membranproben und der damit verbunden grenzenlosen Nachsicht. Frau Dr. rer. nat. Corina Ellwein, mit der ich mir jahrelang das Büro teilen durfte, danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen sowie für die enorme Unterstützung sowohl auf fachlicher als auch persönlicher Ebene. Diese gemeinsame Zeit wird für mich immer eine besondere Bedeutung haben. Ein herzliches Dankeschön auch an meine Kollegen Herrn Dr. rer. nat. Imre Hajdok, Herrn Dr. rer. nat. Vladimir Atanasov, M.Eng. Hyeon-

grae Cho und Dipl.-Chem. Johannes Bender für die zahlreichen sehr aktiv gestalteten und für Körper und Geist ausgleichenden Pausen.

Ein sehr großer Dank gilt auch den unzähligen wissenschaftlichen Hilfskräften Frau Henrike Miess, Frau Johanna Dollinger und insbesondere Frau Patrizia Cichon, die durch zahlreiche Untersuchungen in Südafrika im Rahmen eines Praktikums maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. In diesem Zusammenhang gilt ebenso mein besonderer Dank Herrn Prof. Henning Krieg et. al für die Realisierung und hervorragenden Betreuung des oben benannten Praktikums an der North-West University in Potchefstroom Campus, Südafrika.

Ich möchte mich ebenfalls bei Herrn Thomas Lorenz und seinem Werkstatt-Team für die schnelle Bearbeitung von kurzfristig sehr dringenden Arbeitsaufträgen und bei Herrn Robert Fettig für die schnelle und zuverlässige Hilfe zu den Themen der Laborsicherheit und Abfallentsorgung sowie bei der Erstellung von Verbrauchsbilanzen bedanken.

Bei Frau Katrin Hungerbühler und Herrn Dr. Sorescou bedanke ich mich ganz herzlich für die schnelle, fachkompetente und stets geduldige sowie freundliche Unterstützung bei der Überwindung bürokratischer „Schmankerl“.

Nicht minder aufreibend waren die vergangenen Jahre ebenso für meine Familie und Freunde, die dieses Werk in allen Phasen mit jeder möglichen Unterstützung bedacht haben. Ohne ihre liebevolle und ausgleichende Fürsorge wäre der „Marathonlauf“, zum Teil im Sprinttempo, bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht zu bewältigen gewesen. Da das Beste oft zuletzt genannt wird, gilt an dieser Stelle mein besonderer und ausdrücklicher Dank einer einzigartigen, mich inspirierenden und mich in Allem unermüdlich unterstützenden Frau, meiner Mutter. Sie lehrte mich Disziplin und Durchhaltevermögen ohne meine Menschlichkeit zu vergessen. Eigenschaften, die das Fundament einer jeden Herausforderung des Lebens darstellen und unumgänglich für das Erreichen der eigenen Ziele sind. Danke, Mama.

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	1
2	Kurzfassung	8
3	Summary	11
4	Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	14
5	Stand der Wissenschaft und Technik	23
5.1	Brennstoffzellen im Überblick	23
5.2	Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC)	24
5.2.1	Funktionsprinzip einer PEMFC	24
5.2.2	Vorteile einer MT-PEMFC gegenüber einer NT-PEMFC	26
5.3	Membranmaterialien für den Einsatz in der PEMFC	28
5.3.1	Anforderungen an das Membranmaterial	28
5.3.2	Membranmaterialien	29
5.3.2.1	Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäuren (PFSA)	29
5.3.2.2	Modifizierte Perfluorosulfonsäuren (PFSA)	33
5.3.2.3	Alternative sulfonierte Polymermembranen und ihre Komposite	34
5.3.2.4	Anorganisch-organische Komposite	37
5.3.2.5	Säure-Base-Blendmembranen	38
5.4	Degradation von Polymerelektrolytmembranen	46
5.4.1	Mechanische Degradation	46
5.4.2	Thermische Degradation	47
5.4.3	Chemische/Elektrochemische Degradation	47
5.5	Der Hybrid-Schwefel-Prozess und seine Komponenten	52
5.5.1	Wissenschaftlicher und technologischer Hintergrund	52
5.5.2	Vorteile der HyS-Elektrolyse gegenüber der PEM-Elektrolyse	54
5.5.3	Anforderungen an das Membranmaterial	55

6 Experimenteller Teil	57
6.1 Verwendete Chemikalien	57
6.2 Synthese und Charakterisierung der hochsulfonierten <i>homo</i> -Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (Methode 1)	58
6.2.1 Monomersynthese.....	59
6.2.2 <i>Tri</i> -sulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) Typ I (TsPAEPPO-I).....	60
6.2.3 <i>Tri</i> -sulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) Typ II (TsPAEPPO-II).....	62
6.2.4 <i>Tri</i> -sulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylenthioetherphenylphosphinoxid) Typ I (TsPATEPPO-I).....	63
6.2.5 <i>Tri</i> -sulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylenthioetherphenylphosphinoxid) Typ II (TsPATEPPO-II).....	64
6.3 Synthese und Charakterisierung der sulfonierten <i>homo</i> -Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (Methode 2).....	65
6.3.1 Nicht-funktionalisierte <i>homo</i> -Poly(arylenphenylphosphinoxid)e	66
6.3.1.1 <i>homo</i> -Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) Typ I (PAEPPO-I).....	66
6.3.1.2 <i>homo</i> -Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) Typ II (PAEPPO-II).....	68
6.3.1.3 <i>homo</i> -Poly(arylenthioetherphenylphosphinoxid) Typ I (PATEPPO-I).....	69
6.3.1.4 <i>homo</i> -Poly(arylensulfonphenylphosphinoxid) Typ I (PASPPO-I).....	71
6.3.1.5 <i>homo</i> -Poly(arylenthioetherphosphinoxid) Typ II (PATEPPO-II).....	72
6.3.2 Post-Funktionalisierung der nicht-funktionalisierten <i>homo</i> -Poly(arylenphosphinoxid)e	73
6.3.2.1 Sulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) (sPAEPPO-I)	73
6.3.2.2 Sulfoniertes <i>homo</i> -Poly(arylensulfonphenylphosphinoxid) (sPASPPO)	74
6.4 Herstellung ternärer Basenüberschussblendmembranen.....	75
6.4.1 Herstellung der ionisch vernetzen binären Basenüberschussblendmembranen .75	
6.4.2 Dotierung der binären Basenüberschussblendmembranen	76
6.5 Monomer-, Polymer- und Membrancharakterisierung.....	77
6.5.1 Strukturaufklärung.....	77
6.5.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)	78

6.5.3	Viskosimetrie.....	79
6.5.4	Ionenaustauscherkapazität (IEC)	82
6.5.5	Thermische Stabilität.....	83
6.5.6	Oxidative Stabilität	83
6.5.7	Rasterelektronenmikroskop (REM).....	84
6.5.8	Brennstoffzellentests	84
6.5.9	HyS-Elektrolysetests	84
7	Ergebnisse und Diskussion	86
7.1	Synthese und Charakterisierung der hochsulfonierten <i>homo</i> -Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (Methode 1)	86
7.1.1	Synthese und Charakterisierung der hochsulfonierten Monomere	86
7.1.1.1	Strukturaufklärung neuer Monomere mittels NMR-Spektroskopie und der Inkrementmethode	88
7.1.1.2	Optimierung der Reaktionsparameter	91
7.1.1.3	Untersuchung ein- und zweiwertiger Salzformen.....	94
7.1.2	Synthese und Charakterisierung der hochsulfonierten <i>homo</i> -Poly(arylenphenylphosphinoxid)e.....	97
7.1.2.1	Strukturaufklärung der <i>tri</i> -sulfonierten <i>homo</i> -Poly(arylenphenylphosphinoxid)e	97
7.1.2.2	Syntheseoptimierung.....	106
7.1.2.3	Thermische Stabilität.....	115
7.2	Synthese und Charakterisierung der sulfonierten <i>homo</i> -Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (Methode 2).....	119
7.2.1	Synthese der nicht-funktionalisierten <i>homo</i> -Poly(arylenphenylphosphinoxid)e.....	120
7.2.1.1	Charakterisierung der <i>homo</i> -Poly(arylenphenylphosphinoxid)e	120
7.2.1.2	Syntheseoptimierung.....	127
7.2.1.3	Thermische Stabilität.....	142
7.2.2	Sulfonierung der nicht-funktionalisierten <i>homo</i> -Poly(arylenphosphinoxid)e	146
7.2.2.1	Optimierung der Reaktionsparameter.....	146

7.2.2.2	Thermische Stabilität.....	154
7.3	Herstellung und Charakterisierung ionisch vernetzter binärer Basenüberschussblendmembranen	157
7.3.1	Herstellung der ionisch vernetzter Basenüberschussblendmembranen.....	158
7.3.1.1	Herstellungsoptimierung.....	159
7.3.1.2	Dotierung der ionisch vernetzter binären Basenüberschussblendmembranen	161
7.3.2	Charakterisierung der ionisch vernetzten binären Basenüberschussblendmembranen (PBI-OO®).....	166
7.3.2.1	Oxidative Stabilität.....	166
7.3.2.2	Thermische Stabilität.....	190
7.3.3	Charakterisierung der ionisch vernetzter Basenüberschussblendmembranen (F ₆ -PBI)	193
7.3.3.1	Oxidative Stabilität (ex-situ).....	193
7.3.3.2	Thermische Stabilität.....	218
7.4	Brennstoffzellentests.....	220
7.4.1	Ternäre Basenüberschuss-Blendmembranen mit F ₆ -PBI als Blendkomponente	221
7.5	HyS-Elektrolysetests.....	223
7.5.1	Binäre Basenüberschuss-Blendmembranen mit PBI-OO® als Blendkomponente	224
7.5.2	Binäre Basenüberschuss-Blendmembranen mit F ₆ -PBI als Blendkomponente.....	226
8	Zusammenfassung	229
9	Literaturverzeichnis.....	237

1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

ADL	Acid Dope Level (Dotierungsgrad)
AFC	Alkaline Fuel Cell (Alkalische Brennstoffzelle)
BaCO ₃	Bariumcarbonat
BFPPO	4,4'-Bisfluorobiphenylphosphinoxid
BP	4,4'-Bishydroxybiphenyl
BHPPO	4,4'-Bishydroxybiphenylphenylphosphinoxid
BMIBF ₄	1-Butyl-1,3-methylimidazoliumtetrafluorcarbonat
BMITf	1-Butyl-1,3-methylimidazoliumtriflat
BPBT	Biphenyl-4,4'-dithiol
Ca(OH) ₂	Kalziumhydroxid
CEM	Cation-Exchange-Membrane (Kationenaustauschermembran)
CDCl ₃	Deuteriertes Chloroform
CHOOH	Ameisensäure
Co	Kobalt
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COSY	Correlated Spectroscopy
DG	Dotierungsgrad
DMAc	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (Direktmethanolbrennstoffzelle)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	Deuteriertes Dimethylsulfoxid

Ds-	<i>di</i> -sulfoniert
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
DVB	Divinylbenzol
EA	Elementaranalyse
EtOH	Ethanol
EW	Equivalent weight (Äquivalentgewicht)
FEP	Fluorethylenpropylen
F ₆ PBI	F ₆ -Polybenzimidazol
FC	Fuel cell (Brennstoffzelle)
Fe	Eisen
FR	Fenton Reagenz
FT	Fenton Test
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GDE	Gas diffusion electrode (Gasdiffusionselektrode)
GDL	Gas diffusion layer
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBr	Bromwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
HClO ₄	Perchlorsäure
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₃ O ⁺	Hydronium-Ion
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure

H ₃ PO ₃	Phosphonsäure
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HNO ₃	Salpetersäure
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HyS	Hybrid Sulfur
Hz	Hertz
IEC	Ion Exchange Capacity (Ionenaustauscherkapazität)
I-Effekt	Induktiver Effekt
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
KOH	Kaliumhydroxid
LiBr	Lithiumbromid
LiOH	Lithiumhydroxid
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell (Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle)
MEA	Membrane Electrode Assembly (Membran-Elektroden-Einheit)
M-Effekt	Mesomerer Effekt
MMV	Molmassenverteilung
M _n	Zahlenmittel des Molakularmasse
M _w	Gewichtsmittel der Molmasse
M _η	Viskositätsmittel der Molmasse
Ms-	<i>mono</i> -sulfoniert
MT	Mitteltemperatur
MWD	Molecular Weight Distribution (MMV)
NaOH	Natriumhydroxid

Ni	Nickel
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
NT	Niedertemperatur
OCV	Open Circuit Voltage (Leerlaufspannung)
ORMOSIL	Organically Modified Silicate (organisch modifiziertes Silikat)
PA	Phosphoric Acid (Phosphorsäure)
PAA	Polyacrylamid
PAEPPO	Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (Phosphorsäurebrennstoffzelle)
PASPPO	Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)
PATEPPO	Poly(arylthioetherphenylphosphinoxid)
PBI	Polybenzimidazol
PBIOO [®]	Polybenzimidazol-OO (Hersteller: FuMA-Tech)
PD	Polydispersität
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PEK	Polyetherketon
PEEK	Polyetheretherketon
PEEKK	Polyetheretherketonketon
PEM	Proton Exchange Membrane (Protonenaustauschermembran)
PEMFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell (Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle)
PEI	Polyethylenimin
PEO	Polyethylenoxid

PES	Polyethersulfon
PFSA	Poly(perfluoroalkylsulfonsäure)
PI	Polyimid
POP	Polyphenoxyphosphazen
ppm	parts per million („Teile von einer Million“; 10^{-6})
PPO	Polyphenylenoxid
PPP	Poly(p-phenylen)
PPS	Polyphenylensulfid
PSF	Polysulfon
PSU	Polysulfon Udel [®]
Pt	Platin
PTFE	Poly(tetrafluorethylen), Teflon [®]
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskop
RH	Relative Humidity (relative Feuchte)
RI	Differentialrefraktometer
RT	Raumtemperatur
Ru	Ruthenium
SD	Sulfonation Degree (Sulfonierungsgrad)
SEC	Size Exclusion Chromatography
S _N Ar	Nukleophile aromatische Substitution
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell (Oxidkeramische Brennstoffzelle)
SO ₃ H	Sulfonsäuregruppe

SO ₃ K	K ⁺ -Salz der Sulfonsäuregruppe
sPASPPO	sulfoniertes Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)
TBAC	tetra- <i>n</i> -Butylammoniumchlorid
TBBT	4,4'-Thiobisbenzylthiol
Tf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
TFE	Tetrafluorethylen
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Ts-	<i>tri</i> -sulfoniert
WE	Wiederholungseinheit
wt.	Weight

Symbole

<i>c</i>	Konzentration der Polymerlösung
IEC _{direkt}	Direkte Ionenaustauscherkapazität
<i>m_i(t)</i>	Masse einer Polymerprobe <i>i</i> nach einer Expositionszeit <i>t</i>
<i>m_{Probe}</i>	Masse der Polymerproberobe
<i>m_{trocken}</i>	Trochengewicht der Polymerprobe
<i>M_i</i>	Molmasse des Moleküls/Polymers der Länge <i>i</i>
<i>M_n</i>	Zahlenmittel der Molmasse
<i>M_{PA}</i>	Molmasse der Phosphorsäure
<i>M_{PBI}</i>	Molmasse des Polybenzimidazols
<i>M_w</i>	Gewichtsmittel der Molmasse
<i>M_η</i>	Viskositätsmittel der Molmasse
<i>n_η</i>	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad

1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

N_i	Anzahl der Moleküle/Polymere der Länge i
t	Rollzeit der Polymerlösung
t_0	Rollzeit des reinen Lösungsmittels
T_g	Glasübergangstemperatur
$T_{5wt.\%}^{loss}$	Temperatur bezüglich des 5 Gew.-%igen Massenverlustes
$T_{SO_3H}^{onset}$	Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe
$T_{backbone}^{onset}$	Degradationstemperatur des Polymergerüsts
V_{NaOH}	Volumen einer 0,1N Natriumhydroxidlösung
η	Viskosität der Polymerlösung
η_0	Viskosität des reinen Lösungsmittels
η_{inh}	Inhärente Viskosität
η_{red}	Reduzierte Viskosität
η_{rel}	Relative Viskosität
η_{sp}	Spezifische Viskosität
$[\eta]_k$	Intrinsische Viskosität
ρ	Dichte der Polymerlösung
ρ_0	Dichte des reinen Lösungsmittels

2 Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von sulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)en und deren Anwendung als saure Vernetzer in Basenüberschussblendmembranen mit verschiedenen Polybenzimidazol-Typen (PBI) als basische Blendkomponenten. Das optimierte Membranmaterial wird sowohl *ex-situ* als auch *in-situ* hinsichtlich der oxidativen Stabilität für den Einsatz in der Mitteltemperaturbrennstoffzelle (MT-PEMFC) sowie dem HyS-Elektrolyseur (Hybrid Sulfur) untersucht.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Synthese und Charakterisierung sulfonierter *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e mit Strukturvariationen im Bisphenol- und Bisbenzothiolteil. Es wird angenommen, dass diese aufgrund der polaren Phosphonylgruppe sehr gute Protonenakzeptoren sind. Der hydrophile Charakter des polymeren Grundgerüsts soll zu einer stärkeren Quellung in *ortho*-Phosphorsäure und einer besseren Anbindung derselben an das Membranmaterial beitragen. Die Synthese der sulfonierten *homo*-Poly(arylen)-Ionomere erfolgt über zwei etablierte Synthesewege:

(1) Synthesestrategie 1:

Direkte Polykondensation eines hochsulfonierten F-terminierten 4,4'-Bisfluorobiphenylphosphinoxids (**TsBFPPO**) und kommerziellen OH- (**BHPPO**, **BP**) bzw. SH-terminierten Monomeren (**TBBT**, **BPBT**) zu den entsprechenden *tri*-sulfonierten Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en (**TsPAEPPPO-I**, **TsPAEPPPO-II**) und *tri*-sulfonierten Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)en (**TsPATEPPO-I**, **TsPATEPPO-II**).

(2) Synthesestrategie 2:

Postfunktionalisierung der zuvor via Polykondensation synthetisierten hydrophoben *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e (**PAEPPPO-I**, **PAEPPPO-II**) und *homo*-Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)e (**PATEPPO-I**, **PATEPPO-II**) mit Oleum als ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$) Sulfonierungsreagenz (**sPAEPPPO-I**, **sPASPPPO**).

Im Rahmen der Synthesestrategie 1 geht der Synthese der sulfonierten *homo*-Poly(arylen)e die Synthese des *tri*-sulfonierten 4,4'-Bisfluorobiphenylphosphinoxid (**TsBFPPO**) voraus. Die Sulfonierung von **BFPPO** erfolgt via elektrophiler aromatischer Substitution ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) mit Oleum als Sulfonierungsreagenz. Eine Optimierung der Reaktionsparameter sowie des Aufreinigungsverfahrens des Rohprodukts soll zu kürzeren Reaktionszeiten, gut reproduzierbaren Produkten und sehr guten Ausbeuten führen. Mit dem Ziel, Polykondensate mit mittleren Molmassen von $M_n > 10.000 \text{ g mol}^{-1}$ herzustellen, wird die anschließende Umsetzung des **TsBFPPO** via Polykondensationsreaktion bezüglich der Reaktionstemperatur und durch Variationen des Lösungsmittels optimiert. Der Vorteil der Synthesestrategie 1 liegt in einem reproduzierbaren Sulfonierungsgrad des resultierenden sulfonierten Poly(arylen)-Ionomers.

Im Zuge der Synthesestrategie 2 folgt der Synthese der nicht-funktionalisierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e die Postsulfonierung mit Oleum. Die Synthesevorschriften für die hydrophoben Poly(arylen)e werden durch Variationen der Reaktionsparameter (Reaktionstemperatur, Basenüberschuss) so optimiert, dass mittlere Molmassen von $M_n > 20.000 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten werden, da im Zuge der Postsulfonierung aufgrund der sehr harten Reaktionsbedingungen mit einer möglichen Degradation des Polymergerüsts gerechnet werden muss. Ein weiterer Nachteil gegenüber der Synthesestrategie 1 ist das statistische Einführen der Sulfonsäuregruppen während der Postsulfonierung, was eine exakte Reproduzierbarkeit des Sulfonierungsgrads nicht ermöglicht. Aus diesem Grund sollen die hydrophoben Poly(arylen)e hauptsächlich als Vergleichssubstanzen zur exakten Strukturanalyse der sulfonierten Analoga herangezogen werden. Im nächsten Schritt werden **PAEPPO-I** und **PATEPPO-I** als Repräsentanten der Bisphenol- und Bisbenzothiolstruktur ausgewählt. Während das **PAEPPO-I** direkt sulfoniert wird, geht der Synthese des **sPASPPO** die Oxidation des **PATEPPO-I** zum **PASPPO** voraus. Die resultierenden Sulfonbrückenbindungen ($-\text{SO}_2-$) stabilisieren das aromatische Polymergerüst durch den $-M$ -Effekt gegenüber der, in Folge der harschen Reaktionsbedingungen der Postsulfonierung, möglichen Degradation.

Für die Auswahl der synthetisierten *homo*-Poly(arylen)-Ionomere (**TsPAEPPO-I**, **TsPAEPPO-II**, **sPAEPPO-I**, **TsPATEPPO-I**, **TsPATEPPO-II**) als saure Blendkomponenten sollen vergleichbare Ionenaustauscherkapazitäten, ausreichende Molmassen und thermische Stabilitäten, gute Reproduzierbarkeiten sowie eine vollständige Mischbarkeit mit den basischen PBI-Blendkomponenten (**PBIOO**[®], **F₆PBI**) genannt werden. Die homogenen binären Basenüberschussblendmembranen werden im Verhältnis 70:30 Gew.-% hergestellt und sowohl *ex-situ* im Rahmen des Fenton Tests (FT) als auch *in-situ* in der MT-PEMFC sowie dem HyS-Elektrolyseur unter Realbedingungen untersucht. Die Untersuchung der oxidativen Stabilität der binären Basenüberschussblendmembranen im Rahmen des FT erlaubt eine Vorauswahl (Membran-Screening) geeigneter Membranmaterialien für den Einsatz im Realbetrieb. Der ermittelte Massenverlust des binären Membranmaterials während des FT gibt, gegenüber dem Massenverlust der reinen PBI-Blendmembranmaterialien, Aufschluss über die Stärke der Stabilisierung des binären Blendsystems über die ausgebildete ionische Vernetzung. Untersuchungen der Molmassenverteilungen (MMV) via Gelpermeationschromatographie (GPC), der thermischen Stabilität via Thermogravimetrischer Analyse (TGA) sowie Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM), bestätigen den stabilisierenden Effekt auf das Membranmaterial. Demzufolge nimmt die Stabilität der untersuchten Basenüberschussblendmembranen in Anlehnung an den Massenverlust nach $t = 144 \text{ h}$ in FR in folgender Reihenfolge ab:

TsPAEPPPO-I-PBIOO > TsPAEPPPO-II-PBIOO > TsPATEPPPO-II-PBIOO > sPAEPPPO-I-PBIOO > TsPATEPPPO-I-PBIOO und **TsPATEPPPO-I-F₆PBI > TsPAEPPPO-II-F₆PBI > TsPATEPPPO-II-F₆PBI > TsPAEPPPO-I-F₆PBI > sPAEPPPO-I-F₆PBI.**

Versuche zur Dotierung der binären **PBIOO[®]**- und **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen in *ortho*-Phosphorsäure (H₃PO₄) bei 130 °C zeigen, dass die **PBIOO[®]**-Blendmembranen gegenüber den **F₆PBI**-Analoga eine viel höhere Affinität zur Phosphorsäureaufnahme besitzen. Im realen Brennstoffzellenbetrieb in einer H₂/Luft-PEMFC zeigen **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPPO-II-F₆PBI** mit den niedrigsten ADLs (Acid Doping Level) bessere Leistungen als die Referenzmembran AB-PBI. Demzufolge kann hier die Annahme, dass ein höherer Dotierungsgrad mit einer besseren Leistung im realen Brennstoffzellenbetrieb des ternären Blendsystems gleichzusetzen ist, nicht bestätigt werden. Zum anderen zeigen höher dotierte Basenüberschussblendmembranen (**TsPAEPPPO-I-F₆PBI**, **sPAEPPPO-I-F₆PBI**, **TsPATEPPPO-I-F₆PBI**) einen frühen Leistungseinbruch, da ein Ausbluten der Phosphorsäure zum Fluten der Elektroden führt. Für den Einsatz der Basenüberschussblendmembranen im HyS-Elektrolyseur spielt die Stabilität in Schwefelsäure (H₂SO₄) eine ausschlaggebende Rolle. Ausreichende Stabilitäten weisen die Blendmembranen **TsPAEPPPO-I-PBIOO**, **TsPATEPPPO-PBIOO**, **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPPO-I-F₆PBI** auf. Gegenüber der Referenzmembran **Nafion[®]115** zeigen die **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen im realen Elektrolyseurbetrieb eine um nahezu 30 % verbesserte Effizienz und können als vielversprechendes Membranmaterial betrachtet werden.

Das Fazit dieser Arbeit ist, dass im Fall der synthetisierten *homo*-Poly(arylen)-Ionomere die vorgestellte Synthesestrategie 1 gegenüber der Synthesestrategie 2 effizienter ist und zu nahezu exakt reproduzierbaren Produkten führt. Zudem ist ein hoher ADL der Basenüberschussblendmembranen nicht zwingend gleichbedeutend mit einer guten Leistung des dotierten Membranmaterials im realen Brennstoffzellenbetrieb. Somit ist ein, an jedes System individuell angepasster, ADL notwendig. Als abschließende Erkenntnis soll festgehalten werden, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Basenüberschussblendmembranen sowohl eine hohe Phosphorsäure- als auch Schwefelsäurestabilität besitzen und somit sowohl für den Einsatz in einer H₂/Luft-PEMFC als auch im HyS-Elektrolyseur mit sehr guten Leistungen geeignet sind. Somit konnte diese Arbeit einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung neuartiger Membranmaterialien im Rahmen des Säure-Base-Blendkonzepts und deren multiple Einsatzfähigkeit in Mitteltemperaturanwendungen leisten.

3 Summary

This present work is concerned with the synthesis and characterization of sulfonated *homo*-poly(arylene phenyl phosphine oxide)s as well as their application as acidic cross-linkers in base-excess blendmembranes and different types of polybenzimidazole (PBI) as a basic blend component. The optimized membranes are investigated both *ex-situ* and *in-situ* respective to their oxidative stability for application in the intermediate-temperature fuel cell (IT-PEMFC) as well as in the HyS-electrolyzer (Hybrid Sulfur).

The focus of this work is placed to the synthesis and characterization of sulfonated *homo*-poly(arylene phenyl phosphine oxide)s with structural variations of the bisphenolic and bisbenzenethiolic parts. Due to the polar phosphonyl group they are expected to be excellent proton acceptors. The hydrophilic character of the polymeric backbone causes an increase in swelling in phosphonic acid (PA) and a better intergration to the membrane. The synthesis of the sulfonated ionomers results from two established synthetic routes:

(1) Synthetic strategy 1:

Direct polycondensation of a highly sulfonated F-terminated 4,4'-bis(fluorobiphenyl)-phenyl phosphine oxide (**TsBFPPO**) and commercially available OH- (**BHPPO**, **BP**) and SH-terminated (**TBBT**; **BPBT**) monomers for obtaining the corresponding *tri*-sulfonated *homo*-Poly(arylene ether phenyl phosphine oxide)s (**TsPAEPPPO-I**, **TsPAEPPPO-II**) and *tri*-sulfonated *homo*-Poly(arylene thioether phenyl phosphine oxide)s (**TsPATEPPO-I**, **TsPATEPPO-II**).

(2) Synthetic strategy 2:

Post-sulfonation of the initially prepared hydrophobic *homo*-Poly(arylene ether phenyl phosphine oxide)s (**PAEPPPO-I**, **PAEPPPO-II**) and *homo*-Poly(arylene thioether phenyl phosphine oxide)s (**PATEPPO-I**, **PATEPPO-II**) with oleum (H₂SO₄/SO₃) as sulfonation reagent (**sPAEPPPO-I**, **sPASPPPO**).

Following the synthetic strategy 1, the synthesis of the highly sulfonated *homo*-poly(arylene)s starts with the synthesis of the *tri*-sulfonated 4,4'-bis(fluorobiphenyl)phenyl phosphine oxide (**TsBFPPO**). The sulfonation reaction of **BFPPO** is carried out via electrophilic aromatic substitution reaction (S_EAr) with oleum as sulfonation reagent. An improvement of the reaction parameters as well as the purification procedure of the raw product is supposed to lead to reduced reaction times as well as to products with excellent reproducibility and yields. Aiming to produce polymers with an average molar mass of $M_n > 10.000 \text{ g mol}^{-1}$ the polycondensation reaction of **TsBFPPO** via polycondensation reaction is improved in terms of reaction

temperature and solvents. One of the advantages of synthetic strategy 1 is a reproducible sulfonation degree of the resulting sulfonated poly(arylene) ionomers. Within the scope of synthetic strategy 2 the synthesis of the unfunctionalized *homo*-poly(arylene phenyl phosphine oxide)s is followed by the post-sulfonation with oleum as sulfonation reagent. The optimization of the synthesis of the hydrophobic poly(arylene)s is improved by variations of the parameters as reaction temperature and base excess to obtain products with average molar masses of $M_n < 20.000 \text{ g mol}^{-1}$. Due to the harsh reaction conditions of the post-sulfonation resulting in degradation of the polymeric backbone is anticipated. Another disadvantage compared with synthetic strategy 1 is the random insertion of the sulfonic acid groups during the post-sulfonation which does not allow a reproducibility of the sulfonation degree of the ionomer. For this reason, the hydrophobic poly(arylene)s are simply used as reference substances for an accurate structural analysis of the sulfonated analogs. In the following step **PAEPPPO-I** and **PATEPPPO-I** are selected as representatives of the bisphenol and bisbenzenethiol structure. The resulting sulfone bridges stabilize the aromatic backbone with their –M-Effekt against possible degradation due to the harsh reaction conditions of the post-sulfonation. In order to obtain flexible polymer electrolyte membranes (PEM), the prepared sulfonated polymers are blended with PBI.

The general criteria for the selection of the synthesized *homo*-poly(arylene) ionomers (**TsPAEPPPO-I**, **TsPAEPPPO-II**, **sPAEPPPO-I**, **TsPATEPPPO-I**, **TsPATEPPPO-II**) as acidic blend components are similar ion exchange capacities, sufficient molar masses and thermal stabilities, satisfying reproducibilities and a good miscibility with the basic PBI blend components (**PBIOO**[®], **F₆PBI**). Homogeneous base excess blend membranes with a ratio 70:30 wt.-% are fabricated and investigated both *ex-situ* within the Fenton test (FT) and *in-situ* under real-life conditions in a IT-PEMFC as well as in a HyS-electrolyzer. Investigations of the oxidative stability of the binary base excess blend membranes within the FT allow a preselection (membrane screening) of suitable membranes for application under real-life conditions. Investigations of the molar mass distribution (MMD) via Size Exclusion Chromatography (SEC), the thermal stability via thermal gravimetric analysis (TGA) as well as scanning electron microscope recordings (SEM) confirm the stabilizing effect of the blend membranes in comparison to the pure PBI membranes. Therefore the stability of the investigated base excess blend membranes decreases according to the mass loss after $t = 144 \text{ h}$ in Fenton Reagent (FR) in the order:

TsPAEPPPO-I-PBIOO > TsPAEPPPO-II-PBIOO > TsPATEPPPO-II-PBIOO > sPAEPPPO-I-PBIOO > TsPATEPPPO-I-PBIOO and **TsPATEPPPO-I-F₆PBI > TsPAEPPPO-II-F₆PBI > TsPATEPPPO-II-F₆PBI > TsPAEPPPO-I-F₆PBI > sPAEPPPO-I-F₆PBI**.

Doping experiments of the binary **PBIOO**[®] and **F₆PBI** base excess blend membranes with phosphoric acid (H₃PO₄) at 130 °C show a greater phosphoric acid absorption affinity of the **PBIOO**[®] blend membranes compared with the **F₆PBI** analogs. **TsPAEPPO-II-F₆PBI** and **TsPATEPPO-II-F₆PBI** show under real-life conditions in a H₂/Air-PEMFC compared to the reference membrane **AB-PBI** better performances. Therefore the assumption that an increase in the ADL (acid doping level) has impact on the better performance in the fuel cell operation cannot be confirmed. Otherwise base-excess blend membranes with a high ADL (**TsPAEPPO-I-F₆PBI**, **sPAEPPO-I-F₆PBI**, **TsPATEPPO-I-F₆PBI**) show an early limitation in performance due to flooding of the electrodes with phosphoric acid by bleeding out of the membranes. For an application of the base excess blend membranes in the HyS-electrolyzer the stability in sulfuric acid (H₂SO₄) plays a decisive role. The blend membranes **TsPAEPPO-I-PBIOO**, **TsPATEPPO-PBIOO**, **TsPAEPPO-II-F₆PBI** and **TsPATEPPO-I-F₆PBI** show sufficient stabilities. In comparison to the reference membrane **Nafion**[®]**115** the **F₆PBI** base excess blend membranes show an almost 30 % improved efficiency in HyS-electrolyzer operations and therefore can be considered as promising membrane materials.

The conclusion of this work is that in the case of the synthesized *homo*-poly(arylene) ionomers the synthetic strategy 1 is more efficient than the synthetic strategy 2 and leads to well reproducible products. Moreover a high ADL of the base excess blend membranes is not imperatively equivalent to an excellent performance of the doped membrane materials in fuel cell operations. Consequently an individually adjusted ADL for every single blend membrane system is necessary. As a concluding perception it should be mentioned that the base excess blend membranes being introduced in this work possess both a high stability against phosphoric and sulfuric acid. Therefore, they are suitable for application both in a H₂/Air-PEMFC and a HyS-electrolyzer with excellent performances. For this reason, this work is able to contribute significantly in development of novel membrane materials in the framework of the acid-base blend concept. Moreover, this work can illustrate their multiple availability for use in intermediate temperature operations.

4 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Die absehbare Verknappung fossiler Energieträger ist und bleibt seit Mitte der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts ein aktuelles Thema. Auch aufgrund gesetzgeberischer Maßnahmen ist das öffentliche Interesse für Umweltbelange und den rasch steigenden Bedarf an elektrochemischen Energiespeichersystemen gewachsen. Brennstoffzellen haben somit das Potential, eine bedeutende Rolle in der zukünftigen Energieversorgung zu spielen. Sie decken ein sehr breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten ab, wie in mobilen Anwendungen, der Hausenergieversorgung, der Kraft-Wärme-Kopplung in der Industrie sowie in Kleinanwendungen als Batterie- und Akkusersatz (1). Bereits 2003 wurde von Daimler Chrysler zusammen mit zehn europäischen Verkehrsbetrieben ein Programm gestartet, in dessen Rahmen insgesamt 30 Stadtbusse im Flottenbetrieb getestet wurden und sich bewährt haben. Diese Stadtbusse waren mit einer 200-kW-PEM-Brennstoffzelleneinheit ausgerüstet und hatten eine Reichweite von 200 km. Hierbei wurden keinerlei Schadstoffe emittiert und der Betrieb erfolgte nahezu geräuschlos (2).

Die ersten Versuche zum Forschungsfeld Brennstoffzelle wurden 1838 vom deutschen Chemiker Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) durchgeführt (3). Die Entdeckung der Brennstoffzelle wird jedoch 1839 dem Richter Sir William Grove (1811-1896) zugeschrieben, während viele grundlegende elektrochemische Entdeckungen bereits vom Anfang des 19. Jahrhunderts datieren (4). Durch einen Unfall induziert, kehrte Grove die Spaltung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff mittels Elektrolyse um, welche wiederum der Entdeckung von Sir Anthony Carlisle und William Nicholson zuzuordnen ist (5; 6). Der experimentelle Aufbau wurde zunächst als „Gasbatterie“ bezeichnet. Erst 1893 gelang es dem Leipziger Professor für Physikalische Chemie Friedrich Wilhelm Ostwald die einer Brennstoffzelle zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten aufzudecken und somit den Grundstein für die spätere Brennstoffzellenforschung zu legen. Hierzu zählt die Kopplung der Brennstoffzellenkomponenten Elektroden, Elektrolyt, oxidierende bzw. reduzierende Reagenzien sowie Anionen und Kationen (7). Demnach beschrieb Ostwald *„eine Brennstoffzelle ... eine elektrochemische Zelle, die kontinuierlich die chemische Energie eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie umwandelt, wobei die Elektrodenprozesse in einem invarianten Elektrode-Elektrolyt-System ablaufen“* (1894) und bezeichnete das 20. Jahrhundert als das Zeitalter der elektrochemischen Verbrennung (1). Durch die Erfindung der „Dynamomaschine“, einem elektrischen Generator, von Werner von Siemens (1866) sowie der Verbrennungsmotoren (Nikolaus August Otto, 1863, Rudolf Diesel, 1892) und der Gasturbine (John Barber, 1791) wurde die Dampfmaschine (Thomas Newcomen, 1712) abgelöst und die zweite industrielle Revolution eingeleitet. Dadurch nahm das Interesse an der eher komplexen

„Galvanischen Gasbatterie“ zunehmend ab (1). Erst 1933 wurde die Forschungsgemeinschaft durch Arbeiten von Thomas Francis Bacon, welcher die erste praktisch anwendbare alkalische Brennstoffzelle präsentierte, wieder auf das Forschungsfeld Brennstoffzelle hingeführt. Angetrieben durch das Gemini-Programm entwickelte die General Electric Company (GE) für die NASA sowie McDonnell Aircraft diese Technologie weiter, so dass bereits 1959 die Arbeitsgruppe um Harry Ihring in der Lage war, eine alkalische Brennstoffzelle mit einer Leistung von 15 kW für einen Traktor von Allis-Chalmers zu bauen. Durch die Kommerzialisierung des Membranmaterials Teflon (Poly(tetrafluoroethylen), PTFE) in den frühen 1950ern konnte dieses in Kombination von Platinelektroden und saurem Elektrolyten bzw. von Kohlenstoffelektroden und alkalischem Elektrolyten eingesetzt werden und diente als Grundlage für die Entwicklung der Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellentechnologie (PEMFC) (6). Die erste PEMFC wurde in den frühen 1960ern im Rahmen des Gemini-Raumfahrtprogramms eingesetzt. Das Polymermembranmaterial war ein Copolymer bestehend aus sulfoniertem Polystyrol und Divinylbenzol. Aufgrund einer unzureichenden Lebensdauer dieses Polymermembranmaterials wegen oxidativer Degradation fanden PEMFCs keine breite Anwendung (8; 9). Die 1962 von Dupont de Nemours unter dem Handelsnamen Nafion[®] ursprünglich als permselektiver Separator für den Einsatz in der Chloralkalielektrolyse entwickelte und kommerzialisierte perfluorierte Polysulfonsäure (PFSA) erwies sich als durchaus einsatzfähig als stabile Polymerelektrolytmembran in einer PEMFC (10; 11). Obwohl die Brennstoffzellentechnologie in Bezug auf die Langzeitstabilität, induziert durch die Entwicklung von alternativem Membranmaterial, bis in die heutige Zeit enorme Fortschritte gemacht hat, ist eine breite kommerzielle Anwendung noch nicht möglich. Probleme im Bereich der Wasserstoffspeicherung (12; 13) und der Elektrokatalyse (14) sind hierbei zu nennen.

Die kommerziell am weitesten verbreiteten und eingesetzten Membranmaterialien bezüglich des Einsatzes in einer PEMFC sind PFSA (z.B. Nafion[®] von DuPont, Flemion[®] von Asahi Glass, Dow[®] von Dow Chemicals) (15). Diese Membranmaterialien weisen hohe Protonenleitfähigkeiten, ausgezeichnete chemische Stabilitäten, Flexibilität trotz mechanischer Stabilität und hohe Langzeitstabilitäten auf. Da die Protonenleitfähigkeit bei PFSA auf der Dissoziation von Protonen der Sulfonsäuregruppen durch Wasser basiert, die zu in hohem Maße mobilen hydratisierten Protonen führen, muss eine optimale Hydratisierung der PEM (Nafion: $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) während des Betriebes in einer PEMFC gewährleistet sein (16). Ein hoher Hydratisierungsgrad der PEM kann nur erreicht werden, indem mindestens eines der beiden Reaktionsgase befeuchtet wird und die Betriebstemperatur $< 90 \text{ °C}$ beträgt, da ansonsten die PEM auszutrocknen beginnt, wodurch sowohl die Protonenleitfähigkeit als auch die mechanische Stabilität reduziert werden (17). Somit ist die strenge Kontrolle des Wassergehal-

tes der PEM ebenso wie der Abtransport des Produktwassers (Zwei-Phasen-System) mit einer strengen Temperaturkontrolle des PEMFC-Systems gekoppelt und erhöht demzufolge dessen Komplexität. Daher sind bei einer Betriebstemperatur von 80 °C und einer Leistung von 40-50% entsprechende Kühlsysteme erforderlich, deren Volumen eine mobile Anwendung erschwert. Ein weiterer Nachteil einer Niedertemperatur-PEMFC (NT-PEMFC) ist zum einen die Vergiftung des Platinkatalysators durch CO-Spuren im Wasserstoff (H₂), welche erst bei Betriebstemperaturen von 140 °C als vernachlässigbar (> 10 ppm) betrachtet werden kann (18). Somit werden extreme Anforderungen an die Reformereinheiten gestellt. Da die Membraneigenschaften die Betriebsparameter des PEMFC-Systems fixieren, beziehen sich die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der PEMFC hauptsächlich auf die Entwicklung neuartiger Membranen, welche die Nachteile der Nafionmembran nicht aufweisen und einen Betrieb der PEMFC bei Temperaturen oberhalb 100 °C ohne zusätzliche Befeuchtung ermöglichen (19; 20). Hierzu zählen (1) modifizierte PFSA-Membranen (21; 22), (2) alternative sulfonierte Polymermembranen und ihre Komposite (23; 24), (3) Anorganisch-organische Blendmembranen (25) sowie (4) Säure-Base-Blendmembranen (26; 27; 28). Die aufgezählten alternativen Membranmaterialien werden in Kapitel 5.3.2 detailliert diskutiert. Die Vorteile einer Mitteltemperatur-PEMFC (MT-PEMFC) in einem Betriebstemperaturbereich von 100-200 °C sind

- eine verbesserte elektrochemische Reaktionskinetik auf beiden Elektrodenseiten,
- ein vereinfachtes Wassermanagement aufgrund der Präsenz des Wassers lediglich in Form von Wasserdampf (Ein-Phasen-System),
- ein vereinfachtes Kühlsystem aufgrund des höheren Temperaturgradienten zwischen dem MT-PEMFC-Stack sowie dem Kühlmedium und
- ein erneutes Einspeisen abgeführter Wärme in Form von Wärmeenergie in das System sowie eine erhöhte CO-Toleranz des Platinkatalysators und somit die Möglichkeit des Einsatzes von reformiertem Wasserstoff geringerer Qualität (19).

Hierbei konnten mit Phosphorsäure dotierten Membranen aus Polybenzimidazol (PBI) vielversprechende Ergebnisse erzielt werden, welche die zuvor diskutierten Eigenschaften mitbringen und zudem im Vergleich zu einer Nafionmembran gasdicht sind (1; 16). Ein Durchbruch auf dem Forschungsgebiet der alternativen Membranmaterialien für den Einsatz in der MT-PEMFC wurde durch die Anwendung von PBI als basische Blendkomponente für die Herstellung von binären Säure-Base-Blendmembranen erzielt, welche zusätzlich mit Phosphorsäure als amphotere Säure dotiert sind (29). Diese ternären Säure-Base-Blendmembranen zeigen hohe Protonenleitfähigkeiten (30; 31), hohe mechanische Stabilitäten

(32), sowie ausgezeichnete thermische Stabilitäten (33) bei Betriebstemperaturen bis zu 200 °C bei Umgebungsdruck.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung hochsulfonierter Poly(arylen-phenylphosphinoxid)e als alternatives Membranmaterial für den Einsatz in MT-PEMFCs im Temperaturbereich von 100-200 °C. Hierbei sollen die hochsulfonierten *homo*-Poly(arylen)-Ionomere die Funktion eines sauren ionischen Vernetzers bei der Herstellung von binären Säure-Base-Blendmembranen mit kommerziellem Polybenzimidazol als basische Blendkomponente (**PBIOO**[®], **F₆PBI**) erfüllen. Das entsprechende Polybenzimidazol wird im Überschuss mit einem Verhältnis von 70:30 Gew.-% gegenüber dem sauren Ionomer eingesetzt. Durch Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Sulfonsäuregruppen des sauren Ionomers und den basischen Stickstoffen der Imidazoleinheit des PBI wird die PBI-Matrix ionisch vernetzt. Im Vergleich zu einer reinen PBI-Membran soll durch die ionische Vernetzung nicht nur die mechanische, chemische sowie thermische Stabilität deutlich verbessert werden, sondern auch eine verminderte Durchlässigkeit sowie ein reduziertes Quellverhalten erreicht werden. Die verbesserte mechanische Stabilität erlaubt somit der binären Blendmembran die Aufnahme einer höheren Phosphorsäuremenge, ohne dass die Basenüberschussblendmembran bei höheren Dotierungsgraden mechanisch instabil wird oder sich gar auflöst. Ein höherer Dotierungsgrad mit der amphoteren *ortho*-Phosphorsäure (H₃PO₄) wiederum führt zu höheren Leitfähigkeiten und somit zu einer besseren Leistung der PEMFC (34). Bereits Hasiotis et al. haben berichtet, dass ternäre Blendmembranen aus PSU/PBI/H₃PO₄ gegenüber binären Blendmembranen aus PBI/H₃PO₄ eine verbesserte Protonenleitfähigkeit sowie mechanische Stabilität zeigen (35).

Der Fokus bei der Synthese alternativer hochsulfonierter Poly(arylen)-Ionomere liegt hierbei ausschließlich auf Phenylphosphinoxid-Einheiten enthaltenen *homo*-Poly(arylen)en. Durch Einbringen von C-P-Bindungen in das Polymergerüst (Abbildung 1) werden gegenüber analogen phosphinoxidfreien Membranmaterialien ausgezeichnete oxidative, thermische und auch mechanische Stabilitäten erhalten. Poly(arylenetherphosphinoxid)e besitzen für gewöhnlich eine thermisch stabile Phosphinoxid- sowie Etherbindung. In der Literatur wurde mit den Poly(arylenetherphosphinoxid)en 1977 von Hashimoto et al. eine neue Klasse von Thermoplasten eingeführt (36). Hirose et al. haben sowohl das Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) des Typs II **PAEPPPO-II** als auch das Poly(arylenthioetherphenylphosphinoxid) des Typs II **PATEPPO-II** erfolgreich synthetisiert. Die theoretisch auf der Basis niedermolekularer Komponenten berechneten Dissoziationsenergien (D) sind in Abbildung 1 dargestellt.

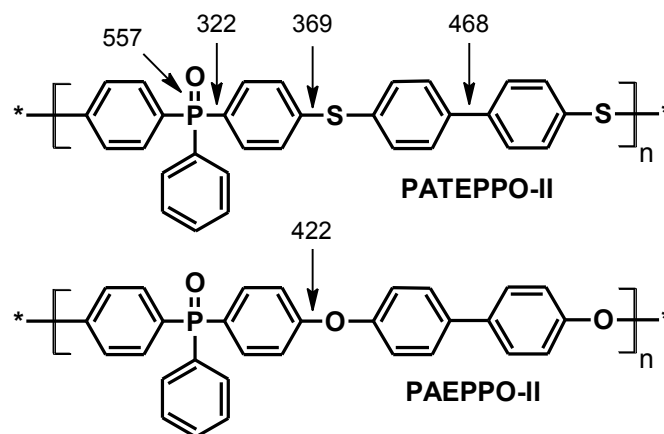


Abbildung 1: Chemische Strukturen und Dissoziationsenergien (in kJ mol⁻¹) von **PATEPPO-II** und **PAEPPO-II** (37).

Für die Bindungen in der Triphenylphosphinoxideinheit werden eine Bindungsstärke von $D_{C-P} = 322 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für die Diphenylsulfideinheit von $D_{C-S} = 369 \text{ kJ mol}^{-1}$ als niedrigste Werte entlang des Polymergerüsts angegeben (37). Generell betrachtet trägt die Dissoziationsenergie der Bindungen einen wesentlichen Beitrag zu der thermischen Stabilität der Polymere bei. Hierbei wird die thermische Degradation durch die homolytische Spaltung der Bindungen initiiert. Zudem erfolgt die statistische Spaltung von Polymerketten der Polykondensate über einen radikalischen Mechanismus. Somit besitzt das **PATEPPO-II** gegenüber dem analogen **PAEPPO-II** eine geringere thermische Stabilität (37). Smith et al. haben Poly(arylenether-phenylphosphinoxid)e bestehend aus F-terminierten 4,4'-Bisfluorobiphenyl-phenylphosphinoxids (**BFPPO**) und variierenden OH-terminierten Arylmonomeren synthetisiert mit ausgezeichneten thermischen Stabilitäten und Glasktemperaturen im Bereich von $\Delta T_g = 190\text{-}282 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese phosphorhaltigen Polymere sind flammenresistent (38) und selbstauslöschend, was auf die Anwesenheit von Phosphor im Rückstand des der Pyrolyse ausgesetzten **PAEPPO** zurückzuführen ist (39). Zudem weisen Poly(arylenetherphosphinoxid)e eine ausgezeichnete Fähigkeit zur Wasserspeicherung auf, besitzen adhäsive Eigenschaften und neben den ausgezeichneten thermischen auch oxidative sowie mechanische Stabilitäten (40; 41; 39; 37). Somit sind diese Membranmaterialien für den Einsatz als Membranmaterial in der MT-PEMFC prädestiniert. Liao et al. hat bereits eine Serie von Membranen sulfonierter Poly(arylenetherphosphinoxid)e synthetisiert und evaluiert (42; 43; 44; 45). Einiger dieser Membranen neigen zu starker Quellung in Wasser bei höheren Temperaturen. Durch gezieltes Einstellen des Sulfonierungsgrades konnte die Mikrostruktur der Membranen kontrolliert und das starke Quellverhalten reduziert werden (45). Zudem wird im Rahmen dieser Arbeit ein hoher Funktionalisierungsgrad der sauren Poly(arylen)-Ionomere angestrebt. Statistisch betrachtet nimmt mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad die Wahrscheinlichkeit einer hohen Vernetzungsdichte in der binären Basenüberschussblendmembran zu, da eine höhere

Anzahl an Sulfonsäuregruppen die Wahrscheinlichkeit der schlussendlich ausgebildeten Säure-Base-Interaktionen mit der basischen PBI-Blendkomponente erhöht. Mit der Absicht, die Eignung der binären Basenüberschussblendmembranen als Alternativmaterialien für den Einsatz in MT-PEMFCs zu untersuchen, wird neben der thermischen auch die chemische (oxidative) Stabilität untersucht. Die Ergebnisse der *ex-situ* Charakterisierungsanalytik (Fenton Test) sowie des Dotierungsverhaltens dienen als Grundlage für eine Auswahl der binären/ternären Blendmembranen zur weiteren *in-situ* Charakterisierung in der MT-PEMFC bzw. alternativ im HyS-Elektrolyseur (HyS = Hybrid Sulfur). Während die *ex-situ* Untersuchungen die PEM als isoliertes Element der MT-PEMFC betrachten und lediglich eine grobe Abschätzung der Eignung des untersuchten Membranmaterials erlauben, sind *in-situ* Untersuchungen unabdingbar, um die Leistung der PEM als interagierendes Element einer komplexen Arbeitsumgebung im Rahmen der PEMFC unter Realbedingungen einordnen zu können. Somit muss ein hoher Dotierungsgrad und somit eine hohe Protonenleitfähigkeit der ternären Blendmembran nicht gleichbedeutend mit einer sehr guten Leistung in der MT-PEMFC sein.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Synthesestrategien zur Synthese der beschriebenen (hoch)sulfonylierten *homo*-Poly(arylen)e einander gegenübergestellt (Abbildung 2). Im Zuge der Synthesestrategie 1 geht der Synthese der *tri*-sulfonylierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e *via* Polykondensation die Sulfonylierung des hydrophoben F-terminierten 4,4'-Bisfluorobiphenylphenylphosphinoxids (**BFPPPO**) *via* elektrophiler aromatischer Substitution (S_EAr) zum hochsulfonylierten **TsBFPPPO-Na** voraus. Im nächsten Syntheseschritt wird das **TsBFPPPO-Na** *via* Polykondensation mit kommerziell erhältlichen hydrophoben OH-terminierten Monomeren (**BHPPO**, **BHBP**) zu den entsprechenden *tri*-sulfonylierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en (**TsPAEPPPO-I**, **TsPAEPPPO-II**) bzw. mit SH-terminierten Monomeren (**TBBT**, **BPBT**) zu den entsprechenden *tri*-sulfonylierten *homo*-Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)en (**TsPATEPPPO-I**, **TsPATEPPPO-II**) umgesetzt. Der Vorteil dieser Synthesemethode besteht darin, dass durch den definierten Sulfonylierungsgrad des hydrophilen Monomers ein Sulfonylierungsgrad des resultierenden hydrophilen *homo*-Poly(arylen)s gezielt *via* Polykondensation eingestellt werden kann. Im Zuge der Synthesemethode 2 werden zunächst die hydrophoben *homo*-Poly(arylen)e *via* Polykondensation von **BFPPPO** mit OH-terminierten Monomeren (**BHPPO**, **BHBP**) zu den entsprechenden *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en (**PAEPPPO-I**, **PAEPPPO-II**) bzw. mit SH-terminierten Monomeren (**TBBT**, **BPBT**) zu den entsprechenden *homo*-Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)en (**PAEPPPO-I**, **PATEPPPO-II**) umgesetzt. Im finalen Syntheseschritt wird das **PAEPPPO-I** direkt mit rauchender Schwefelsäure (Oleum) sulfonyliert, während das **PATEPPPO-I** in einem zusätzlichen Syntheseschritt zuvor zum entsprechenden *homo*-Poly(arylen-sulfonphenylphosphinoxid) (**sPASPPPO**) oxidiert wird.

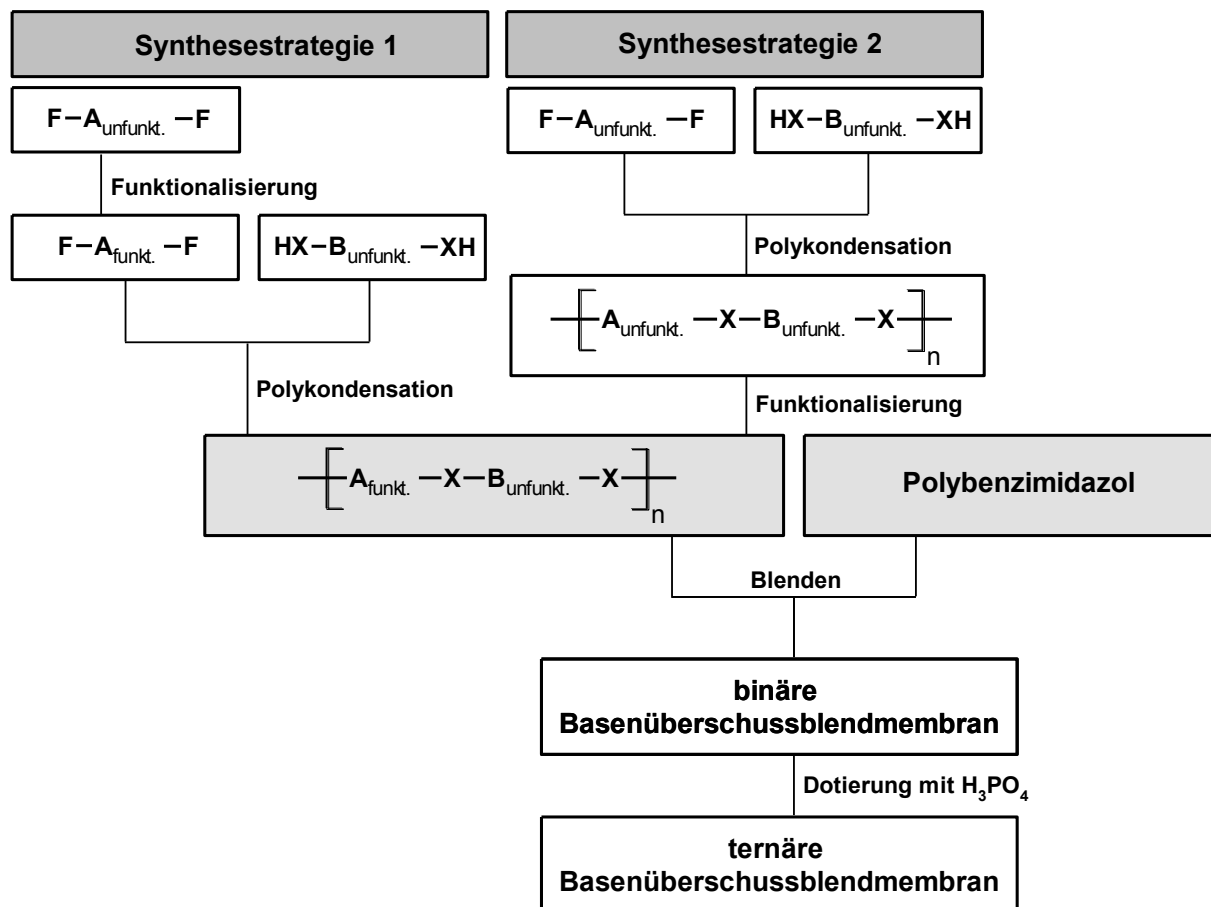


Abbildung 2: Schema zur Darstellung einer ternären Basenüberschussblendmembran mittels zweier unterschiedlicher Synthesestrategien.

Der Nachteil dieser Synthesemethode liegt in der statistischen Einführung der Sulfonsäuregruppen entlang des Polymergerüsts, welche eine Kontrolle des Funktionalisierungsgrades und somit seine Reproduzierbarkeit stark einschränkt, und außerdem das Polymergerüst unter den harten Reaktionsbedingungen der Sulfonierung verstärkt einer Degradation ausgesetzt ist. Die Synthesemethode 2 soll lediglich zum Vergleich gegenüber der Synthesemethode 1 betrachtet werden. Zum anderen ist die Synthese der hydrophoben *homo*-Poly(arylen)e als Referenzverbindungen zur eindeutigen und detaillierten chemischen Strukturanalyse der *tri*-sulfonierten Analoga mittels NMR-Spektroskopie notwendig. Zur Darstellung von sulfonierten Poly(arylen)-Ionomeren ist die direkte Copolymerisation von sulfonierten und nicht-sulfonierten Monomeren (Synthesestrategie 1) der Post-Funktionalisierung von nicht-funktionalisierten Poly(arylen)en (Synthesestrategie 2) aus mehreren Gründen vorzuziehen. Zum einen erfolgt der Einbau der Sulfonsäuregruppen ($-SO_3H$) während der Postsulfonierung statistisch entlang des Polymergrundgerüsts. Dies macht ein gezieltes Einstellen eines definierten Sulfonierungsgrades und somit eine exakte Reproduktion nicht möglich.

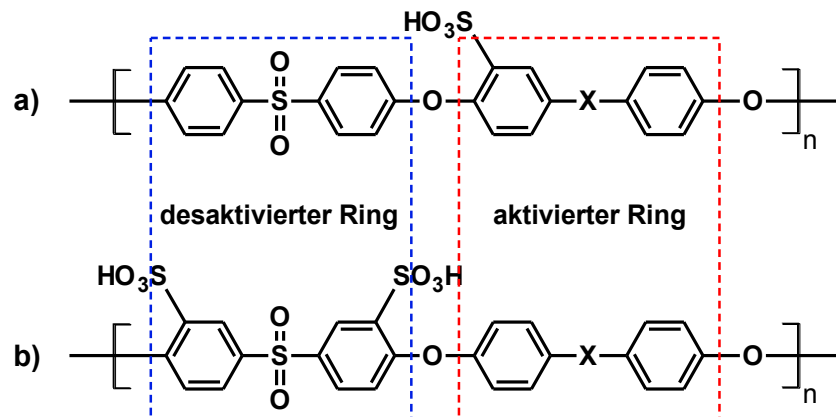
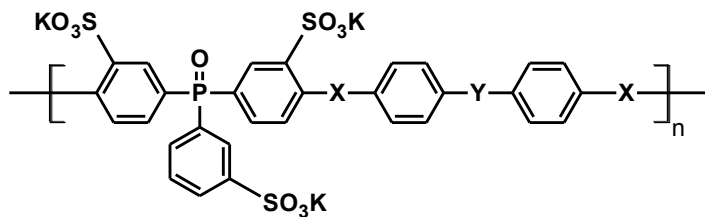


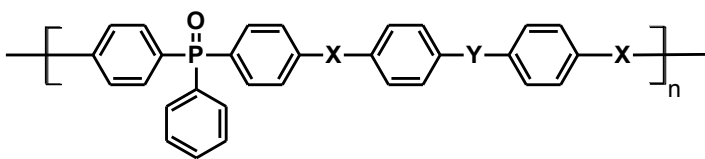
Abbildung 3: Einführen der Sulfonsäuregruppe über (a) Postsulfonierung (aktivierter Ring) vs. (b) direkte Copolymerisation (desaktivierter Ring) (8).

Zum anderen kann es infolge der harschen Reaktionsbedingungen während der Postsulfonierung zu einer Molmassenabnahme infolge eines Polymerkettenabbaus kommen. Der Unterschied zwischen beiden Synthesemethoden ist in Abbildung 3 eines sulfonierten Poly(arylsulfon)s dargestellt (8). Hierbei wird bei der (a) Postsulfonierung lediglich eine Sulfonsäuregruppe pro Wiederholungseinheit an der am stärksten aktivierten Substitutionsstelle eingeführt. Die hohe Elektronendichte an dieser aktivierten Stelle jedoch begünstigt wiederum die Desulfonierung. Bei der (b) Monomersulfonierung jedoch werden die Sulfonsäuregruppen an den desaktivierten Positionen eingebaut. Die elektronenziehende Sulfongruppe ($-\text{SO}_2-$) (-M-Effekt) deaktiviert den aromatischen Ring in *meta*-Position und erhöht somit die thermische Stabilität der in dieser Position vorliegenden Sulfonsäuregruppen (46). Durch Variation der Reaktionsparameter der entsprechenden Polykondensationsreaktionen wird eine ausreichend hohe Molmasse der resultierenden Polykondensate angestrebt, da diese maßgeblich zur mechanischen sowie chemischen Stabilität des Membranmaterials beiträgt. McGrath et al. haben gezeigt, dass die polare Phosphonylgruppen der Poly(arylenphenylphosphinoxid)e durch Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) mit Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren die Mischbarkeit zur Herstellung von Kompositmembranen (47; 48) begünstigen. Somit wirken Phosphonylgruppen enthaltende Polymere als ausgezeichnete Protonenakzeptoren. Diese Eigenschaft soll zudem eine bessere Anbindung der dotierten *ortho*-Phosphorsäure neben der Wechselwirkung mit den basischen Imidazolstickstoffen des PBI in der ternären Basenüberschussblendmembran bewirken, welche einem vorzeitigen Ausbluten der Blendmembran an Phosphorsäure entgegenwirken kann.

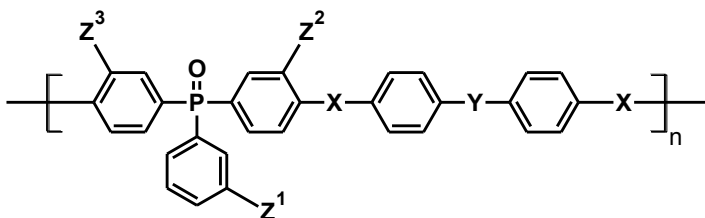
In Abbildung 4 sind die chemischen Strukturen sowohl der hydrophilen als auch hydrophoben *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e bzw. *homo*-Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid) und des hydrophilen *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)s zusammengefasst.



- | | | |
|-----------------------|--------------------|--|
| TsPAEPPPO-I: | Y = P(=O)Ph; X = O | } <i>tri-sulfonierte
homo-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e</i> |
| TsPAEPPPO-II: | Y = C-C; X = O | |
| TsPATEPPPO-I: | Y = S; X = S | } <i>tri-sulfonierte
homo-Poly(arylenthioetherphenylphosphinoxid)e</i> |
| TsPATEPPPO-II: | Y = C-C; X = S | |



- | | | |
|---------------------|--------------------|--|
| PAEPPPO-I: | Y = P(=O)Ph; X = O | } <i>homo-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e</i> |
| PAEPPPO-II: | Y = C-C; X = O | |
| PATEPPPO-I: | Y = S; X = S | } <i>homo-Poly(arylenthioetherphenylphosphinoxid)e</i> |
| PATEPPPO-II: | Y = C-C; X = S | |
| PASPPPO: | Y = X = (O=S=O) | } <i>homo-Poly(arylensulfonphenylphosphinoxid)e</i> |



- | | | |
|--------------------|---|--|
| sPAEPPPO-I: | Y = P(=O)Ph; X = O
Z = SO ₃ H | } <i>sulfoniertes
homo-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e</i> |
| sPASPPPO: | Y = X = (O=S=O)
Z = SO ₃ H | } <i>sulfoniertes
homo-Poly(arylensulfonphenylphosphinoxid)e</i> |

Abbildung 4: Übersicht über die chemischen Strukturen der synthetisierten hydrophilen sowie hydrophoben *homo-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e*.

5 Stand der Wissenschaft und Technik

5.1 Brennstoffzellen im Überblick

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die kontinuierlich chemische in elektrische Energie umwandelt, indem sowohl der Brennstoff (z.B. Wasserstoff oder Methanol) als auch das Oxidationsmittel (reiner Sauerstoff oder Luftsauerstoff) eingespeist wird, die Oxidationsprodukte abgeführt werden und das Zellenmaterial stabil bleibt (1). Brennstoffzellensysteme haben verschiedene Kennwerte, wie die Art des Elektrolyten, das durch den Elektrolyten ausgetauschte Ion, die Reaktanden, die Betriebstemperatur sowie den Betriebsdruck (49). Die Klassifizierung von Brennstoffzellen richtet sich in der Regel nach dem verwendeten Elektrolyten, in manchen Fällen aber auch nach der Betriebstemperatur. Demzufolge können fünf Brennstoffzellentypen unterschieden werden (1).

Niedertemperatur-Brennstoffzellen

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

Elektrolyt: wässrige KOH-Lösung; Betriebstemperatur: < 100 °C; Brennstoff: Wasserstoff, Hydrazin; Oxidationsmittel: Sauerstoff; Realisierte Leistung: Kleinanlagen, 5-150 kW; Elektr. Wirkungsgrad des Systems: 62-70 %.

- (ii) Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (**Proton Exchange Membrane Fuel Cell**; PEMFC)

*Elektrolyt: protonenleitende PEM; Betriebstemperatur: 60-120 °C; Brennstoff: Wasserstoff, rein und über Reformierung (Methanol: **Direct Methanol Fuel Cell**; DMFC); Oxidationsmittel: Luftsauerstoff; Realisierte Leistung: Kleinanlagen: 5-250 kW; Elektr. Wirkungsgrad des Systems: 43-68 %.*

Mitteltemperatur-Brennstoffzellen

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

Elektrolyt: konz. H_3PO_4 in poröser Matrix; Betriebstemperatur: 160-220 °C; Brennstoff: Wasserstoff aus Reformierung; Oxidationsmittel: Luftsauerstoff; Realisierte Leistung: Kleinanlagen bis Kraftwerke, 50 kW-11 MW; Elektr. Wirkungsgrad des Systems: 40-55 %.

Hochtemperatur-Brennstoffzellen

(iv) Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (**Molten Carbonate Fuel Cell**; MCFC)

Elektrolyt: Mischung aus Lithiumcarbonat- (Li_2CO_3) und Kaliumcarbonat- (K_2CO_3) Schmelze in Lithiumaluminiumoxid- (LiAlO_2) Matrix; Betriebstemperatur: 600-660 °C; Brennstoff: Wasserstoff aus Reformierung oder Erdgas; Oxidationsmittel: Luftsauerstoff; Realisierte Leistung: Kraftwerke, 100 kW-MW; Elektr. Wirkungsgrad des Systems: 50-65 %.

(v) Oxidkeramische Brennstoffzelle (**Solid Oxide Fuel Cell**; SOFC)

Elektrolyt: keramischer Festelektrolyt $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (YSZ); Betriebstemperatur: 800-1000 °C; Brennstoff: Wasserstoff aus Reformierung und direkte Verstromung von Erdgas; Oxidationsmittel: Luftsauerstoff; Realisierte Leistung: 100 kW-100 MW; Elektr. Wirkungsgrad des Systems: 55-65 %.

5.2 Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC)

5.2.1 Funktionsprinzip einer PEMFC

In Abbildung 5 ist das Funktionsprinzip sowie der Aufbau einer PEMFC dargestellt. Die Reaktionsräume sind durch eine protonenleitende PEM voneinander getrennt. Die Anordnung der beiden Elektroden sowie der PEM ist die Membran-Elektroden-Einheit (**Membrane Electrode Assembly**, MEA). Damit ein nennenswerter Reaktionsumsatz erzielt werden kann, müssen die Elektrodenreaktionen katalysiert werden. Hierzu ist die PEM beidseitig mit einer katalytisch aktiven Elektrode, einer Mischung aus Kohlenstoff (Ruß) und Katalysator, beschichtet. Als Katalysator wird häufig feinverteiltes Platin (Pt) oder ein Gemisch aus Platin und Ruthenium (PtRu-Elektroden), Platin und Nickel (PtNi-Elektroden) oder Platin und Kobalt (PtCo-Elektroden) verwendet (50; 51; 52). Die Zufuhr der Betriebsgase sowie der Abtransport des Reaktionsproduktes Wasser erfolgt über die poröse gasdurchlässige Elektrodenstruktur der Gasdiffusionselektroden (GDE). Auf der Anodenseite wird Wasserstoff als gasförmiger Brennstoff katalytisch oxidiert (Gleichung 5-1). Die hierbei frei werdenden Elektronen (e^-) werden über die Anode an den Verbraucher abgeführt und die entstehenden Protonen (H^+) diffundieren durch die PEM von der Anoden- auf die Kathodenseite. Dort werden sie zusammen mit den Elektronen und dem Sauerstoff als Oxidationsmittel zu Wasser (Gleichung 5-3) umgesetzt (22).

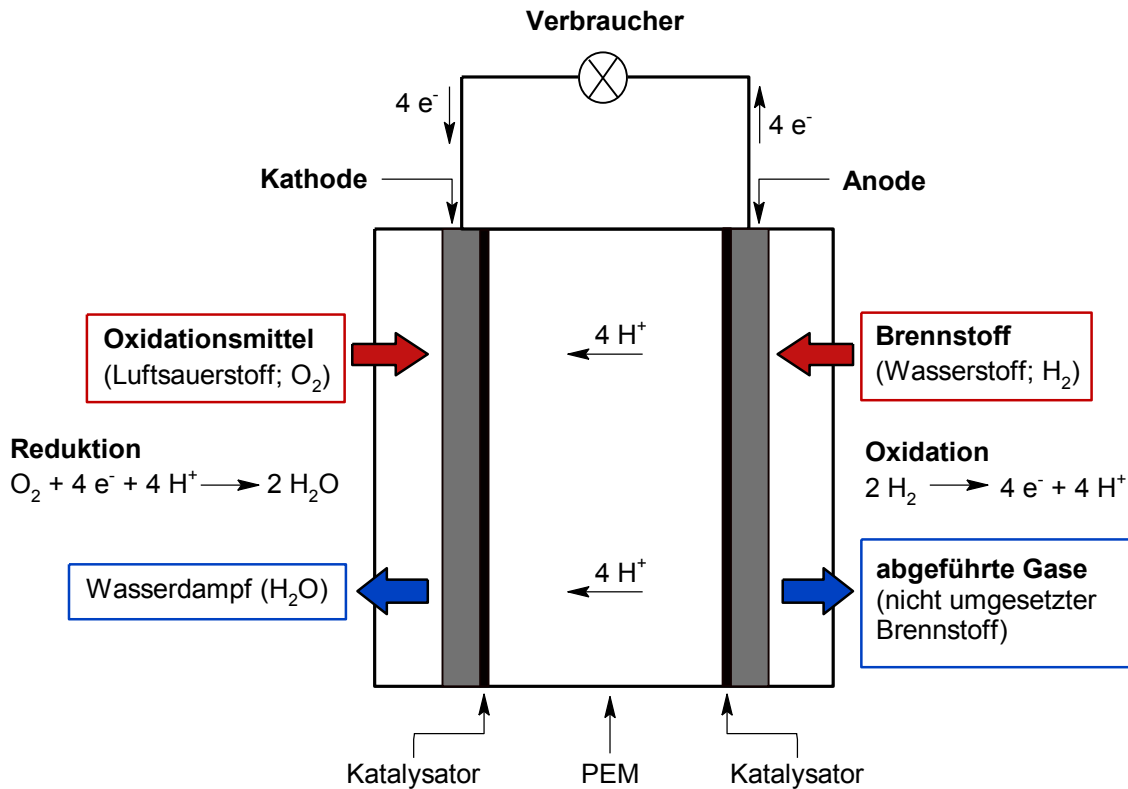
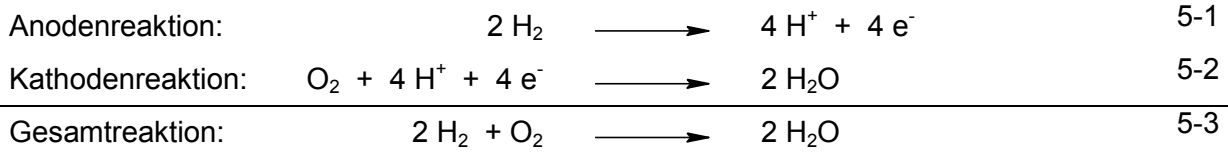


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer PEMFC.

Zur Realisierung hoher Spannungen und Leistungen werden einzelne MEAs, wie auch bei Batterien üblich, seriell zu einem Stack verschaltet. Hierbei werden die einzelnen MEAs zwischen Bipolarplatten fixiert. Die Bipolarplatten dienen zum einen zur gasdichten Separation der Einzelzellen und übernehmen sowohl die Gasversorgung als auch die Stromableitung. Die Gesamtleistung eines Stacks korreliert also mit der Zahl und Fläche der MEAs. Zum Betrieb der Brennstoffzellen ist ein aufwändiges Betriebssystem notwendig, welches die Versorgung der Stacks mit den Betriebsgasen steuert, die Temperatur reguliert und den Elektrolyt- bzw. Wasserhaushalt der Zelle kontrolliert. Das Gleichgewicht des Wasserhaushaltes beinhaltet folgenden Mechanismus: (1) Wasserzuführung durch die Reaktionsgase (Befeuchtung), (2) Reaktionswasser an der Kathode (Stromdichte), (3) Strömungswiderstand des Wassers von der Anode zur Kathode (Stromdichte, relative Feuchtigkeit, Temperatur) und (4) Rückdiffusion des Wassers von der Kathode zur Anode (Konzentrationsgradient, Kapillarkräfte) (21). Die Stacks werden mit den Betriebsgasen versorgt, indem im Betriebssystem ein Wasserstofftank oder ein Reformer zur Wasserstofferzeugung integriert ist. Ein

katalytischer Brenner zur Nachoxidation der Abgase soll sicherstellen, dass kein H_2 in die Atmosphäre gelangt. Eine Einheit zur Stromeinspeisung ins Netz oder ein Gleichstromwandler zur Anpassung des Spannungsniveaus an den Endverbraucher sind ebenso im Betriebssystem enthalten. Da zusammengefasst der Stack und das Betriebssystem eine Einheit bilden, beinhaltet die Brennstoffzellenentwicklung nicht nur die Materialentwicklung für die Komponenten der Einzelzelle, sondern auch den Stackbau sowie die Entwicklung und den Aufbau der Systemtechnik. Aufgrund der Komplexität der Aufgaben ist die Brennstoffzellenentwicklung verhältnismäßig teuer (1).

5.2.2 Vorteile einer MT-PEMFC gegenüber einer NT-PEMFC

Das Erhöhen der Betriebstemperatur einer PEMFC auf 100-200 °C im Rahmen einer MT-PEMFC bringt im Vergleich mit den Betriebsparametern einer NT-PEMFC viele Vorteile mit sich. Diese sind wie folgt (20):

(i) *Reaktionskinetik der Elektroden*

Der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt in einer NT-PEMFC ist die Reduktion des Sauerstoffes auf der Kathodenseite (19). Die Reaktionskinetik (53; 14) bewirkt auf der Kathodenseite eine Überspannung, welche wiederum zu einem Verlust der Zellspannung führt. Durch Erhöhung der Betriebstemperaturen kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion des Sauerstoffs erheblich gesteigert werden, was wiederum die Gesamtleistung der PEMFC verbessert (54).

(ii) *CO-Verträglichkeit*

Feinverteiltes Platin als Katalysator hat eine große Affinität zu CO in Form von starker Absorption an der Katalysatoroberfläche (55; 56), welches als Verunreinigung in reformiertem Wasserstoff enthalten ist. Bereits geringe Spuren an CO können einen signifikanten Leistungseinbruch der NT-PEMFC bewirken, da zu viele katalytisch aktive Zentren der Membranoberfläche durch CO-Moleküle blockiert werden. Bereits bei erhöhten Betriebstemperaturen oberhalb 160 °C können bis zu 3 % im Betriebsgas enthaltendes CO toleriert werden (21; 57). Während die CO-Verträglichkeit bei 80 °C bei 10-20 ppm liegt, beträgt sie bei 130 °C bereits 1.000 ppm und bei 200 °C sogar 30.000 ppm (58). Zum einen erhält die höhere CO-Verträglichkeit die Zelleistung und erlaubt zum anderen den Einsatz eines kostengünstigeren Brennstoffs.

(iii) Wärmemanagement

Etwa 40-50 % der von einer NT-PEMFC produzierten Gesamtenergie gehen infolge von thermodynamisch irreversiblen Reaktionen, Entropieänderungen sowie als Wärmeenergie verloren (59), welche kontinuierlich abgeführt werden muss, da es aufgrund einer Überhitzung zu einer Schädigung des Zellmaterials führen würde. Dies wiederum erfordert sehr komplexe und voluminöse Kühlsysteme, welche in Stand-der-Technik-FC-Automobilen etwa 50 Gew.-% des gesamten Brennstoffzellensystems ausmachen. Durch Erhöhen der Betriebstemperatur nimmt der Temperaturgradient zwischen der PEMFC und der Umgebung zu, so dass dies zu einer höheren Wärmeaustauschrate führt. Somit kann der Wärmeüberschuss in andere Prozesse (z.B. Wärme-Kraft-Kopplung (60), internes Reformierung-System (54; 21)) eingespeist werden. Diese Effekte führen allesamt zu einer besseren Zelleistung und zu einer Vereinfachung des PEMFC-Systems (61).

(iv) Wassermanagement

Wird die PEMFC bei Betriebstemperaturen $> 80\text{ °C}$ unter Normaldruck betrieben, liegt in der Brennstoffzelle ein Zwei-Phasen-System des Wassers (flüssiges Wasser und Wasserdampf) vor. Die Kombination aus dem vorherrschenden dualen Phasensystem sowie den Anforderungen der Membran bezüglich ihrer Befeuchtung macht das Wassermanagement kompliziert und kostspielig. Bei zu starker Befeuchtung kann Wasser kondensieren und die Elektroden fluten. Bei höheren Betriebstemperaturen ($> 100\text{ °C}$) liegt lediglich ein Ein-Phasen-System (gasförmig) vor, was den Transport von Wasser in der Membran, den Elektroden sowie den Diffusionsschichten wesentlich vereinfacht (62; 63). Zudem ist kein flüssiges Wasser vorhanden, das die elektrochemisch aktive Oberfläche der Katalysatorschicht benetzt und diese somit blockiert. Bei höheren Betriebstemperaturen wird eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit sowohl der Reaktions- als auch der Produktgase erwartet (64). Somit führt ein vereinfachtes Wärme- als auch Wassermanagement zu einem vereinfachten Design des Strömungsfeldes, was wiederum die Gesamtkosten der Brennstoffzelle senkt.

(v) Alternative Katalysatoren (platinfreie Katalysatoren)

Aufgrund der beschleunigten Elektrodenkinetik durch höhere Betriebstemperaturen können alternativ zu Platin kostengünstigere Katalysatoren (65) wie Eisen (Fe) oder Kobalt (Co) eingesetzt werden (66; 67). Allerdings zeigen diese noch immer eine deutlich geringere Langzeitstabilität als die Pt-Katalysatoren (20).

5.3 Membranmaterialien für den Einsatz in der PEMFC

5.3.1 Anforderungen an das Membranmaterial

Wie bereits erwähnt, ist die PEM das Herzstück der PEMFC. Das Membranmaterial erfüllt drei Funktionen (49):

- (i) Protonenleiter (68; 69),
- (ii) Separator für die Reaktionsgase zwischen dem Kathoden- und Anodenraum und
- (iii) Elektrischer Nichtleiter.

Wie schon die Benennung Proton Exchange Membrane (PEM) aussagt, besteht die Hauptaufgabe der PEM darin, die im Anodenraum durch Oxidation von Wasserstoff frei werdenden Protonen (H^+) optimal in den Kathodenraum zu leiten, somit den Zellwiderstand zu verringern und die Leistung zu optimieren. Dies setzt eine hohe Protonenleitfähigkeit der Membran voraus (70). Andererseits muss die PEM den Elektronentransport unterbinden, um einen Kurzschluss zu vermeiden. Als Herzstück der PEMFC dient die PEM zur räumlichen Trennung der beiden Reaktionsräume (Kathoden- und Anodenseite). Eine geringe Permeabilität der Reaktionsgase durch die Membran soll die Bildung von Mischpotentialen verhindern, die zu Verlusten im Zellpotential führen. Als Separator ist die Membran auf beiden Elektrodenseiten stark reduzierenden bzw. oxidierenden Reaktionsbedingungen und zum anderen dem Angriff von HO- bzw. HOO-Radikalen in Kombination mit Temperaturschwankungen (Betriebstemperatur, lokale Inhomogenität) ausgesetzt. Dies verlangt dem Membranmaterial eine gute chemische, elektrochemische und auch thermische Stabilität ab (61; 71). Um eine gute Verarbeitung des Membranmaterials sowohl im trockenen als auch gequollenem Zustand insbesondere bei der Herstellung der MEA durch Beschichtung der Membranoberfläche mit den katalytisch aktiven Elektroden zu ermöglichen, muss das Membranmaterial neben einer hohen mechanischen Stabilität auch eine optimale Adhäsion an das Elektrodenmaterial aufweisen (9; 72). Zu diesem Zwecke wird das polymere Membranmaterial auch als polymerer Binder in der Elektrode eingesetzt, wodurch eine sehr gute protonenleitende Anbindung an den Festelektrolyten erreicht wird. Wird miteinbezogen, dass pro Stack 500.000 MEA-Einheiten benötigt werden, liegen deren Kosten bei 83% der Gesamtkosten eines PEMFC-Stacks (73). Somit sollte das Membranmaterial eine lange Lebensdauer haben und kostengünstig sein, da es neben den Edelmetallkatalysatoren sowie den Bipolarplatten einen wesentlichen Teil der Gesamtkosten eines PEMFC-Stacks ausmacht.

5.3.2 Membranmaterialien

Dieses Kapitel soll die breitgefächerten Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Polymer-elektrolytmembranentwicklung sowohl im Bereich der NT- als auch der MT-Anwendung zusammenfassen und eine Übersicht über die bereits etablierten sowie alternativen Membranmaterialien geben. Diese werden zum einen nach dem Materialtyp und zum anderen nach der Betriebstemperatur kategorisiert. In Unterkapiteln wird auf ausgewählte einzelne Membranmaterialien näher eingegangen.

Membranen für den Einsatz in der NT-PEMFC

- Perfluorierte, teilfluorierte und nichtfluorierte Polymerelektrolytmembranen
- Teilfluorierte und nichtfluorierte Poly(arylen)-Ionomere
- Kompositsysteme

5.3.2.1 Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäuren (PFSA)

Die von DuPont ursprünglich für die Chlor-Alkali-Elektrolyse entwickelten Poly(fluoroalkyl)-sulfonsäuren (PFSA) sind bis in die heutige Zeit aufgrund ihrer ausgezeichneten oxidativen Stabilität, ihrer hohen Protonenleitfähigkeit im hydratisierten Zustand und ihrer guten mechanischen Stabilität die Stand-der-Technik PEM-Materialien für den Einsatz in PEMFCs (64). Die chemische Struktur der PFSA ist in Abbildung 6 dargestellt.

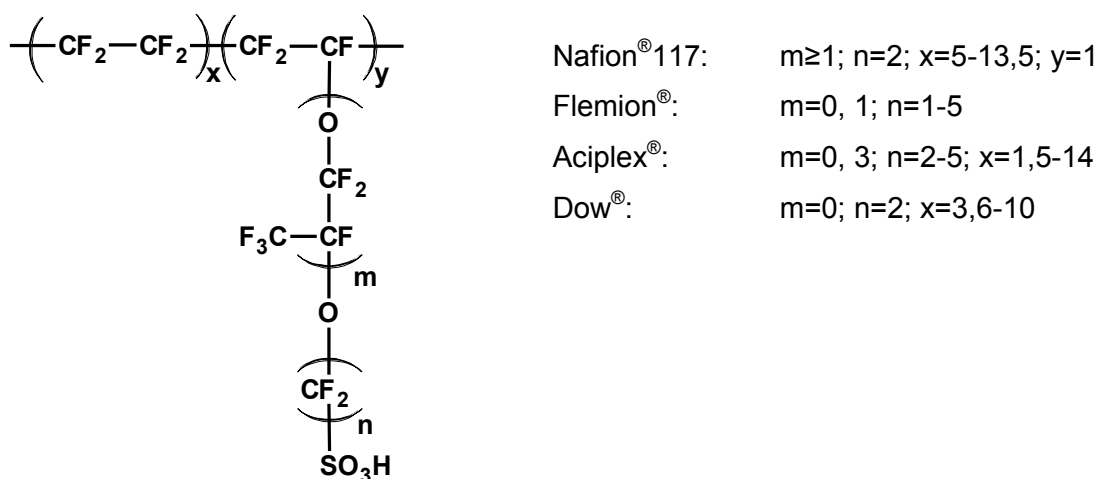


Abbildung 6: Chemische Struktur der PFSA-Membranen (65; 21).

Die molekulare Struktur setzt sich aus einem hydrophoben Polymergerüst bestehend aus Polytetrafluoroethylen (PTFE) oder auch Teflon[®] genannt und einer hydrophilen mit einer Sulfonsäuregruppe (-SO₃H) terminierten perfluorierten Polyvinylether-Seitenkette zusammen. Abhängig von der Zahl der Wiederholungseinheiten (x, y, m, n) sind die PFSA's kommerziell unter verschiedenen Handelsnamen wie Nafion[®] (DuPont), Flemion[®] (Asahi Glass), Aciplex[®] (Asahi Chemicals), Fumion[®] (FuMA-Tech) oder Dow[®] (Dow Chemicals) erhältlich (74) (siehe Abbildung 6).

Diese PFSA's benötigen im Brennstoffzellenbetrieb Wasser in der Membranmatrix, um eine konstant hohe Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten. In der Regel wird dies durch Befeuchtung der eingeleiteten Gasströme realisiert. Vollständig hydratisierte Nafion[®]-Membranen sind in der Lage, ungefähr 21 Wassermoleküle je Sulfonsäuregruppe zu absorbieren (74). Dies entspricht einer Protonenleitfähigkeit von 0,1 S cm⁻¹. PFSA's besitzen eine komplexe Morphologie. Im feuchten Zustand aggregieren die hydrophilen Sulfonsäuregruppen zu ionischen Clustern. Zudem bildet das hydrophobe TFE-Polymergerüst, insofern die besagten Polymerfragmente eine ausreichend hohe Zahl an TFE-Wiederholungseinheiten besitzen, Kristallite aus, welche einen wesentlichen Anteil zur mechanischen Stabilität des Ionomers beitragen. Wird die Membran in Wasser eingelegt, so absorbieren die hydrophilen Sulfonsäuregruppen (-SO₃H) Wasser. Das Wasser bildet zunächst eine primäre Hydrathülle um die Sulfonsäuregruppen und solvatisiert diese zu SO₃⁻ und H⁺ (75; 76). Das von Gierke et al. vorgeschlagene Cluster-Netzwerk-Modell dient als konzeptuelle Basis zur Erforschung der Eigenschaften von PFSA's (Abbildung 7). Hierbei sind die gequollenen ionischen Cluster durch Nanokanäle miteinander verbunden, durch welche die Migration der Protonen erfolgt (77; 78). Während die exakte Morphologie der hydratisierten Regionen in Nafion[®] immer noch diskutiert wird, steht fest, dass für die Protonenleitfähigkeit eine durchgängige Sulfonsäuregruppen enthaltende wässrige Phase verantwortlich ist. Die Protonenleitung in Ionomeren wird durch die Aggregation der ionischen Gruppen (79; 80; 81), die Phasenseparation zwischen hydrophilen und hydrophoben Domänen sowie die Säurestärke beeinflusst (82; 75; 83). Mit zunehmendem Sulfonierungsgrad des Ionomers und des Wassergehalts in der Membran nimmt auch die Größe und Anzahl der Ionenaggregate (Cluster) zu (84). Der Protonentransport in hydratisierten Ionomeren hängt vom Wassergehalt der Membran ab und wird über zwei grundlegende Transportmechanismen beschrieben: (1) den „Grotthus-Mechanismus“ und (2) den „Vehikel-Mechanismus“ (86; 87). In wässriger Lösung springen Protonen von einer hydrolysierten Sulfonsäuregruppe (SO₃⁻ H₃O⁺) zur nächsten. Das im Zuge der Oxidationsreaktion des Wasserstoffes auf der Anodenseite gebildete Proton bildet mit einem Wassermolekül ein Hydronium-Ion (H₃O⁺), welches eine begrenzte Lebensdauer (10⁻¹³ s) hat.

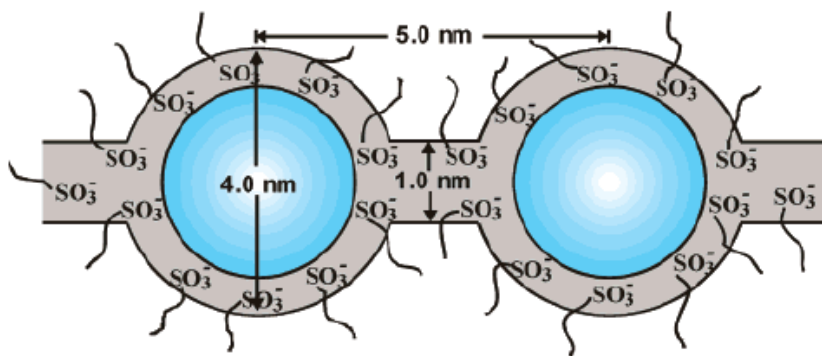


Abbildung 7: Cluster-Netzwerk-Modell zur Darstellung der Morphologie von hydratisiertem Nafion[®] (78; 77).

Überschüssige Protonen können Teil eines Dimers (H_5O_2^+ , „Zundel-Ion“) oder eines hydratisierten Hydronium-Ions (H_9O_4^+ , „Eigen-Ion“) sein. Beide Konfigurationen kommen mit einer vergleichbaren Wahrscheinlichkeit vor (16). Bei der Protonenleitung nach dem Vehikel-Mechanismus diffundieren hydratisierte Protonen ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x$) infolge der elektrochemischen Potenzialdifferenz durch das wässrige Medium. Aufgrund des elektroosmotischen Zugs schleppen die Protonen ein oder mehrere Wassermoleküle durch die Membran und werden hierbei selber transferiert (87). Dazu müssen freie Volumina innerhalb der Polymerketten der Membran vorliegen, um den Transfer der hydratisierten Protonen zu gewährleisten. Der hydrophobe Charakter des TFE-Polymergerüsts begünstigt den Protonentransfer durch die Membran, indem die Wassermoleküle von der Oberfläche der hydrophoben Zwischenräume abgestoßen werden (88). Aufgrund des elektroosmotischen Zugs werden auch Wassermoleküle von der Anode zur Kathode transportiert. Dies führt auf der Anodenseite zur Katalysator austrocknung und auf der Kathodenseite zur Katalysatorflutung. Da die Rückdiffusion des Wassers diesen Effekt nicht ausgleichen kann, ist ein aufwendiges Wassermanagement erforderlich (75; 89; 90).

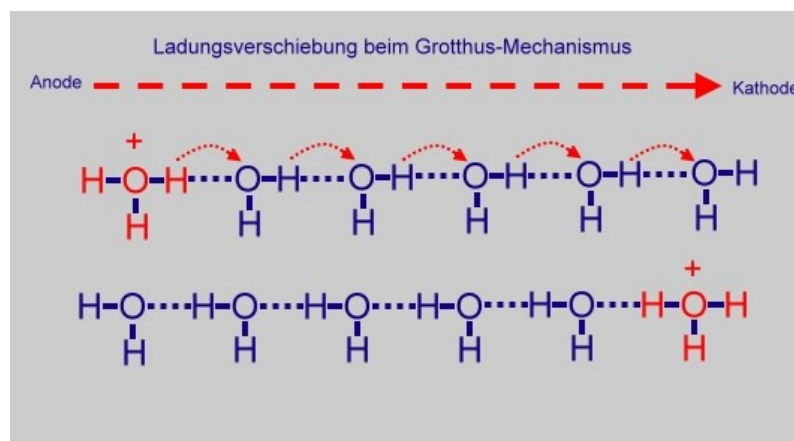


Abbildung 8: Protonenleitung nach dem Grotthus-Mechanismus (86).

Die Membraneigenschaften hängen stark vom Quellungsgrad ab (91). Im Falle eines zu hohen Sulfonierungsgrades des Ionomers überkompensiert die hydrophile Phase die mechanisch stabilisierende hydrophobe Phase. Dabei führt ein zu starkes Quellen des Membranmaterials zu einem massiven Verlust der mechanischen Stabilität bis hin zur Auflösung in polaren Lösungsmitteln. Andererseits führt ein zu niedriger Sulfonierungsgrad zu einer unzureichenden Protonenleitfähigkeit der PFSA. Der Sulfonierungsgrad der PFSA wird als Äquivalentgewicht (equivalent weight, EW) angegeben, welches die Stoffmenge an Sulfonsäuregruppen je Gramm PFSA angibt. Dies erklärt die Entwicklung von PFASs mit kürzeren Seitenketten. Bei gleichbleibendem EW wird mit abnehmender Molmasse der TFE-Seitenkette der Einfluss des hydrophoben Charakters des TFE-Polymergerüsts verstärkt. Dieser Effekt führt zu einer höheren Kristallinität des hydrophoben Polymergerüsts und somit einer Verbesserung der mechanischen Stabilität und reduzierten Wasseraufnahme der PFSA (92). Zudem beträgt die Glasübergangstemperatur von Nafion[®] im trockenen Zustand lediglich etwa 110 °C, was in einer maximalen Betriebstemperatur von 100 °C resultiert (9; 93). Wird das gesamte PEMFC-System betrachtet, macht der Membranwiderstand zu mehr als 75 % des gesamten Zellwiderstandes aus. Trocknet also die Membran im Verlauf des Brennstoffzellenbetriebes aus, so führt dies zu einer Abnahme der Protonenleitfähigkeit und somit einem drastischen Anstieg des Zellwiderstandes im Bereich von mehreren Größenordnungen. Somit fixieren die Membraneigenschaften der PFSA das Betriebssystem der Brennstoffzelle. Die hiermit verbundene Problematik in Bezug auf das Wassermanagement einer NT-PEMFC wurde bereits in Kapitel 5.2.2 diskutiert. Eine optimale PEM soll zudem eine ausgezeichnete Langzeitstabilität aufweisen. In stationären Anwendungen soll diese mindestens 40.000 Stunden (ca. 4,5 Jahre) und im Fahrzeugbetrieb 5.000-7.000 Stunden betragen. Die modifizierten Betriebsparameter einer HT-PEMFC führen jedoch sowohl zur verstärkten Degradation des Membranmaterials als auch zu Defekten in der MEA aufgrund der unzureichenden chemischen und mechanischen Stabilität der Membran. Aus diesem Grund konzentrieren sich die aktuellen Forschungsaktivitäten auf die Entwicklung von alternativen kostengünstigeren Membranmaterialien für den Einsatz in MT-PEMFC bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100 °C, die neben guten Protonenleitfähigkeiten auch zufriedenstellende mechanische, chemische sowie thermische Stabilitäten aufweisen. Zu diesen MT-Membranmaterialien zählen modifizierte Perfluorosulfonsäuren (PFSA), alternative sulfonierte Polymermembranen und ihre Komposite, anorganisch-organische Blendmembranen und Säure-Base-Blendmembranen, welche im Folgenden näher beschrieben und diskutiert werden.

5.3.2.2 Modifizierte Perfluorosulfonsäuren (PFSA)

Auf PFASs basierende Membranmaterialien beginnen bei Betriebstemperaturen oberhalb 90 °C auszutrocknen und zeigen somit bei unzureichender Befeuchtung einen Einbruch in der Protonenleitfähigkeit, welcher zu geringen Leistungsdichten im Brennstoffzellenbetrieb im Mitteltemperaturbereich führt. Hierzu wurden PFSA-Membranen durch verschiedene Ansätze modifiziert.

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass eine hohe Leitfähigkeit von Nafionmembranen nicht nur in Anwesenheit von reinem Wasser, sondern auch in Anwesenheit von anderen Lösungsmitteln wie z.B. einem Gemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel, Alkoholen, organischen Säuren und aprotisch-dipolaren Lösungsmitteln zu beobachten ist (94; 95). Savinell et al. haben als erste 1994 Phosphorsäure in Nafion eingebracht und konnten eine Leitfähigkeit von $0,05 \text{ S cm}^{-1}$ bei 150 °C erreichen (96). Hierbei agiert die nichtflüchtige Phosphorsäure als Brönsted-Base und solvatisiert ähnlich wie Wasser das Proton der stark sauren Sulfonsäuregruppe (97). Da Phosphorsäure einen niedrigen Dampfdruck besitzt, ist es möglich, diese Temperaturen von bis zu 200 °C auszusetzen. Eine mit Phosphorsäure gequollene Nafionmembran zeigt eine geringere Leitfähigkeit als reine Phosphorsäure. Dies bedeutet, dass die Phosphorsäure als intrinsischer Protonenleiter agiert. Andererseits zeigt eine mit Phosphorsäure gequollene Nafionmembran im Brennstoffzellenbetrieb gegenüber reiner Phosphorsäure eine bessere Kinetik der Sauerstoffreduktion (98). Ergebnisse der Brennstoffzellentests von mit Phosphorsäure dotierten PFSA-Membranen sind nicht bekannt. Savinell et al. nannten das Fluten der Anode durch die Phosphorsäure als Grund (21). Das Einbringen einer phosphorwolframsauren tetra-*n*-Butylammoniumchlorid-Lösung (TBAC) in Nafion® durch Malhotra et al. (99) erlaubte den Einsatz bei einer Betriebstemperatur von 120 °C. Doyle et al. haben PFSA-Membranen mit ionischen Flüssigkeiten (1-butyl-1,3-methylimidazoliumtriflat, BMITf; BMI-tetrafluorocarbonat, BMIBF₄), dotiert. Aufgrund des niedrigen Dampfdruckes sowie der hohen thermischen Stabilität (> 300 °C) der ionischen Flüssigkeiten zeigten die erhaltenen polymeren Gelelektrolyte eine ausgezeichnete thermische Stabilität und eine ionische Leitfähigkeit von $> 0,1 \text{ S cm}^{-1}$ bei 180 °C (100). Heterozyklen (z.B. Imidazole, Pyrazole, Benzimidazole) können sowohl als Protonendonator (NH) als auch als Protonenakzeptor (N) wirken. Sun et al. (101) haben eine Nafion®117-Membran mit Imidazol und Imidazoliumlösungen dotiert. Diese zeigten Leitfähigkeiten von $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 100 °C. Ergebnisse der Brennstoffzellentests von mit ionischen Flüssigkeiten und Heterozyklen dotierten PFSA sind nicht bekannt. Ein Grund hierfür ist die Absorption der entsprechenden Flüssigkeit auf der Katalysatoroberfläche.

Die Reduktion der Membrandicke bewirkt eine Reduktion des inneren Widerstandes der Membran und wirkt sich kostensenkend aus. Die dadurch begünstigte Rückdiffusion des Wassers von der Kathoden- auf die Anodenseite vereinfacht das Wassermanagement (102), und dadurch wird auch die durchschnittliche Leitfähigkeit verbessert. Um die mit abnehmender Dicke der Membran gekoppelte reduzierte mechanische Stabilität der Membran insbesondere im gequollenen Zustand bei erhöhten Temperaturen zu verbessern, wurden diese mit porösen PTFE-Folien (W. L. Gore) (103), PTFE-Mikrofasern (Asahi Glass Co.) (104), porösem Polypropylen (105), gedehntem PTFE (106), Polysulfonen sowie Mikroglasfaservliese (107) verstärkt. Mit Dicken von 5-30 μm zeigen diese PFSA-Membranen gute Eigenschaften bezüglich der Leitfähigkeit sowie der mechanischen Stabilität (108).

Watanabe et al. (109) haben 1994 zuerst über in PFSA-Membranen eingearbeitete hygroskopische Oxide (z.B. SiO_2 , TiO_2) berichtet. Diese zeigen gegenüber einer reinen PFSA-Membran eine stärkere Wasseraufnahme. Durch die Absorption von Wasser an der Oxidoberfläche wird die Rückdiffusion des auf der Kathodenseite entstanden Produktwassers vereinfacht und der elektroosmotische Widerstand des Wassers von der Anodenseite auf die Kathodenseite reduziert. Mauritz et al. (110) entwickelten ein Sol-Gel-Verfahren, um SiO_2 in die hydrophilen Kanäle von PFSA-Membranen einzuführen. Gegenüber der Monofunktionalität der hygroskopischen Oxide stehen bifunktionale Partikel, die sowohl hydrophil als auch protonenleitend sind. Zu diesen anorganischen protonenleitenden Feststoffen (111; 112; 113) zählen die Zirkoniumphosphate (114), Heteropolysäuren und Hydrogensulfate. Kompositmembranen bestehend aus PFSA und Zirkoniumphosphat (115; 62) und Heteropolysäuren (116; 117) stehen hierbei im Fokus der Forschungsaktivitäten. Aufgrund ihres hydrophilen Charakters stellen die anorganischen Komponenten zusätzliche Kanäle für die Protonenleitung zur Verfügung. Zudem besitzen sie eine große Affinität zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, was zu einer stärkeren Hydratisierung der Membran, resultierend aus einem verringerten Wassertransport (118), führt. Die zunehmende Rückhaltung des Wassers erlaubt den Einsatz sowohl in der DMFC als auch H_2/O_2 -PEMFC unter niedriger Befeuchtung und bei höheren Temperaturen.

5.3.2.3 Alternative sulfonierte Polymermembranen und ihre Komposite

Alternativ zu den PFSAs konzentrieren sich Forschungsarbeiten auf die Entwicklung kostengünstigerer alternativer Membranmaterialien für den Einsatz in NT-PEMFCs (119; 120; 82; 65). Einige dieser Materialien, insbesondere die sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere, zeigen ein großes Potential für den Einsatz in MT-Anwendungen.

Zum Verständnis sulfonierter Poly(arylen)-Ionomere als Elektrolyten in Brennstoffzellen trugen weitreichende Studien über das 1960 entwickelte sulfonierete Polystyrol bei (121; 122). Aufgrund der oxidativen Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber Sauerstoff sowie Wasserstoffperoxiden aufgrund ihrer ternären C-H-Bindungen ist ihre Lebensdauer sehr begrenzt. Aufgrund der stärkeren C-F-Bindung (485 kJ mol^{-1}) gegenüber einer C-H-Bindung ($350\text{-}435 \text{ kJ mol}^{-1}$) oder einer C-C-Bindung ($350\text{-}410 \text{ kJ mol}^{-1}$) besitzen perfluorierte Polymere wie z.B. Poly(tetrafluoroethylen) (PTFE) mit $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}-$ Wiederholungseinheiten ausgezeichnete chemische Stabilitäten sowie hohe Schmelztemperaturen von $370 \text{ }^\circ\text{C}$. Teilfluorierte Membranmaterialien wie Poly(tetrafluoroethylenhexafluoropropylen) (FEP) und Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) sind daher von großem Interesse und stehen im Fokus der Forschungsaktivitäten von Scherer et al. (123; 124) bzw. Sundholm et al. (125; 126). Hierbei werden FEP-Filme zunächst bestrahlt, damit anschließend Styrolgruppen mit z.B. Divinylbenzol (DVB) als Vernetzter aufgepfropft werden können. Zuletzt werden die Arylengruppen sulfoniert. Im NT-Betrieb zeigten diese teilfluorierten Membranmaterialien eine Lebensdauer von 5.000 h bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (21).

Eine weitere Gruppe thermisch stabiler Polymere stellt die Gruppe der Polysiloxane dar. Grund hierfür ist die sehr stabile Si-O-Bindung (445 kJ mol^{-1}). In der Regel bilden sich Si-O-Netzwerke (Keramiken) erst bei hohen Temperaturen aus. Mittels des Sol-Gel-Verfahrens ist dies bereits bei niedrigen Temperaturen in organischer oder wässriger Lösung möglich. Auf diese Weise können organische Gruppen chemisch in die Kieselsäure-Matrix eingeführt und dort gebunden werden. Diese Verbindungen werden organisch-modifizierte Silikate (ORMOSIL) bzw. organisch-modifizierte Keramiken (ORMOCER) genannt. Die eingeführte organische Gruppe kann anschließend funktionalisiert werden, so dass organisch-modifizierte Silikatelektrolyte (ORMOLYTE) erhalten werden, welche zuerst als Elektrolytmembran in Lithiumbatterien eingesetzt wurden (127; 44; 128).

Die Gruppe der Poly(arylen)e beinhaltet kostengünstige und kommerziell verfügbare Polymere. Aufgrund der höheren Bindungsstärke einer aromatischen C-H-Bindung (435 kJ mol^{-1}) gegenüber einer aliphatischen C-H-Bindung (350 kJ mol^{-1}) besitzt das Arylengrundgerüst eine gute oxidative Stabilität. Da eine direkte Aneinanderreihung von Phenyleneinheiten wie im Fall von Poly-*p*-phenylen (PP) zu starren Polymeren führt, haben die Poly(arylen)e vielmehr die Struktur XX (siehe Abbildung 9). Hierbei ist X ein Atom oder eine Atomgruppe, die die Flexibilität des Polymergrundgerüsts erhöht und somit die Handhabbarkeit des Polymers verbessert. Hierzu gehören die Polyphenylensulfide (PPS) mit $\text{X}=\text{S}$ und die Polyphenylenoxide (PPO) mit $\text{X}=\text{O}$. PPS ist für gewöhnlich kristallin und kann aufgrund seines Schmelzpunktes von $285 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Betriebstemperaturen $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt werden.

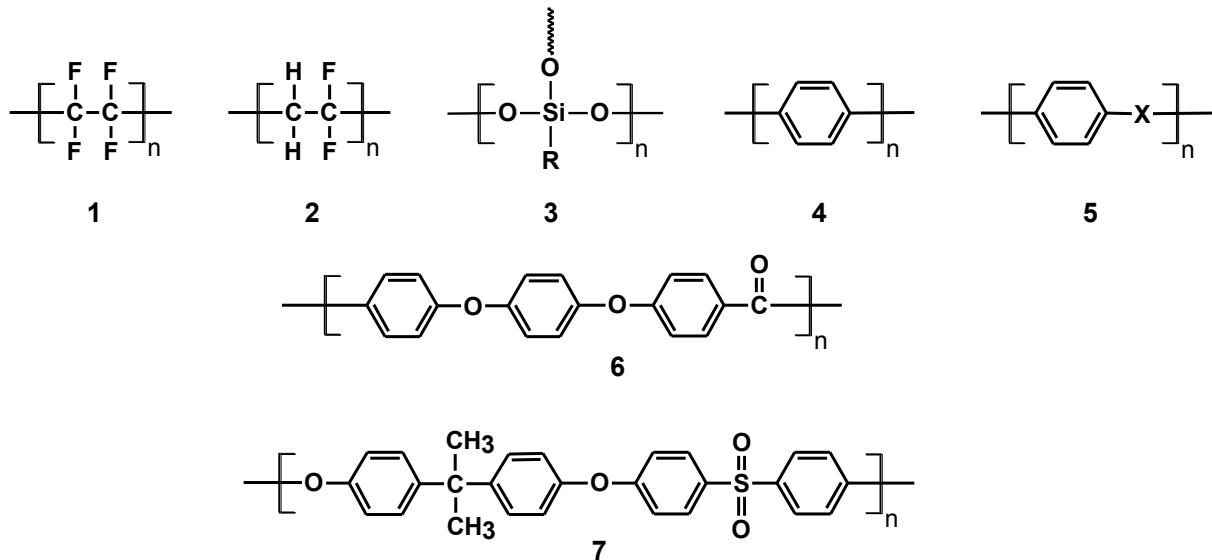


Abbildung 9: Polymergrundstrukturen im Rahmen der PEM-Forschung: (1) Polytetrafluoroethylen (PTFE); (2) Polyvinylidenfluorid (PVDF); (3) Polysiloxan; (4) Poly-*p*-phenylen (PP); (5) Polyphenylen-sulfid (PPS) mit X=S, Polyphenylenoxid (PPO) mit X=O; (6) Polyetheretherketon (Victrex PEEK); (7) Polysulfon (PSF Udel[®]) (21).

Zudem besitzt es eine sehr gute thermische und auch oxidative Stabilität. Im Gegensatz zu den Poly(arylethioether)_n besitzt die Etherbrückenbindung eine höhere Flexibilität. Dazu gehören die Poly(etheretherketone) (z.B. Victrex PEEK) mit einer Glasübergangstemperatur von $T_g = 143 \text{ }^\circ\text{C}$. Weitere Varianten sind Polysulfone mit X=SO₂, Polyamide mit X=NHCO, Polyester mit X=COO und Polyketone mit X=CO. Das Polyethersulfon Udel[®] besitzt eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 190 \text{ }^\circ\text{C}$. Damit die bereits vorgestellten polymeren Grundstrukturen protonenleitende Eigenschaften aufweisen können, müssen diese chemisch modifiziert (postfunktionalisiert) werden. Das Gegenion der protonenleitenden Gruppe ist negativ geladen. Das Einführen solch einer Sulfonatgruppe (-SO₃⁻) nennt sich Sulfonierung. Hierfür gibt es verschiedene Synthesestrategien: (1) direkte Sulfonierung in konzentrierter Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Schwefeltrioxid (129; 130; 131) oder dessen Komplex mit Triethylphosphat (132; 133); (2) Lithierung-Sulfinierung-Oxidation (134); (3) das Aufpfropfen sulfonsäurehaltiger Gruppen auf Polymere (135); (4) Pfcopolymerisation unter Einsatz von Hochenergiestrahlung mit anschließender Sulfonierung der aufgepfropften aromatischen Komponente (135; 136); (5) aus der Synthese mit sulfonierten Monomeren (137). Zusammengefasst zählen zu den am häufigsten untersuchten Systemen sulfonierte Polysulfone (SPFS), sulfonierte Polyethersulfone (SPES), sulfonierte Polyetheretherketone (SPEEK), sulfonierte Polyetheretherketonketone (SPEEKK), sulfonierte Polybenzimidazole (SPBI), sulfonierte Polyimide (SPI), sulfoniertes Polyphenylen (SPP) sowie sulfoniertes Polyphenylenoxid (SPPO), sulfoniertes Polythiophenylen, Poly(phenylquinoxalin) und Poly(phosphazenen) (Abbildung 10).

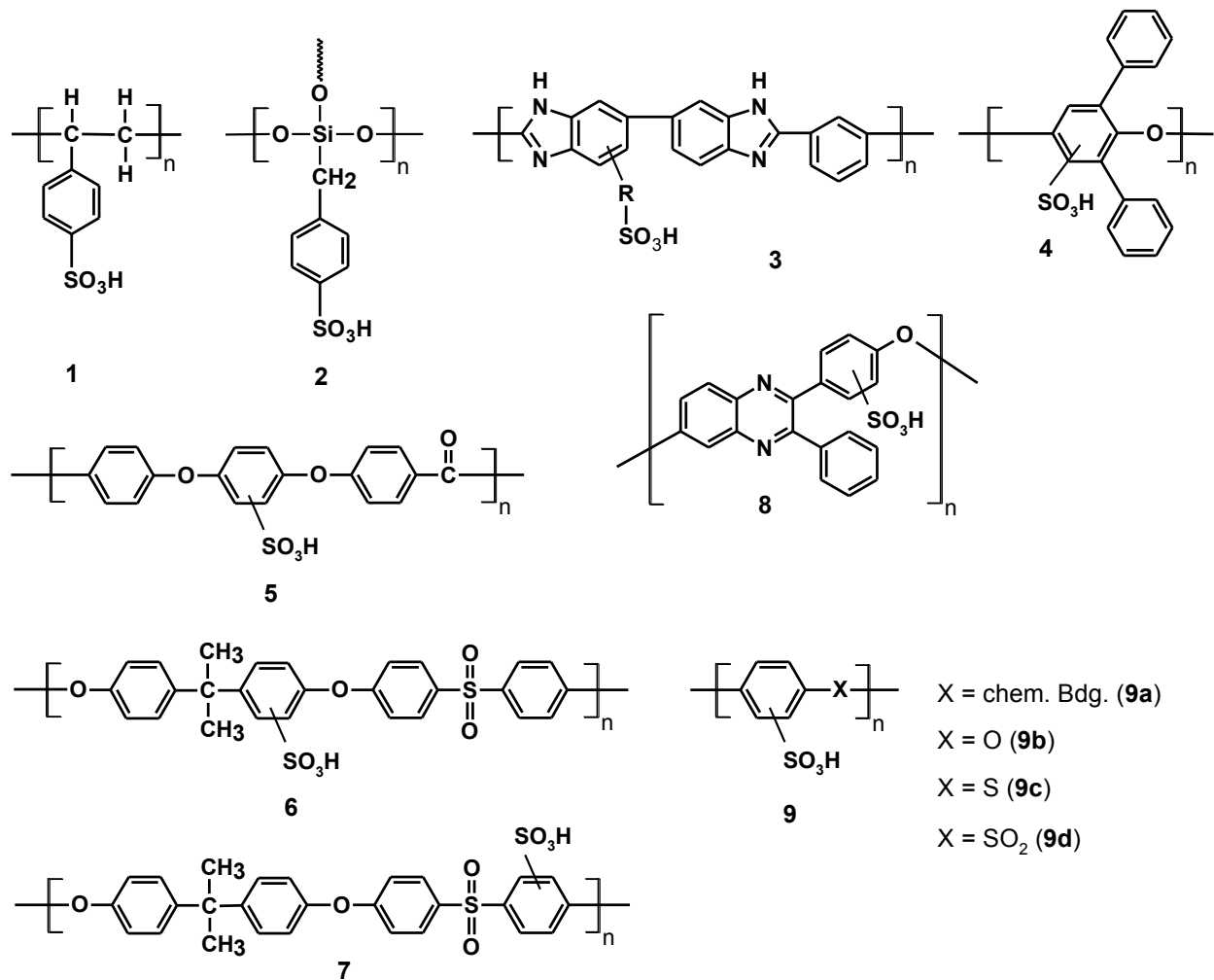


Abbildung 10: Chemische Strukturen sulfonierter Polymere: (1) sulfoniertes Polystyrol; (2) Poly(benzylsulfonsäuresiloxan); (3) sulfoniertes PBI; (4) sulfoniertes Poly(2,6-diphenyl-4-phenylenoxid); (5) sulfoniertes PEEK; (6) sulfoniertes PSF; (7) sulfoniertes PSF; (8) sulfoniertes Poly(phenylquinoxalin); (9a) sulfoniertes Poly-*p*-phenylen; (9b) sulfoniertes Polyphenylenoxid; (9c) Poly(phenylensulfid); (9d) Poly(arylensulfon).

5.3.2.4 Anorganisch-organische Komposite

Neben den PFSAs werden auch sulfoniertes Poly(arylen)-Ionomere als Matrix zur Herstellung von anorganisch-organischen Kompositen eingesetzt. Die Ziele bei der Entwicklung dieser Komposite sind: (1) eine verbesserte Selbstbefeuchtung der Membran auf der Anodenseite durch homogene Dispersion einer hydrophilen anorganischen Komponente im Polymer, (2) die Reduktion des elektroosmotischen Widerstandes und somit Vermeidung der Austrocknung der Membran auf der Anodenseite, (3) das Unterdrücken des Brennstoff-Crossovers (z.B. Methanol in der DMFC) und (4) die Verbesserung der mechanischen Stabilität bei gleichbleibender Protonenleitfähigkeit der Membran. In sulfonierten Polymeren wird ein hoher Sulfonierungsgrad angestrebt, welcher zu einer hohen Protonenleitfähigkeit führt. Damit

verbunden ist aber eine starke Quellung (oder sogar vollständige Löslichkeit in Wasser), was mit einer schlechteren mechanischen Stabilität der Membran verbunden ist. Als polymere Komponente werden neben PFSA's auch nicht-funktionalisiertes Poly(ethylenoxid) (PEO) (140; 141) und Polybenzimidazol (PBI) (140; 141; 142) sowie sulfoniertes Polystyrol (143), sulfoniertes Polysulfon (SPSF) (144), sulfoniertes Polyetheretherketon (SPEEK) (145) und viele andere verwendet. Als anorganische Komponente werden Oxide wie amorphe Kieselsäure, anorganische sowie kieselensäureunterstützte Protonenleiter eingesetzt. In reiner Form sind diese kristallin und besitzen eine unzureichende mechanische Stabilität. Erst die Kombination mit den sulfonierten Polymeren verleiht dem System die nötige mechanische Flexibilität (21).

5.3.2.5 Säure-Base-Blendmembranen

Polybenzimidazole (PBI)

Der Begriff „PBI“ muss differenziert betrachtet werden, da er in der heutigen Zeit doppeldeutig angewendet wird. Zum einen beschreibt „PBI“ die allgemeine Stoffklasse von aromatischen Polyheterocyclen mit integrierten Benzimidazoleinheiten und zum anderen die polymere Verbindung Poly(2,2'-m-(phenylen)-5,5'-bibenzimidazol (*meta*-PBI oder mPBI), welche unter dem Handelsnamen Celazol[®] kommerzialisiert wurde (Abbildung 11). In diesem Sinne ist PBI ein amorpher polymerer Thermoplast, der aufgrund der aromatischen Grundeinheiten im Polymergerüst eine sehr hohe thermische (Glasübergangstemperatur, $T_g = 425-436 \text{ °C}$) und zudem eine ausgezeichnete chemische Stabilität besitzt. Obwohl das Material trotz guter Flexibilität eine sehr gute mechanische Stabilität aufweist, lässt es sich, wie bereits in einigen Arbeiten berichtet, nur schwer verarbeiten (146). Zunächst wurde mPBI kommerziell als textile Faser für feuerfeste Kleidung eingesetzt. Die zur Herstellung benötigten Monomere waren kommerziell leicht zugänglich, die Fasern zeigten ausgezeichnete Eigenschaften und die Wahl geeigneter Lösungsmittel machte zudem die Herstellung via Faserextrusion möglich. Weitere Anwendungsgebiete sind der Einsatz als Gießharz im Formpressverfahren, als elektrisch leitendes Material durch imprägnierte Metallsulfide (147; 148) sowie als Membran- bzw. Beschichtungsmaterial (149; 150). Mit dem Ziel PBI als Membranmaterial im Bereich der Brennstoffzellenanwendung einzusetzen, wurde die Polymerstruktur chemisch modifiziert. Hierbei wurden eine höhere Molmasse und eine bessere Löslichkeit angestrebt, die eine verbesserte Verarbeitung des PBI zur Folge haben. Diese optimierten Eigenschaften führen zu einer höheren mechanischen Stabilität, so dass die PBI-Membranen anschließend funktionalisiert werden können.

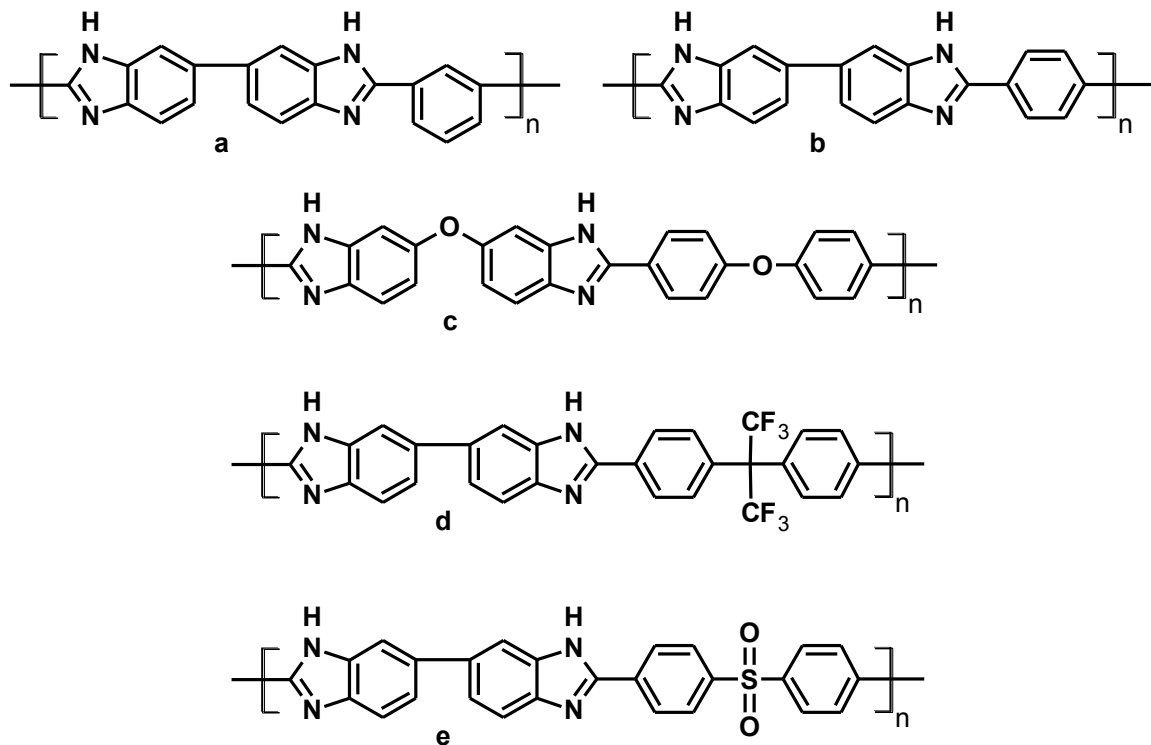


Abbildung 11: Chemische Strukturen synthetisch modifizierter PBIs: (a) *meta*-PBI; (b) *para*-PBI; (c) PBI-OO[®]; (d) F₆PBI; (e) SO₂PBI (148).

Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung von PBI-Membranen kann die Erhöhung der Basizität sein, so dass aus den modifizierten PBIs verbesserte Säure-Base-Blendmembranen hergestellt werden können. Diesbezüglich werden zwei unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt. Entweder wird zuerst das Monomer modifiziert und anschließend zum modifizierten PBI polymerisiert, oder das reaktive N-H der Benzimidazoleinheit des polymeren PBI wird *via* Postfunktionalisierung substituiert.

Binäre Säure-Base-Blendmembranen

Ein weiterer Ansatz zur Entwicklung von Polymerelektrolytmembranen für den Einsatz in MT-PEMFCs beruht auf dem Konzept der Säure-Base-Komplexbildung. Polymere, deren Polymergerüst Ether-, Alkohol-, Imin-, Amid- oder Imidgruppen enthalten, wirken aufgrund ihres basischen Charakters als Protonenakzeptor. Durch Mischen mit sauren Komponenten geht das basische Polymer mit diesen eine Säure-Base-Wechselwirkung unter Ausbildung eines gemeinsamen Ionenpaares ein. Die Ergebnisse früherer Untersuchungen derartiger basischer Polymere wie Poly(ethylenoxid) (PEO), Poly(acrylamid) (PAA), Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) und Poly(ethylenimin) (PEI) wurden von Lasségues zusammengefasst (153). Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass hohe Protonenleitfähigkeiten bei derartigen Säure-Base-Blends lediglich durch Kombination mit amphoteren Säuren wie Phosphor- (H₃PO₄) (152; 153; 30; 154; 155; 31; 156; 32) oder Phosphonsäure (H₃PO₃) erreicht werden können.

Weitere anorganische Säuren wie Schwefelsäure (H_2SO_4) (152; 153; 30; 154; 157), Perchlorsäure (HClO_4) (154), Salpetersäure (HNO_3) (154), Bromwasserstoff (HBr) (152) und Salzsäure (HCl) (154) wurden ebenso als Dotierungssubstanz untersucht. Bei den dotierten Membranen wurde folgende Reihenfolge nach abnehmender Stärke der Protonenleitfähigkeit gefunden:



Die Herstellung binärer PBI/ H_3PO_4 -Blends kann über zwei verschiedene Routen erfolgen. Die erste Variante erfolgt über das Einlegen von PBI-Membranen in hochkonzentrierter H_3PO_4 bei erhöhten Temperaturen (Dotierung), während die zweite Variante mit der Polymerisation von PBI in Polyphosphorsäure beginnt, gefolgt von der Hydrolyse (Depolymerisierung) der innerhalb der PBI-Ketten vorliegenden Polyphosphorsäure (158; 159). Im Falle der Dotierung von PBI mit Phosphorsäure werden zunächst von jedem Imin-Stickstoff des Imidazolringes ein Molekül Phosphorsäure absorbiert. Hierbei bildet sich durch Protonierung des basischen Stickstoffs ein Polysalz. Weitere Phosphorsäure-Moleküle, welche absorbiert werden, sind als freie Säure über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken eingebunden (Abbildung 12). Aus der Perspektive des auf der Protonenleitfähigkeit basierenden Mechanismus sind insbesondere die Phosphor- sowie Phosphonsäure aufgrund ihres amphoteren Charakters von besonderem Interesse. Der auf diesem Konzept basierende Mechanismus der Protonenleitfähigkeit in amphoteren Säuren wurde bereits von Kreuzer et al. aufgeklärt (160; 161; 162).

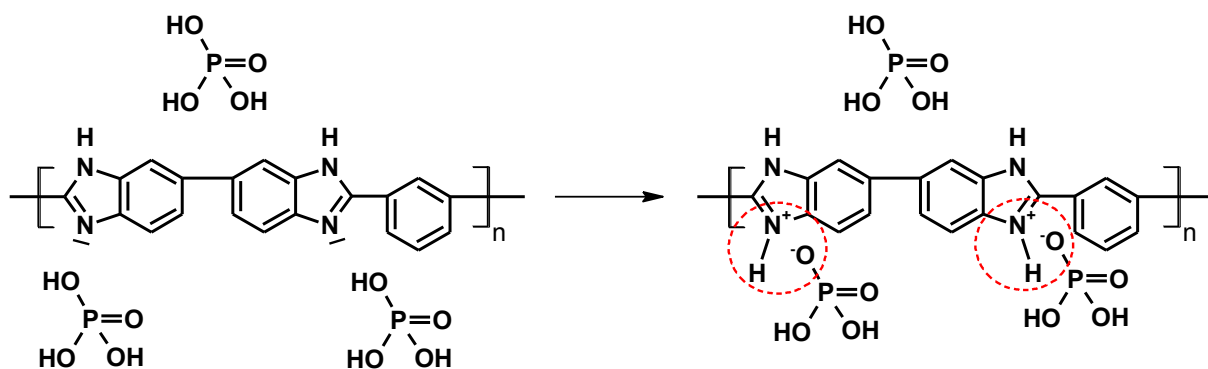
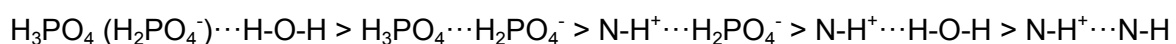


Abbildung 12: Bildung des Polysalzes in einem binären mPBI- H_3PO_4 -Säure-Base-Blend (160; 161; 162).

Bei Temperaturen unterhalb $100\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Protonenleitung vom Grotthuss-Mechanismus (163) dominiert. Hierbei springt das Proton zwischen zwei Molekülen (Säure-Säure, Säure-Wasser oder Säure-Benzimidazolring) in folgender Reihenfolge (156):



Aufgrund dieses Leitfähigkeitsmechanismus (Abbildung 13) ist es möglich, die binären Blendmembranen bei Temperaturen von 200 °C ohne zusätzliche Befeuchtung einzusetzen. Hierbei ist das während der Zellreaktion an der Kathode produzierte Wasser für die Hydratisierung der binären Blendmembran ausreichend (164). Zudem besitzen die beiden amphoteren Säuren ausgezeichnete thermische Stabilitäten sowie einen niedrigen Dampfdruck bei höheren Temperaturen. Die meisten bereits untersuchten Säure-Polymer-Kombinationen früherer Arbeiten zeigen bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten von weniger als $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Hierbei hat sich der Säuregehalt als problematisch erwiesen. Ist der Säuregehalt im Polymer bzw. der Dotierungsgrad zu hoch, wirkt die überschüssige Säure auf das Polymer wie ein Weichmacher, so dass sich eine weiche Paste bildet, deren schlechte Handhabung die Verarbeitung des gequollenen Polymermaterials zu einer Membran stark beeinträchtigt. Erst der Einsatz von Polybenzimidazol (PBI) als polymere Blendkomponente konnte dem Säure-Base-Konzept zum Durchbruch verhelfen (29) und wurde seither erfolgreich weiterentwickelt und untersucht. Das erste Patent und folgende wurden von Savinell und Litt eingereicht (165; 166), weitere von Hoechst Celanese und Aventis (167), Honda (168; 169), Motorola (170; 171), Danish Power Systems (172), Plug Power (173; 174) und viele mehr.

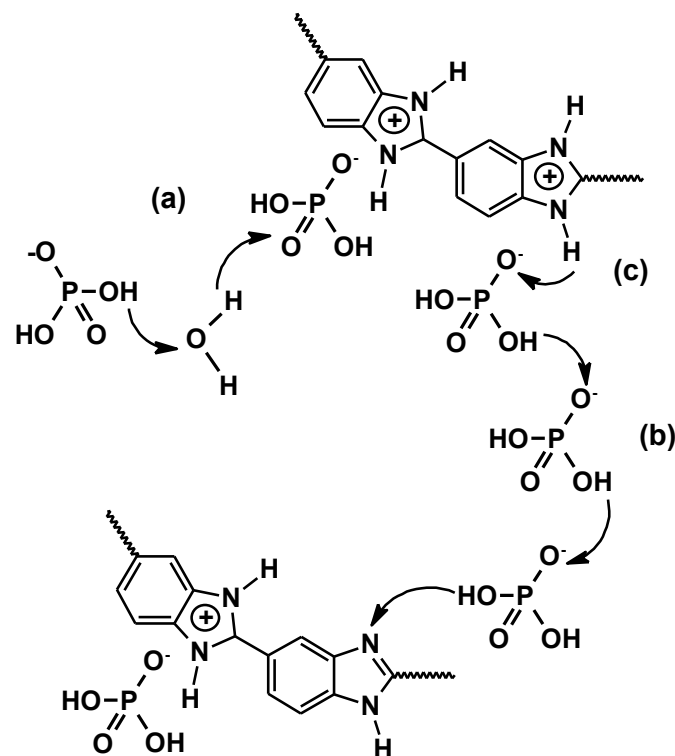


Abbildung 13: Mechanismus der Protonenleitung einer mit Phosphorsäure dotierten PBI-Membran: (a) Protonentransfer zwischen Wasser und der Phosphorsäure (b) Protonentransfer zwischen Phosphorsäuremolekülen (c) Protonentransfer zwischen der Phosphorsäure und einer Benzimidazolgruppe.

Das binäre PBI-Säure-System zeigt bei Betriebstemperaturen von bis zu 200 °C unter Normaldruck eine hohe Protonenleitfähigkeit (152; 153; 30; 31), gute mechanische Eigenschaften (32) sowie eine ausgezeichnete thermische Stabilität (33). Mit zunehmendem Dotierungsgrad bzw. Säuregehalt der PBI-Membran nimmt zum einen die Protonenleitfähigkeit zu und zum anderen die mechanische Stabilität ab. Ein optimaler Dotierungsgrad entspricht also einem Kompromiss zwischen diesen beiden Effekten. Bis heute wurde eine Vielzahl an Methoden eingesetzt, um die Protonenleitfähigkeit zu verbessern, ohne Verluste in der mechanischen Stabilität in Kauf nehmen zu müssen. Zu diesen Methoden gehören sowohl die ionische als auch die kovalente Vernetzung der Polymere sowie die Herstellung von Blendmembranen. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie reiner PBI-Membranen haben gezeigt, dass diese amorph sind bzw. einen sehr geringen kristallinen Anteil besitzen (32; 175). Hughes et al. (176) haben im Zuge von DSC-Untersuchungen beobachtet, dass dotierte PBI-Membranen diesen geringen Kristallinitätsgrad aufgrund der weichmachenden Wirkung der Phosphorsäure verlieren. Dieser Effekt äußert sich in einer abnehmenden Glasübergangstemperatur (T_g). Im Allgemeinen wird ein hoher Kristallinitätsgrad der Membran angestrebt, da diskutiert wird, dass dieser eine höhere Leitfähigkeit des binären Blendsystems zur Folge hat. Die kristallinen Domänen weisen lediglich einen geringen Säuregehalt auf. Dies hat zur Folge, dass überschüssige Phosphorsäure in die amorphen Bereiche gedrängt wird und somit die Gesamtleitfähigkeit der dotierten Membran zunimmt (32). Zudem wurde von Kim et al. berichtet, dass ein sofortiges Abschrecken einer hergestellten pPBI-Membran auf -20 °C die Ausbildung von Kristalliten fördert (177). Litt et al. (32) beobachteten eine Zunahme der Kristallinität der Membran durch deren direkte Herstellung aus einer Tetrafluoroethylen-Lösung (TFE), während ein Tempern der Membran oberhalb von 200 °C zu einem geringeren Kristallinitätsgrad führt.

Ternäre Säure-Base-Blendmembranen

Das von Kerres et al. (28) entwickelte Säure-Base-Konzept dient als Grundlage für die Herstellung ternärer Säure-Base-Blendmembranen. Durch Mischen eines sulfonierten Polymers und eines basischen N-haltigen Polymers bilden diese durch ionische Vernetzung flexible Ionomer-Netzwerke (178; 179; 180; 181; 182). Ein typisches basisches Polymer ist PBI, aber auch andere Polymere wie Poly(4-vinylpyridin) (P_4VP) (183), aminiertes PSF (184; 185) und PEEK (186) sowie Polymere mit Pyridin-Einheiten (187). Als saure Polymere wurden bereits sulfoniertes Poly(sulfone) (SPSF) (46; 188), sulfoniertes Polyetheretherketone (SPEEK) (189), sulfoniertes Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) (SPPO) (190), sulfonierte Poly(arylethioether) (191) und sulfoniertes Poly([bis(phenoxy)-phosphazen) (SPOP) (192) untersucht.

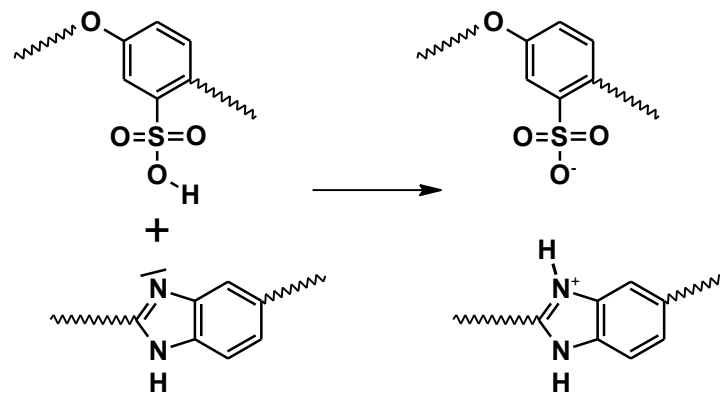


Abbildung 14: Bildung des Polysalzes in einem binären sPEEK-PBI-Säure-Base-Blend (178).

Hierbei wechselwirkt die Sulfonsäuregruppe mit der N-Base unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken. In Abbildung 14 ist die Bildung eines Säure-Base-Komplexes durch Protonierung der Imidazolgruppe dargestellt (178). Zusätzlich wurden PFSA's wie Nafion[®] von Hobson et al. mit PBI beschichtet, um deren Methanolpermeabilität zu reduzieren (193). Die erhaltenen binären Basenüberschussblendmembranen werden in einem weiteren Schritt mit Phosphorsäure dotiert (35). Im Vergleich zu reinen, mit Phosphorsäure dotierten PBI-Blendmembranen zeigen die ternären Säure-Base-Blendmembranen eine verbesserte mechanische Stabilität. Als Folge erlauben diese einen höheren PA-Dotierungsgrad, welcher zu einer höheren Protonenleitfähigkeit und dementsprechend zu einer verbesserten Zelleistung führt. Aus diesem Grunde konzentrieren sich die aktuellen Forschungsaktivitäten sowie diese Arbeit auf die Entwicklung von sauren Polymerkomponenten mit einer verbesserten chemischen Stabilität bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Mineralsäuren.

Dieses Kapitel beschränkt sich auf die Betrachtung von Säure-Base-Blendmembranen für den Einsatz im MT-Bereich, hergestellt durch Mischen von PBIs und sulfonierten bzw. phosphonierten Polymere als saure makromolekulare Vernetzter. Das Säure-Base-Konzept für PEM wurde im Anwendungsbereich der MT-PEMFC von Hasiotis et al. angewandt (35; 194). Die Basenüberschussblendmembranen setzten sich aus PBI-Celazol[®] (*m*-PBI) (Abbildung 11a) und sulfoniertem Polysulfon Udel[®] zusammen. Untersuchungen verschiedener Zusammensetzungen (PBI-Gehalte von 100-50 Gew.-%) haben ergeben, dass der Dotierungsgrad mit abnehmendem PBI-Gehalt sinkt, was auf die zunehmende ionische Vernetzung zurückgeführt wird. Messungen der ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur, Dotierungsgrad, relativer Feuchte sowie der Blendzusammensetzung haben ergeben, dass die ternären Blendmembranen höhere Leitfähigkeiten ($> 0,1 \text{ S cm}^{-1}$) als reine PBI Celazol[®]-Membranen mit analogem Dotierungsgrad zeigten. Eine zudem im hohen Maße verbesserte Reißfestigkeit gegenüber der der reinen PBI-Celazol[®]-Membran ist ebenso auf die ionische Vernetzung zurückzuführen. Der Nachteil vom besagten sulfonierten Polysulfon Udel[®] ist die

Sulfonierungsposition im Bisphenol-A-Teil in *ortho*-Position zur elektronenschiebenden Etherbrücke (+M-Effekt) und in *meta*-Position zur ebenso elektronenschiebenden Isopropylidenbrücke, die eine Abspaltung der Sulfonsäuregruppen (-SO₃H) in saurem Milieu sowie bei Betriebstemperaturen der MT-PEMFC im Bereich von 200 °C begünstigt (analog Abbildung 16). Besser geeignet als ionische Vernetzer für PBI sind sulfonierte Polymere, die eine geringere Empfindlichkeit gegenüber hydrolytischer/acider (*ipso*-Reaktion) und thermischer Abspaltung der Sulfonsäuregruppen besitzen. Aus diesem Grund haben sich viele Forschungsaktivitäten der Arbeitsgruppe Kerres et al. auf die Synthese und Charakterisierung verschiedener nichtfluorierter und teilfluorierter sulfonierter Poly(arylen)-Ionomere konzentriert. Ursprünglich als Kationenaustauschermembranen (CEM) (195; 178; 180; 119) für Niedertemperaturanwendungen vorgesehen, fanden diese ebenso als saure Blendkomponente in Säure-Base-Blendmembranen ihre Anwendung.

Durch die ionische Vernetzung mit PBI konnte die Wasseraufnahme der Membran reduziert werden (195; 196), was wiederum zu einer verbesserten mechanischen Stabilität führte. Zudem führt die ionische Vernetzung zu einer verbesserten thermischen (180) und chemischen Stabilität (197). Durch Variationen der molaren Verhältnisse zwischen den basischen und sauren Blendkomponenten konnte ebenso die Protonenleitfähigkeit der CEM in einem breiten Bereich variiert werden (180). Werden Sulfonsäuregruppen in den elektronenarmen Bereichen des aromatischen Polymergerüsts eingeführt, verhalten diese sich stabil gegenüber einer Abspaltung (197). Eines der stabilsten Polymere dieser Serie wurde via Polykondensation von Decafluorobiphenyl und Bisphenol-AF und anschließender Postsulfonierung mit Oleum (60 % SO₃) hergestellt. Hierbei wurde die Sulfonsäuregruppe im Bisphenol-AF-Teil in *meta*-Position zur stark elektronenziehenden Perfluoroisopropylidenbrücke eingeführt. Durch Syntheseoptimierungen konnten nichtvernetzte zweifach sulfonierte Polymere mit $M_w = 204.500 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten werden (198). Während der Postsulfonierung mit Oleum (50 % SO₃) wurde keine Degradation in Bezug auf die Molmasse sowie den Sulfonierungsgrad beobachtet. Aufgrund dieser außerordentlich guten chemischen Stabilität ist das teilfluorierte Poly(arylen)-Ionomer ein geeigneter Kandidat für den Einsatz als saurer Vernetzer für PBI-Polymere. Basenüberschussblendmembranen mit PBI-Celazol[®] zeigten gegenüber einer reinen PBI-Celazol[®]-Membran eine ausgezeichnete mechanische Stabilität sowie eine geringere Quellung bei hohen Dotierungsgraden (Acid Doping Level; ADL = 10-13 mol H₃PO₄ pro 1 mol PBI-Celazol[®]) Bei einer 70/30-Basenüberschussblendmembran mit einem ADL = 11 mol H₃PO₄ pro 1 mol PBI-Celazol[®] wurde eine Leitfähigkeit von 0,12 S cm⁻¹ (T = 175 °C; 10 % relativer Feuchte) gemessen. Um die Kompatibilität der sauren Komponente mit der PBI-Blendkomponente zu untersuchen, wurden Basenüberschussblendmembranen mit verschiedenen PBI-Typen (Abbildung 11) hergestellt und charakterisiert (199). Hierbei zeigten

die Basenüberschussblendmembranen, unabhängig vom jeweiligen PBI-Typ, gegenüber der reinen PBI-Membran nach Exposition im Fenton Reagenz (FR) (siehe Kapitel 5.4.3) eine wesentlich geringere Massenabnahme und somit eine verbesserte chemische Stabilität. Untersuchungen der Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) vor und nach dem Fenton Test (FT) zeigten zudem konstant bleibende oder gar höhere Werte für $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ der Blendmembranen. Dieser stabilisierende Effekt wird auf die ionische Vernetzung zurückgeführt. Insgesamt liegen die $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ der Basenüberschussblendmembranen deutlich höher als die Betriebstemperatur der MT-PEMFC. Die thermische Stabilität ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) der reinen PBI-Membranen nimmt in dieser Reihenfolge ab: PBI-Celazol[®] > F₆PBI > SO₂PBI. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Basizität der PBI-Analoga zu. Je elektronenärmer das aromatische System des jeweiligen PBIs ist, umso höher ist dessen Basizität und umso stärker sind die resultierenden Säure-Base-Wechselwirkungen mit dem sauren teilfluorierten Poly(arylen)-Ionomer.

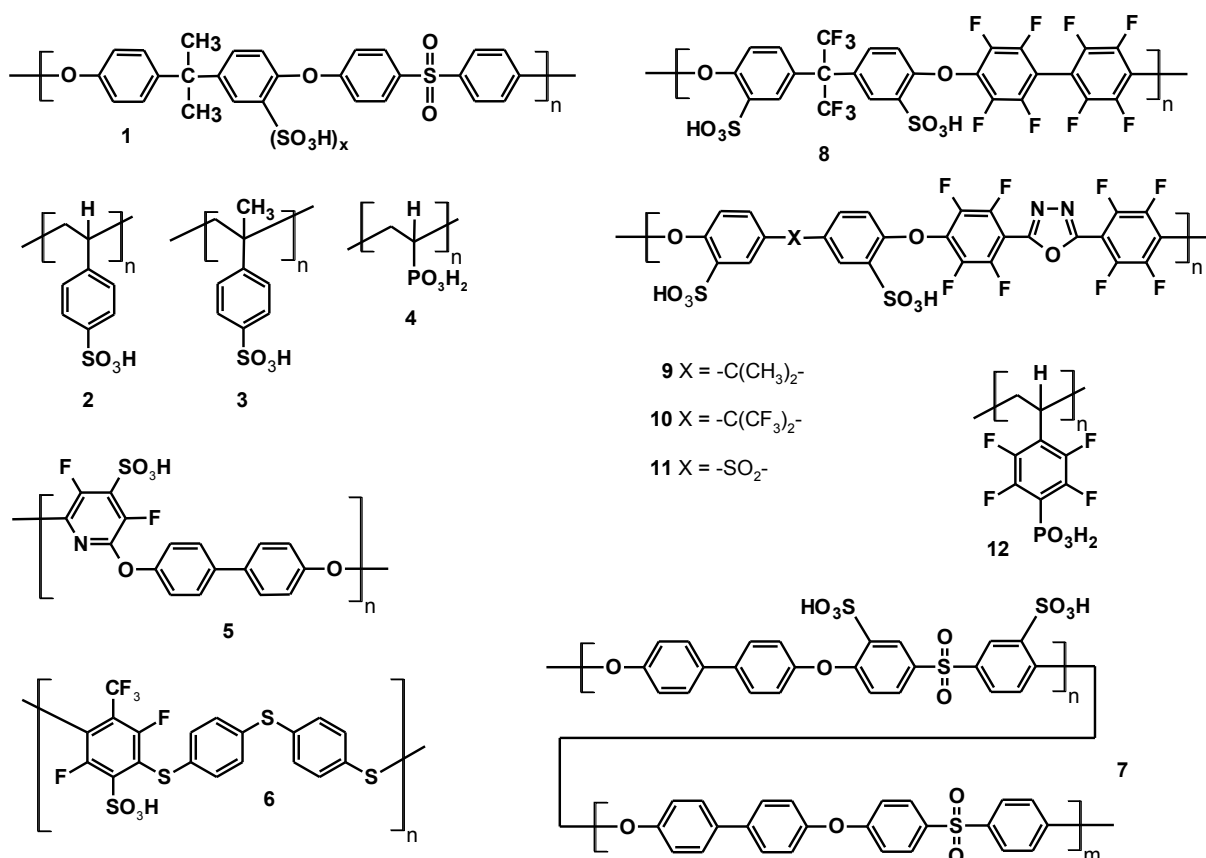


Abbildung 15: Nicht- und teilfluorierte saure Polymere als ionische Vernetzer in Säure-Base-Blendmembranen (Kerres et al.): (1) sPSU; (2) sPSt; (3) saMPSt; (4) PVPA; (5) SPEFPF; (6) SPTEOFT; (7) sPPSU; (8) SFS001; (9) ODA1; (10) ODA2; (11) ODA3; (12) PWN2010.

Untersuchungen der Molmassenverteilung der reinen PBI-Membranen sowie der Blendmembranen vor und nach der Exposition in Fenton Reagenz (FR) via Gelpermeationschromatographie (GPC) zeigen zwar eine Degradation der Molmasse, während die mechanische Stabilität selbst nach einer Exposition von $t = 120$ h in FR unverändert geblieben ist. Dies ist auf die ionische Vernetzung der Blendmembran zurückzuführen, da so die makromolekularen Polymerketten trotz Degradation durch die ionischen Wechselwirkungen festgehalten werden. Zudem haben Dotierungsversuche der verschiedenen PBI-Typen gezeigt, dass Basenüberschussblendmembranen mit PBIOO[®] mehr H_3PO_4 unter gleichen Expositionsbedingungen aufnehmen, als Basenüberschussblendmembranen mit F_6 PBI als basischer Blendkomponente. Dies kann auf Unterschiede in der Starrheit und dem hydrophoben Charakter der verschiedenen PBIs zurückgeführt werden. Das PBIOO[®] ist aufgrund der zwei Etherbrücken pro Wiederholungseinheit (WE) flexibler und hydrophiler als das F_6 PBI mit seiner sperrigen und hydrophoben Perfluoroisopropylidengruppe (200). Abbildung 15 gibt eine Übersicht über nicht- und teilfluorierte saure Polymere von Kerres et al., welche als saure ionische Vernetzer in Säure-Base-Blendmembranen eingesetzt werden.

5.4 Degradation von Polymerelektrolytmembranen

Die Degradation einer PEM kann in drei Kategorien eingestuft werden: mechanische, thermische sowie chemische/elektrochemische Degradation.

5.4.1 Mechanische Degradation

Mechanische Degradation führt zu einem frühzeitigen Ausfall des Membranmaterials im Brennstoffzellenbetrieb. Grund hierfür können Defekte wie Löcher oder Risse sein, welche bereits während der Membran- und/oder der MEA-Herstellung aufgetreten sind. Insbesondere die lokalen Stellen an der Grenzfläche zwischen den Böden und Kanälen des Strömungsfeldes sowie an den Rändern der Dichtungen sind erhöhtem mechanischen Stress ausgesetzt und neigen verstärkt zu Defektstellen. Während des Brennstoffzellenbetriebes tragen ebenso die Wechsel zwischen keiner Befeuchtung, mäßiger Befeuchtung sowie die Variable relative Feuchte (RH) im Zuge der Zyklisierung zur mechanischen Degradierung der Membran bei. Trocknet die Membran lokal aus, so ist sie in x-Richtung durch Zusammenziehen des Materials einer Spannung ausgesetzt. Nimmt die Membran allerdings zu viel Wasser auf, wird die Membran in x-Richtung einem übermäßigen Druck ausgesetzt. Zudem kann sich der Katalysator sowohl durch Migration als auch Zersetzungsprodukte des Dichtungsmaterials in der Membran anreichern. Lokale Löcher können zudem durch ein erhöhtes Crossover der Reaktionsgase verursacht werden. Hierbei kommt es aufgrund der stark exothermen

direkten Verbrennung des Brennstoffes an der Katalysatoroberfläche zu lokalen sogenannten „Hotspots“. Somit verstärken sich im Zuge der Zyklisierung ein zunehmendes Crossover der Reaktionsgase und die damit gekoppelte Lochbildung gegenseitig. Huang et al. fassten zusammen, dass der schlussendliche Betriebsausfall aufgrund unzureichender mechanischer Stabilität des Membranmaterials mit einer zufälligen, lokalen Defektstelle beginnt, die sich bis zu einem folgenschweren Versagen des Membranmaterials fortpflanzt (201; 202).

5.4.2 Thermische Degradation

Abgestimmt auf einen gut hydratisierten Zustand von PFSA-Membranen liegt der bevorzugte Bereich der Betriebstemperatur zwischen 60 und 80 °C. Zudem besitzen PFSA eine Glasübergangstemperatur im gequollenen Zustand von lediglich $T_g=80$ °C. Bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100 °C trocknet die Membran aus, was einen Einbruch bezüglich der Protonenleitfähigkeit der Membran zur Folge hat (203; 204). Aufgrund ihres PTFE-Polymergerüsts sind Nafion-Membranen chemisch über 150 °C hinaus stabil. Surowiec und Bogoczek haben mittels TGA, DSC sowie FT-IR-Untersuchungen von Nafionmembranen eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{SO_3H}^{onset}$) von 280 °C bestimmt (205). Für die automobilen sowie portablen Anwendung ist es notwendig, dass das Membranmaterial sowohl Gefrier-temperaturen unterhalb 0 °C als auch thermischen Zyklisierungsvorgängen standhält. Kim et al. formulierten drei Wasserzustände in einer Membran (89). Dazu zählt das „freie Wasser“, das nicht an das Polymergerüst gebunden ist und unterhalb 0 °C gefriert. Zudem wirken sich Aggregatsumwandlungen und Volumenänderungen des Wassers im Rahmen von Gefrier- sowie Tautvorgängen im Laufe des Brennstoffzellenbetriebes nachteilig auf die Membranstruktur und somit auf die Langlebigkeit der Membran aus. Um diesem negativen Effekt zu minimieren, werden Wasserrückstände durch Spülen mit Gasen oder Lösungen während der Inbetriebnahme sowie vor dem Herunterfahren der Brennstoffzelle entfernt (202).

5.4.3 Chemische/Elektrochemische Degradation

Im Verlauf der chemischen Reaktionen an den beiden Katalysatorelektroden kann es u.a. zur Bildung von Peroxid- ($HO\cdot$) sowie Hydroperoxid-Radikalen ($HOO\cdot$) kommen, welche an der chemischen Degradation der Membran beteiligt sind. Dieser Degradationsvorgang ist insbesondere im Ruhespannungsbetrieb (OCV) und bei niedriger Befeuchtung stark ausgeprägt (206). Es gibt zwei verschiedene Mechanismen, die die Bildung der genannten Radikale beschreiben. Auf der Anodenseite entstehen in Anwesenheit des Platinkatalysators Wasser-

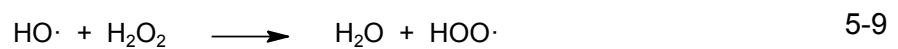
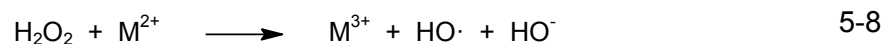
stoffradikale, welche mit durch die Membran diffundiertem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) reagieren (Gleichung 5-6).



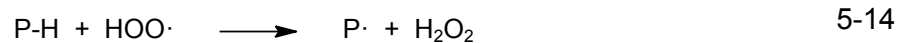
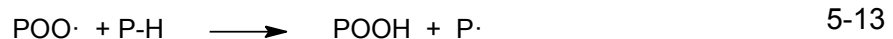
Zum anderen kann nach Pozio et al. auf der Kathodenseite Wasserstoffperoxid an der Platinkatalysatoroberfläche durch eine unvollständige Sauerstoffreduktion (Gleichung 5-7) entstehen (207).



Zusätzlich können Spuren von Metallionen die Degradation der Peroxide zu Radikalen katalysieren.



Außerdem können Fremdkationen von der Membran oder dem Katalysator absorbiert werden. Diese können ihren Ursprung in der Korrosion von Stackkomponenten, in Verunreinigungen des Luftzustroms, den Wasserreservoirs, usw. haben. Viele dieser Kationen besitzen gegenüber den Sulfonsäuregruppen der PFSA eine höhere Affinität als H^+ und können gegen diese ausgetauscht werden. Hierbei wirkt sich die Wertigkeit der betreffenden Fremdkationen proportional auf das Quellverhalten und somit der Protonenleitfähigkeit der Membran aus. Bei einer Austauschrate unterhalb 50 % ist dieser Effekt jedoch vernachlässigbar (208). Bei der Korrosion der Bipolar- sowie Endplatten werden Fe^{2+} sowie Cu^{2+} gebildet. Diese Verunreinigungen führen zu einer beschleunigten Ausdünnung des Membranmaterials, indem sie die Radikalbildung katalysieren. In Abhängigkeit des Membrantyps können die $\text{HO}\cdot$ - sowie $\text{HOO}\cdot$ -Radikale entweder das α -Kohlenstoff einer aromatischen Gruppe, die Etherbrückenbindung oder die Verzweigungspunkte des Polymers angreifen. Linden et al. (209) haben einen allgemeinen Reaktionsmechanismus eines Polymers (P) mit den Peroxyradikalen formuliert. Zu Beginn wird ein Wasserstoffatom des Polymers abstrahiert (Gleichung 5-10). Dieser Initialschritt pflanzt sich in zahlreichen weiteren Schritten fort (Gleichungen 5-11 bis 5-15).



Elektronenspinresonanz-Untersuchungen (ESR) der Reaktionen zwischen Radikalen (insbesondere $\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$) und Modellverbindungen mit Struktureinheiten bestehend aus ungesättigten sulfonierten Polymeren (wie sPEEK, sPES, sulfoniertes Styrol, PEP-*g*-PSSA) konnten zur Aufklärung der durch Radikale induzierten Degradationsprozesse beitragen. Im Fall von Arylenpolymeren wie sulfoniertem Polystyrol werden die aromatischen Ringe durch $\cdot\text{OH}$ -Addition aufgespalten. Hierbei kann das $\text{HO}\cdot$ -Radikal die *ortho*-Positionen zu elektronenschiebenden Gruppen (z.B. Alkyl- oder Phenoxygruppen) und die *meta*-Positionen zu Sulfonsäuregruppen angreifen. Potenzielle Angriffsstellen vom Polyetherketon (PEK) und Polysulfon (PSU) sind in Abbildung 16 dargestellt (210).

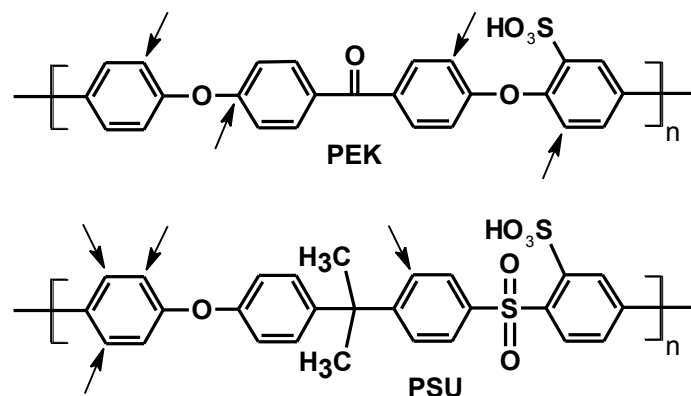


Abbildung 16: Mögliche Radikalangriffsstellen an die Polyarylene PEK und PSU (210).

Zudem haben ESR-Untersuchungen von 4-Methoxybenzoesäure in Anwesenheit von $\text{HO}\cdot$ -Radikalen gezeigt, dass einer *ipso*-Substitution der Methoxygruppe die Addition eines $\text{HO}\cdot$ -Radikals an den aromatischen Ring bei $\text{pH} > 5$ folgt (211). Solche Inhomogenitäten des pH können unter Umständen auch während des Brennstoffzellenbetriebes auftreten. Reaktionen dieser Art können ebenso für die Degradation von Poly(arylenether)*n* relevant sein. Mikerjee et al. beobachteten bei der Untersuchung von sulfonierten Poly(arylenethersulfon)*en* bei $\text{pH} < 5$ zudem eine erhebliche Zunahme der intrinsischen Viskosität sowie eine Absorptionsbande bei 1010 cm^{-1} , welche charakteristisch für einen *para*-substituierten Arylenether ist.

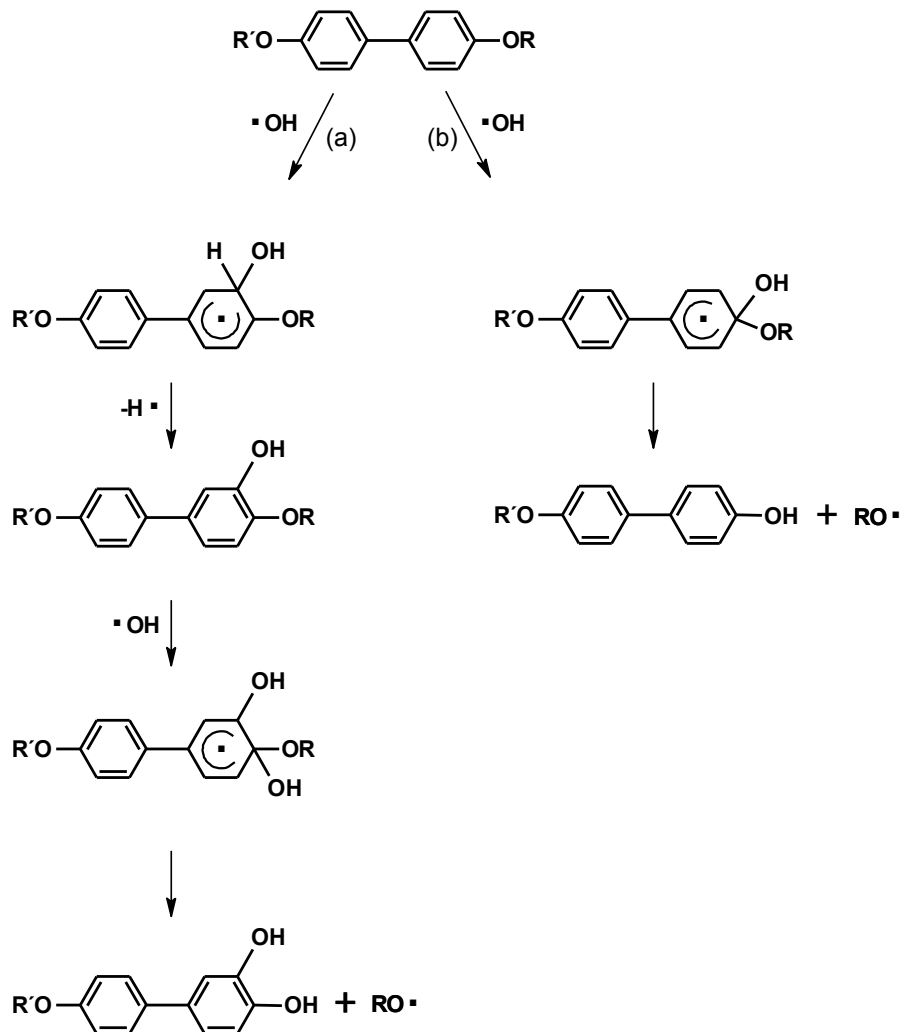


Abbildung 17: Postulierter Degradationsmechanismus von Poly(arylenether)n durch $\text{HO}\cdot$ bei (a) $\text{pH} > 5$ und (b) $\text{pH} < 5$ (212).

Als Folge konnten zwei mögliche Degradationsmechanismen bei $\text{pH} > 5$ (a) und $\text{pH} < 5$ (b) postuliert werden (212). Molekularer Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) ist in einer arbeitenden Brennstoffzelle an der Kathode und somit auch als durchdringende Spezies in der Membran anwesend und könnte ebenso zu einer Bindungsspaltung des aromatischen Systems führen (211).

Untersuchungen haben ergeben, dass sowohl die thermische als auch oxidative Degradation von PBI mechanistisch gesehen demselben oxidativen Prozess zuzuordnen sind. Allerdings muss betont werden, dass ein Angriff der Hydroxyl- bzw. Hydroperoxy-Radikale wesentlich schwächerer Natur ist als der Angriff durch ein aktives Sauerstoffatom bei höheren Expositionstemperaturen. Gegenüber einem Angriff von Hydroxyl- sowie Hydroperoxy-Radikalen verhält sich der Imidazolring relativ stabil (213). Eine gängige Methode zur Evaluierung (ex-situ) der Stabilität von PEMFC-Membranen gegenüber einem Angriff von Radikalen ist der sogenannte Fenton Test (FT). Hierbei laufen zwei unterschiedliche Degradationsmechanismen parallel ab. (214).

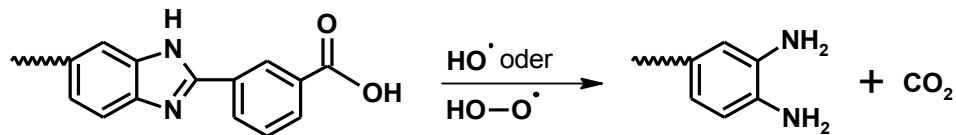


Abbildung 18: Degradation von PBI nach dem „Unzip“-Degradationsmechanismus während des FT (214).

Im Zuge des „Unzip“-Degradationsmechanismus (Abbildung 18) werden die endständigen Carboxylgruppen im Zuge einer „endpoint oxidation“ an der Membranoberfläche durch die Radikale oxidiert. Die Oxidation pflanzt sich durch das makromolekulare Gerüst bis zur Bildung endständiger Aminogruppen fort. Die im Polymergerüst befindlichen Phenylengruppen sind in der Regel gegenüber einem Radikalangriff stabil. Als Endgruppen jedoch können sie von den Radikalen zu CO_2 oxidiert werden. Gleichzeitig läuft der sogenannte „Midpoint“-Degradationsmechanismus ab (Abbildung 19). Hierbei greifen die Radikale an der Membranoberfläche das Kohlenstoffatom an, welches den Benzimidazol- und Phenylring miteinander verbindet unter Ausbildung von C-OH-Gruppen am Benzimidazolring (I). Die freien Elektronen wandern durch den Imidazolring bis zum benachbarten Benzylring, wo die $\text{HOO}\cdot$ -Radikale mit dem Benzylkohlenstoff rekombinieren (II). Der Wasserstoff des $\text{HOO}\cdot$ -Radikals wird via Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen auf das benachbarte Stickstoffatom übertragen, das zur Ausbildung einer C-OO-C-Struktur führt (III).

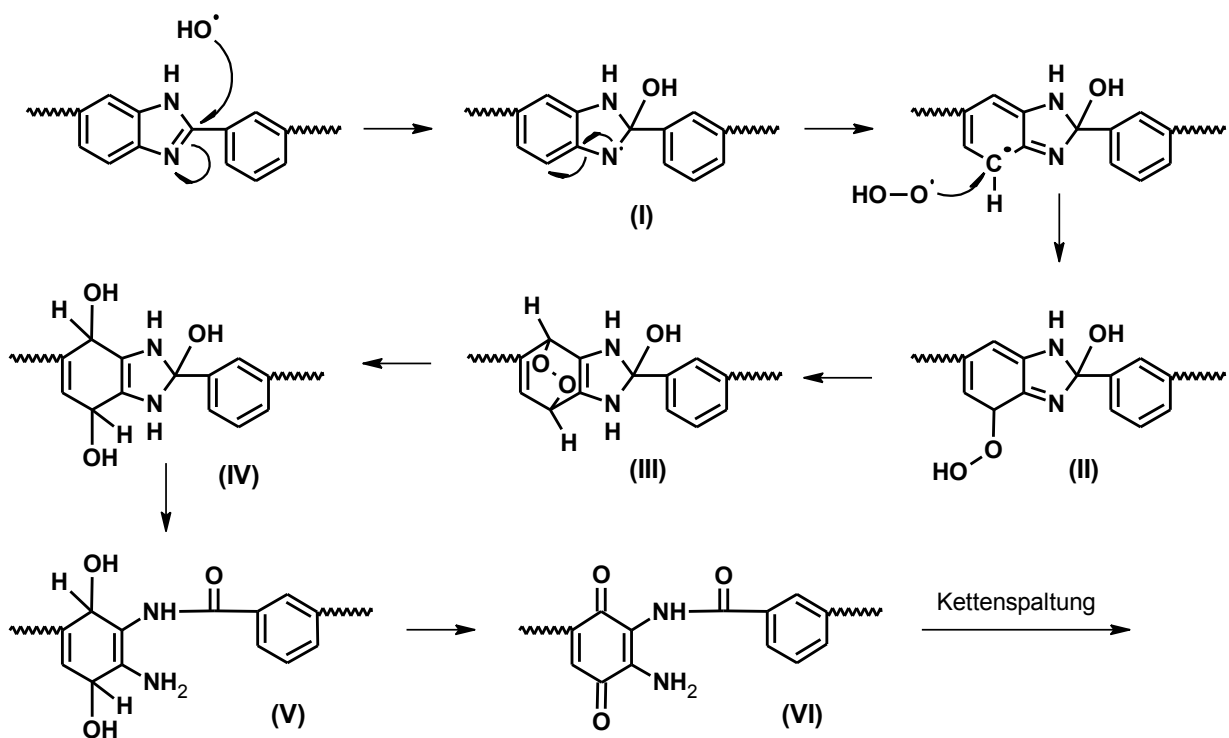


Abbildung 19: Degradation von PBI nach dem „Midpoint“-Degradationsmechanismus im Rahmen des FT (214).

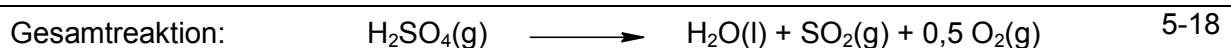
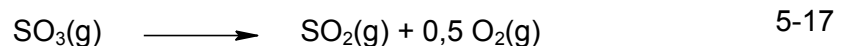
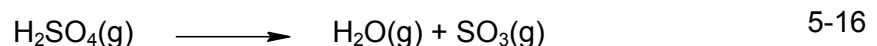
Aus dieser Struktur geht wiederum eine Ausbildung von C-OH-Gruppen hervor (IV). Unter- dessen kann die Hydrolyse der C-N- bzw. C=N-Bindungen zu einer Ringöffnung des Imida- zolringes führen (V). Eine fortlaufende Oxidation resultiert in einer Ausbildung von Car- bonylgruppen sowie Chinonstrukturen (VI), welche die Stabilität des Makromoleküls stark herabsetzen. Die Kettenspaltung findet somit im Chinonring oder durch die Hydrolyse der Amidstrukturen statt und führt zur Bildung von kleinen Molekülen sowie von neuen endstän- digen Carboxylgruppen (214).

5.5 Der Hybrid-Schwefel-Prozess und seine Komponenten

Der von Brecher und Wu (215) entwickelte Hybrid-Schwefel-Prozess (HyS) enthält nur zwei Reaktionsschritte ausschließlich fluider Reaktanden und gehört zu den einfachsten thermo- chemischen Zyklen. Die Bezeichnung „Hybrid“ ist auf die Kombination des thermochemi- schen sowie elektrochemisch induzierten Reaktionsschritts zurückzuführen. Da der Zyklus neben Wasserstoff und Sauerstoff ausschließlich Schwefel, welches reduziert bzw. oxidiert wird, beinhaltet, spricht man vom Hybrid-Schwefel-Prozess (216).

5.5.1 Wissenschaftlicher und technologischer Hintergrund

Der HyS-Prozess stellt eine vielversprechende Alternative zur traditionellen Wasserstoffge- winnung im Rahmen des steam-reforming-Verfahrens dar (217). Der cyclische Prozess (Abbildung 20) nutzt die Abwärme ($\pm 900\text{ °C}$) von Kraftwerken oder Sonnenenergiespeichern zur thermischen Zersetzung von Schwefelsäure in SO_2 (Gleichung 5-18). Wird Schwefelsäu- re (H_2SO_4) mittels Überhitzung verdampft, zerfällt sie spontan in Wasser und Schwefeltrioxid (SO_3) (Gleichung 5-16). Weiteres Erhitzen des Dampfes ($> 800\text{ °C}$) bei Anwesenheit eines Katalysators führt zu einem endothermen Zerfall von SO_3 zu Schwefeldioxid (SO_2) und O_2 (Gleichung 5-17).



Nachdem das O_2 als Nebenprodukt entfernt worden ist, wird das Wasser dem Kreislauf eines schwefeldepolarisierten Elektrolyseurs (SDE) zugeführt (Abbildung 21), um H_2SO_4 und H_2 zu erzeugen (Abbildung 21). Die elektrochemische Produktion von Wasserstoff resultiert aus der nachfolgenden Oxidation ($T = 80\text{-}120\text{ °C}$) von SO_2 zu Schwefelsäure.

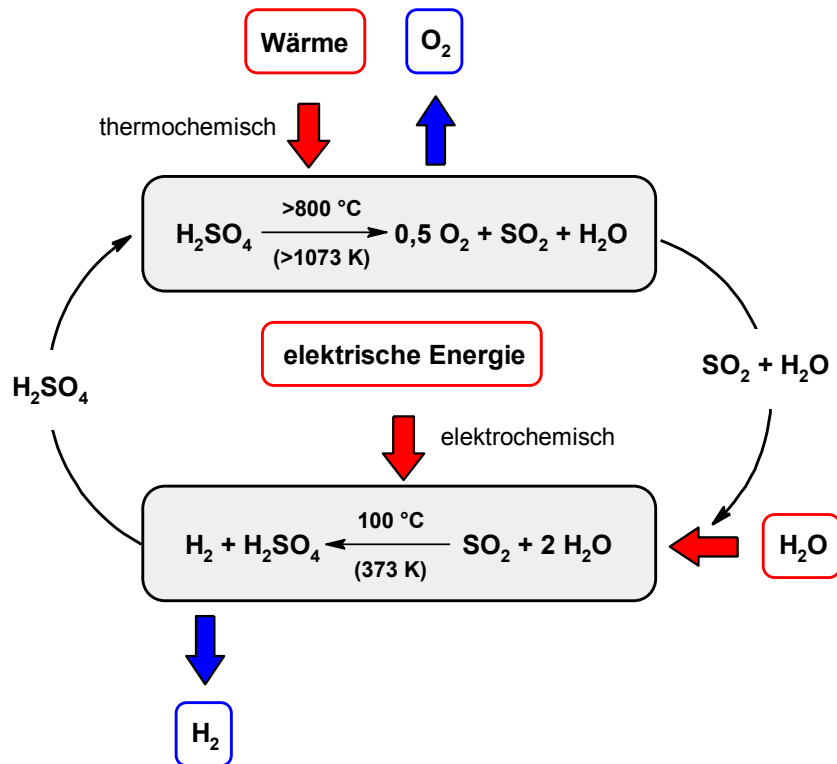


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Hybrid Sulfur (HyS) Prozesses zur Wasserstoffherstellung (217).

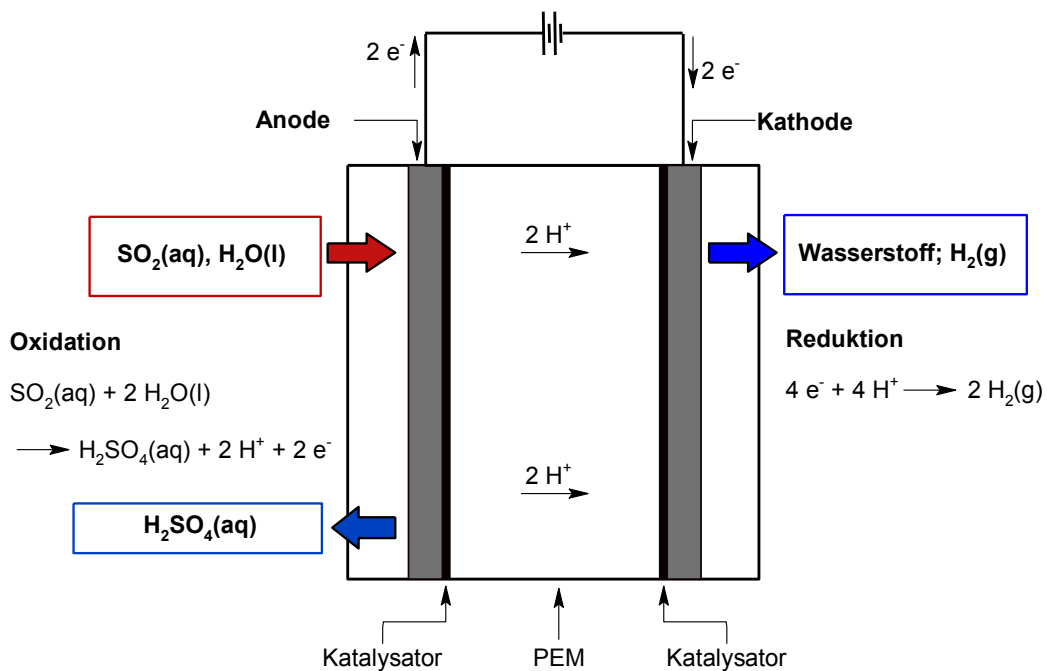
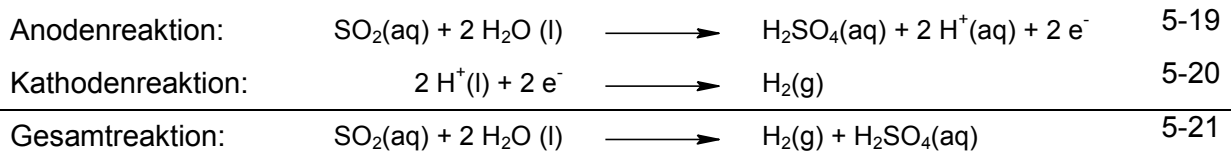
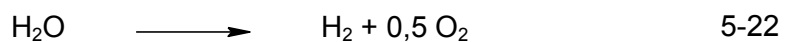


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines SDE (218).



Um SO_2 und Wasser zu H_2 und H_2SO_4 in der HyS-Elektrolyse umzusetzen, wird eine mit Platin-Katalysator beschichtete Protonenaustauschermembran (PEM) eingesetzt. An der Anode des SED wird SO_2 zu H_2SO_4 oxidiert (Gleichung 5-19), während die Protonen (H^+) durch die PEM migrieren und an der Kathode zu Wasserstoff reduziert werden (Gleichung 5-20). Die an der Anode gebildete Schwefelsäure wird wiederum dem Zersetzungsschritt unterworfen (Abbildung 20). Durch Kreislaufführung der Schwefelverbindungen kann die Massenbilanz des kombinierten Prozesses folgendermaßen beschrieben werden (Gleichung 5-22):



Falls idealerweise sämtliche schwefelhaltigen Spezies im Kreislauf erhalten bleiben, ist es möglich, mit dem HyS-Prozess Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser bei einem wesentlich geringeren elektrischen Potential (0,158 V) als bei der traditionellen Wasserelektrolyse (1,23 V) herzustellen (216; 217). Dennoch stellt die Anwesenheit von SO_2 und H_2SO_4 eine große Herausforderung bezüglich des SO_2 -Crossovers dar. Dieses reichert sich auf der Kathode an und reduziert somit sowohl die Leistung als auch die Langzeitstabilität der Membran.

5.5.2 Vorteile der HyS-Elektrolyse gegenüber der PEM-Elektrolyse

Der Vorteil und somit die Attraktivität des HyS-Prozesses liegt in der Normalspannung der SO_2 -Elektrolyse, welche lediglich -0,158 V bei 25 °C (298 K) in Wasser beträgt (219; 220). Das reversible Potential nimmt um eine Größenordnung zu (-0,243 V), falls das SO_2 gesättigt bei einem Gesamtdruck von 1 bar in einer 50 Gew.-% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung vorliegt. Dies bedeutet, dass der SDE weniger Elektrizität pro Mol hergestelltem H_2 verbraucht als ein PEM-Elektrolyseur mit einer reversiblen Zellspannung von -1,229 V bei 25 °C (298 K) (220). Tatsächlich arbeiten Wasserelektrolyseure bei einer Zellspannung von -1,7 V bis -2,0 V, insofern ökonomisch betrachtet zufriedenstellende Stromdichten erhalten werden. Ohmsche Verluste und Überspannungen an den Elektroden sind für Spannungseinbußen verantwortlich. Zudem wird erwartet, dass SEDs, welche mit in 50 Gew.-% H_2SO_4 gelöstem SO_2 arbeiten,

bei um ein Vielfaches höheren Zellspannungen als $-0,243\text{ V}$ bei geeigneten Stromdichten arbeiten. 1981 haben Lu et al. vorhergesagt, dass es möglich ist, Zellspannungen von $-0,45\text{ V}$ bis $-0,75\text{ V}$ bei Stromdichten von $100\text{--}400\text{ mA cm}^{-2}$ für exakt konstruierte und optimierte SEDs zu erreichen (221). Aus den Erfahrungen mit dem Umgang mit Protonenaustauschermembran-SEDs legte das SRNL nahe, dass Zellspannungen von $-0,6\text{ V}$ bei zufriedenstellenden Stromdichten bei höheren Betriebstemperaturen ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 373 K) und Betriebsdrücken ($> 10\text{ bar}$) erzielt werden können. Das Ziel der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der SEDs des SNRLs ist ein Zellpotential von $-0,6\text{ V}$ bei einer Stromdichte von 500 mA cm^{-2} . Daher ist zu erwarten, dass der HyS-SED mit einer wesentlich niedrigeren Zellspannung als ein konventioneller Alkali-Elektrolyseur arbeiten wird (218).

5.5.3 Anforderungen an das Membranmaterial

In den letzten zwanzig Jahren wurden zahlreiche Kationenaustauschermembranen für den Einsatz in PEMFCs untersucht (siehe Kapitel 5.3). Einige dieser Membrantypen können ebenso zur H_2 -Herstellung im HyS-Prozess Verwendung finden. Voraussetzung ist ein geeignetes Eigenschaftsprofil, da die Membranen einerseits ihre Stabilität bei hohen H_2SO_4 - und SO_2 -Konzentrationen wie auch Temperaturen ($T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) des Prozesses beibehalten müssen. H_2SO_4 und SO_2 können hierbei die Membranstruktur verändern und sich im Anolyten lösen. Aufgrund der hohen Schwefelsäurekonzentration kann es zudem zur Entwässerung (Dehydratation) der Membran führen, was wiederum die Protonenleitfähigkeit der Membran verringert. Bislang wurde keine systematische Polymer- und Membranforschung für den HyS-Prozess durchgeführt. Das kommerzielle perfluorierte Kationenaustauscherpolymer Nafion[®] (siehe Kapitel 5.3.2.1) wurde bereits von den Savannah River National Laboratories (SRNL) für den Einsatz im HyS-Prozess untersucht und als prinzipiell geeignet eingestuft (217). Der hohe Preis von Nafion[®] macht Forschungsaktivitäten zur Identifizierung preiswerterer Membranmaterialien notwendig. Aufgrund der trägen Reaktionskinetik der Oxidation des SO_2 werden höhere Betriebstemperaturen benötigt. Dies wiederum wirkt sich nachteilig auf die Leistung der Nafion[®]-Membranen bei Betriebstemperaturen oberhalb $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus, welche für den Protonentransport Wasser benötigt (Kapitel 5.3.2.1). Im Gegensatz hierzu sind PBI-Membranen in der Lage, protonenleitend zu wirken, insofern sie mit einem sauren Elektrolyt dotiert werden. Diese Fähigkeit wird durch die im Elektrolyseur produzierte Säure begünstigt (217). Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass PBI-Membranen im Vergleich zu Nafion[®]-Membranen im Rahmen des HyS-Prozesses bessere Leistungen zeigen (217; 222; 223).

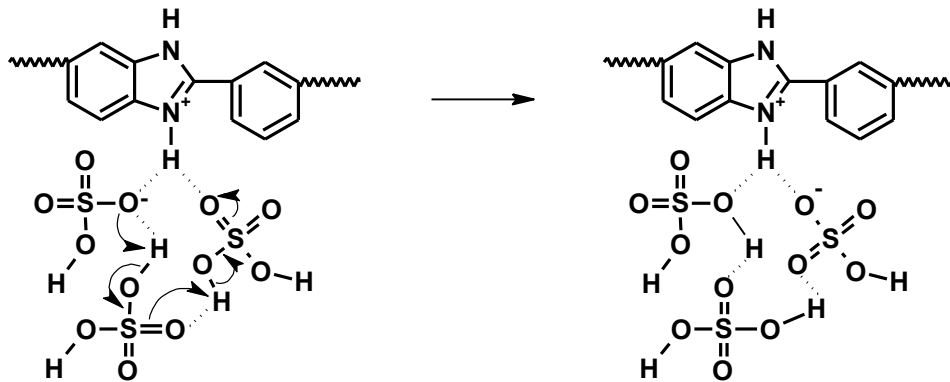


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Protonenleitfähigkeit in mit H_2SO_4 dotierten PBI-Membranen (224).

Hierbei wird die PBI-Membran mit der während des SO_2 -Elektrolyseprozesses entstehenden H_2SO_4 dotiert, welche für die Protonenleitfähigkeit verantwortlich ist (Abbildung 22) (224). Dieser Membrantyp ermöglicht in der SO_2 -Elektrolyse die Anwesenheit höherer Schwefelsäurekonzentrationen sowie geringere Spannungen bei erhöhten Temperaturen (225). Seit einigen Jahren untersuchen Krieg et al. in einem gemeinsamen Forschungsprojekt mit dem Arbeitskreis Kerres auf PBI basierende mit Phosphorsäure dotierte MT-PEMs, welche bereits ihr Anwendung in PEMFCs in einem Betriebstemperaturbereich von 100-200 °C gefunden haben (5.3.2.5), auf die Einsatzfähigkeit im SED. Hierzu gehören Basenüberschuss-Blendmembranen unterschiedlicher PBI-Typen (PBI-Celazol, F_6PBI , $\text{PBI00}^{\text{®}}$) (Abbildung 11) kombiniert mit sulfonierten oder phosphonierten Ionomeren als saure Blendkomponente. Es konnte bereits gezeigt werden, dass sich Basenüberschussblendmembranen des PBI-Typs aufgrund der ionischen Vernetzung im Gegensatz zu reinen PBI-Membranen nicht in heißer Phosphorsäure auflösen. Zudem zeigen diese, verglichen mit einer reinen PBI-Membran, verbesserte chemische als auch thermische Stabilitäten. Schoeman et al. hat die Eignung von Säure-Base-Blendmembranen, bestehend aus nicht- sowie teilfluorierten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomeren und $\text{PBI00}^{\text{®}}$, nachgewiesen. Hierbei zeigten die ionisch sowie ionisch-kovalent vernetzten PBI-Säureüberschussblendmembranen verbesserte Zelleistungen bei niedrigeren Stromdichten im Vergleich zu PFSA-Membranmaterialien, was auf ihre Säurebeständigkeit und Eignung für den Einsatz im Elektrolyseur zurückzuführen ist (226).

6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien, ihre Reinheit und Angaben zum Hersteller

Abkürzung/ Verhältnisformel	Chemikaliename/-bezeichnung	Reinheit [%]	Hersteller
Monomere			
BFPPO	4,4'-Bisfluorobiphenylphenylphosphinoxid	99+	a
BP	4,4'-Bishydroxybiphenyl	97	b
BHPPO	4,4'-Bishydroxybiphenylphenylphosphinoxid	99	a
BPBT	Biphenyl-4,4'-dithiol	99	a
TBBT	4,4'-Thiobisbenolthiol	98	b
Zusätze			
BaCO ₃	Bariumcarbonat	technisch	i
Ca(OH) ₂	Kalziumhydroxid	Ph. Eur.	f
LiBr	Lithiumbromid, wasserfrei	99	c
LiOH	Lithiumhydroxid, Monohydrat	ACS	b
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat, wasserfrei	>99	b
KOH	Kaliumhydroxid (Plätzchen)	Rectapur [®]	f
NaOH	Natriumhydroxid (Plätzchen)	rein	g
PBI-OO [®]	Polybenzimidazol-OO [®]	k. A.	h
PBI-F ₆	Polybenzimidazol-F ₆	k. A.	a
Propylamin	n-Propylamin	zur Synthese	g
Lösungsmittel			
CDCl ₃	Chloroform, deuteriert	99,9	e
CHOOH	Ameisensäure	98	d
DMAc	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid	>99,5	b
DMAC	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid, wasserfrei	99,8	b
DMSO	Dimethylsulfoxid	Emplura [®]	g
DMSO	Dimethylsulfoxid, wasserfrei	99,9+	b
DMSO-d ₆	Dimethylsulfoxid, deuteriert	99,8	e
EtOH	Ethanol	96	f
HCl	Salzsäure, rauchende (37 %)	Ph. Eur.	f
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid (35 %)	reinst	d

Fortsetzung Tabelle 1:

Abkürzung/ Verhältnisformel	Chemikaliename/-bezeichnung	Reinheit [%]	Hersteller
Lösungsmittel (Fortsetzung)			
H ₃ PO ₄	<i>ortho</i> -Phosphorsäure (85 %)	GPR Rectapur [®]	f
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	>95	b
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	>99,8	d
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon, wasserfrei	99,5	b
Oleum	Schwefelsäure, rauchende (20 %)	reinst	g
Oleum	Schwefelsäure, rauchende (65 %)	reinst	g
2-Propanol	Isopropanol	>99	f

(a) Yanjin Technology; (b) Sigma Aldrich; (c) ABCR; (d) Carl Roth; (e) Deutero GmbH; (f) VWR International; (g) Merck; (h) FumaTech.; (i) Alfa Aesar

6.2 Synthese und Charakterisierung der hochsulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (Methode 1)

Die Molmasse des erhaltenen *homo*-Polymers wird nicht nur durch die chemische Struktur der Monomere sondern ebenso im gleichen Maße durch die Wahl der Reaktionsparameter beeinflusst. In dieser Arbeit werden für jedes Polymersystem Optimierungsreaktionen in Form einer tabellarischen Zusammenfassung der jeweiligen Variationen der Reaktionsparameter beschrieben. Die dazugehörigen NMR-spektroskopischen Charakterisierungsdaten werden anhand einer optimierten Synthese zusammengefasst.

Die in dieser Arbeit vorgestellten sulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e werden nach zwei verschiedenen Methoden synthetisiert. In diesem Kapitel wird die Synthesemethode 1 behandelt: (1) Synthese *tri*-sulfonierter F-terminierter Monomere und (2) Polykondensation der *tri*-sulfonierten Monomere aus Syntheseschritt 1 mit OH- bzw. SH-terminierten nicht-funktionalisierten kommerziellen Monomeren zu hochsulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en bzw. *homo*-Poly(arylen-thioetherphenylphosphinoxid)en. Die in dieser Arbeit verfolgten Synthesestrategien und die daraus resultierenden Strukturen werden in Abbildung 2 und Abbildung 4 des Kapitels 4 bereits zusammengefasst.

6.2.1 Monomersynthese

In einem mit Gasableitungsrohr, Rückflusskühler sowie mechanischem Rührwerk bestückten 250 mL Zweihalsrundkolben werden 37,30 g (0,119 mol) getrocknetes 4,4'-Bisfluorobiphenylphenylphosphinoxid (**BFPPO**) unter Rühren bei Raumtemperatur in 100 mL konz. Schwefelsäure (98 % H₂SO₄) vollständig gelöst (Abbildung 23). Anschließend werden 100 mL Oleum (65 % SO₃) zugegeben. Die homogene Reaktionslösung wird 4 h auf 140 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch langsam auf Eis gegossen und anschließend im Kalten zunächst mit 2 mol L⁻¹ Natronlauge (NaOH) und zuletzt mit 0,5 mol L⁻¹ Natronlauge neutralisiert. Die neutrale Lösung wird 24 h bei 90 °C getrocknet. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wird mechanisch zu Pulver gemahlen und zunächst zwei Mal für 12 h bei Raumtemperatur und einmal für 12 h bei 90 °C mit einem Ethanol-Wassergemisch (8:1) Vol.-% extrahiert, um überschüssiges Natriumsulfat (NaSO₄), das als Nebenprodukt bei der Neutralisation gebildet wird, mittels Filtration zu entfernen. Zwischen den Extraktionsschritten wird das Filtrat für 12 h bei 90 °C getrocknet. Nach dreimaliger Extraktion wird das Produkt für 48 h bei 90 °C getrocknet und erneut gemahlen. Ausbeute: 71,28 g (97 %). Die vollständige heterogene Sulfonierung des kommerziell erhältlichen 4,4'-Bisfluorobiphenylphenylphosphinoxids (**BFPPO**) zum *tri*-Natrium-3,3'-[(3-sulfonatophenyl)phosphoryl]-bis(6-fluorophenylsulfonat) (**TsBFPPO-Na**) kann anhand der Strukturanalyse mittels ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie sowie der Elementaranalyse nachgewiesen werden.

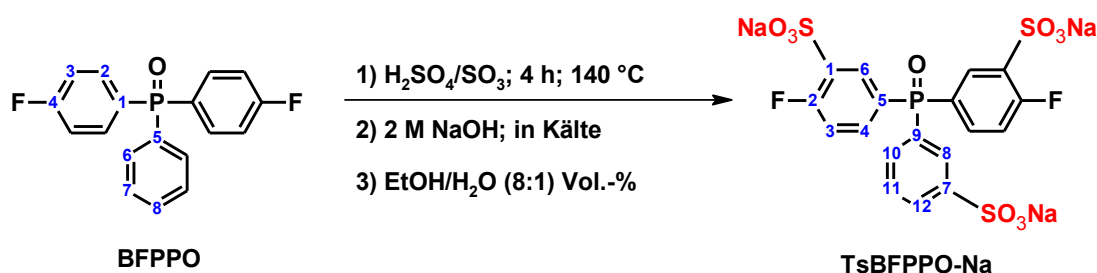


Abbildung 23: Synthese und Struktur von *tri*-Natrium-3,3'-[(3-sulfonatophenyl)phosphoryl]-bis(6-fluorophenylsulfonat) (**TsBFPPO-Na**).

BFPPO: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 7,62 (m, H-2, H-6, 6 H), 7,52 (tdd, ⁴J_{HH} = 1,37 Hz, ⁴J_{HH} = 1,45 Hz, ⁴J_{CP} = 2,21 Hz, ³J_{HH} = 6,41 Hz, ³J_{HH} = 8,39 Hz, H-8, 1 H), 7,43 (m, H-7, 2 H), 7,12 (tdd, ⁴J_{HH} = 1,98 Hz, ⁴J_{HH} = 2,06 Hz, ⁴J_{HH} = 2,59 Hz, ³J_{HH} = 8,70 Hz, ³J_{HH} = 9,31 Hz, H-3, 4 H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 165,13 (dd, ¹J_{CF} = 253,93 Hz, ⁴J_{CP} = 3,25 Hz, C-4, 2 C), 134,53 (dd, ³J_{CF} = 8,80 Hz, ²J_{CP} = 11,28 Hz, C-2, 4 C), 132,27 (d, ⁴J_{CP} = 2,68 Hz, C-8, 1 C), 131,95 (d, ²J_{CP} = 9,94 Hz, C-6, 2 C), 132,12 (d, ¹J_{CP} = 105,93 Hz, C-5,

1 C), 128,70 (d, $^3J_{CP} = 12,24$ Hz, C-7, 2 C). $^{31}\text{P-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 27,32$ (s, 1 P). $^{19}\text{F-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = -106,41$ (m, 2 F).

TsBFPPO-Na: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 8,08$ (dddd, $^4J_{HH} = 2,14$ Hz, $^3J_{HH} = 7,02$ Hz, $^3J_{HH} = 11,60$ Hz, H-6, 2 H), 8,01 (dt, $^4J_{HH} = 1,40$ Hz, $^3J_{HH} = 12,23$ Hz, H-8, 1 H), 7,94 (dq, $^4J_{HH} = 1,36$ Hz, $^4J_{HH} = 2,75$ Hz, $^3J_{HH} = 7,67$ Hz, H-12, 1 H), 7,57 (m, H-4, H-11, H-10, 4 H), 7,43 (td, $^4J_{HH} = 2,14$ Hz, $^3J_{HH} = 8,47$ Hz, H-3, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 161,31$ (dd, $^4J_{CP} = 2,87$ Hz, $^1J_{CF} = 256,99$ Hz, C-2, 2 C), 148,86 (d, $^3J_{CP} = 11,28$ Hz, C-7, 1 C), 136,09 (dd, $^3J_{CP} = 12,05$ Hz, $^2J_{CF} = 17,40$ Hz, C-1, 2 C), 134,94 (dd, $^3J_{CF} = 9,18$ Hz, $^2J_{CP} = 11,47$ Hz, C-4, 2 C), 132,81 (dd, $^3J_{CF} = 3,63$ Hz, $^2J_{CP} = 11,86$ Hz, C-6, 2 C), 131,92 (d, $^2J_{CP} = 10,71$ Hz, C-10, 1 C), 132,19 (d, $^1J_{CP} = 103,23$ Hz, C-9, 1 C), 129,61 (d, $^4J_{CP} = 2,10$ Hz, C-12, 1 C), 128,98 (d, $^3J_{CP} = 12,24$ Hz, C-11, 1 C), 128,71 (d, $^2J_{CP} = 10,32$ Hz, C-8, 1 C), 127,92 (dd, $^4J_{CF} = 3,82$ Hz, $^1J_{CP} = 104,98$ Hz, C-5, 2 C), 117,44 (dd, $^3J_{CP} = 12,81$ Hz, $^2J_{CF} = 23,14$ Hz, C-3, 2 C). $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 25,94$ (s, 1 P). $^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = -105,16$ (m, 2 F). EA (kalkuliert) = C, 34,85 %; H, 1,62 %; S, 15,51 %; P, 4,99 %; (experimentell) = C, 33,26 %; H, 2,30 %; S, 13,70 %; P, 4,99 %.

TsBFPPO-Li bzw. **TsBFPPO-K:** Synthese und Aufreinigung analog zu **TsBFPPO-Na**. Alternativ erfolgt die Neutralisation unter dem Einsatz von 2 mol L⁻¹ Lithiumhydroxid (LiOH) bzw. 2 mol L⁻¹ Kaliumhydroxid (KOH).

TsBFPPO-Ba: Synthese analog zu **TsBFPPO-Na**. Der kalten wässrigen schwefelsauren Reaktionslösung wird portionsweise Bariumcarbonat (BaCO_3) solange in fester Form zugegeben, bis keine Gasentwicklung, resultierend aus entweichendem CO_2 , mehr wahrzunehmen ist. Das hierbei ausgefallene, in Wasser schwerlösliche Bariumsulfat (BaSO_4), wird durch Filtration entfernt.

TsBFPPO-Ca: Synthese und Aufarbeitung analog **TsBFPPO-Ba**, mit dem Unterschied, dass Kalziumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) zuvor in Wasser aufgeschlämmt und während des Neutralisationsvorgangs das in Wasser schwerlösliche Kalziumsulfat (CaSO_4) gebildet wird.

6.2.2 *Tri*-sulfoniertes *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) Typ I (TsPAEPO-I)

In einem mit Rückflusskühler, Schutzgaszuleitung und -ableitung sowie einem mechanischen Rührwerk bestückten 100 mL Dreihalsrundkolben werden 1,00 g (0,002 mol) **TsBFPPO-Na** und 0,50 g (0,002 mol) 4,4'-Bishydroxybiphenylphenylphosphinoxid (**BHPPO**) unter Argon-Schutzgasatmosphäre mit 6 mL wasserfreiem *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) zunächst 1 h

auf 60 °C erwärmt (Abbildung 24). Danach erfolgt die Zugabe von 0,89 g (0,006 mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat (K_2CO_3) mit zusätzlichen 3,5 mL wasserfreiem *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Um entstehendes Reaktionswasser zu entfernen, wird das Reaktionsgemisch (20 Gew.-%) zunächst langsam auf 100 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss daran wird die Reaktionstemperatur auf 140 °C erhöht und weitere 24 h gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in 250 mL 2-Propanol gegossen. Der hierbei ausgefallene Feststoff wird filtriert. Der im Kolben zurückbleibende Feststoff wird in 25 mL Wasser vollständig gelöst. Die beiden das Rohprodukt enthaltenden Phasen werden zusammengeführt und mehrere Tage dialysiert (1000 MWCO SpectraPor®). Hierbei wird das Dialysewasser in regelmäßigen Abständen solange gewechselt, bis es einen konstanten pH-Wert von 7 erreicht. Die erhaltene klare wässrige Produktlösung wird 24 h bei 90 °C abgedampft und zuletzt 24 h bei 100 °C getrocknet. Ausbeute: 1,18 g (78 %). In Tabelle 2 sind die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **TsPAEPPPO-I** zusammengefasst.

TsPAEPPPO-I: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 8,17 (d, $^3J_{HH}$ = 11,67 Hz, H-6, 2 H), 8,02 (d, $^3J_{HH}$ = 12,13 Hz, H-8, 1 H), 7,88 (d, $^3J_{HH}$ = 8,01 Hz, H-12, 1 H), 7,58 (m, H-4, H-10, H-14, H-18, H-19, H-20, 13 H), 7,12 (m, H-3, H-15, 6 H). **^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, ppm)** δ = 160,24 (d, $^4J_{CP}$ = 2,49 Hz, C-16, 2 C), 155,98 (d, $^4J_{CP}$ = 2,68 Hz, C-2, 2 C), 148,81 (d, $^3J_{CP}$ = 11,09 Hz, C-7, 1 C), 139,76 (d, $^3J_{CP}$ = 11,86 Hz, C-1, 2 C), 134,44 (m, C-4, 2 C), 133,91 (d, $^2J_{CP}$ = 11,09 Hz, C-14, 4 C), 132,88 (d, $^2J_{CP}$ = 12,05 Hz, C-6, 2 C), 132,32 (m, C-10, C-20, 2 C), 132,09 (d, $^1J_{CP}$ = 103,06 Hz, C-17, 1 C), 131,83 (d, $^1J_{CP}$ = 106,50 Hz, C-9, 1 C), 131,83 (d, $^2J_{CP}$ = 9,75 Hz, C-18, 2 C), 129,65 (m, C-12, 1 C), 129,10 (d, $^3J_{CP}$ = 12,05 Hz, C-19, 2 C), 128,85 (m, C-8, C-11, 2 C), 127,57 (d, $^1J_{CP}$ = 105,17 Hz, C-13, 2 C), 126,66 (d, $^1J_{CP}$ = 106,51 Hz, C-5, 2 C), 121,20 (d, $^3J_{CP}$ = 12,81 Hz, C-3, 2 C), 119,31 (d, $^3J_{CP}$ = 12,62 Hz, C-15, 4 C). **^{31}P -NMR (162 MHz, $CDCl_3$, ppm)** δ = 26,46 (s, P-a, 1 P), 26,10 (s, P-b, 1 P). **EA (kalkuliert)** = C, 46,05 %; H, 2,47 %; S, 10,24 %; P, 6,60 %; **(experimentell)** = C, 44,08 %; H, 3,15 %; S, 9,37 %; P, 6,44 %.

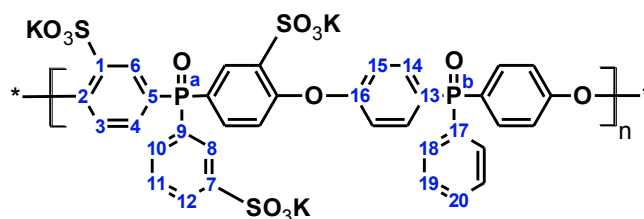


Abbildung 24: Struktur von *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ I (**TsPAEPPPO-I**).

Tabelle 2: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ I **TsPAEPPPO-I-a** bis **TsPAEPPPO-I-m**.

Versuch	K ₂ CO ₃ -Gehalt [Äq.]	Reaktionstemperatur T [°C]	Lösungs- mittel
TsPAEPPPO-I-a	3,0	140	NMP
TsPAEPPPO-I-b	3,0	160	NMP
TsPAEPPPO-I-c	3,0	180	NMP
TsPAEPPPO-I-d	3,0	200	NMP
TsPAEPPPO-I-e	4,0	140	NMP
TsPAEPPPO-I-f	4,0	160	NMP
TsPAEPPPO-I-g	4,0	200	NMP
TsPAEPPPO-I-h	4,0	140	DMSO
TsPAEPPPO-I-i	4,0	160	DMSO
TsPAEPPPO-I-j	4,0	180	DMSO

Reaktionszeit $t = 24$ h = konstant; Monomerverhältnis = 1 = konstant.

6.2.3 *Tri*-sulfoniertes *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) Typ II (**TsPAEPPPO-II**)

Die Synthese und Aufarbeitung des *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s (**TsPAEPPPO-II**) (Abbildung 25) erfolgt analog zu der bereits in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Synthesevorschrift für **TsPAEPPPO-I** mit dem Unterschied, dass das Reaktionsgemisch 24 h bei 180 °C erhitzt wird. Hierbei beträgt die Ausbeute 94 %. In Tabelle 3 sind die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **TsPAEPPPO-II** zusammengefasst.

TsPAEPPPO-II: ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, ppm) $\delta = 8,18$ (d, ³J_{HH} = 11,35 Hz, H-6, 2 H), 8,03 (d, ³J_{HH} = 11,98 Hz, H-8, 1 H), 7,89 (d, ³J_{HH} = 6,94 Hz, H-12, 1 H), 7,70 (d, ³J_{HH} = 8,83 Hz, H-15, 4 H), 7,52 (m, H-4, H-10, H-11, 6 H), 7,15 (d, ³J_{HH} = 8,83 Hz, H-14, 4 H), 7,03 (d, ³J_{HH} = 6,31 Hz, H-3, 2 H). ¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆, ppm) $\delta = 157,13$ (d, ⁴J_{CP} = 2,01 Hz, C-2, 2 C), 155,74 (s, C-13, 2 C), 148,35 (d, ³J_{CP} = 11,04 Hz, C-7, 1 C), 138,31 (d, ³J_{CP} = 12,05 Hz, C-1, 2 C), 135,18 (s, C-16, 2 C), 134,03 (d, ²J_{CP} = 11,04 Hz, C-4, 2 C), 132,39 (d, ³J_{CP} = 12,05 Hz, C-6, 2 C), 132,53 (d, ¹J_{CP} = 102,39 Hz, C-9, 1 C), 131,57 (d, ²J_{CP} = 10,04 Hz, C-10, 1 C), 129,18 (s, C-12, 1 C), 128,41 (m, C-8, C-11, 2 C), 127,98 (s, C-15, 4 C), 125,81 (d, ¹J_{CP} = 105,41 Hz, C-5, 2 C), 120,21 (s, C-14, 4 C), 119,19 (d, ³J_{CP} = 13,05 Hz, C-3, 2 C). ³¹P-NMR (202 MHz, DMSO-d₆, ppm) $\delta = 24,96$ (s, 1 P). EA (kalkuliert)

= C, 44,22 %; H, 2,23 %; S, 11,80 %; P, 3,80 %; (**experimentell**) = C, 43,40 %; H, 3,02 %; S, 10,70 %; P, 3,82 %.

Tabelle 3: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von *tri*-sulfoierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ II **TsPAEPPPO-II-a** bis **TsPAEPPPO-II-g**.

Versuch	Kaliumcarbonat [Äq.]	Reaktionstemperatur T [°C]	Lösungsmittel
TsPAEPPPO-II-a	4,0	120	NMP
TsPAEPPPO-II-b	4,0	140	NMP
TsPAEPPPO-II-c	4,0	160	NMP
TsPAEPPPO-II-d	4,0	180	NMP
TsPAEPPPO-II-e	4,0	140	DMSO
TsPAEPPPO-II-f	4,0	160	DMSO
TsPAEPPPO-II-g	4,0	180	DMSO

Reaktionszeit t = 24 h = konstant; Monomerverhältnis = 1 = konstant; K₂CO₃-Gehalt = 4,0 Äq = konstant

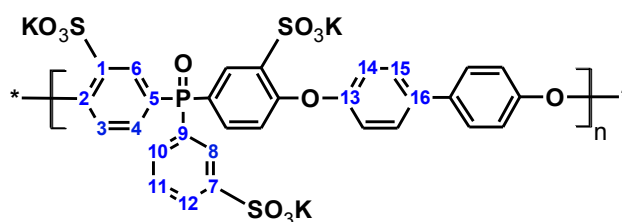


Abbildung 25: Struktur von *tri*-sulfoierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ II (**TsPAEPPPO-II**).

6.2.4 *Tri*-sulfoiertes *homo*-Poly(arylenedioetherphenylphosphinoxid) Typ I (**TsPATEPPO-I**)

Die Synthese und Aufarbeitung des *tri*-sulfoierten *homo*-Poly(arylenedioetherphenylphosphinoxid)s (**TsPATEPPO-I**) (Abbildung 26) erfolgt analog zu der bereits in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Synthesevorschrift für **TsPAEPPPO-I** mit dem Unterschied, dass das Reaktionsgemisch 24 h bei 170 °C erhitzt wird. Hierbei beträgt die Ausbeute 95 %. In Tabelle 4 sind die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **TsPATEPPO-I** zusammengefasst.

TsPATEPPO-I: ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 8,10 (d, ³J_{HH} = 11,98 Hz, H-6, 2 H), 7,95 (d, ³J_{HH} = 12,61 Hz, H-8, 1 H), 7,86 (d, ³J_{HH} = 7,57 Hz, H-12, 1 H), 7,51 (m, H-10, H-11, H-14, H15, 10 H), 7,30 (m, H-4, 2 H), 6,88 (d, ³J_{HH} = 8,20 Hz, H-3, 2 H). ¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 148,25 (d, ³J_{CP} = 11,04 Hz, C-7, 1 C), 144,08 (d, ³J_{CP} = 12,05 Hz, C-1,

2 C), 141,64 (d, $^4J_{CP} = 2,01$ Hz, C-2, 2 C), 135,86 (s, C-14, 4 C), 135,46 (s, C-13, 2 C), 131,87 (s, C-15, 4 C), 131,77 (m, C-4, 2 C), 131,53 (m, C-10, 1 C), 131,42 (s, C-16, 2 C), 132,16 (d, $^1J_{CP} = 101,39$ Hz, C-9, 1 C), 130,41 (d, $^2J_{CP} = 13,05$ Hz, C-6, 2 C), 129,17 (m, C-12, 1 C), 128,21 (m, C-8, C-11, 2 C), 127,91 (d, $^1J_{CP} = 105,41$ Hz, C-5, 2 C), 126,98 (d, $^3J_{CP} = 11,04$ Hz, C-3, 2 C). **$^{31}\text{P-NMR}$ (203 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = 24,97$ (s, 1 P). EA (kalkuliert) = C, 40,99 %; H, 2,06 %; S, 21,88 %; P, 3,52 %; (experimentell) = C, 40,79 %; H, 2,66 %; S, 3,17 %; P, 3,17 %.**

Tabelle 4: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)en Typ I **TsPATEPPO-I-a** bis **TsPATEPPO-I-f**.

Versuch	Kaliumcarbonat [Äq.]	Reaktionstemperatur T [°C]	Lösungs- mittel
TsPATEPPO-I-a	4,0	120	NMP
TsPATEPPO-I-b	4,0	140	NMP
TsPATEPPO-I-c	4,0	160	NMP
TsPATEPPO-I-d	4,0	170	NMP
TsPATEPPO-I-e	4,0	180	NMP
TsPATEPPO-I-f	4,0	200	NMP

Reaktionszeit $t = 24$ h = konstant; Monomerverhältnis = 1 = konstant; K_2CO_3 -Gehalt = 4,0 Äq = konstant

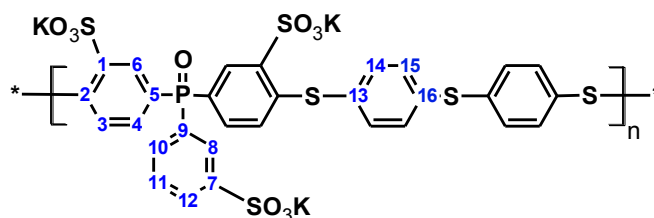


Abbildung 26: Struktur von *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)en Typ I (**TsPATEPPO-I**).

6.2.5 *Tri*-sulfoniertes *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid) Typ II (**TsPATEPPO-II**)

Die Synthese und Aufarbeitung des *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)s (**TsPATEPPO-II**) (Abbildung 27) erfolgt analog zu der bereits in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Synthesevorschrift für **TsPAEPPO-I** mit dem Unterschied, dass das Reaktionsgemisch 24 h bei 160 °C erhitzt wird. Hierbei beträgt die Ausbeute 99 %. In Tabelle 5 sind die Reaktionspartner der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **TsPATEPPO-II** zusammengefasst.

TsPATEPPO-II: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , ppm) $\delta = 8,13$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 11,98$ Hz, H-6, 2 H), 7,97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11,98$ Hz, H-8, 1 H), 7,87 (m, H-12, H-15, 5 H), 7,66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,02$ Hz, H-14, 4 H), 7,54 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2,52$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7,57$ Hz, H-11, 1 H), 7,48 (m, H-10, 1 H), 7,32 (m, H-4, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO-d_6 , ppm) $\delta = 148,18$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 11,04$ Hz, 1 C), 143,91 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12,05$ Hz, C-1, 2 C), 142,10 (m, C-2, 2 C), 139,76 (s, C-13, 2 C), 135,57 (s, C-14, 4 C), 132,22 (d, $^1J_{\text{CP}} = 101,39$ Hz, C-9, 1 C), 131,69 (m, C-4, C-10, C-16, 5 C), 130,43 (m, C-6, 2 C), 129,20 (m, C-12, 1 C), 128,49 (m, C-8, C-11, 2 C), 128,33 (s, C-15, 4 C), 127,75 (d, $^1J_{\text{CP}} = 105,41$ Hz, C-5, 2 C), 126,81 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13,05$ Hz, 2 C). $^{31}\text{P-NMR}$ (203 MHz, DMSO-d_6 , ppm) $\delta = 25,01$ (s, 1 P). **EA (kalkuliert)** = C, 42,54 %; H, 2,14 %; S, 18,93 %; P, 3,66 %; **(experimentell)** = C, 41,46 %; H, 2,77 %; S, 18,08 %; P, 2,78 %.

Tabelle 5: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von *tri*-sulfoierten *homo*-Poly(arylenphosphinoetherphenylphosphinoxid)en Typ II **TsPATEPPO-II-a** bis **TsPATEPPO-II-e**.

Versuch	Kaliumcarbonat [Äq.]	Reaktionstemperatur T [°C]	Lösungs- mittel
TsPATEPPO-II-a	4,0	120	NMP
TsPATEPPO-II-b	4,0	140	NMP
TsPATEPPO-II-c	4,0	160	NMP
TsPATEPPO-II-d	4,0	170	NMP
TsPATEPPO-II-e	4,0	180	NMP

Reaktionszeit $t = 24$ h = konstant; Monomerverhältnis = 1 = konstant; K_2CO_3 -Gehalt = 4,0 Äq = konstant

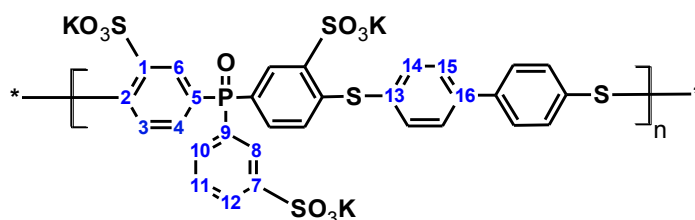


Abbildung 27: Struktur von *tri*-sulfoierten *homo*-Poly(arylenphosphinoetherphenylphosphinoxid)en Typ II (**TsPATEPPO-II**).

6.3 Synthese und Charakterisierung der sulfoierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (Methode 2)

Eine alternative in diesem Kapitel behandelte Methode 2 zur Synthese sulfoierter *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e erfolgt ebenso wie die in Kapitel 6.2 bereits vorgestellte Methode 1 in zwei Syntheseschritten: (1) Synthese nicht-funktionalisierter *homo*-Poly(arylen-

phenylphosphinoxid)e und (2) Sulfonierung der hydrophoben *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e aus Syntheseschritt 1. Die in dieser Arbeit verfolgten Synthesestrategien und die daraus resultierenden Strukturen werden in Abbildung 2 und Abbildung 4 des Kapitels 4 bereits zusammengefasst.

6.3.1 Nicht-funktionalisierte *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e

6.3.1.1 *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) Typ I (PAEPPO-I)

In einem 250 mL Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Schutzgaszuleitung und -ableitung, sowie mechanischem Rührwerk werden 8,10 g (0,026 mol) 4,4'-Bisfluorobiphenylphenylphosphinoxid (**BFPPO**) und 8,00 g (0,026 mol) 4,4'-Bishydroxybiphenylphenylphosphinoxid (**BHPPO**) (Abbildung 28) unter Argon-Schutzgasatmosphäre mit 80 mL wasserfreiem *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) zunächst 1 h auf 60 °C unter Rühren erhitzt. Danach erfolgt die Zugabe von 14,25 g (0,103 mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat (K₂CO₃) mit zusätzlichen 38 mL wasserfreien *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Um entstehendes Reaktionswasser zu entfernen, wird das Reaktionsgemisch (20 Gew.-%) zunächst langsam auf 120 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss wird die Reaktionstemperatur auf 160 °C erhöht und weitere 24 h gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in 1500 mL VE-Wasser unter mäßigem Rühren gegossen. Das hierbei gefällte Rohprodukt wird filtriert und anschließend durch dreifaches Waschen in je 500 mL VE-Wasser von anorganischen Salzen befreit. Das erhaltene Produkt wird 48 h bei 90 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 13,98 g (93 %). Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **PAEPPO-I**.

BHPPO: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆/CDCl₃, ppm) δ = 7,59 (ddd, ⁴J_{HH} = 1,56 Hz, ³J_{HH} = 11,74 Hz, H-6, 2 H); 7,53 (dd, ³J_{HH} = 7,24 Hz, ⁴J_{HH} = 1,47 Hz, H-8, 1 H); 7,46 (dd, ³J_{HH} = 7,46 Hz, ⁴J_{HH} = 2,75 Hz, H-7, 2 H); 7,39 (dd, ³J_{HH} = 8,53 Hz, ⁴J_{HH} = 2,93 Hz, H-2, 4 H); 6,89 (dd, ³J_{HH} = 8,62 Hz, ⁴J_{HH} = 2,29 Hz, H-3, 4 H). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆/CDCl₃, ppm) δ = 161,05 (d, ⁴J_{CP} = 2,87 Hz, C-4, 2 C); 134,12 (d, ¹J_{CP} = 103,64 Hz, C-5, 1 C); 133,70 (d, ²J_{CP} = 11,28 Hz, C-2, 4 C); 131,72 (d, ²J_{CP} = 9,75 Hz, C-6, 2 C); 131,61 (d, ⁴J_{CP} = 2,49 Hz, C-8, 1 C); 128,47 (d, ³J_{CP} = 11,86 Hz, C-7, 2 C); 122,11 (d, ¹J_{CP} = 111,67 Hz, C-1, 2 C); 115,77 (d, ³J_{CP} = 13,00 Hz, C-3, 4 C). ³¹P-NMR (235 MHz, DMSO-d₆/CDCl₃, ppm) δ = 29,22 Hz (s).

Tabelle 6: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ I **PAEPPO-I-a** bis **PAEPPO-I-w**.

Polymer	Kaliumcarbonat [Äq.]	Reaktionstemperatur T [°C]
PAEPPO-I-a	3,0	140
PAEPPO-I-b	3,0	150
PAEPPO-I-c	3,0	160
PAEPPO-I-d	3,0	170
PAEPPO-I-e	3,0	180
PAEPPO-I-f	3,0	200
PAEPPO-I-g	4,0	140
PAEPPO-I-h	4,0	150
PAEPPO-I-i	4,0	160
PAEPPO-I-j	4,0	170
PAEPPO-I-k	4,0	180
PAEPPO-I-l	5,0	140
PAEPPO-I-m	5,0	150
PAEPPO-I-n	5,0	160
PAEPPO-I-o	5,0	170
PAEPPO-I-p	5,0	180
PAEPPO-I-q	5,0	200
PAEPPO-I-r	6,0	140
PAEPPO-I-s	6,0	150
PAEPPO-I-t	6,0	160
PAEPPO-I-u	6,0	170
PAEPPO-I-v	6,0	180
PAEPPO-I-w	6,0	200

Reaktionszeit t = 24 h = konstant; Monomerverhältnis = 1 = konstant.

PAEPPO-I: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7,61 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,93 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 10,68 Hz, H-2, H-6, 6 H), 7,50 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,98 Hz, H-8, 1 H), 7,43 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,48 Hz, H-7, 2 H), 7,06 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,71 Hz, H-3, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 159,74 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3,06 Hz, C-4, 2 C), 134,63 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11,09 Hz, C-2, 4 C), 132,55 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1,91 Hz, C-8, 1 C), 132,33 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9,94 Hz, C-6, 2 C), 132,66 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 105,55 Hz, C-5, 1 C), 129,04 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12,24 Hz, C-7, 2 C), 128,08 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 107,65 Hz, C-1, 2 C), 119,45 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13,00 Hz, C-3, 4 C). $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 27,94 (s, 1 P). **EA (kalkuliert)** = C, 73,97 %; H, 4,48 %; P, 10,60 %; **(experimentell)** = C, 70,58 %; H, 4,64 %; P, 10,14 %.

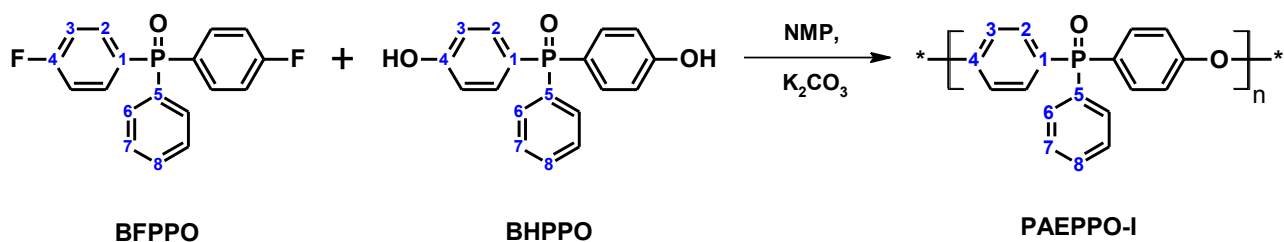


Abbildung 28: Synthese und Struktur von *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ I (**PAEPPPO-I**).

6.3.1.2 *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) Typ II (**PAEPPPO-II**)

Die Synthese und Aufarbeitung des *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)es Typ II (**PAEPPPO-II**) (Abbildung 29) erfolgt analog zu der bereits in Kapitel 6.3.1.1 beschriebenen Synthesevorschrift für **PAEPPPO-I** mit dem Unterschied, dass das Reaktionsgemisch 24 h bei 170 °C erhitzt wird. Hierbei beträgt die Ausbeute 86 %. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **PAEPPPO-II** mittels Variation der Reaktionsparameter.

Tabelle 7: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ II **PAEPPPO-II-a** bis **PAEPPPO-II-d**.

Polymer	Kaliumcarbonat [Äq.]	Reaktionstemperatur T [°C]
PAEPPPO-II-a	4,0	120
PAEPPPO-II-b	4,0	140
PAEPPPO-II-c	4,0	160
PAEPPPO-II-d	4,0	180

Reaktionszeit t = 24 h = konstant; Monomerverhältnis = 1 = konstant.

BP: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 13,95 (s, OH, 2 H), 12,07 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,83 Hz, H-3, 4 H), 11,56 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,20 Hz, H-2, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 161,38 (s, C-1, 2 C), 132,10 (d, J = 4,02 Hz, C-3, 4 C), 120,70 (d, J = 4,02 Hz, C-2, 4 C).

PAEPPPO-II: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7,26 (m, H-2, H-6, 6 H), 7,54 (m, H-8, H-11, 5 H), 7,45 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,45 Hz, H-7, 2 H), 7,08 (m, H-3, H-10, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 161,31 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2,87 Hz, C-4, 2 C), 155,47 (s, C-9, 2 C), 137,09 (s, C-12, 2 C), 134,52 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11,09 Hz, C-2, 4 C), 133,25 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 104,78 Hz, C-5, 1 C), 132,42 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9,94 Hz, C-6, 2 C), 132,32 (s, C-8, 1 C), 128,92 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12,05 Hz, C-7, 2 C), 128,92 (s, C-11, 4 C), 126,90 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 108,61 Hz, C-1, 2 C), 120,76 (s, C-10, 4 C), 118,20 (d, $^3J_{\text{CP}}$ =

13,19 Hz, C-3, 4 C). $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 28,14$ (s, 1 P). EA (kalkuliert) = C, 78,25 %; H, 4,60 %; P, 6,73 %; (experimentell) = C, 76,98 %; H, 4,64 %; P, 6,26 %.

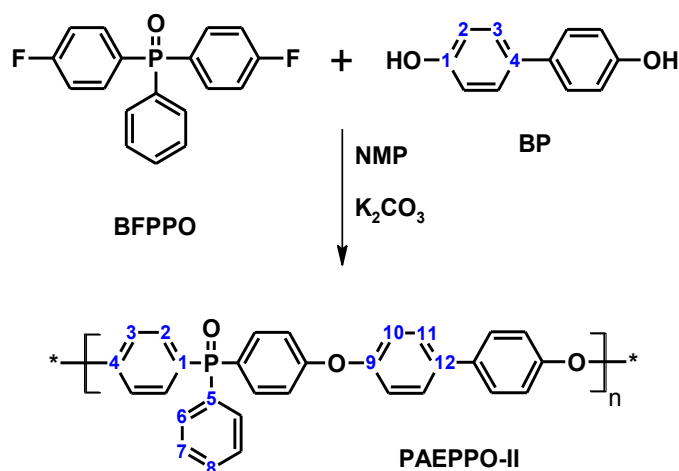


Abbildung 29: Synthese und Struktur von *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ II (PAEPPPO-II).

6.3.1.3 *homo*-Poly(arylenedioetherphenylphosphinoxid) Typ I (PATEPPO-I)

Die Synthese und Aufarbeitung des *homo*-Poly(arylenedioetherphenylphosphinoxid)es Typ I (PATEPPO-I) (Abbildung 30) erfolgt analog zu der bereits in Kapitel 6.3.1.1 beschriebenen Synthesevorschrift für PAEPPPO-I mit dem Unterschied, dass das Reaktionsgemisch 24 h bei 140°C erhitzt wird. Hierbei beträgt die Ausbeute 96%. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von PATEPPO-I.

TBBT: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 7,22$ (s, H-2, H-3, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 133,64$ (s, C-1, 2 C), 132,36 (s, C-2, 4 C), 130,81 (s, C-3, 4 C), 130,77 (s, C-4, 2 C).

PATEPPO-I: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 7,55$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11,98$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6,94$ Hz, H-6, 2 H), 7,43 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11,95$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,20$ Hz, H-2, H-8, 5 H), 7,35 (m, H-7, 2 H), 7,28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,20$ Hz, H-10, 4 H), 7,21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,20$ Hz, H-11, 4 H), 7,16 (m, H-3, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 142,59$ (d, $^4J_{\text{CP}} = 3,01$ Hz, C-4, 2 C), 135,94 (s, C-9, 2 C), 133,94 (s, C-10, 4 C), 132,65 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11,04$ Hz, C-2, 4 C), 132,17 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2,01$ Hz, C-8, 1 C), 131,99 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10,04$ Hz, C-6, 2 C), 131,87 (s, C-11, 4 C), 131,81 (s, C-12, 2 C), 132,09 (d, $^1J_{\text{CP}} = 105,41$ Hz, C-5, 1 C), 130,02 (d, $^1J_{\text{CP}} = 106,41$ Hz, C-1, 2 C), 128,64 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13,05$ Hz, C-7, 2 C), 128,28 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13,05$ Hz, C-3, 4 C). $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 ,

ppm) $\delta = 28,26$ (s, 1 P). **EA (kalkuliert)** = C, 68,68 %; H, 4,03 %; S, 18,33 %; P, 5,90 %; **(experimentell)** = C, 67,18 %; H, 3,98 %; S, 17,98 %; P, 5,96 %.

Tabelle 8: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)en Typ I **PATEPPO-I-a** bis **PATEPPO-I-z**.

Polymer	Kaliumcarbonat [Äq.]	Reaktionstemperatur T [°C]
PATEPPO-I-a	3,0	140
PATEPPO-I-b	3,0	150
PATEPPO-I-c	3,0	160
PATEPPO-I-d	3,0	180
PATEPPO-I-e	3,0	200
PATEPPO-I-f	4,0	140
PATEPPO-I-g	4,0	150
PATEPPO-I-h	4,0	160
PATEPPO-I-i	4,0	170
PATEPPO-I-j	4,0	180
PATEPPO-I-k	4,0	200
PATEPPO-I-l	5,0	140
PATEPPO-I-m	5,0	150
PATEPPO-I-n	5,0	160
PATEPPO-I-o	5,0	170
PATEPPO-I-p	5,0	180
PATEPPO-I-q	6,0	140
PATEPPO-I-r	6,0	150
PATEPPO-I-s	6,0	160
PATEPPO-I-t	6,0	170
PATEPPO-I-u	6,0	180
PATEPPO-I-v	6,0	200

Reaktionszeit t = 24 h = konstant; Monomerverhältnis = 1 = konstant.

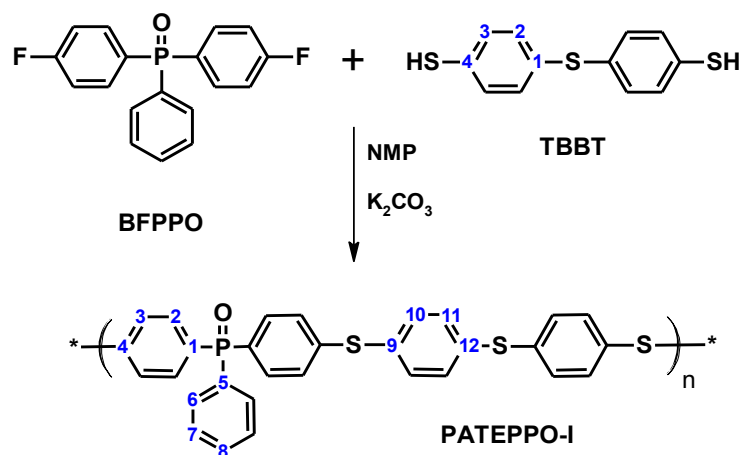


Abbildung 30: Synthese und Struktur von *homo*-Poly(arylenedioxyphenylphosphinoxid)en Typ I (PATEPPO-I).

6.3.1.4 *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid) Typ I (PASPPO-I)

In einem 1000 mL Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk, werden zunächst 38 mL Ameisensäure (CHOOH) vorgelegt und mit Hilfe eines Eis-Bades gekühlt. Anschließend werden tropfenweise 54 mL Wasserstoffperoxid (H₂O₂) (35 %) zugegeben. Nach 10 min Rühren unter kontinuierlicher Kühlung der vorgelegten Lösung werden 21,55 g (0,041 mol) *homo*-Poly(arylenedioxyphenylphosphinoxid) Typ I (**PATEPPO-I**) (Abbildung 31), welches zuvor 2 h bei Raumtemperatur in 550 mL Ameisensäure gequollen ist, mechanisch in Stücke zerkleinert und zugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung 24 h bei 100 °C gerührt. Das Produkt wird abfiltriert und durch dreifaches Waschen in je 500 mL Wasser bei 60 °C von überschüssiger Ameisensäure und H₂O₂ befreit. Das Produkt wird 48 h bei 90 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 23,70 g (93 %). Tabelle 9 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **PASPPO**.

Tabelle 9: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)e **PASPPO-a** bis **PASPPO-d**.

Polymer	Reaktionstemperatur		H ₂ O ₂	COOH
	T [°C]		[Äq.]	[Äq.]
PASPPO-a	40		13,7	37,1
PASPPO-b	60		14,5	39,3
PASPPO-c	80		13,7	37,0
PASPPO-d	100		13,7	37,1

Reaktionszeit t = 24 h = konstant.

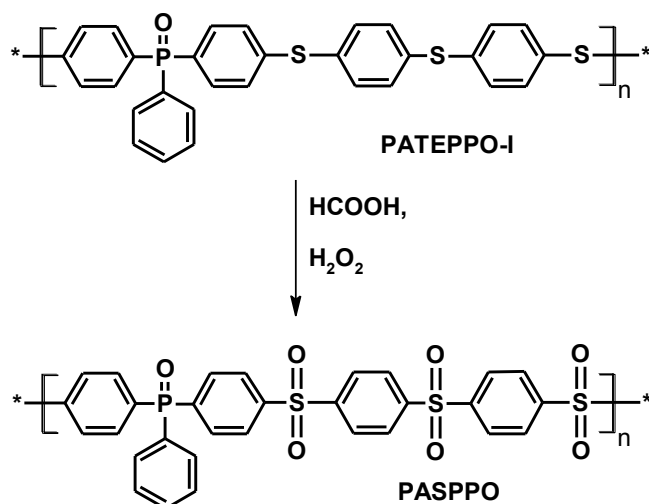


Abbildung 31: Synthese und Struktur von *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)en (**PASPPO**).

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1290, 1203 (P=O); 1331, 1163 ($-\text{SO}_2-$).

6.3.1.5 *homo*-Poly(arylethioetherphosphinoxid) Typ II (**PATEPPO-II**)

Die Synthese und Aufarbeitung des *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)es Typ II (**PATEPPO-II**) (Abbildung 32) erfolgt analog zu der bereits in Kapitel 6.3.1.1 beschriebenen Synthesevorschrift für **PAEPPO-I** mit dem Unterschied, dass das Reaktionsgemisch 24 h bei 180 °C erhitzt wird. Das erhaltene Produkt sind rosafarbene Polymerflocken. Hierbei beträgt die Ausbeute 84 %. Tabelle 10 gibt eine Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **PATEPPO-II**.

Tabelle 10: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)en Typ II **PATEPPO-II-a** bis **PATEPPO-II-d**.

Polymer	Kaliumcarbonat [Äq.]	Reaktionstemperatur T [°C]
PATEPPO-II-a	4,0	120
PATEPPO-II-b	4,0	140
PATEPPO-II-c	4,0	160
PATEPPO-II-d	4,0	180

Reaktionszeit t = 24 h = konstant; Monomerverhältnis = 1 = konstant.

PATEPPO-II: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7,63 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,93 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 11,37 Hz, H-6, 2 H), 7,54 (m, H-2, H-8, H-10, H-11, 13 H), 7,43 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,79 Hz, H-7, 2 H), 7,25 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,93 Hz, H-3, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 143,53 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3,06 Hz, C-4, 2 C), 140,69 (s, C-12, 2 C), 134,43 (s, C-9, 2 C), 134,37 (s, C-10, 4 C), 132,99

(d, $^2J_{CP} = 10,33$ Hz, C-2, 4 C), 132,44 (s, C-6, 2 C), 132,36 (d, $^4J_{CP} = 3,63$ Hz, C-8, 1 C), 132,68 (d, $^1J_{CP} = 104,98$ Hz, C-5, 1 C), 130,25 (d, $^1J_{CP} = 106,12$ Hz, C-1, 2 C), 128,96 (d, $^3J_{CP} = 12,24$ Hz, C-7, 2 C), 128,54 (s, C-11, 4 C), 128,37 (d, $^3J_{CP} = 12,43$ Hz, C-3, 4 C). ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 28,14$ (s, 1 P). EA (kalkuliert) = C, 73,14 %; H, 4,30 %; S, 13,02 %; P, 6,29 %; (experimentell) = C, 75,86 %; H, 4,73 %; P, 6,33 %.

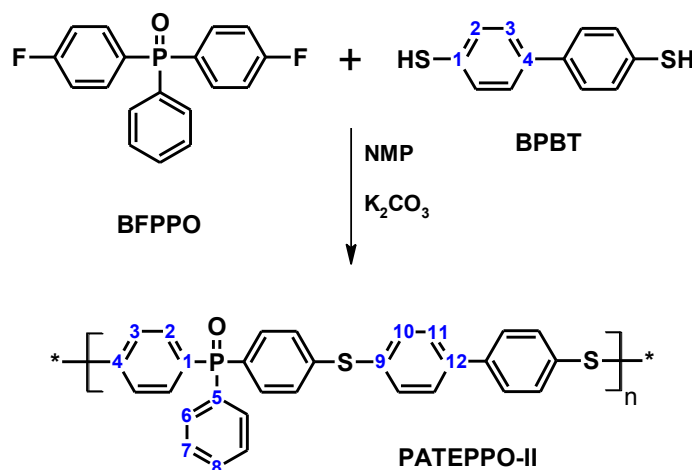


Abbildung 32: Struktur von *homo*-Poly(arylenethioetherphenylphosphinoxid)en Typ II (PATEPPO-II).

6.3.2 Post-Funktionalisierung der nicht-funktionalisierten *homo*-Poly(arylenphosphinoxid)e

6.3.2.1 Sulfoniertes *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) (sPAEPPO-I)

In einem 250 mL Zweihalsrundkolben, bestückt mit einem Rückflusskühler, einer Gaszu- und Gasableitung sowie einem mechanischen Magnetrührer, werden 10,30 g (0,035 mol) getrocknetes Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) Typ I (PAEPPO-I) unter Rühren bei Raumtemperatur in 60 mL konz. Schwefelsäure (98 % H_2SO_4) vollständig gelöst (Abbildung 33). Anschließend werden 60 mL Oleum (60 % SO_3) zugegeben. Die Konzentration des Oleums wird somit auf 30 % gesenkt. Die homogene Reaktionslösung wird zunächst auf 140 °C erwärmt und 4,5 h bei konstanter Temperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 160 °C erwärmt und weitere 2,5 h bei konstanter Temperatur unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch langsam auf Eis gegossen. Die schwefelsaure klare wässrige Reaktionslösung wird mehrere Tage dialysiert (1000 MWCO SpectraPor®). Hierbei wird das Dialysewasser in regelmäßigen Abständen solange gewechselt, bis es einen konstanten pH-Wert von 6 erreicht. Somit wird die wässrige Produktlösung von kurzkettigen Nebenprodukten $M < 1000$ Da und von überschüssiger

Schwefelsäure befreit. Die erhaltene hellgelbe klare wässrige Produktlösung wird 24 h bei 90 °C abgedampft und zuletzt 24 h bei 100 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 12,23 g (77 %). In Tabelle 11 sind die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **sPAEPPPO-I** zusammengefasst. Sowohl die SO₃-Konzentration als auch die Reaktionstemperatur werden variiert.

Tabelle 11: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ I **sPAEPPPO-I-a** bis **sPAEPPPO-I-e**.

Polymer	SO ₃ -Gehalt* [Äq.]	Reaktionstemperatur T [°C]	Reaktionszeit t [h]
sPAEPPPO-I-a	6	140/160	4,5/2,5
sPAEPPPO-I-b	12	140/160	4,5/2,5
sPAEPPPO-I-c	24	140/160	4,5/2,5
sPAEPPPO-I-d	11	110/120	4,0/2,5
sPAEPPPO-I-e	24	140/160	4,5/2,5

*Verwendung von Oleum (30%).

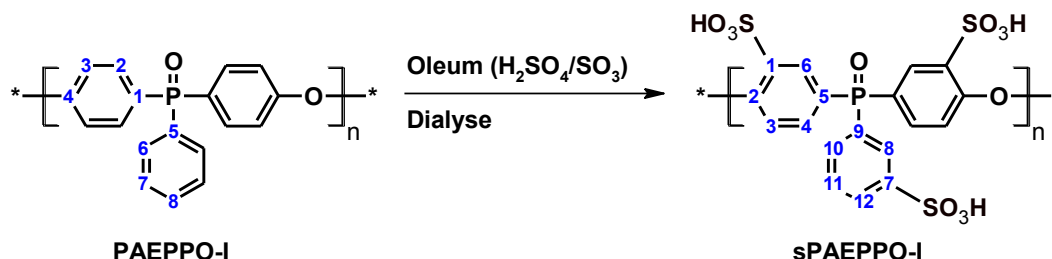


Abbildung 33: Synthese und Struktur von sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en Typ I (**sPAEPPPO-I**).

6.3.2.2 Sulfoniertes *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid) (**sPASPPPO**)

Die Synthese und Aufarbeitung der sulfonierten *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)e (**sPASPPPO-a bis sPASPPPO-g**) erfolgt analog zu der bereits in Kapitel 6.3.2.1 beschriebenen Synthesevorschrift für **sPAEPPPO-I** (Abbildung 34) mit dem Unterschied, dass das Reaktionsgemisch zunächst 4,5 h bei 110 °C und anschließend 2,5 h bei 120 °C erhitzt wird. Hierbei beträgt die Ausbeute 29 %. In Tabelle 12 sind die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von **sPASPPPO** zusammengefasst.

Tabelle 12: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen für die Synthese von sulfonierten *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)en **sPASPPO-a** bis **sPASPPO-g**.

Polymer	Oleum [%]	Reaktionstemperatur T [°C]	Reaktionszeit t [h]
sPASPPO-a	20*	80/90	4,5/2,5
sPASPPO-b	20*	90/100	4,5/2,5
sPASPPO-c	20*	130/140	4,5/2,5
sPASPPO-d	20*	150/160	4,5/2,5
sPASPPO-e	20*	170/180	4,5/2,5
sPASPPO-f	30*	110/120	4,5/2,5
sPASPPO-g	30*	150/160	4,5/2,5

SO₃-Gehalt = 40 Äq. = konstant

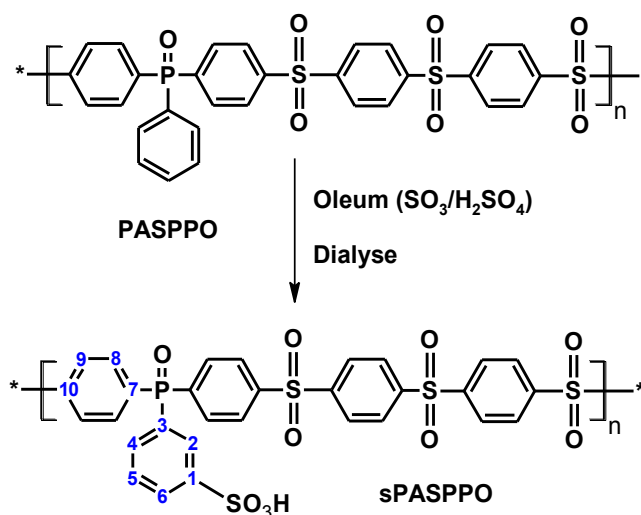


Abbildung 34: Synthese und Struktur von sulfonierten *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)en (**sPASPPO**).

6.4 Herstellung ternärer Basenüberschussblendmembranen

6.4.1 Herstellung der ionisch vernetzten binären Basenüberschussblendmembranen

Ausgewählte saure Poly(arylen)-Ionomere werden mit Polybenzimidazol (**PBIOO**[®], **F₆PBI**) ionisch vernetzt. Das Herstellungsverfahren wird an das Lösungsverhalten des jeweiligen Polybenzimidazols angepasst. In beiden Fällen wird ein Massenverhältnis von 30 Gew.-% saurem Ionomer und 70 Gew.-% basischem PBI eingehalten. Im Fall vom **PBIOO**[®] wird zur Herstellung einer Basenüberschuss-Blendmembran zunächst das saure Ionomer in DMSO (10 Gew.-%) gelöst. Anschließend wird das **PBIOO**[®] in Form einer 10 Gew.-%igen Lösung

ebenso in DMSO zugegeben. Im Fall von **F₆PBI** wird das saure Ionomer in DMSO (20 Gew.-%) gelöst und anschließend mit **F₆PBI** in Form einer 3 Gew.-%igen Lösung in DMSO versetzt. Die sauren Poly(arylen)-Ionomere werden getrocknet und in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Im Falle des **sPAEPPPO-I**, **TsPAEPPPO-I** und **TsPAEPPPO-II** werden transparente, beigefarbene Lösungen (10 Gew.-%), im Falle des **TsPATEPPO-I** transparente, rotbräunliche Lösungen (10 Gew.-%) und im Falle von **TsPATEPPO-II** transparente, zitronengelbe Lösungen (10 Gew.-%) erhalten. Die sauren Poly(arylen)-Ionomer-Lösungen werden zur entsprechenden **PBIOO[®]**-Lösung (10 Gew.-%) bzw. zur **F₆PBI**-Lösung (3 Gew.-%) hinzugegeben. Im Falle der sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere in der Salzform (K⁺-Form) müssen diese vor dem Mischen mit der basischen Blendkomponente nicht neutralisiert werden. Das **sPAEPPPO-I** jedoch liegt als Folge der Postsulfonierung in der Protonenform (H⁺-Form) vor und muss vor dem Mischen mit der basischen Blendkomponente mit n-Propylamin neutralisiert werden. Aufgrund der Protonierung des PBI würde ansonsten ein Polysalz (Abbildung 63) ausfallen, das zu einer inhomogenen Probenlösung führen würde. Das jeweilige Gemisch aus sulfoniertem Poly(arylen)-Ionomer und dem entsprechendem PBI wird 4 Stunden bei 50 °C bis zur vollständigen Homogenität gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch auf eine kratzfreie Glasplatte gegossen. Mit einer 1,0 mm Rakel wird ein gleichmäßiger Film gezogen und im Umluftofen zunächst 3 h bei 70 °C und anschließend 12 h bei 130 °C abgedampft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Membran zum Ablösen mit der Glasplatte in deionisiertes Wasser getaucht. Anschließend wird die Membran von der Salzform (K⁺) in die Protonenform (H⁺) überführt. Hierzu wird die Membran zunächst 48 h bei 90 °C in wässriger Salzsäure (10 % HCl) eingelegt und weitere 48 h bei 90 °C mit deionisiertem Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen.

6.4.2 Dotierung der binären Basenüberschussblendmembranen

Basenüberschussblendmembranen weisen im unbehandelten Zustand keine Protonenleitfähigkeit auf, da die für die Leitfähigkeit verantwortlichen Sulfonsäuregruppen vollständig über Säure-Base-Wechselwirkungen mit dem basischen Polybenzimidazol wechselwirken. Daher wird das Membranmaterial mit einem intrinsischen Leiter dotiert. Das Membranmaterial wird zunächst 12 h bei 90 °C im Umluftofen getrocknet, um anschließend das exakte Trockengewicht (m_0) zu notieren. Danach wird es bei 130 °C in Phosphorsäure (85 Gew.-%) für eine definierte Dauer eingelegt. Nach dieser Zeit wird die gequollene Membran herausgenommen und oberflächlich ohne Druck von überschüssiger Phosphorsäure befreit und gewogen ($m_i(t)$). Mit der Gleichung 6-1 kann der Dotierungsgrad der Membran in Abhängigkeit der Einlegezeit t berechnet werden.

$$DG = \frac{m_i(t) \cdot 100}{m_0} - 100 [\%] \quad 6-1$$

Mit Hilfe des Dotierungsgrades DG kann der ADL-Wert (Acid Doping Level) der dotierten ternären Basenüberschussblendmembran mit Gleichung 6-2 berechnet werden.

$$ADL = \frac{\left(\frac{DG [\%]}{100}\right) \cdot \left(\frac{M_{PBI}}{M_{PA}}\right)}{\text{Massenanteil des PBI}} \quad 6-2$$

6.5 Monomer-, Polymer- und Membrancharakterisierung

6.5.1 Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung der Monomere und Polymere erfolgt mittels der 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^1H - ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC und ^1H , ^{13}C -HMBC). Die entsprechenden Spektren werden mit einem Bruker Avance 250, Bruker Avance 400 sowie Bruker Avance 500 am Institut für Anorganische Chemie und am Institut für Organische Chemie gemessen. Die Resonanzfrequenz für ^1H -Spektren liegt hierbei bei 400 und 500 MHz, der ^{13}C -Spektren bei 101 und 126 MHz, der ^{31}P -Spektren bei 162, 202 und 235 MHz und der ^{19}F -Spektren bei 235 und 162 MHz. Zur Herstellung der Proben werden 100 mg Substanz in 1,5 mL deuteriertem Lösungsmittel (DMSO- d_6 und CDCl_3) vollständig gelöst. Die 1D-NMR-Spektren der Monomere (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) zeigen charakteristische chemische Verschiebungen δ , Intensitätsverhältnisse sowie Kopplungskonstanten resultierend aus ^{13}C - ^{19}F - sowie ^{13}C - ^{31}P -Spin-Spin-Wechselwirkungen. Somit ist eine Spektreninterpretation möglich. Mit zunehmender Komplexität der Spektren (insbesondere der ^1H -1D-Spektren) im Fall der Polymere muss auch die 2-D-NMR-Spektroskopie herangezogen werden. Hierbei dient die ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelation der ^1H , ^{13}C -HSQC- (heteronuclear single-quantum correlation) sowie der ^1H , ^{13}C -HMBC-Experimente (heteronuclear multiple-bond correlation) mit den Aufspaltungsmustern und der Inkrement-Methode (Inkrement-Tabellen) zur lückenlosen Zuordnung der ^{13}C - und ^1H -Resonanzen (227). Die Ausgabe und Auswertung der NMR-Spektren erfolgt mit der ACD/Labs[®] Software (Versionen 10.02 sowie 12.0). Die strukturelle Aufklärung wird mit Elementaranalysen, angefertigt am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, vervollständigt. Die Elementaranalyse dient zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Blendmembranen. Diese werden vor und nach dem oxidativen Stabilitätstest (Fenton Test) auf ihren prozentualen Gehalt an Stickstoff und

Schwefel untersucht. Aus dieser Gegenüberstellung lassen sich Rückschlüsse bzgl. des Degradationsverhaltens der Polymere ziehen.

6.5.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) oder auch Size Exclusion Chromatography (SEC) erlaubt die Bestimmung der Molmassenverteilung (MMV) eines Polymers durch dessen Fraktionierung aufgrund seines hydrodynamischen Volumens. Die MMV erlaubt die Mittelwertbildung für das Zahlenmittel M_n (Gleichung 6-3) sowie das Gewichtsmittel M_w (Gleichung 6-4) mit $M_n < M_w$.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad 6-3$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad 6-4$$

Mit N_i = Zahl der Moleküle/Polymere der Länge i ; M_i = Molmasse der Moleküle/Polymere der Länge i .

Die Breite einer MMV wird Polydispersität (PD) genannt und berechnet sich aus dem Quotienten $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (Gleichung 6-5).

$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad 6-5$$

Die GPC ist keine Absolutmethode und setzt eine Eichung mit Polymeren enger MMV (niedrige PD) wie Polystyrolstandard voraus (228). Unter Verwendung eines Konzentrationsdetektors (RI) in Verbindung mit einem Viskositätsdetektor ist eine universelle Kalibrierung möglich.

Als mobile Phase (Eluent) wird *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) mit Zusatz von 5,0 g L⁻¹ Lithiumbromid (LiBr) verwendet. Die Proben werden mit einer Probenkonzentration von 2,000 g L⁻¹ im Eluent gelöst und mit 2 µL Toluol als internen Standard versetzt. Die Probeeinheiten werden anschließend filtriert und in ein Agilent Technologies 1200 Series GPC System injiziert. Die Messungen werden bei konstanten Temperaturbedingungen (60 °C) und einer Durchflussrate von 1,0 mL min⁻¹ durchgeführt. Als Detektoren dienen ein Differentialrefraktometer (Shodex RI 71), ein Viskosimeter (PSS ETA-2010) sowie ein Mehrwinkel-Lichtstreu-Photometer (PSS SLD 7000). Die stationäre Phase besteht aus Trennsäulen der

Polymer Standards Service GmbH (PSS) und zwar aus einer Säulenkombination unterschiedlicher Porengrößen (PSS GRAM, 10 μm , 30 Å; PSS GRAM 10 μm , 100 Å; PSS GRAM, 10 μm , 3000 Å). Mit diesem GPC-System werden die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, im Eluenten (DMAc/LiBr) vollständig löslichen, unbehandelten sowie dem FT ausgesetzten binären Basenüberschussblendmembranen untersucht.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, aufgrund ihres stark hydrophilen Charakters vollständig wasserlöslichen sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere **sPAEPPPO-I** sowie **TsPAEPPPO-I** werden mit einem alternativen Wasser-GPC-System am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI) in Mainz untersucht. Als Eluent wird Wasser mit Zusatz von 0,1 mol L⁻¹ Natriumnitrat (NaNO₃) verwendet. Die Proben werden mit einer Probenkonzentration von 1,000 g L⁻¹ im Eluent gelöst. Die Probeneinheiten werden in ein Waters pump model 515 System injiziert. Die Messungen werden bei konstanter Temperatur (23-30 °C) und einer Durchflussrate von 1,0 mL min⁻¹ durchgeführt. Als Detektoren dienen ein Differentialrefraktometer (RI ERC-101) und ein UV-VIS-Spektrometer (Soma S-3702; 270 mm). Die eingesetzten Trennsäulen (stationäre Phase) sind eine Säulenkombination unterschiedlicher Porengrößen (Suprema 3000, Suprema 1000).

6.5.3 Viskosimetrie

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere unterscheiden sich in ihrem hydrophilen Charakter, was sich in ihrer Löslichkeit in Lösungsmitteln widerspiegelt. **TsPAEPPPO-I** und **sPAEPPPO-I** besitzen zwei polare Phosphinoxid-Einheiten pro Wiederholungseinheit und somit einen hohen hydrophilen Charakter. Dementsprechend sind diese vollständig in Wasser löslich. Aus diesem Grund ist es möglich, diese mittels GPC (Wasser-GPC) zu untersuchen. Im Gegensatz hierzu ist der hydrophile Charakter von **TsPAEPPPO-I**, **PATEPPPO-I** und **PATEPPPO-II** für den DMAc/LiBr-Eluenten zu hoch und für den Wasser-Eluenten zu niedrig, um ein vollständiges Lösen der Polymerproben zu erlauben. Aus diesem Grund lösen sich die zuletzt genannten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere vollständig im DMSO/LiBr-Eluenten und werden via Viskosimetrie untersucht, da ein GPC-System mit DMSO/LiBr-Eluenten nicht bekannt und zugänglich war.

Selbst bei sehr geringen Konzentrationen erhöhen in einem Lösungsmittel gelöste Polymere dessen Viskosität. Die Viskosität der Lösung steigt hierbei als Funktion von (a) der Art des Lösungsmittels, (b) der Art/Form des Polymers, (c) der Molmasse des Polymers, (d) der Konzentration des Polymers und (e) der Temperatur an. Die Messung erfolgt in einem Kugelrohr-Viskosimeter und erfolgt als Vergleichsmessung der Polymerlösung und des reinen Lö-

lungsmittels. Aus den ermittelten Rollzeiten t für die Polymerlösung und t_0 für das reine Lösungsmittel, lässt sich die relative Viskosität η_{rel} bestimmen (Gleichung 6-6). Für verdünnte Lösungen ($\leq 0,01 \text{ g mL}^{-1}$) gilt annähernd $\rho \approx \rho_0$ (Gleichung 6-7).

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad 6-6$$

$$\text{mit } \rho \approx \rho_0 \quad \eta_{\text{rel}} = \frac{t}{t_0} \quad 6-7$$

Mit η = Viskosität der Polymerlösung; η_0 = Viskosität des reinen Lösungsmittels; ρ = Dichte der Polymerlösung; ρ_0 = Dichte des reinen Lösungsmittels; t = Rollzeit der Polymerlösung; t_0 = Rollzeit des reinen Lösungsmittels.

Die eigentliche viskositätserhöhende Wirkung des Polymers wird über die spezifische Viskosität η_{sp} formuliert (Gleichung 6-8):

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad 6-8$$

Aus der spezifischen Viskosität η_{sp} und der relativen Viskosität η_{rel} lassen sich die reduzierte Viskosität η_{red} sowie die inhärente Viskosität η_{inh} berechnen (Gleichungen 6-9 und 6-10).

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \quad \text{und} \quad \eta_{\text{inh}} = \frac{\eta_{\text{rel}}}{c} \quad 6-9 \text{ und } 6-10$$

Mit c = Konzentration der Polymerlösung.

Deren Grenzwerte für Konzentrationen, die gegen 0 extrapolieren, werden als Staudinger-Index oder intrinsische Viskosität bezeichnet (Gleichung 6-11):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c} \quad 6-11$$

Die Auswertung der Messergebnisse setzt eine multi-concentration-Messung voraus und erfolgt durch grafische Auftragung nach Schulz-Blaschke sowie Huggins. Der Staudinger-Index ist über die semiempirische Mark-Houwink-Beziehung mit der Molmasse korreliert (Gleichung 6-12), gilt aber nur für monodisperse Polymere.

$$[\eta] = KM^a \quad 6-12$$

Für ein Polymer mit einer MMV wird ein „Viskositätsmittel“ der Molmasse \overline{M}_η erhalten. Es gilt (Gleichung 6-13):

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad 6-13$$

Als Lösungsmittel wird Dimethylsulfoxid (DMSO) mit Zusatz von $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ Lithiumbromid (LiBr) verwendet. Die Proben werden im Lösungsmittel aufgelöst (1, 2, 3, 5, 10, 12, 15 %) und filtriert (PE-Filter). Anschließend wird eine Kapillare mit der entsprechenden Probenlösung befüllt und in das Kugelrohr-Viskosimeter Lovis 2000 M/ME der Firma Anton Paar eingesetzt. Die Messungen basieren auf dem Kugelfallprinzip von Höppler und werden bei konstanter Temperatur ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), konstanter Messtrecke (25,02 mm) und konstantem Messwinkel (45°) mit einer Stahlkugel ($\varnothing 1,59$) durchgeführt. Jede Messung wird 5 Mal wiederholt, so dass für jede Messung 6 Rollzeiten erhalten werden.

Wird die Messung einer einzelnen Probe unabhängig von der zuvor beschriebenen konzentrationsabhängigen Multikonzentration-Messmethode mit definierter Polymerkonzentration betrachtet, spricht man von einer single-concentration-Messung. Mit dieser Messmethode kann für jede einzelne Probe der K-Wert berechnet werden. Der K-Wert wird als eine Konstante definiert (Gleichung 6-14), die charakteristisch für das untersuchte Polymer ist. Sie ist unabhängig von der Polymerkonzentration c und ein Maß für den durchschnittlichen Polymerisationsgrad η_η . Nach Fikentscher (Gleichung 6-15) kann k für jede Probe separat berechnet (Gleichung 6-16) und anschließend aus den Ergebnissen der einzelnen konzentrationsabhängigen Einzelmessungen der Mittelwert gebildet werden (229).

$$\text{K-Wert} = 1000 \cdot k \quad 6-14$$

$$\log \eta_{\text{rel}} = \left(\frac{75 \cdot k^2}{1 + 150 \cdot k \cdot c} + k \right) \cdot 100 \cdot c \quad 6-15$$

$$k = \frac{1,5 \log \eta_{\text{rel}} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_{\text{rel}} \right) \cdot 1,5 \log \eta_{\text{rel}}}}{150 + 300 \cdot c} \quad 6-16$$

Mit bekanntem k kann somit eine Intrinsische-Viskosität $[\eta]_k$ berechnet werden (Gleichung 6-17):

$$[\eta]_k = 230,3 \cdot (75 \cdot k^2 + k) \quad 6-17$$

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten sulfonierten Poly(arylen)-Iomere **TsPAEPPPO-II**, **TsPATEPPO-I** sowie **TsPATEPPO-II** sind ausschließlich im Eluenten (DMSO/LiBr) löslich und können somit nicht mit den in Kapitel 6.5.2 beschriebenen GPC-Systemen untersucht werden.

6.5.4 Ionenaustauscherkapazität (IEC)

Die Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität (IEC) der sulfonierten Poly(arylen)e, resultierend aus der Postsulfonierung hydrophober Poly(arylen)e, erfolgt durch Neutralisationstittation mit Bromthymolblau als Indikator. Die Polymerproben in der Säureform (H^+) werden zunächst für 12 Stunden bei 90 °C getrocknet und exakt eingewogen. Durch Eintauchen in eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung (NaCl) für weitere 24 Stunden wird diese in die Natriumform (Na^+) überführt. Die freigesetzten Protonen werden nun mit 0,1 mol L⁻¹ Natriumhydroxid-Lösung (NaOH) bis zum Neutralpunkt titriert. Somit korreliert die Menge an freigesetzten Protonen mit dem Natriumhydroxid-Verbrauch. Mit dem exakten Trockengewicht der Polymerprobe sowie dem Volumen an verbrauchter Natriumhydroxid-Lösung lässt sich die Ionenaustauscherkapazität (IEC_{direkt}) berechnen (Gleichung 6-18). Diese Größe erfasst die freien Protonen der Sulfonsäuregruppen, die für den Protonentransport zur Verfügung stehen.

$$IEC_{\text{direkt}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{trocken}} \cdot 10} \quad [\text{mmol g}^{-1}] \quad 6-18$$

Nach der Erfassung des IEC_{direkt} wird der neutralen Probenlösung ein definierter Überschuss an 0,1 N Natronlauge (3 mL) (NaOH) zugegeben. Die nun basische Probenlösung wird wie zuvor mit einer 0,1 N Salzsäurelösung (HCl) bis zum Neutralpunkt rücktitriert. Hierbei werden die Protonen der Sulfonsäuregruppen des untersuchten Polymers erfasst, welche im Inneren des Polymerknäuels abgeschirmt und somit nicht zum Protonentransport beitragen. Die Ionenaustauscherkapazität, die den Beitrag beider zuvor beschriebenen Protonen-Spezies zusammenfasst, wird als IEC_{gesamt} bezeichnet (Gleichung 6-19).

$$\text{IEC}_{\text{gesamt}} = \frac{V_{\text{NaOH}} + (3 \text{ mL} - V_{\text{HCl}})}{m_{\text{trocken}} \cdot 10} \quad [\text{mmol g}^{-1}] \quad 6-19$$

6.5.5 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der in dieser Arbeit synthetisierten Monomere, Polymere sowie Blendmembranen wird mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelt. Die Proben werden an einem Netsch STA 449C Jupiter in sauerstoffreicher Atmosphäre (60–75 % O₂, 35–30 % N₂) in einem Keramiktiegel bei einer konstanten Heizrate auf eine zuvor definierte Maximaltemperatur T_{max} erhitzt. Dieses ist über eine beheizte Transferleitung an ein FT-IR-Spektrometer (Nicolet Nexus) gekoppelt, mit welchem die Zersetzungsgase detektiert werden. Als Maß für die thermische Stabilität dient die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen (T_{SO₃H}^{onset}), die Zersetzungstemperatur des Arylenrückrats, welche anhand der Bildung von CO erkennbar ist (T_{backbone}^{onset}), sowie die Temperatur, bei der die Probe 5 Gew.-% ihres ursprünglichen Gewichts verloren hat (T_{d5}). T_{SO₃H}^{onset} wird über die asymmetrische Streckschwingung der S=O-Bindung (1352–1342 cm⁻¹) und T_{backbone}^{onset} über die Valenzschwingung der C=O-Bindung (2144 cm⁻¹) identifiziert. Die Probenvorbereitung sowie das verwendete Temperaturprogramm werden dem thermischen Verhalten der Proben angepasst (Tabelle 13) (227).

Tabelle 13: Übersicht über die den Probentypen angepassten Messparameter der Thermogravimetrischen Analyse (TGA).

Proben	m _{Probe} [mg]	Heizrate [K min ⁻¹]	T _{max} [°C]
Nicht-funktionalisierte Polymere sowie Blendmembranen	20-30	20	600
Funktionalisierte Monomere*	15-20	10	400
Funktionalisierte Polymere*	15-20	10	500

* Proben werden zuvor über Nacht bei 90°C im Umluftofen getrocknet und sofort eingewogen

6.5.6 Oxidative Stabilität

Zur Abschätzung der oxidativen Stabilität neuartiger Membranen dient der Fenton-Test. Hierbei wird die Membran *ex-situ* Hydroxyl-Radikalen ausgesetzt und dabei der Gewichtsverlust in Abhängigkeit der Expositionsdauer ermittelt. Ein definiertes Membranstück wird zuerst bei 90 °C über Nacht im Umluftofen getrocknet und das exakte Trockengewicht (m₀) bestimmt. Diese Probenstücke werden anschließend bei 68 °C in 60 mL einer Fenton-Lösung

(3 Gew.-% H₂O₂, 4 mg L⁻¹ Fe²⁺) für verschiedene Zeiten t ($\Delta t = 24, 48, 72, 96, 120, 144$ h) eingelegt. Nach der jeweiligen definierten Einlegezeit wird das entsprechende Membranstück der Fenton-Lösung entnommen, 3 mal mit demineralisiertem Wasser bei 68 °C gewaschen und über Nacht bei 90 °C im Umluftofen getrocknet. Somit wird die Masse des Membranstücks ($m_i(t)$) in Abhängigkeit der Einlegezeit t erhalten. Daraus lässt sich nach Gleichung 6-20 der Gewichtsverlust berechnen, der sich umgekehrt proportional zu oxidativen Stabilität verhält.

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_i(t)}{m_0} \cdot 100 [\%] \quad 6-20$$

6.5.7 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur Probenvorbereitung werden Membranstücke der Größe 3x3 mm zugeschnitten, auf einen Probenhalter geklebt, für 14 Stunden bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und zuletzt 3 min mit Gold bedampft. Im REM wird die Vergrößerung so gewählt, dass noch eine scharfe Abbildung erhalten wird. Die Messungen werden an einem CamScan CS44 am Institut für Planetologie der Universität Stuttgart durchgeführt.

6.5.8 Brennstoffzellentests

Die mit Phosphorsäure dotierten ternären Basenüberschussblendmembranen werden in einem vom Helmholtz-Institut Ulm (HIU) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entwickelten und gebauten Brennstoffzellenteststand mit $\lambda(\text{H}_2) = 1,4$ (Anodenseite) und $\lambda(\text{synth. Luft}) = 2$ (Kathodenseite) und einer Betriebstemperatur von $T = 160$ °C getestet. Die aktive Fläche der Zelle beträgt $A_{\text{aktiv}} = 4$ cm². Die vom KIT selbst hergestellten und verwendeten GDEs beinhalten als Substrat die GDL H2315 C2 von Freudenberg. Die Katalysatortinte weist eine Pt-Belegung von 1 mg cm⁻² und einem PTFE-Gehalt von 10 % auf. Die Tests werden im galvanostatischen Betrieb (0-800 mA cm⁻²) bis zu einer Zellspannung > 300 mV durchgeführt und eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen. Alle Messungen werden im Helmholtz-Institut Ulm (HIU) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt.

6.5.9 HyS-Elektrolysetests

Die nichtdotierten binären Basenüberschussblendmembranen werden in einem HyS-Elektrolyseur (SO₂-Elektrolyse) am DST HySA Infrastructure Centre of Competence der North-West University in South Africa getestet. Die aktive Fläche der Zelle beträgt $A_{\text{aktiv}} = 10$ cm². Hierbei werden GDEs von Fuel Cell Technologies mit einer Pt-Belegung von

0,5 mg cm⁻² verwendet. Die hergestellten MEA-Einheiten werden anschließend bei T = 80 °C für 48 h in einer 30 Gew.-% H₂SO₄ eingelegt. Die getesteten Membranproben werden zunächst 60 min vorgeheizt. Ebenso vorgeheiztes Wasser wird der Kathode und SO₂-Gas der Anode 5 min lang zugeführt, bevor ein Zwischenschritt gestartet wird. Hierbei wird 20 min eine konstante Stromdichte von I = 0,1 A cm⁻² eingestellt. Die Tests werden galvanostatisch durchgeführt und Polarisationskurven aufgenommen. Anschließend wird mit der effektivsten Blendmembran ein Langzeitstabilitätstest bei konstanter Stromdichte von I = 0,1 A cm⁻² für 100 h durchgeführt.

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Synthese und Charakterisierung der hochsulfonierten *homo*-Poly(arylen-phenylphosphinoxid)e (Methode 1)

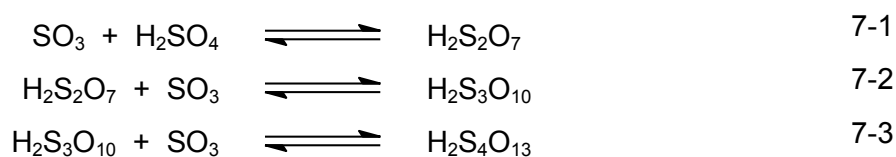
Der in diesem Kapitel 7.1 erarbeitete Syntheseweg zur Herstellung *tri*-sulfonierter *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e nach Synthesemethode 1 erfordert als Vorstufe die Darstellung von *tri*-sulfoniertem 4,4'-Bisfluorobiphenylphenylphosphinoxid (**TsBFPPO**) (siehe Kapitel 7.1.1). Diese hochsulfonierten F-terminierten Monomere werden im finalen Syntheseschritt mit nicht-funktionalisierten kommerziellen OH- bzw. SH-terminierten Monomeren via nukleophiler aromatischer Polykondensationsreaktion zu den entsprechenden *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)en (**TsPAEPPO-I/II**) bzw. *homo*-Poly(arylenthietherphenylphosphinoxid)en (**TsPATEPPO-I/II**) (siehe Kapitel 7.1.2) umgesetzt (Abbildung 4). Die Materialien werden strukturell, chemisch und physikalisch auf ihren möglichen Einsatz als Blendkomponente für den Einsatz in Brennstoffzellen charakterisiert. **TsBFPPO** wurde bereits von Liao et al. erfolgreich synthetisiert. Die Reaktionstemperatur beträgt hierbei $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aufgrund der niedrigen Reaktionstemperatur sind der Einsatz von 50 %igem Oleum sowie eine Reaktionszeit von mehreren Tagen notwendig. Die erzielte Ausbeute liegt lediglich bei 50 % (230).

7.1.1 Synthese und Charakterisierung der hochsulfonierten Monomere

Die Sulfonierung von 4,4'-Bisfluorobiphenylphenylphosphinoxid (**BFPPO**) erfolgt über das in diesem Kapitel 8.1.1 beschriebene optimierte Syntheseverfahren. Das Verfahren gliedert sich in zwei Syntheseschritte: (1) heterogene Sulfonierung mit Oleum und (2) Neutralisation mit einwertigen Alkalilaugen oder zweiwertigen Erdalkalilaugen.

Heterogene Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure (Oleum)

Die Sulfonierung des nicht-funktionalisierten **BFPPO** zu *tri*-sulfoniertem BFPPO (**TsBFPPO-Na**) erfolgt mit Oleum als Sulfonierungsreagenz, welches in Schwefelsäure gelöstes Schwefeltrioxid (SO_3) in Form von Polysulfonsäure enthält (Gleichungen 7-1 bis 7-3) (231).



Durch Protonierung der Schwefelsäure, welche als Trägermedium für das Schwefeltrioxid dient, wird das sehr starke Elektrophil HSO_3^+ erhalten (Gleichung 7-4).



Die Sulfonierungsreaktion ist dementsprechend eine elektrophile Aromatensubstitution ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$). Von welcher Position ausgehend das Elektrophil vom aromatischen System angegriffen wird, kann theoretisch über die Substituenteneffekte, resultierend aus denen sich bereits im Aromatensystem befindlichen Erstsustituenten, abgeschätzt werden. Die Phosphinoxid-Gruppe ($\text{P}=\text{O}$) ist eine stark elektronenziehende Gruppe (EZG) und übt einen starken $-\text{M}$ - und $-\text{I}$ -Effekt aus. Dies wirkt stark desaktivierend und dirigiert die elektrophile Aromatensubstitution in *meta*-Position. Zusätzlich hierzu üben die Fluor-Substituenten einen starken $-\text{I}$ - und schwachen $+\text{M}$ -Effekt aus, wirken schwach desaktivierend und dirigieren die elektrophile Aromatensubstitution in *ortho*-/*para*-Position. Da die *para*-Position nicht zur Verfügung steht, wird der dirigierende Effekt der Phosphinoxid-Gruppe ($\text{P}=\text{O}$) in die *meta*-Position verstärkt (Abbildung 35). Da die zu sulfonierenden Phenylringe aufgrund der Erstsustituenten stark durch den $-\text{I}$ -Effekt der Fluor-Atome und den starken $-\text{M}/-\text{I}$ -Effekt der Phosphinoxid-Gruppe ($\text{P}=\text{O}$) gegenüber einer elektrophilen Aromatensubstitution desaktiviert sind, werden hohe Reaktionstemperaturen sowie lange Reaktionszeiten erwartet, um hohe Sulfonierungsgrade (SD) zu erreichen.

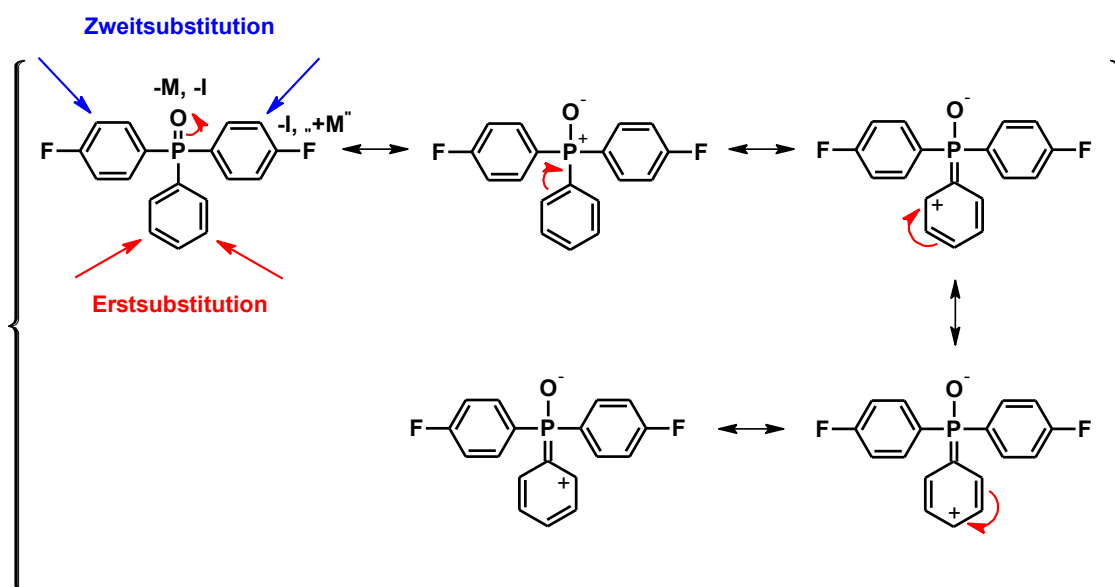


Abbildung 35: Einfluss der Substituenteneffekte von nicht-funktionalisiertem **BFPPO** auf die Erst- und Zweitsubstitutionspositionen via elektrophiler aromatischer Substitution ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) mit Oleum.

Während der Reaktionsdurchführung wird das Monomer **BFPPO** zunächst mit konz. Schwefelsäure (98 %) versetzt. Es wird lediglich eine dunkelbraune Suspension erhalten. Erst nach Zugabe der zuvor theoretisch berechneten Menge an Oleum (60 %) wird eine homogene klare bernsteinfarbene Reaktionslösung erhalten, was die Grundlage für eine Sulfonierungsreaktion ist.

7.1.1.1 Strukturaufklärung neuer Monomere mittels NMR-Spektroskopie und der Inkrementmethode

Die Triphenylphosphinoxid-Monomereinheit des eingesetzten **TsBFPPO-Na** ist ein Grundbaustein bei der strukturellen Zusammensetzung der in diesem Kapitel 7.1 beschriebenen *tri*-sulfonierter Poly(arylenphenylphosphinoxid)e. Die strukturelle Aufklärung in Form der eindimensionalen sowie zweidimensionalen NMR-Spektroskopie des Monomers **TsBFPPO-Na** wird in diesem Kapitel detailliert beschrieben und dient als Grundlage für die spektroskopische Strukturaufklärung der entsprechenden Poly(arylenphenylphosphinoxid)e, welche in den folgenden Kapiteln behandelt werden.

Während das nicht-funktionalisierte Monomer **BFPPO** mittels der eindimensionalen NMR-Spektroskopie aufgrund von ^{19}F , ^{13}C - sowie ^{31}P , ^{13}C -Spin-Spin-Kopplungen charakterisiert werden kann, nimmt im Fall des *di*-sulfonierten **BFPPO** (**DsBFPPO-Na**) die Zahl an chemisch nicht-äquivalenten Kernen zu und die Symmetrie des Moleküls ab. Dies führt zu komplizierten Spektren in Form von Überlagerungen insbesondere in den ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren. Im Fall des *tri*-sulfonierten **BFPPO** (**TsBFPPO**) nimmt der Symmetriecharakter des Moleküls wieder zu. Durch ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektren können die einzelnen Signale der verschiedenen ^1H -Kerne eindeutig zugeordnet werden. In Abbildung 36 werden die ^{13}C -NMR-Spektren des (a) nicht-funktionalisierten **BFPPO** sowie des (b) *tri*-sulfonierten **BFPPO** (**TsBFPPO-Na**) einander gegenübergestellt. Anhand dieser Spektren soll am Beispiel der Kerne C-3 und C-7 des **BFPPO** und C-1 und C-7 des *tri*-sulfonierten **BFPPO** (**TsBFPPO-Na**) die prinzipielle Vorgehensweise zur Strukturaufklärung mittels der Inkrementmethode skizziert werden. Die Kerne C-1 und C-7 des **TsBFPPO** unterscheiden sich von den Kernen C-3 und C-7 des **BFPPO** darin, dass die entsprechenden Kohlenstoff-Positionen mit Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{Na}$) substituiert sind. Der Peak bei 148,86 ppm (b) kann dem Kern C-7 in *meta*-Position zur Phosphinoxid-Einheit zugeordnet werden. Durch die Spin-Spin-Kopplung zwischen C-7 und dem Phosphor-Kern über drei Bindungen wird das Signal in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante $^3J_{\text{CP}} = 11,28$ Hz aufgespalten. Analog hierzu kann der Peak bei 136,09 ppm dem Kern C-1 in *meta*-Position zur Phosphinoxid-Einheit und *ortho*-Position zum Fluor-Kern in Position 2 zugeordnet werden. Aufgrund der Spin-Spin-Kopplung zwi-

schen C-1 und zum einen dem Fluor-Kern über zwei Bindungen und zum anderen dem Phosphor-Kern über drei Bindungen wird das Signal in ein Dublett von Dublett mit den Kopplungskonstanten $^2J_{CF} = 17,40$ Hz und $^3J_{CP} = 12,05$ Hz aufgespalten. Mit Hilfe der Inkrementmethode kann für Benzol-Derivate zusätzlich die theoretische chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne nach variierender Substitutionsart sowie -position abgeschätzt werden. Bei mehreren Substituenten wird ein additives Verhalten vorausgesetzt. Da die Substituenten-Umgebung der Positionen C-1 und C-7 des **TsBFPPO-Na** den Positionen C-3 und C-7 des **BFPPO** entspricht, wird zu den chemischen Verschiebungen der nicht-substituierten Kohlenstoff-Kerne C-3 und C-7 des **BFPPO** der Wert für die hinzukommende Sulfonsäuregruppe in direkter Substitutionsposition addiert. Dieser theoretische Wert entspricht 15,0. Somit müsste mit hinzukommender Sulfonsäuregruppe in direkter Substitutionsposition eine theoretische chemische Verschiebung um $\Delta = 15,0$ ppm in Richtung Tieffeld resultieren.

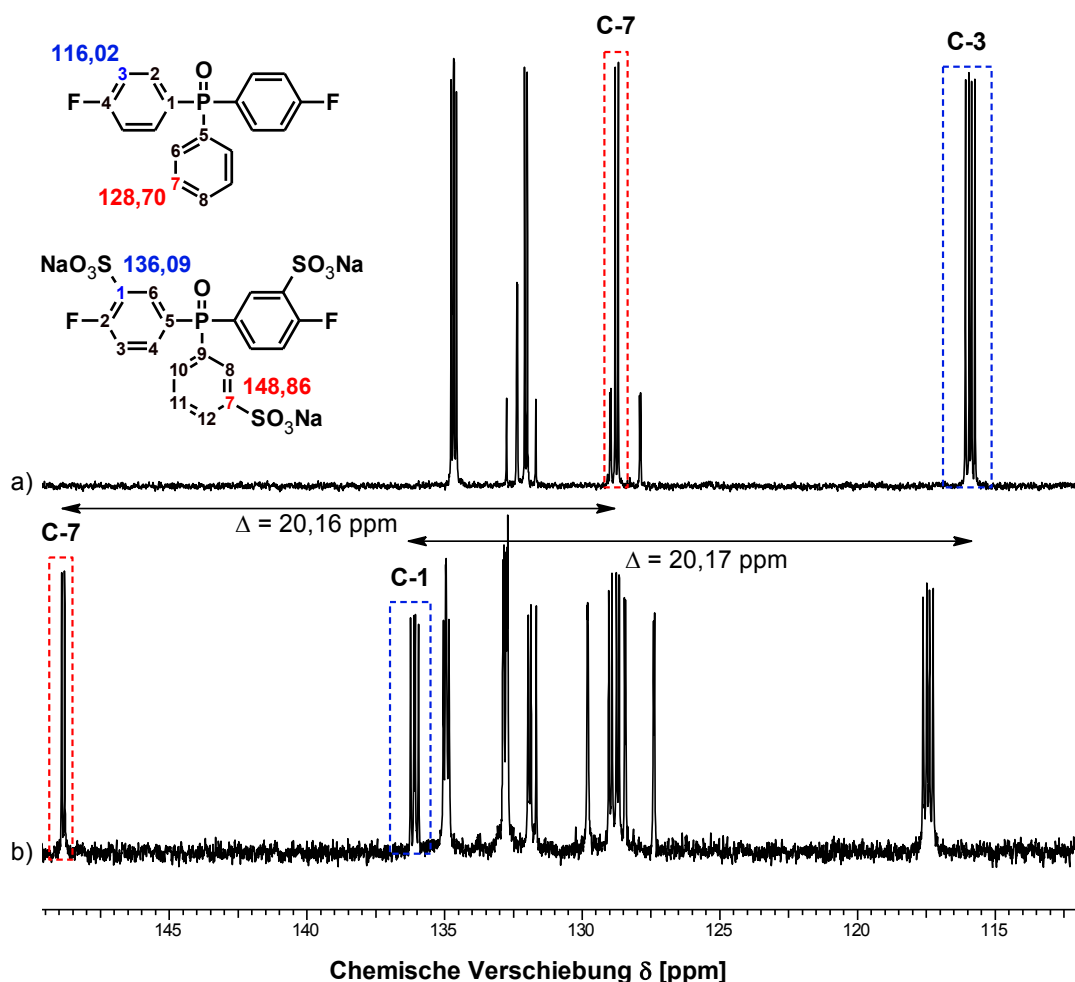


Abbildung 36: ^{13}C -NMR Spektren von (a) nicht-funktionalisiertem **BFPPO** in CDCl_3 und (b) *tri*-sulfoniertem **BFPPO** (**TsBFPPO-Na**) in $\text{DMSO-}d_6$ nach der Sulfonierung mit Oleum.

Tatsächlich wurde eine Tieffeldverschiebung von C-7 des **BFPPO** zu C-7 des **TsBFPPO-Na** mit dem Wert von $\Delta = 20,16$ ppm und von C-3 des **BFPPO** zu C-1 des **TsBFPPO-Na** mit dem Wert von $\Delta = 20,17$ ppm gemessen. Somit werden die zuvor theoretisch bestimmten Substitutionsstellen der neu eingeführten Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{Na}$) bestätigt. Die ermittelten Werte für die chemischen Verschiebungen werden mit einer Simulation mit Hilfe der Software ACD/SpecManager (Version 10.02) bestätigt.

Aufgrund starker Überlappung im ^1H -NMR-Spektrum von **TsBFPPO-Na** ist für eine eindeutige Signalzuordnung eine $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Analyse erforderlich (Abbildung 37). Durch die eindeutige Zuordnung der Kohlenstoff-Kerne im ^{13}C -NMR-Spektrum über charakteristische $^{19}\text{F},^{13}\text{C}$ - sowie $^{31}\text{P},^{13}\text{C}$ -Spin-Spin-Kopplungen können über das $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum auch die Wasserstoff-Kerne eindeutig zugeordnet werden. Im Bereich von 7,64–7,50 ppm (F2) ist im ^1H -NMR-Spektrum des **TsBFPPO-Na** ein Multiplett zu sehen, welches eine Intensität von 4 aufweist und durch das Fehlen charakteristischer Kopplungsmuster eine eindeutige Zuordnung von Wasserstoff-Kernen nicht gestattet. Im $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum sind in diesem Bereich drei unterschiedliche C-Kerne zu sehen. Mit Hilfe der bereits bekannten Daten zur chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-Kerne aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum, können die bekannten Kohlenstoff-Kerne den entsprechenden unbekanntem Wasserstoff-Kernen zugeordnet werden.

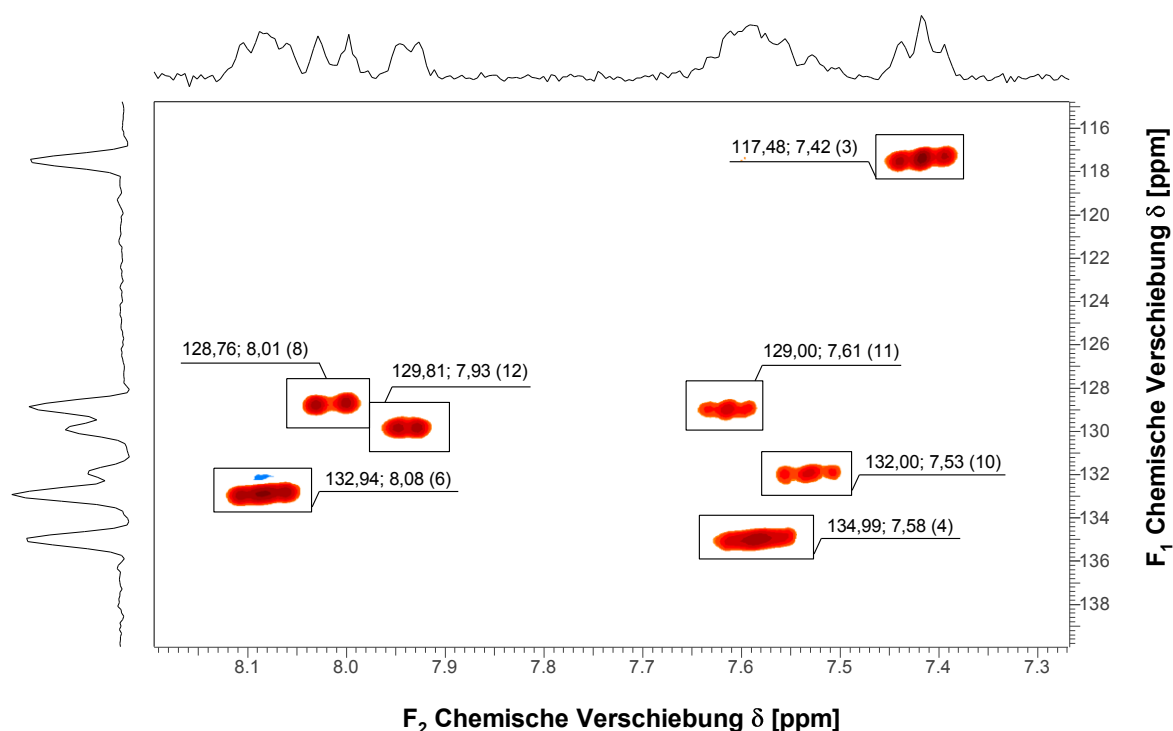


Abbildung 37: $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum des *tri*-sulfonierten **BFPPO** (**TsBFPPO-Na**).

Somit setzt sich das Multiplett aus den drei chemisch unterschiedlichen Kernen H-4, H-10 und H-11 zusammen. Dies entspricht einer Summe von vier ^1H -Kernen, da H-4 im Molekül zweifach vorliegt, und bestätigt die Gesamtintensität des Multipletts im ^1H -NMR-Spektrums von 4,00. Eine schnelle qualitative Identifizierung der Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches lässt sich über die Interpretation der ^{31}P - sowie ^{19}F -Spektren erhalten. Enthält das untersuchte Reaktionsgemisch ausschließlich das gewünschte **TsBFPPO-Na**, ist im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich ein Peak mit der chemischen Verschiebung $\delta = 25,94$ ppm sichtbar. Aufgrund der hohen Molekülsymmetrie des **TsBFPPO-Na** ist auch im ^{19}F -NMR-Spektrum nur ein Peak mit der chemischen Verschiebung $\delta = -105,16$ Hz zu sehen. Die Ergebnisse der spektroskopischen Analyse dienen im folgenden Kapitel 7.1.1.2 zur Optimierung der Reaktionsparameter zur Synthese von **TsBFPPO-Na**. Hierbei kann die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches unter Variation der Reaktionsparameter verfolgt und ausgewertet werden.

7.1.1.2 Optimierung der Reaktionsparameter

Ziel der durchgeführten Optimierungsreaktionen zur heterogenen Sulfonierung des nicht-funktionalisierten **BFPPO** zum *tri*-sulfonierten **BFPPO** (**TsBFPPO-Na**) ist es, die Reaktionsparameter Reaktionstemperatur T und Reaktionszeit t so anzupassen, dass ein reproduzierbares und effizientes Syntheseverfahren zur Synthese von **TsBFPPO-Na** erhalten wird. Idealerweise wird der Sulfonierungsgrad (SD) über die Reaktionszeit t sowie die Reaktionstemperatur T gesteuert. Zur Ermittlung des Sulfonierungsgrades während der Optimierungsreaktionen wird die ^{19}F -NMR-Spektroskopie angewandt.

In Abbildung 38 sind die ^{19}F -NMR-Spektren des nicht-funktionalisierten **BFPPO** (a), des *tri*-sulfonierten **BFPPO** (**TsBFPPO-Na**) (b) sowie eines Gemisches aus **TsBFPPO-Na** und **DsBFPPO-Na** (c) gegenübergestellt. Die Molekülstrukturen von **BFPPO** und vollständig sulfoniertem **TsBFPPO-Na** weisen eine hohe Molekülsymmetrie auf, welche durch das Auftreten eines einzelnen Signals zum Ausdruck kommt und sehr gut zur Identifizierung der beiden Molekülstrukturen genutzt werden kann. Der Peak der F-1-Kerne des **BFPPO** zeigt eine charakteristische chemische Verschiebung von $\delta = -106,41$ Hz (a), die F-3-Kerne des **TsBFPPO-Na** zeigen einen Peak bei $\delta = -105,16$ Hz (b). Wird eine Probe während einer Reaktion nicht angepasster Reaktionsparameter entnommen, zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum ein Gemisch aus *di*- und *tri*-sulfoniertem **BFPPO** auf.

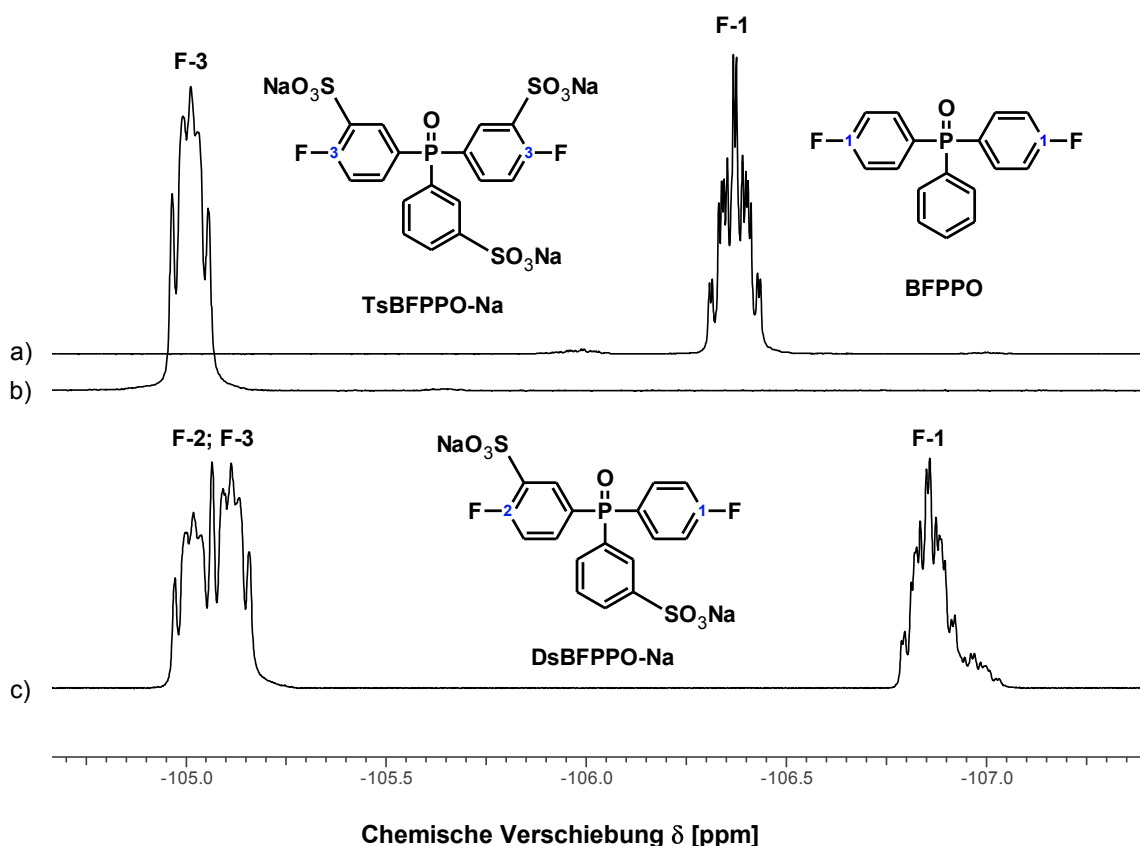


Abbildung 38: ^{19}F -NMR-Spektren von (a) nicht-funktionalisiertem **BFPPO** in CDCl_3 , (b) *tri*-sulfoniertem **BFPPO** (**Ts-BFPPO-Na**) (c) und einem Gemisch aus *di*- und *tri*-sulfoniertem **BFPPO** (**DsBFPPO-Na**, **TsBFPPO-Na**) nach der Sulfonierung mit Oleum.

Zu sehen sind die bereits beschriebenen Peaks der F-3-Kerne des **TsBFPPO-Na** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -105,16$ Hz, während das unsymmetrisch substituierte **DsBFPPO-Na** zwei charakteristische Peaks mit einer chemischen Verschiebung $\delta = -106,91$ Hz des F-1-Kerns und $\delta = -105,07$ Hz des F-2-Kerns zeigt. Die Kenntnis dieser charakteristischen chemischen Verschiebungen des Ausgangsproduktes, der Produktgemische bei nicht angepasster Reaktionszeit t und Reaktionstemperatur T sowie des angestrebten **TsBFPPO-Na** dient als Basis für die in diesem Kapitel behandelten Optimierungsarbeiten.

Die Synthese des Monomers **TsBFPPO-Na** erfolgt in Anlehnung an die Arbeiten von McGrath et al. Hierbei wurde 4,4'-Dichlorodiphenylsulfon (DCDPS) in rauchender Schwefelsäure (28 % Oleum) zunächst 4,5 h bei 110 °C und anschließend 2,5 h bei 120 °C zum *di*-Natrium-4,4'-dichlorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (SDCDPS) umgesetzt (8). Während der Optimierungsversuche zur Synthese des **TsBFPPO-Na** wird die Konzentration des Oleums bei 30 % und die Reaktionszeit $t = 7$ h konstant gehalten, während die Reaktionstemperatur T variiert wird. Diese Vorversuche zeigen, dass eine Reaktionstemperatur von mindestens $T = 140$ °C erforderlich ist, um eine vollständige Sulfonierung zu gewährleisten.

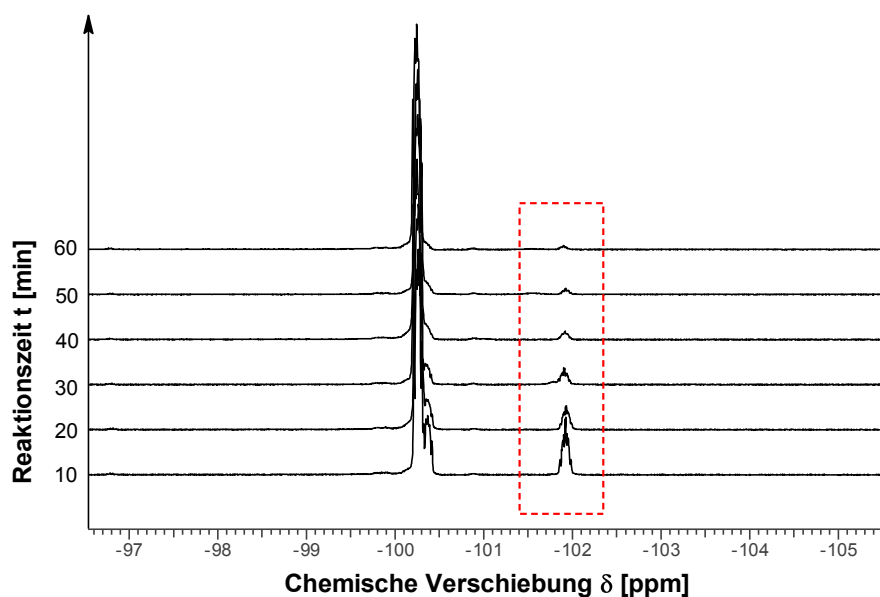


Abbildung 39: ^{19}F -NMR-Spektren der im Zeitraum von 10 bis 60 min entnommenen Proben während der Sulfonierungsreaktion von *tri*-sulfoniertem BFPPO in $\text{DMSO-}d_6$ (**TsBFPPO-Na**).

Zur ermittelten Mindestreaktionstemperatur $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Reaktion unter analogen Reaktionsbedingungen wiederholt und dem Reaktionsgemisch im Zeitintervall von $\Delta t = 10$ min Proben entnommen. In Abbildung 39 sind die ^{19}F -NMR-Spektren der entnommenen Proben im Zeitraum von 10 bis 60 min übereinander gelagert. Es ist zu sehen, dass bereits nach einer Reaktionszeit von $t = 10$ min ein Gemisch von **DsBFPPO-Na** sowie **TsBFPPO-Na** enthalten ist. Der charakteristische Peak des F-1-Kerns des **DsBFPPO-Na** bei der bereits ermittelten chemischen Verschiebung $\delta = -102,02$ Hz nimmt im besagten Zeitraum von 10 bis 50 min kontinuierlich ab und deutet sich bereits bei $t = 60$ min nur noch mit einer vernachlässigbar geringen Intensität an. Anschließend wird analog zu der vorangehenden Vorgehensweise auch der Reaktionszeitraum von $\Delta t = 1\text{-}7$ h untersucht. Hierbei ist in Abbildung 40 zu sehen, dass der zuvor genannte charakteristische Peak des F-1-Kerns des **DsBFPPO-Na** bereits bei einer Reaktionszeit von $t = 1$ h nicht mehr auftritt.

Im gesamten untersuchten Reaktionszeitraum bis maximal $t = 7$ h ist einzig der Peak der F-3-Kerne des **TsBFPPO-Na** mit der chemischen Verschiebung $\delta = -105,16$ Hz zu sehen. Eine Desulfonierung wird hierbei nicht beobachtet. Zusammengefasst wurde ein schnelles und reproduzierbares Syntheseverfahren unter Einsatz einer Oleum-Konzentration von 30 %, einer Reaktionstemperatur von $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von $t = 4$ h entwickelt.

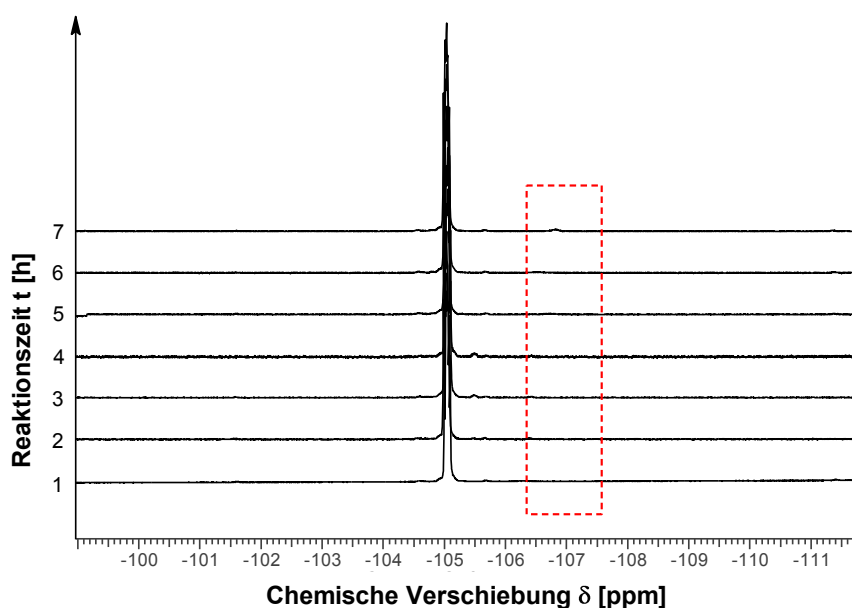


Abbildung 40: ^{19}F -NMR-Spektren der im Zeitraum von 1 bis 7 h entnommenen Proben während der Sulfonierungsreaktion von *tri*-sulfoniertem **BFPPO** in $\text{DMSO-}d_6$ (**TsBFPPO-Na**).

In Abbildung 41 ist der Reaktionsmechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) des nicht-funktionalisierten **BFPPO** zum *tri*-sulfonierten **TsBFPPO** mit Oleum als Sulfonierungsreagenz formuliert. Alle Zwischenschritte sind hierbei reversibel. Durch Reaktion des **BFPPO** mit dem HSO_3^+ -Elektrophil wird zunächst ein π -Komplex und später ein σ -Komplex gebildet. Die Bildung des Arenium-Ions, dessen Aromatizität aufgehoben ist, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Durch Abstraktion eines Protons wird das aromatische System im letzten Schritt wieder hergestellt (231).

7.1.1.3 Untersuchung ein- und zweiwertiger Salzformen

Neutralisation mit einwertigen Alkalilaugen (XOH; X = Li, Na, K)

Analog zu der in Kapitel 6.2.1.1 beschriebenen Neutralisation mit 2 mol L^{-1} Natronlauge (NaOH) werden weitere einwertige Alkalilaugen wie 2 mol L^{-1} Lithiumhydroxid (LiOH) und 2 mol L^{-1} Kaliumhydroxid (KOH) eingesetzt, so dass die entsprechenden Salzformen des **TsBFPPO** erhalten werden. Der Einsatz der drei Alkalilaugen erlaubt eine einfache und schnelle Handhabung. Während des Neutralisationsprozesses wird die wässrige klare gelbe schwefelsaure Lösung tropfenweise mit der entsprechenden 2 mol L^{-1} wässrigen Alkalilauge versetzt. Zu Beginn wird der pH-Wert der zu neutralisierenden Lösung mittels Universalindikatorpapier und anschließend mit Hilfe von pH-Elektroden kontrolliert. Nähert sich der pH-Wert dem Bereich $\text{pH} = 4\text{-}5$, ist optisch ein Nachdunkeln der Lösung zu beobachten.

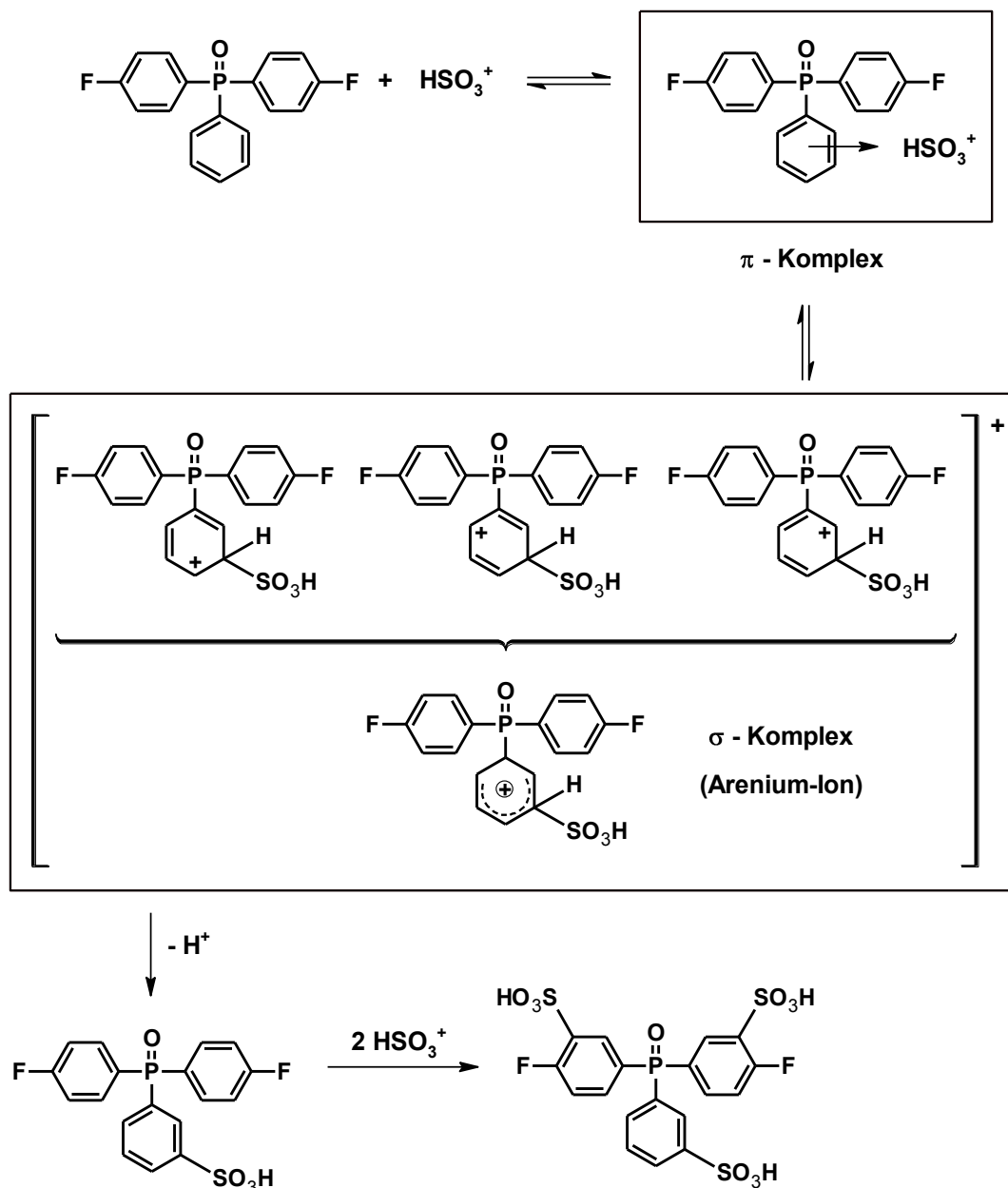


Abbildung 41: Reaktionsmechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution (S_EAr) von nicht-funktionalisiertem **BFPPPO** mit Oleum.

Ist dieser pH-Bereich erreicht, wird die Neutralisation mit einer niedriger konzentrierten wässrigen Alkalilauge ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) fortgesetzt und der pH der Lösung mit Bromthymolblau verfolgt. Hierbei muss sehr genau gearbeitet werden, da der pH-Wert der Lösung schlagartig vom Neutralen zum Basischen umschlagen kann. Daher ist eine kontinuierliche Kühlung der zu neutralisierenden Monomer-Lösung unabdingbar. Je nach eingesetzter Alkalilauge tritt dieser kritische Neutralisationspunkt in unterschiedlicher Intensität auf. Der beobachtete Pufferbereich nimmt in der Reihenfolge $\text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$ zu. In gleicher Reihenfolge jedoch nimmt die Intensität der optischen Veränderung der Neutralisationslösung ab. Durch optimale Kombination beider Beobachtungen wird Natriumhydroxid (NaOH) als effektivstes Neutra-

lisationsreagenz bestimmt. Das Wasser der neutralen klaren gelblichen wässrigen Monomer- und Erdalkalisulfat-Lösung wird anschließend im Umluftofen abgedampft. Der erhaltene kristalline Feststoff, bestehend aus festem Monomer sowie Alkalisulfat, wird mechanisch mittels einer Kugelwerkmühle gemahlen und 24 h in einem VE-Wasser-Ethanol-Gemisch im Verhältnis 1:8 Vol.-% bei 90 °C unter Rückfluss extrahiert. Dieser Vorgang wird mit dem anschließend durch Filtration abgetrennten Alkalisulfat wiederholt. Die Monomer-Lösung wird im Umluftofen bei 90 °C abgedampft. In allen drei Fällen wird eine Ausbeute von 97 % erreicht.

Neutralisation mit zweiwertigen Erdalkalilaugen (Ca(OH)_2 , BaCO_3)

Alternativ wird die in Kapitel 6.2.1.1 beschriebene wässrige schwefelsaure Reaktionslösung mit zweiwertigen Erdalkalilaugen wie Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) und Bariumcarbonat (BaCO_3) neutralisiert. Während Calciumhydroxid vor der Zugabe zunächst in Wasser aufgeschlämmt werden muss, kann Bariumcarbonat (BaCO_3) direkt in fester Form zugeben werden. Der kalten schwefelsauren Reaktionslösung wird portionsweise solange Bariumcarbonat (BaCO_3) zugegeben, bis keine Gasentwicklung, resultierend aus entweichendem CO_2 , mehr wahrzunehmen ist. Das hierbei ausgefallene, in Wasser schwerlösliche Bariumsulfat (BaSO_4) wird durch Filtration entfernt. Analog wird bei der Neutralisation mit Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) das ebenso in Wasser schwerlösliche Calciumsulfat (CaSO_4) auf dieselbe Weise abgetrennt. Im Fall der Neutralisation mit Calciumhydroxid verhindert die schlechte Löslichkeit in Wasser eine kontrollierte Verdünnung und somit Herabsetzung der portionsweise zugegebenen Konzentration des Neutralisationsreagenzes. Wie bereits bei der Neutralisation mit den Alkalilaugen beschrieben, ist eine pH-kontrollierte Zugabe notwendig, da der Neutralisationspunkt der Monomer-Lösung nicht überschritten werden darf. Die erhaltene neutrale Suspension, bestehend aus ausgefallenem Calciumsulfat (CaSO_4), erschwert die pH-Kontrolle zusätzlich. Im Fall der Neutralisation mit Bariumcarbonat (BaCO_3) ist die Handhabung präziser. In beiden Fällen muss nach Erreichen des pH von 7 das ausgefallene Calciumsulfat (CaSO_4) bzw. Bariumsulfat (BaSO_4) von der wässrigen Monomer-Lösung abgetrennt werden. In beiden Fällen ist ein Dekantieren einer Filtration vorzuziehen, da eine Filtration, aufgrund einer starken Haftung des Filterkuchens am Filtermedium, zu erheblichen Ausbeuteverlusten führt. Im Anschluss wird das entsprechend filtrierte Erdalkali-Sulfat mehrfach mit Wasser bei 60 °C gewaschen. Das Wasser der klaren wässrigen Monomer-Lösung wird anschließend im Umluftofen abgedampft. Selbst nach 10-fachem Waschvorgang werden in beiden Fällen Ausbeuten < 50 % erhalten. Diese Neutralisationsvariante ist im Vergleich zur Neutralisation mit Alkalilaugen um nahezu 50 % ineffizienter und zeitintensiver.

7.1.2 Synthese und Charakterisierung der hochsulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e

Der Schwerpunkt in diesem Kapitel 7.1.2 liegt auf der strukturellen Charakterisierung der in Kapitel 4 vorgestellten und synthetisierten Strukturen (Abbildung 4) mittels NMR-Spektroskopie, der Viskosimetrie (M_n) sowie Bestimmung der thermischen Eigenschaften (T_{d5} , $T_{SO_3H}^{onset}$, $T_{backbone}^{onset}$). Der Vergleich der ermittelten Eigenschaften dient zur Identifikation geeigneter hochsulfonierter Arylenphenylphosphinoxid-Grundstrukturen als Blendkomponente für die Anwendung in der Brennstoffzelle. Wie bereits beschrieben wird bei der Synthese eine Molmasse der erzielten hochsulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e von $M_n > 10.000 \text{ g mol}^{-1}$ angestrebt. In Kapitel 7.1.2.2 werden daher zu Beginn die Reaktionsparameter bzgl. dieser Zielsetzung optimiert.

7.1.2.1 Strukturaufklärung der *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e

Strukturvariationen im Bisphenolteil

An dieser Stelle wird die chemische Strukturanalyse des **TsPAEPPPO-I** mittels NMR-Spektroskopie exemplarisch detailliert beschrieben. Die chemische Struktur des **TsPAEPPPO-I** ist aufgrund zweier enthaltender Arylenphenylphosphinoxid-Einheiten, bestehend aus dem hydrophilen *tri*-sulfoniertem Arylenphenylphosphinoxid-Baustein (mit P^a) sowie dem hydrophoben Arylenphenylphosphinoxid-Baustein (mit P^b) sehr komplex. Dies spiegelt sich insbesondere sowohl in der Signalaufspaltung als auch in der chemischen Verschiebung der Signale im ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektrum des **TsPAEPPPO-I** wieder. Stellvertretend für den jeweiligen spezifischen Arylenphenylphosphinoxid-Baustein werden in Abbildung 42 die ^{13}C -NMR Spektren des (a) **TsBPPPO-Na** (Kapitel 7.1.1), des (b) **PAEPPPO-I** (Kapitel 7.2.1.1) und des (c) **TsPAEPPPO-I** gegenübergestellt. Hierbei repräsentieren das **TsBFPPO-Na** den hydrophilen Arylenphenylphosphinoxid-Baustein (P^a) und das **PAEPPPO-I** den hydrophoben Arylenphenylphosphinoxid-Baustein (P^b). Anhand der in Kapitel 7.1.1.1 vorgestellten Zuordnung der Signale des ^{13}C -Spektrums des Monomers **TsBFPPO-Na** können die Signale der mit einer Sulfonsäuregruppe ($-\text{SO}_3\text{H}$) substituierten C-7-Kerne des **TsPAEPPPO-I** identifiziert werden. Als elektronenziehende Gruppe wirkt die Sulfonsäuregruppe ($-I$ -M-Effekt) entschirmend auf die benachbarten C-Kerne. Aus diesem Grund liegt das Signal des sulfonierten C-1-Kerns gegenüber des nichtsubstituierten C-3-Kerns des **TsPAEPPPO-I** um $\Delta\delta = 20,31 \text{ ppm}$ Tieffeld verschoben bei $\delta = 139,76 \text{ ppm}$ vor. Eine analoge Tieffeld-Verschiebung von $\Delta\delta = 19,77 \text{ ppm}$ der ^{13}C -Signale mit hinzukommender Sulfonsäuresubstitution ist ebenso im Fall

des nichtsubstituierten C-15-Kerns und des sulfonierten C-7-Kerns zu beobachten. Auch die Etherbrücken (Ar-O-Ar) wirken aufgrund ihres –I-Effektes auf die direkt benachbarten C-Kerne entschirmend. Zudem wird der stark elektronenziehende Charakter der Sulfonsäuregruppe in direkter Substitutionsposition vom +M-Effekt der Etherbrücke zum Teil kompensiert. Aus diesem Grund zeigt das Signal des C-2-Kerns eine stärkere Tieffeldverschiebung als das Signal des C-1-Kerns. Die Signale der C-3- sowie C-15-Kerne in *ortho*-Position zur Etherbrücke zeigen aufgrund des +M-Effekts und der daraus resultierenden abschirmenden Wirkung die stärkste Hochfeldverschiebung. Somit besitzt das Signal des C-3-Kerns eine charakteristische chemische Verschiebung von $\delta = 121,20$ ppm und das Signal des C-15-Kerns eine Verschiebung von $\delta = 119,31$ ppm. Diese Zuordnung der beiden chemisch ähnlichen C-Kerne kann durch Vergleich der jeweiligen Signalintensitäten bestätigt werden.

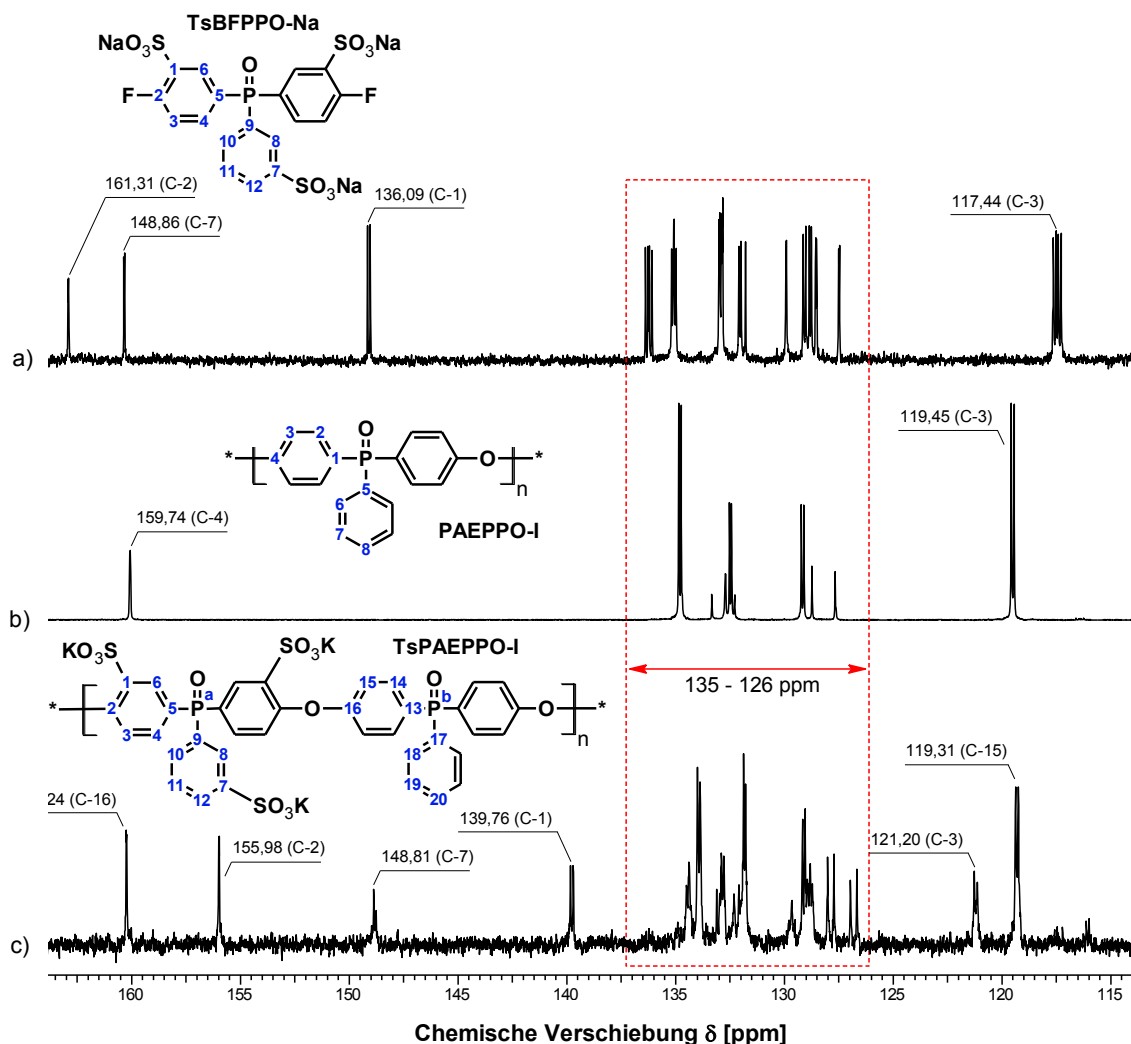


Abbildung 42: ^{13}C -NMR-Spektren des (a) TsBFPPPO-Na, des (b) nicht-funktionalisierten PAEPPPO-I sowie des (c) *tri*-sulfonierten TsPAEPPPO-I.

Das Signal des C-15-Kerns weist gegenüber dem Signal des C-3-Kerns eine doppelt so hohe Intensität auf. Grund hierfür ist die Anzahl der C-15-Kerne (Anzahl: 4), die im **TsPAEPPPO-I** um den Faktor 2 größer ist als die Anzahl der C-3-Kerne (Anzahl: 2). Aufgrund der Spin-Spin-Kopplung zwischen dem C-3-Kern und dem P^a-Kern sowie zwischen dem C-15-Kern und dem P^b-Kern werden die entsprechenden Signale jeweils in ein Dublett aufgespalten. Die resultierenden Kopplungskonstanten $^3J_{CP} = 12,81$ Hz für den C-3-Kern sowie $^3J_{CP} = 12,62$ Hz bestätigen die Kopplung zwischen den C-Kernen und den P-Kernen über drei Bindungen. Die Signale der quartären C-2- sowie C-16-Kerne werden ebenso aufgrund charakteristischer Spin-Spin-Kopplungen über eine Distanz von vier Bindungen zwischen den C-2-Kernen und dem P^a-Kern sowie den C-16-Kernen und dem P^b-Kern in jeweils ein Dublett aufgespalten. Die daraus resultierenden Kopplungskonstanten für die C-2-Kerne mit $^4J_{CP} = 2,68$ Hz und für die C-16-Kerne mit $^4J_{CP} = 2,49$ Hz bestätigen dies.

In Abbildung 43 ist der Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums im Bereich von 135 bis 126 ppm dargestellt. In diesem Bereich können die Signale der quartären in direkter Position zu den entsprechenden P-Kernen positionierten C-Kerne über charakteristische Kopplungskonstanten zugeordnet werden. Diese Kopplungskonstanten resultieren aus den Spin-Spin-Kopplungen zwischen den C-5-Kernen bzw. dem C-9-Kern mit dem P^a-Kern sowie zwischen den C-13-Kernen bzw. dem C-17-Kern mit dem P^b-Kern. Die Signale werden jeweils in ein Dublett aufgespalten. Aufgrund der hohen Werte der Kopplungskonstanten wie z.B. im Fall des C-13-Kerns mit $^1J_{CP} = 105,17$ Hz, welche charakteristisch für die Spin-Spin-Kopplung zwischen dem jeweiligen C-Kern und dem P-Kern über eine Bindung sind, werden die zusammengehörenden Einzelsignale zur besseren Darstellung jeweils mit einem Kasten markiert.

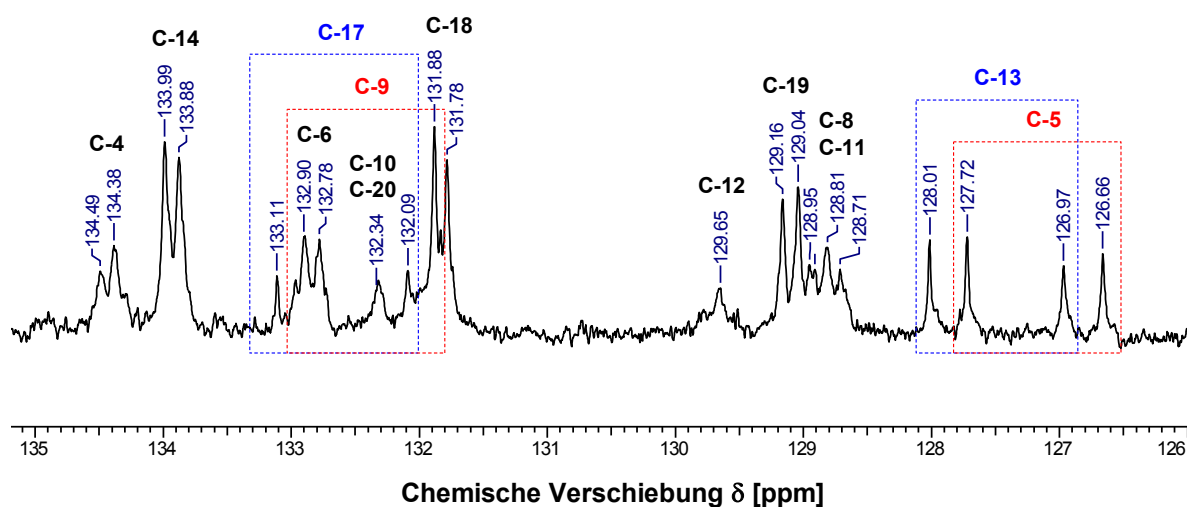


Abbildung 43: ^{13}C -NMR-Spektrum des *tri*-sulfonierten Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s **TsPAE-PPO-Na** im Bereich von 135 bis 126 ppm.

Somit sind alle Signale der quartären C-Kerne, welche in direkter Position mit einer Sulfonsäuregruppe substituiert sind, identifiziert und zugeordnet. Auch das Dublett mit der chemischen Verschiebung $\delta = 133,93$ ppm kann mit der Kopplungskonstante ${}^2J_{CP} = 11,09$ Hz dem C-14-Kern zugeordnet werden. Bei genauerer Betrachtung dieses Bereichs von 135 bis 126 ppm ist eine eindeutige Zuordnung der übrigen Signale zum Teil aufgrund von sehr starken Überlagerungen und daraus resultierender starker Multipllettbildung mit aufgelösten Kopplungsmustern ohne ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Analyse nicht möglich (Abbildung 44).

Das in Abbildung 44 gezeigte ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum zeigt die Überlagerung der Signale der C-10- und C-20-Kerne im Bereich von 132,13 bis 131,99 ppm, sowie der C-8- und C-11-Kerne im Bereich von 129,14 bis 128,91 ppm. Die Signale der C-8- sowie C-11-Kerne können durch die Spin-Spin-Kopplung der H-Kerne im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identifiziert werden. Hierbei beträgt im Falle des H-8-Kerns die Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{HH}} = 12,13$ Hz und ist charakteristisch für eine Spin-Spin-Kopplung zwischen zwei H-Kernen über drei Bindungen. Auch bei den Signalen der C-10- und C-10-Kerne kommt es sowohl im ${}^{13}\text{C}$ -NMR- als auch ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu Überlagerungen. In diesem Falle kann eine eindeutige Zuordnung nur durch Vergleich der NMR-Spektren des analogen hydrophoben Polymers, in diesem Falle des **PAEPP0-I**, welches in Kapitel 7.2.1.1 genauer diskutiert wird, durchgeführt werden.

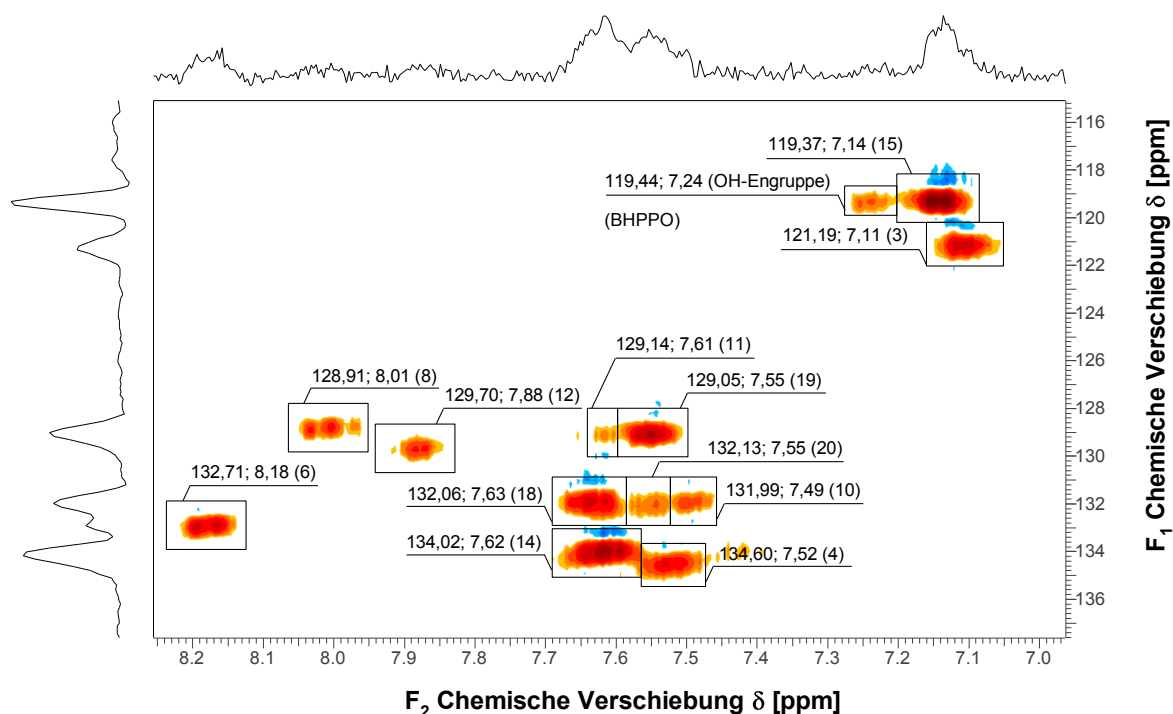


Abbildung 44: ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum des *tri*-sulfonierten Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s **Ts-PAEPP0-I**.

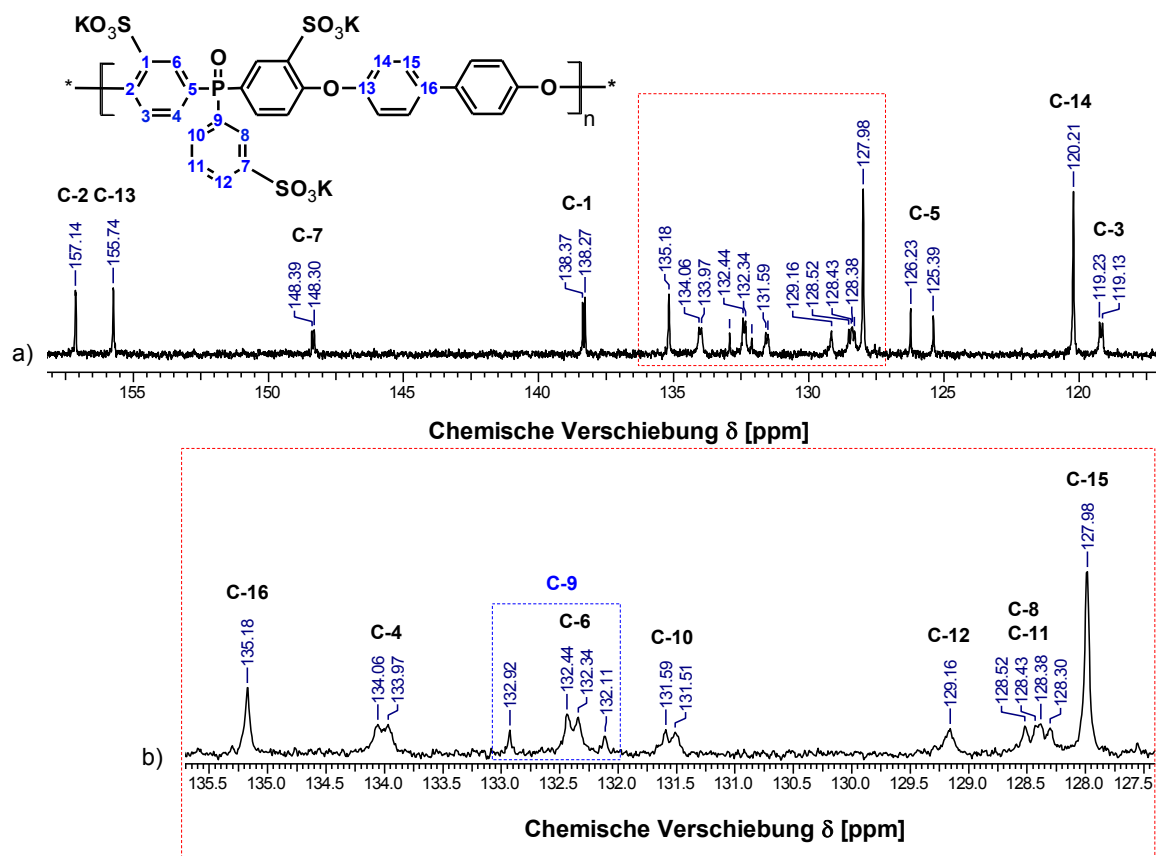


Abbildung 45: ^{13}C -NMR-Spektrum des *tri*-sulfonierten Poly(arylene ether phenyl phosphin oxide)s **TsPAE-PPO-II**.

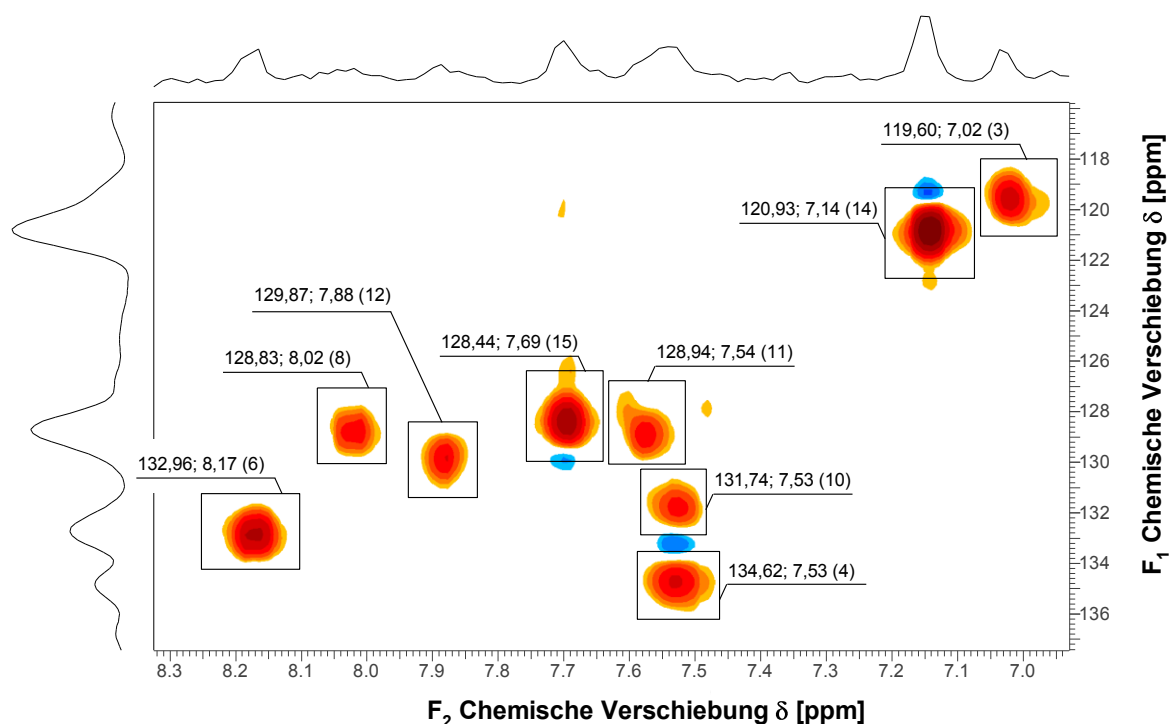
In Abbildung 45 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des *tri*-sulfonierten **TsPAE-PPO-II** dargestellt. Im Vergleich zum zuvor diskutierten **TsPAE-PPO-I** besteht der Bisphenolteil aus einer Bisphenyleinheit, so dass die Signale der C-13- bis C-16-Kerne aufgrund wegfallender C-P-Spin-Spin-Kopplungen als Singulett auftreten. Das Signal des quartären C-13-Kerns weist die größte Hochfeldverschiebung auf. Aufgrund des starken $-I$ -Effekts des direkt benachbarten Sauerstoffatoms der Etherbrücke zeigt das Singulett eine chemische Verschiebung von $\delta = 155,74$ ppm. Das Singulett-Signal des C-16-Kerns ist im Vergleich aufgrund der in *para*-Position stehenden Ethergruppe und in direkter Position stehenden Phenylgruppe um $\Delta = 20,56$ ppm in Richtung Tieffeld verschoben. Die Unterscheidung der Signale der C-14- und der C-15-Kerne soll anhand der Inkrement-Methode abgeschätzt werden. Im Fall des C-14-Kerns befindet sich die Etherbrücke in *ortho*-Position und im Fall des C-15-Kerns in *meta*-Position. Mit dieser Differenzierung kann nun die chemische Verschiebung der betreffenden Kerne theoretisch abgeschätzt werden (Tabelle 14). Zudem weisen die Signale der C-14- und C-15-Kerne eine doppelt so hohe Intensität im Vergleich zu den C-13- und C-16-Kernen auf. Die Zuordnung der *tri*-sulfonierten Arylenphenylphosphinoxideinheit erfolgt analog zur bereits diskutierten chemischen Strukturanalyse des *tri*-sulfonierten **TsPAE-PPO-I**.

Tabelle 14: Theoretische Abschätzung der chemischen Verschiebung von ^{13}C -Kernen des TsPAE-PPO-II mittels des Inkrement-Systems substituierter Benzole.

Kern		<i>ortho</i> -Position	<i>meta</i> -Position	$\delta_{\text{theo.}}$ [ppm]	$\delta_{\text{exp.}}$ [ppm]
C-14	Benzol	$-\text{OC}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$		
	128,5	- 9,5	+ 0,5	= 119,5	120,21
C-15	Benzol	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{OC}_6\text{H}_5$		
	128,5	- 1,1	+ 0,3	= 127,7	127,98

Zu Überlagerungen im ^{13}C -NMR-Spektrum kommt es lediglich im Bereich von $\Delta\sigma = 128,58$ - $128,22$ ppm. Auch in diesem Fall kann die eindeutige Zuordnung der Signale der C-8- und C-11-Kerne nur mit Hilfe des in

Abbildung 46 gezeigten ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrums erfolgen. Hierbei zeigt der H-8-Kern im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8,03$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 11,98$ Hz, resultierend aus einer Spin-Spin-Kopplung zwischen zwei H-Kernen über drei Bindungen.

**Abbildung 46:** ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum des *tri*-sulfonierten Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s Ts-PAEPPPO-II.

Im ^1H -NMR-Spektrum kommt es im Besonderen im Bereich von 7,62 bis 7,46 ppm zu Überlagerungen und daraus resultierender Multipllettbildung mit aufgelösten Kopplungsmustern. Durch Heranziehen des $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrums (Abbildung 44) kann das Multipllett-Signal den H-4-, H-10- sowie H-11-Kernen zugeordnet werden. Diese wurden bereits im ^{13}C -NMR-Spektrum identifiziert.

Strukturvariationen im Bisbenzothiolteil

Im Folgenden wird die chemische Strukturanalyse des *tri*-sulfonierten **TsPATEPPO-I** mittels NMR-Spektroskopie diskutiert. In diesem Fall besteht der Bisbenzothiolteil aus einer Thiobisphenylthioeinheit. Ähnlich wie der Arylenether als Substituent übt auch die Thioetherbrücke einen +M- und -I-Effekt aus. In direkter Substitutionsposition ist laut der Inkrement-Tabelle zur Abschätzung von ^{13}C -Verschiebungen der elektronenziehende Einfluss auf den betreffenden Kohlenstoff-Kern um den Faktor 4 geringer als bei der analogen Arylenetherstruktur des **TsPAEPPO-II**. In diesem Fall greift die Inkrement-Methode zur theoretischen Abschätzung der chemischen Verschiebung von ^{13}C -Kernen nicht, da sowohl die C-14- als auch C-15-Kerne gleichermaßen in *ortho*- und *meta*-Position zu einer Phenylthioethergruppe benachbart sind. Dementsprechend würde sich aus chemisch äquivalenter Umgebung der betreffenden Kerne auch eine analoge chemische Verschiebung ergeben (Tabelle 15).

Tabelle 15: Theoretische Abschätzung der chemischen Verschiebung von ^{13}C -Kernen des **TsPA-TEPPO-I** mittels des Inkrement-Systems substituierter Benzole.

Kern		<i>ortho</i> -Position	<i>meta</i> -Position	$\delta_{\text{theo.}}$ [ppm]	$\delta_{\text{exp.}}$ [ppm]
C-14/15	Benzol	-SC ₆ H ₅	-SC ₆ H ₅	= 129,2	135,86/131,87
	128,5	+0,5	+2,2		
		direkte Position	<i>para</i> -Position	$\delta_{\text{theo.}}$ [ppm]	$\delta_{\text{exp.}}$ [ppm]
C-13/16	Benzol	-SC ₆ H ₅	-SC ₆ H ₅	= 133,7	135,45/131,42
	128,5	+6,8	-1,6		

Praktisch ist dies nicht der Fall. Bereits bei der chemischen Strukturanalyse des analogen hydrophoben **PATEPPO-I** wird beobachtet (Kapitel 7.2.1.1), dass für die analogen Kerne zwei separate Singulett-Signale mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung, aber äquivalenter Intensität erhalten werden. Die gleiche Ausgangssituation liegt ebenso bei der theoretischen Abschätzung der C-13- sowie C-16-Kerne vor. Grund hierfür ist, dass bei der theoretischen Abschätzung der ^{13}C -Verschiebungen mittels der Inkrement-Methode nur der Einfluss der Substituenten einer Benzoleinheit separiert betrachtet wird, wobei die mesomeren Effekte der Substituenten benachbarter Arylensysteme ebenso einen starken Einfluss ausüben können und die Abschätzungs-Methode an Komplexität zunimmt. Bestätigt wird diese

Beobachtung durch die Analyse des ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrums. Hierbei sind zwei unterschiedliche C-H-Spin-Spin-Kopplungen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung zu sehen. Durch Vergleich mit den Ergebnissen der chemischen Strukturanalyse des analogen hydrophoben **PATEPPO-I** konnten die Singulett-Signale mit der chemischen Verschiebung von $\delta = 135,86$ ppm den C-14-Kernen und mit $\delta = 131,87$ ppm den C-15-Kernen zugeordnet werden. Eine analoge Vorgehensweise findet bei der Zuordnung der chemischen Verschiebungen der C-13 sowie C-16-Kerne statt. Zur Abweichung kommt es beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der Signale der C-14-Kerne. Hierbei werden dem Signal bei $\delta = 135,86$ ppm die C-14-Kerne zugeordnet. Im Vergleich zu dem ermittelten analogen Signal der C-10-Kerne des hydrophoben **PATEPPO-I** wird das Singulett der C-14-Kerne, welche in *ortho*-Position zur Thioetherbrücke gebunden sind, die wiederum an die Arylenphenylphosphinoxideinheit gebunden ist, im **TsPATEPPO-I** von $\delta = 133,94$ ppm nach $\delta = 135,86$ ppm um $\Delta = +1,92$ ppm hochfeldverschoben (Abbildung 47).

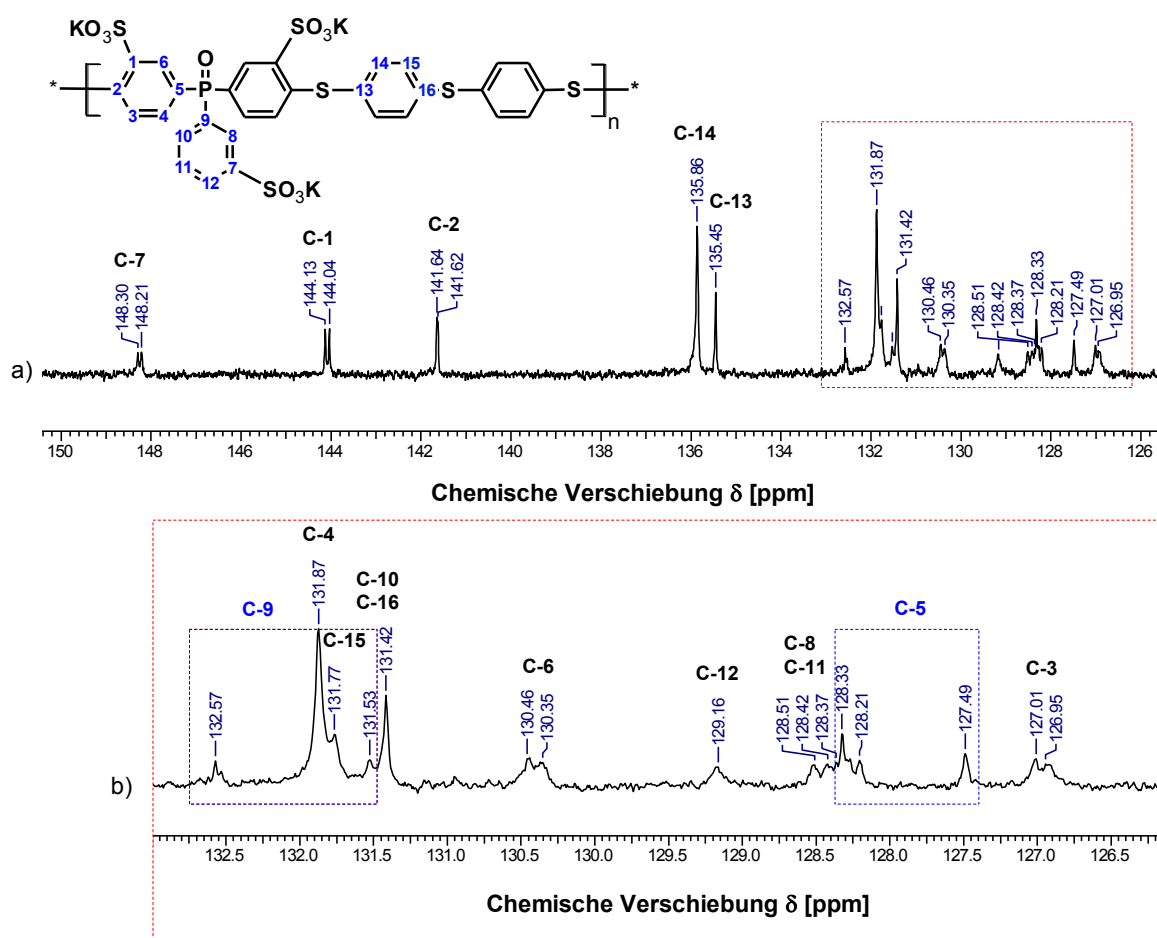


Abbildung 47: ^{13}C -NMR-Spektrum des *tri*-sulfonierten Poly(arylenthoetherphenylphosphinoxids) **Ts-PATEPPO-I**.

Diese Beobachtung ist auf den starken –M-Effekt der Sulfonsäuregruppe ($-\text{SO}_3\text{Na}$) der Arylenphenylphosphinoxideinheit in *meta*-Position zur Phosphinoxidgruppe ($-\text{P}=\text{O}$) und *ortho*-Position zur Thioetherbrücke zurückzuführen. Der Elektronenmangel in direkter Substitutionsposition zur Sulfonsäuregruppe ($-\text{SO}_3\text{Na}$) wird über den aromatischen Ring delokalisiert und von dem +M-Effekt der Thioetherbrücke kompensiert. Hierbei wird der zuvor induzierte Elektronenmangel der Arylenphenylphosphineinheit über die Thioetherbrücke in *meta*-Position zu der selbigen delokalisiert und bewirkt an dieser Position eine Entschirmung der Kerne in der Bisthiobenzyleinheit und dementsprechend eine Hochfeldverschiebung des Signals.

Im Fall des *tri*-sulfonierten **TsPATEPPO-II** erfolgt die Zuordnung der Signale der *tri*-sulfonierten Arylenphenylphosphinoxideinheit analog wie bei den bereits diskutierten Strukturen. Im Vergleich zu der zuletzt diskutierten Struktur des *tri*-sulfonierten **TsPATEPPO-I** sind die C-13- und C-16-Kerne des Bisbenzothiolteils des *tri*-sulfonierten **TsPATEPPO-II** nicht mehr, theoretisch betrachtet, chemisch äquivalent. Der quartäre C-13-Kern ist in direkter Position an den Schwefel der Thioetherbrücke gebunden. Im Gegensatz hierzu ist der C-16-Kern direkt an das Kohlenstoffatom der benachbarten Phenyleinheit gebunden. Deren entschirmender Einfluss auf den direkten Kohlenstoffsubstituenten ist laut Inkrementtabelle um den Faktor 2 größer als der der Thioetherbindung. Demzufolge werden das Singulett-Signal mit der chemischen Verschiebung $\delta = 139,75$ ppm den C-16-Kernen und das Signal mit der chemischen Verschiebung $\delta = 131,55$ ppm den C-13-Kernen zugeordnet. Die Unterscheidung der Signale der C-14- sowie C-15-Kerne ist nicht so eindeutig, da der theoretische Wert der chemischen Verschiebung nach der Inkrement-Methode für die C-14-Kerne bei $\delta = 129,5$ ppm und für die C-15-Kerne bei $\delta = 129,6$ ppm liegt (Abbildung 48). Eine ähnliche Problematik ist demzufolge bei der Zuordnung der Singulett-Signale der C-10- als auch C-11-Kerne des hydrophoben **PATEPPO-II** zu erwarten. Die Zuordnung kann mit Hilfe einer Simulation der betreffenden Strukturen mittels der Software ACD/Lab Version erfolgen. Somit wird das Singulett-Signal mit der chemischen Verschiebung $\delta = 135,57$ ppm den C-14-Kernen und das Singulett-Signal mit der chemischen Verschiebung $\delta = 128,33$ ppm den C-15-Kernen zugeordnet. Dieses Zuordnungsverfahren kann analog auf die chemische Strukturanalyse des hydrophoben **PATEPPO-II** angewandt werden.

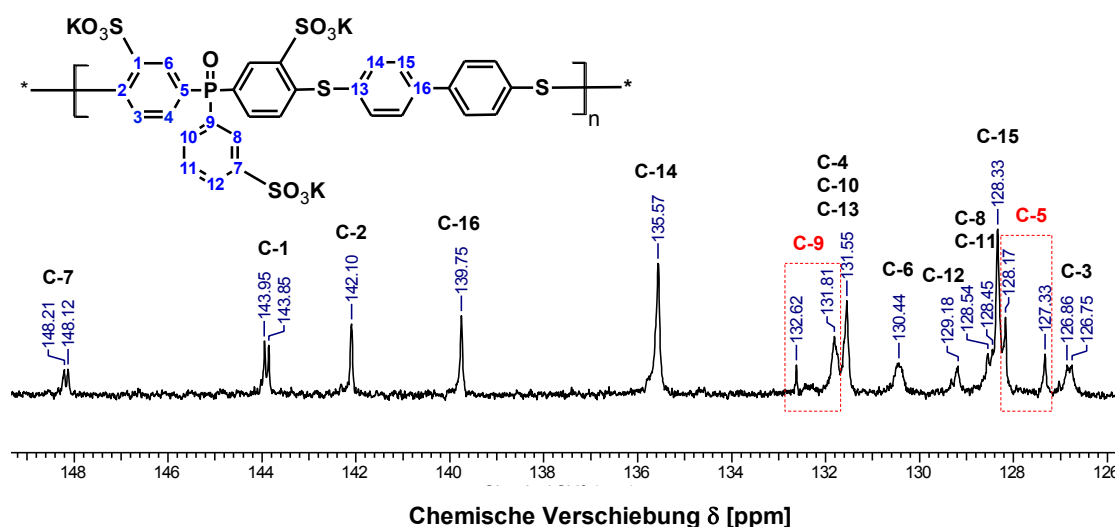
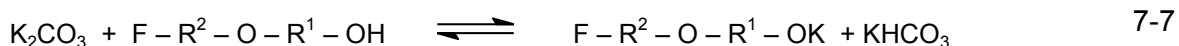
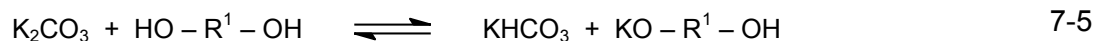
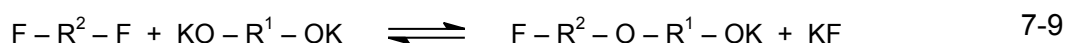
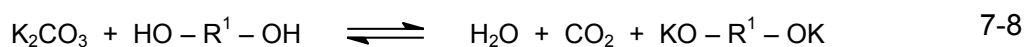


Abbildung 48: ^{13}C -NMR-Spektrum des *tri*-sulfonierten Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)s **Ts-PATEPPO-II**.

7.1.2.2 Syntheseoptimierung

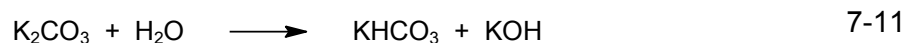
Die Polykondensation des Dialkalisalzes des aromatischen Diphenols (**BHPPO**, **BHBP**) oder Dithiols (**TBBT**, **BPBT**) mit einem „aktivierten“ aromatischen Dihalogenid (**TsBFPPO-Na**) unter schwach basischen Bedingungen (K_2CO_3) in wasserfreiem dipolar-aprotischen Lösungsmittel (NMP, DMSO, DMAc, usw.) führt zu Strukturen mit mittleren Molmassen ($M_n > 10.000 \text{ g mol}^{-1}$) (232).

Bei der Polykondensation liegen die OH- bzw. SH- und F-terminierten Monomere sowie die schwache Base K_2CO_3 simultan im Reaktionsgefäß vor. Die OH-/ bzw. SH-Gruppen der Diphenole bzw. Dithiole werden durch das K_2CO_3 *in-situ* zu Phenolat- bzw. Thiolatgruppen deprotoniert. Wird zunächst nur eine OH- bzw. SH-Gruppe unter Bildung des entsprechenden Monoalkalisalzes deprotoniert, erfolgt die Nucleophilbildung zweistufig (Gleichung 7-5 bis 7-7). Werden andererseits sofort die Dialkalisalze des Diphenols bzw. Dithiols gebildet, erfolgt die Nucleophilbildung einstufig (Gleichung 7-8 und 7-9). Hierbei dominiert die zweistufige Nucleophilbildung. Im finalen Reaktionsschritt reagieren die Alkalimetallsalze des Diphenols bzw. Dithiols mit den F-terminierten **TsBFPPO**-Monomeren. In Folge der nucleophilen Abspaltung des Fluor-Ions des **TsBFPPO** bildet dieses mit den Alkalimetallsalzen der Diphenole bzw. Dithiole unter Ausbildung einer aromatischen Etherbindung bzw. Thioetherbindung ein Dimer (Gleichung 7-5 bzw. 7-7) (233).

Zweistufige Nukleophilbildung:**Einstufige Nukleophilbildung:**

Bei der Deprotonierung des Diphenols durch das Kaliumcarbonat (K_2CO_3) entsteht als Nebenprodukt Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) (Gleichungen 7-5 und 7-7). Bei Temperaturen von 100-200 °C zerfallen ein Äquivalent KHCO_3 zu jeweils einem Äquivalent K_2CO_3 , CO_2 sowie H_2O (Gleichung 7-10) (233). Das während der Polykondensation entstandene Wasser kann somit in einem weiteren Reaktionsschritt mit weiterem K_2CO_3 zu KHCO_3 und Kaliumhydroxid (KOH) reagieren (Gleichung 7-11). Im Vergleich zu H_2O ist KOH ein starkes Nukleophil

Das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre sowie der Einsatz von wasserfreiem Lösungsmittel sind demzufolge unabdingbar. Zusätzliches Wasser im Reaktionsgemisch kann als potenzielles Nukleophil agieren.

Verwendung von Kaliumcarbonat (K_2CO_3) als Base

Ziel dieser Arbeit ist es, *tri*-sulfonierte *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e mit hohen Molmassen zu synthetisieren. Voraussetzung hierfür ist das strikte Einhalten der Äquimolarität der Monomere ($r = 1$). Die Polykondensationsreaktion, welche eine Stufenwachstumsreaktion ist, verläuft über Oligomere mit aktiven Kettenenden, welche untereinander zum Polykondensat reagieren. Nach der Carothers-Gleichung werden hohe Polymerisationsgrade nur

bei hohen Umsätzen erreicht. Wird diese exakte Stöchiometrie der Monomere nicht eingehalten, werden vermehrt Oligomere mit gleicher Terminierung gebildet, welche nicht miteinander zu Polykondensaten hoher Molmasse reagieren können. Ebenso wichtig ist es, entstehende Nebenprodukte während des Stufenwachstums abzuführen, da ansonsten die Reaktion aus thermodynamischen Gründen frühzeitig bei niedrigen Molmassen stoppt (228).

Bei der hier angewandten Synthesemethode spielen die Reaktionsparameter Reaktionstemperatur T , Basenüberschuss sowie die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels eine wichtige Rolle. Hierbei soll die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels nicht nur die Löslichkeit der Reaktionskomponenten gewährleisten, sondern auch eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit (232). Die Reaktionstemperatur T muss so gewählt werden, dass die Deprotonierung der Diphenole bzw. Dithiole über eine ausreichende Aktivierung der Base und der SH- bzw. OH-Monomere möglich ist. Daher werden Optimierungsversuche bezüglich der Variation der zuvor beschriebenen Reaktionsparameter durchgeführt. In allen Optimierungsversuchen werden für die Reaktionszeit $t = 24$ h, für das Monomerverhältnis $r = 1,0$ und für die Reaktionsgemischkonzentration $c = 20$ Gew.-% festgelegt und konstant gehalten. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Optimierungsreaktionen bezüglich der Synthese von **TsPAEPPO-I-a** bis **TsPAEPPO-I-j** zusammengefasst.

Strukturvariationen im Bisphenolteil

Bei der Synthese von **TsPAEPPO-I-a** bis **TsPAEPPO-I-d** wird ein dreifacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{K_2CO_3} = 3 n_{BHPPO}$) eingesetzt (234; 46). Der Grund für den Einsatz eines Basenüberschusses ist, dass das K_2CO_3 eine nur mäßige Löslichkeit in NMP aufweist. Bei einem akuten Basenmangel werden zwischen dem noch nichtaktivierten **BHPPO** und dessen Alkalimetallsalzen Wasserstoffbrücken ausgebildet. Dies wiederum senkt den nukleophilen Charakter der Alkalimetallsalze, was die Bildung von niedermolekularen Produkten zur Folge hat (235; 236). Im Vergleich zur K_2CO_3 /Toluol-Methode, bei dem Toluol zur azeotropen Entfernung von Wasser aus der Reaktionslösung eingesetzt wird (235; 237), fällt nach der Methode von Xing et al. mit einem dreifachen Überschuss von K_2CO_3 die azeotrope Entfernung von Wasser mittels Toluol weg, so dass die Polykondensation bereits bei niedrigeren Temperaturen (~ 130 °C) durchgeführt werden kann (46). Hierbei wird ein Temperaturbereich von 140-200 °C untersucht. Bei der Betrachtung der erhaltenen Zahlenmittel der Molmassen M_n der in diesem Temperaturbereich synthetisierten Produkte wird kein Trend in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur erkannt, da die Werte von M_n nahezu konstant bleiben. Im Gegensatz hierzu nehmen die erhaltenen Gewichtsmittel der Molmassen sowie die dadurch gekoppelte PD mit zunehmender Reaktionstemperatur zu. Somit bewirken zu hohe Temperaturen eine verbreiterte MMV.

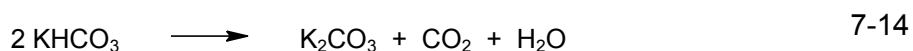
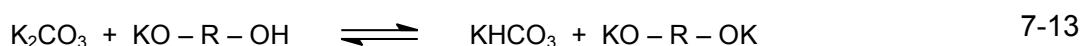
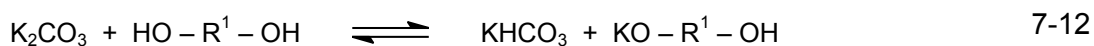
Tabelle 16: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, der MMV sowie der Ausbeuten der synthetisierten *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphin-oxid)e Typ I **TsPAEPPPO-I-a** bis **TsPAEPPPO-I-j**.

Versuch	K ₂ CO ₃ [Äq.]	T [°C]	LM	M _n [g mol ⁻¹]	M _w [g mol ⁻¹]	PDI	Ausbeute [%]
TsPAEPPPO-I-a	3,0	140	NMP	7.000	28.200	4,00	67
TsPAEPPPO-I-b	3,0	160	NMP	8.300	38.600	4,63	81
TsPAEPPPO-I-c	3,0	180	NMP	7.300	37.000	5,10	83
TsPAEPPPO-I-d	3,0	200	NMP	7.300	41.300	5,63	74
TsPAEPPPO-I-e	4,0	140	NMP	12.300	50.700	4,13	78
TsPAEPPPO-I-f	4,0	160	NMP	7.600	37.300	4,88	75
TsPAEPPPO-I-g	4,0	200	NMP	5.400	26.400	4,84	69
TsPAEPPPO-I-h	4,0	140	DMSO	3.900	7.200	1,86	76
TsPAEPPPO-I-i	4,0	160	DMSO	4.900	10.200	2,10	60
TsPAEPPPO-I-j	4,0	180	DMSO	1.900	2.300	1,19	50

Bei der Synthese von **TsPAEPPPO-I-e** bis **TsPAEPPPO-I-g** wird ein vierfacher Überschuss an K₂CO₃ ($n_{K_2CO_3} = 4 n_{BHPPO}$) eingesetzt und ebenso der Temperaturbereich von 140-200 °C untersucht. Hierbei nimmt das Zahlenmittel der Molmassen mit zunehmender Reaktionstemperatur ab. Das Gewichtsmittel der Molmassen verhält sich ähnlich, so dass die PD mit zunehmender Reaktionstemperatur konstant bleibt. Im direkten Vergleich lässt sich festhalten, dass eine Erhöhung der Konzentration der Base bei Konstanz der übrigen Reaktionsparameter keinen Einfluss auf die Höhe der Molmasse hat. Die höchste Molmasse wird bei einer Reaktionstemperatur T = 140 °C und einem vierfachen Überschuss an K₂CO₃ erreicht. Durch Zugabe eines größeren Überschusses an K₂CO₃ werden zum einen theoretisch die OH-Endgruppen des **BHPPO** schneller aktiviert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der Polykondensationsreaktion erhöht und zum anderen der durch das schlechte Löseverhalten des K₂CO₃ in NMP drohende Basenmangel kompensiert. Alle diese resultierenden Effekte sollten zur Bildung von höhermolekularen Produkten führen. Im direkten Vergleich zwischen **TsPAEPPPO-I-a** und **TsPAEPPPO-I-e** ist zu erkennen, dass eine Erhöhung von einem dreifachen auf einen vierfachen Basenüberschuss an K₂CO₃ zu einer Erhöhung der Zahlenmittel der Molmassen um nahezu 40 % bei vergleichbarer PD führt. Es fällt auf, dass in allen bisher diskutierten Optimierungsreaktionen die PDI-Werte der erhaltenen Produkte hohe Werte von 4,00-5,63 aufweisen. Da die Polykondensationsreaktion dem Reaktionsmechanismus einer Stufenreaktion folgt, entspricht die MMV einer Schulz-Flory-Verteilung mit PDI-Werten im Bereich von zwei. Die erhaltenen PDI-Werte sind fast zwei- bis dreifach so hoch. Durch die

Deprotonierung des **BHPPO** mittels K_2CO_3 entsteht neben dem Phenolat auch $KHCO_3$ als Nebenprodukt (Gleichung 7-12). Bei Reaktionstemperaturen von 100-200 °C zerfallen 2 mol $KHCO_3$ in jeweils 1 mol K_2CO_3 , CO_2 und H_2O (Gleichung 7-14). Im nächsten Schritt kann somit das K_2CO_3 mit dem als Nebenprodukt entstandenen H_2O zu $KHCO_3$ und KOH reagieren (Gleichung 7-15). Die Anwesenheit von H_2O und KOH kann zur Bildung von niedermolekularen Produkten (Oligomeren) führen. Hierbei können die Fluoratome der F-terminierten Monomere (**TsBFPPPO**) hydrolytisch abgespalten und durch OH-Gruppen ersetzt werden, stehen als aktive Endgruppe nicht mehr zur Verfügung, so dass das Monomerverhältnis von $r = 1,0$ an funktionellen Endgruppen gestört ist. Hierbei wird die Hydrolyse durch elektronenziehende Akzeptorsubstituenten ($-P=O$, $-SO_3Na$) am aromatischen Ring begünstigt. Grund hierfür ist das Herabsetzen der Elektronendichte des aromatischen Ringes, was wiederum einen nukleophilen Angriff begünstigt. Zum anderen können die neugebildeten Ether- bzw. Thioetherbindungen während der Polykondensation gespalten werden (236; 232).

Verwendung von Kaliumcarbonat (K_2CO_3) als Base:



Bei der Synthese von **TsPAEPPO-I-h** bis **TsPAEPPO-I-j** wird ein vierfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{K_2CO_3} = 4 n_{BHPPO}$) eingesetzt und der Temperaturbereich von 140-180 °C untersucht. Im Gegensatz zu **TsPAEPPO-I-e** bis **TsPAEPPO-I-g** wird wasserfreies Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel eingesetzt. Als Grund ist die schlechte Löslichkeit von **BHPPO** in NMP zu nennen. Das *tri*-sulfonierte **TsBFPPPO-Na** löst sich sowohl in NMP als auch in DMSO bereits bei 60 °C vollständig. Zum anderen wird bei den Synthesen von **TsPAEPPO-I-a** bis **TsPAEPPO-I-g** in NMP beobachtet, dass das entstandene Produkt bereits am Kolbenrand beziehungsweise zum Teil im Reaktionsgemisch selbst bereits als Feststoff vorliegt. Beide polar-aprotischen Lösungsmittel besitzen hohe Siedepunkte ($Sdp_{NMP} = 202$ °C, $Sdp_{DMSO} = 189$ °C) und weisen ein gutes Löseverhalten gegenüber polaren Polymeren auf. Andererseits ist der Gebrauch von DMSO sicherheits- und gesundheitstechnisch gegenüber NMP zu bevorzugen. Es ist zu sehen, dass das Zahlenmittel der Molmassen mit zunehmender Reaktionstemperatur abnimmt, ebenso wie die Ausbeuten. Zum anderen aber sind die PDI-Werte gegenüber den analogen Fällen von **TsPAEPPO-I-e** bis **TsPAEPPO-I-g** nur halb so hoch. Die PDI-Werte liegen im erwarteten Bereich von zwei, was einer Schulz-Flory-Verteilung entspricht. Im direkten Vergleich zwischen **TsPAEPPO-I-e** und **TsPAEPPO-I-h**

liegt das erhaltene Zahlenmittel der Molmasse beim Einsatz von NMP um den Faktor 3 höher als beim Einsatz von DMSO als Lösungsmittel. Im Durchschnitt können beim Einsatz von NMP unabhängig vom eingesetzten Basenüberschuss die höchsten Molmassen erhalten werden. Um diese Beobachtung zu stützen, werden analoge Optimierungsversuche zur Synthese von **TsPAEPPPO-II** durchgeführt und mit den bereits gewonnenen Erkenntnissen verglichen.

Bei der Synthese von **TsPAEPPPO-II-a** bis **TsPAEPPPO-II-g** wird ein vierfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{K_2CO_3} = 4 n_{BP}$) eingesetzt. Im Fall von **TsPAEPPPO-II-a** bis **TsPAEPPPO-II-d** wird unter Einsatz von NMP als Lösungsmittel der Temperaturbereich von 120-180 °C untersucht. Und im Fall von **TsPAEPPPO-II-e** bis **TsPAEPPPO-II-g** wird unter Verwendung von DMSO als Lösungsmittel der Temperaturbereich von 140-180 °C untersucht. In Tabelle 17 sind sowohl die Optimierungsversuche bezüglich der Variation der Reaktionsparameter als auch der Viskositätsmittel der Molmassen und deren Ausbeuten zusammengefasst. Unabhängig vom für die Synthese gewählten Lösungsmittel lassen sich die Produkte der Reihe **TsPAEPPPO-II-a** bis **TsPAEPPPO-II-g** im Vergleich zu den Produkten der Reihe **TsPAEPPPO-I-a** bis **TsPAEPPPO-I-j** nach dem Abdampfvorgang und anschließendem Trocknen im Umluftofen nicht mehr vollständig in Wasser lösen. Dementsprechend ist eine Untersuchung der Molmassen mittels Gelpermeationschromatographie in wässrigem Medium, wie im Falle der untersuchten Proben der Reihe **TsPAEPPPO-I**, nicht möglich. Weitere Löseversuche werden in DMAc, THF sowie DMSO durchgeführt. Einzig im Falle von DMSO als Lösungsmittel lösen sich die Produkte der synthetisierten Reihe **TsPAEPPPO-II** bei 60 °C vollständig. Als Alternative zur Untersuchung der Molmassen mittels Gelpermeationschromatographie wird die Viskosimetrie zur Ermittlung der Viskositätsmittel der Molmassen angewandt.

Tabelle 17: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, intrinsische Viskositäten, Polymerisationsgrade, Viskositätsmittel der Molmasse sowie die Ausbeuten der synthetisierten *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinox-id)e Typ II **TsPAEPPPO-II-a** bis **TsPAEPPPO-II-g**.

Versuch	T [°C]	LM	$[\eta]^*$ [dL g ⁻¹]	$[\eta]_k^{**}$ [dL g ⁻¹]	n_n^{**}	M_n^{**} [g mol ⁻¹]	Ausbeute [%]
TsPAEPPPO-II-a	120	NMP	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,01	7 ± 3	5.800 ± 2.600	61
TsPAEPPPO-II-b	140	NMP	0,30 ± 0,00	0,21 ± 0,01	29 ± 1	23.600 ± 900	67
TsPAEPPPO-II-c	160	NMP	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,09	28 ± 9	23.200 ± 7.100	90
TsPAEPPPO-II-d	180	NMP	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,03	21 ± 3	17.300 ± 3.300	94
TsPAEPPPO-II-e	140	DMSO	0,21 ± 0,00	0,15 ± 0,02	24 ± 2	19.300 ± 1.500	31
TsPAEPPPO-II-f	160	DMSO	0,23 ± 0,00	0,18 ± 0,04	26 ± 3	21.300 ± 2.700	12
TsPAEPPPO-II-g	180	DMSO	0,12 ± 0,00	0,10 ± 0,03	19 ± 3	15.100 ± 2.500	36

*multi-concentration-Messmethode; **single-concentration-Messmethode

Unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels bei der Synthese werden, unter Berücksichtigung der in Tabelle 17 entsprechend angegebenen Standardabweichungen, im untersuchten Temperaturbereich von 140-180 °C kaum Unterschiede in der Größe der mittleren Molmasse der entsprechenden Produkte beobachtet.

Da in der Untersuchungsreihe **TsPAEPPPO-II-a** bis **-d** bzw. **TsPAEPPPO-II-e** bis **-g** sowohl der eingesetzte Überschuss an K_2CO_3 als auch die Reaktionszeit $t = 24$ h konstant gehalten werden, hängt die resultierende Molmasse des jeweiligen Versuchs lediglich von der Reaktionstemperatur T ab. Bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur von $T = 120$ °C auf $T = 140$ °C (**TsPAEPPPO-II-a** und **-b**) führt bei einer vergleichbaren Ausbeute zu einer Erhöhung der Molmasse um den Faktor 4 von $M_n = 5.800$ g mol⁻¹ auf $M_n = 23.600$ g mol⁻¹. Somit wird eine Reaktionstemperatur von mindestens $T = 140$ °C benötigt, um eine ausreichende Deprotonierung des eingesetzten 4,4'-Bishydroxybiphenyl zu gewährleisten, welche wiederum zu höheren Molmassen führt. Im weiteren Untersuchungsbereich von 140 bis 180 °C werden Molmassen im Bereich von $M_n = 15.100$ - 23.600 g mol⁻¹ erhalten. In Tabelle 17 ist zu sehen, dass eine Temperaturerhöhung auf 160 °C (**TsPAEPPPO-II-c**) gegenüber der Reaktionstemperatur von 140 °C bei **TsPAEPPPO-II-b** einen Anstieg der Ausbeute um 23 % bewirkt. Das Rohprodukt wird nach der Aufreinigung vollständig in VE-Wasser aufgelöst und solange dialysiert, bis das Dialysewasser pH = 7 erreicht hat. Demzufolge werden niedermolekulare Komponenten ($M < 1000$ g mol⁻¹) vom Rohprodukt entfernt, und die erfasste Gesamtausbeute ist geringer. Mit nahezu gleicher Molmasse von $M_n = 23.200$ - 23.600 g mol⁻¹ wird bei **TsPAEPPPO-II-b** gegenüber **TsPAEPPPO-II-c** eine um 23 % geringere Ausbeute erhalten. Demzufolge weist ein geringerer Massenverlust und somit ein geringerer Anteil an niedermolekularen Komponenten gegenüber **TsPAEPPPO-II-c** auf eine engere Molmassenverteilung bei **TsPAEPPPO-II-d** hin. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $T = 180$ °C unter Einsatz von NMP als Lösungsmittel ist im Falle von **TsPAEPPPO-II-d** zwar mit einer geringen Zunahme der Ausbeute, aber ebenso mit einer geringeren mittleren Molmasse verbunden. Eine Erhöhung der Ausbeute bedeutet in diesem Fall, dass während der Dialyse des Rohprodukts weniger niedermolekulare Anteile abgetrennt werden und höhere Anteile höhermolekularer Anteile enthalten sind. Somit weist eine geringere mittlere Molmasse von $M_n = 17.300$ g mol⁻¹ mit gleichzeitigem Anstieg der Ausbeute auf eine engere Molmassenverteilung gegenüber **TsPAEPPPO-II-c** hin. Analog hierzu werden Synthesen in DMSO als Lösungsmittel (**TsPAEPPPO-II-e** bis **TsPAEPPPO-II-g**) durchgeführt. Der zuvor beobachtete Massenverlust bei der Ausbeute ist beim Wechsel des Lösungsmittels bei ähnlichen Molmassen $\Delta M_n = 15.100$ - 19.300 g mol⁻¹ noch signifikanter. Es werden Ausbeuten erzielt, die um 36-78 % geringer sind als bei den analogen Produkten, bei denen NMP als Lösungsmit-

tel gewählt wird. Somit kann NMP auch in dieser Reihe **TsPAEPPO-II** als besser geeignetes Lösungsmittel bestätigt werden. Die höchste Molmasse mit $M_n = 23.200 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Ausbeute von 90 % kann bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C und einem vierfachen K_2CO_3 -Überschuss im Falle von **TsPAEPPO-II-c** erreicht werden.

Zusammenfassend betrachtet hat sich sowohl bei der untersuchten Reihe **TsPAEPPO-I** als auch bei **TsPAEPPO-II** gezeigt, dass mit der Wahl von NMP als Lösungsmittel und einem vierfachen Überschuss an K_2CO_3 die höchsten Molmassen sowie Ausbeuten erzielt werden. Zudem führen höhere Reaktionstemperaturen von 160 bis 180 °C zu höheren Ausbeuten und der damit verknüpften engeren Molmassenverteilung des Rohprodukts.

Strukturvariationen im Bisbenzothiolteil

Bei der Synthese von **TsPATEPPO-I-a** bis **TsPATEPPO-I-f** wird ein vierfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 4 n_{\text{TBBT}}$) eingesetzt. Als Lösungsmittel wird NMP gewählt und der Temperaturbereich von 120-200 °C untersucht. In Tabelle 18 sind die Optimierungsversuche bezüglich der Variation der Reaktionsparameter als auch der Viskositätsmittel der Molmassen und deren Ausbeuten zusammengefasst. Bereits bei einer Reaktionstemperatur von $T = 120 \text{ °C}$ werden im Falle von **TsPATEPPO-I-a** Molmassen von $M_n = 14.300 \text{ g mol}^{-1}$ mit sehr guter Ausbeute von 99 % erreicht. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $T = 140 \text{ °C}$ im Falle des **TsPATEPPO-I-b** wird die Molmasse auf $M_n = 26.000 \text{ g mol}^{-1}$ erhöht, während die Ausbeute auf 80 % abnimmt. Eine geringere Ausbeute ist auf einen höheren Anteil an niedermolekularen Anteilen des Rohprodukts zurückzuführen, die während der Dialyse vom Rohprodukt abgetrennt werden.

Tabelle 18: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, intrinsische Viskositäten, Polymerisationsgrade, Viskositätsmittel der Molmasse sowie die Ausbeuten der synthetisierten *tri*-sulfonylierten *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphin-oxid)e Typ I **TsPATEPPO-I-a** bis **TsPATEPPO-I-f**.

Versuch	T [°C]	$[\eta]^*$ [dL g ⁻¹]	$[\eta]_k^{**}$ [dL g ⁻¹]	n_η^{**}	M_n^{**} [g mol ⁻¹]	Ausbeute [%]
TsPATEPPO-I-a	120	0,11 ± 0,00	0,09 ± 0,03	17 ± 3	14.300 ± 2.400	99
TsPATEPPO-I-b	140	0,44 ± 0,00	0,24 ± 0,04	31 ± 3	26.000 ± 2.700	80
TsPATEPPO-I-c	160	0,32 ± 0,01	0,27 ± 0,07	33 ± 5	27.500 ± 4.500	91
TsPATEPPO-I-d	170	0,09 ± 0,01	0,32 ± 0,03	17 ± 5	14.500 ± 3.900	79
TsPATEPPO-I-e	180	0,31 ± 0,01	0,24 ± 0,02	32 ± 1	27.100 ± 1.100	97
TsPATEPPO-I-f	200	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,03	27 ± 4	22.900 ± 3.200	76

*multi-concentration-Messmethode; **single-concentration-Messmethode

Somit besitzt das Rohprodukt **TsPATEPPO-I-b** zwar eine breitere Molmassenverteilung als das Rohprodukt **TsPATEPPO-I-a**, aber eine höhere mittlere Molmasse von $M_n = 26.000 \text{ g mol}^{-1}$. Dies weist darauf hin, dass ab einer Reaktionstemperatur von $140 \text{ }^\circ\text{C}$ verstärkt reaktive Oligomere miteinander zu höhermolekularen Polymeren reagieren. Vergleichbare mittlere Molmassen werden bei Reaktionstemperaturen von $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ (**TsPATEPPO-I-d**), $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ (**TsPATEPPO-I-e**) sowie $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ (**TsPATEPPO-I-f**) erhalten. Lediglich bei einer Reaktionstemperatur von $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Molmasse von $M_n = 14.500 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten, die verglichen mit den Ergebnissen zu **TsPATEPPO-I-a** eine um 20 % reduzierte Ausbeute aufweist. **TsPATEPPO-I-d** und **TsPATEPPO-I-e** zeigen vergleichbare mittlere Molmassen von $27.500 \text{ g mol}^{-1}$ und $27.100 \text{ g mol}^{-1}$ und Ausbeuten von 91 % und 97 % in einem Temperaturbereich von 160 bis $180 \text{ }^\circ\text{C}$, was auf eine enge Molmassenverteilung der entsprechenden Rohprodukte hinweist. Die im Vergleich hierzu geringere mittlere Molmasse von **TsPATEPPO-I-d** mit $M_n = 14.500 \text{ g mol}^{-1}$ bei einer Reaktionstemperatur von $170 \text{ }^\circ\text{C}$ kann in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur nicht eindeutig erklärt werden. Grund für die beobachtete geringere mittlere Molmasse sowie der Ausbeute kann auf eine unzureichende Trocknung der eingesetzten Edukte und somit auf zusätzliches Wasser im Reaktionsgemisch zurückgeführt werden. Bei einer maximalen Reaktionstemperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ wird im Fall von **TsPATEPPO-I-f** ein leichter Rückgang der mittleren Molmasse auf $M_n = 22.900 \text{ g mol}^{-1}$ und der Ausbeute auf 76 % beobachtet. Mit zunehmender Reaktionstemperatur wird der Zerfall von KHCO_3 begünstigt (7-14), der durch das entstehende KOH zur Bildung von niedermolekularen Produkten (Oligomeren) und der Spaltung der neugebildeten Thioetherbindungen führt (232; 236). Somit werden die höchsten Molmassen im Verhältnis zur erzielten Ausbeute für den Optimierungsversuch **TsPATEPPO-e** bei einer Reaktionstemperatur von $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $M_n = 27.100 \text{ g mol}^{-1}$ erreicht.

Bei der Synthese von **TsPATEPPO-II-a** bis **TsPATEPPO-II-e** wird ein vierfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 4 n_{\text{TBBT}}$) eingesetzt. Als Lösungsmittel wird NMP gewählt und der Temperaturbereich von $120\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. In Tabelle 19 sind die Optimierungsversuche bezüglich der Variation der Reaktionsparameter als auch der Viskositätsmittel der Molmassen und deren Ausbeuten zusammengefasst. Bei einer Reaktionstemperatur von $T = 120\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$ werden bereits Molmassen von $\Delta M_n = 16.700\text{-}19.300 \text{ g mol}^{-1}$ erreicht. Die erhaltenen Ausbeuten liegen allerdings nur im Bereich von 51-53 % (**TsPATEPPO-II-a** bis **-b**). In dieser Untersuchungsreihe **TsPATEPPO-II** werden vergleichbare Beobachtungen bezüglich des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die erreichten mittleren Molmassen und Ausbeuten wie bei der Untersuchung des Systems **TsPAEPPO-II** gemacht.

Tabelle 19: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, intrinsische Viskositäten, Polymerisationsgrade, Viskositätsmittel der Molmasse sowie die Ausbeuten der synthetisierten *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenethioetherphenylphosphin-oxid)e Typ I **TsPATEPPO-II-a** bis **TsPATEPPO-II-e**.

Versuch	T [°C]	$[\eta]^*$ [dL g ⁻¹]	$[\eta]_k^{**}$ [dL g ⁻¹]	η_n^{**}	M_n^{**} [g mol ⁻¹]	Ausbeute [%]
TsPATEPPO-II-a	120	0,19 ± 0,00	0,14 ± 0,01	23 ± 1	19.300 ± 1.100	51
TsPATEPPO-II-b	140	-	0,11 ^{**}	20 ^{**}	16.700 ^{**}	53
TsPATEPPO-II-c	160	0,23 ± 0,00	0,16 ± 0,01	25 ± 1	21.000 ± 900	99
TsPATEPPO-II-d	170	0,14 ± 0,02	0,17 ± 0,08	25 ± 8	20.800 ± 6.400	97
TsPATEPPO-II-e	180	0,09 ± 0,01	0,11 ± 0,05	27 ± 6	22.800 ± 4.800	92

*multi-concentration-Messmethode; **single-concentration-Messmethode

Vergleichbare mittlere Molmassen und niedrige Ausbeuten im Fall von **TsPATEPPO-II-a** bis **-b** weisen auf einen sehr großen Anteil an niedermolekularen Produkten im Rohprodukt hin, welche im Zuge der Dialyse abgetrennt werden. Mit steigender Reaktionstemperatur auf 160 °C steigt die Ausbeute von **TsPATEPPO-II-c** auf 99 %, was auf eine radikale Reduktion der zuvor diskutierten niedermolekularen Spezies im Bereich von $M = 1.000 \text{ g mol}^{-1}$ zurückzuführen ist. Somit liegt eine im Vergleich zum Rohprodukt **TsPATEPPO-II-b** engere Molmassenverteilung vor. Wird der Reaktionstemperaturbereich von 160-180 °C betrachtet, liegen die mittleren Molmassen im Bereich von $\Delta M_n = 20.800\text{-}22.800 \text{ g mol}^{-1}$ mit Ausbeuten von 92-99 % (**TsPATEPPO-I-c** bis **-e**). Hierbei werden mit zunehmender Reaktionstemperatur vergleichbare mittlere Molmassen mit leicht abnehmender Ausbeute erhalten, was auf einen zunehmenden Anteil an niedermolekularer Spezies und somit einer breiter werdenden Molmassenverteilung des Rohprodukts hinweist. Als Begründung kann auch hier, wie bereits bei der Diskussion des Systems **TsPATEPPO-I** erläutert, ein mit steigender Reaktionstemperatur zunehmender Zerfall des KHCO_3 genannt werden, der die Bildung niedermolekularer Anteile begünstigt. Somit wird auch in der Untersuchungsreihe **TsPATEPPO-II** die höchste Molmasse von $M_n = 21.000 \text{ g mol}^{-1}$ mit einer sehr guten Ausbeute von 99 % bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C (**TsPATEPPO-II-c**) erreicht.

7.1.2.3 Thermische Stabilität

Signifikant zur Abschätzung der thermischen Stabilität der *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s (**TsPAEPPPO-I** und **TsPAEPPPO-II**) sowie der *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenethioetherphenylphosphinoxid)e (**TsPATEPPO-I** und **TsPATEPPO-II**) ist die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) sowie die Degradationstemperatur des aromatischen Polymergerüsts ($T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$).

Tabelle 20: Übersicht über $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$, $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ sowie $T_{\text{d}5}$ zur Abschätzung der thermischen Stabilität von **TsPAEPPO-I-i**, **TsPAEPPO-II-a**, **TsPAEPPO-II-d** und **TsPATEPPO-II-c** sowie deren mittlere Molmassen und PDI-Werte.

Polymer*	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{d}5}$ [°C]	M_n^{**} [g mol ⁻¹]	M_n^{***} [g mol ⁻¹]	M_w^{***} [g mol ⁻¹]	PDI
TsPAEPPO-I-i	461	530	504	- ^a	4.900	10.200	2,10
TsPAEPPO-II-d	462	> 550	502	17.300 ± 3.300	- ^b	- ^b	- ^b
TsPATEPPO-I-a	389	521	405	14.300 ± 2.400	- ^b	- ^b	- ^b
TsPATEPPO-II-c	390	> 550	408	21.000 ± 900	- ^b	- ^b	- ^b

tri*-sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere in der Salzform (K^+); **Viskosimetrie; *GPC; ^aProbe vollständig löslich in DMSO-Eluent (Viskosimetrie); ^bProbe vollständig löslich in DMAc-Eluent (GPC).

Des Weiteren wird in der Literatur der fünfprozentige Massenverlust der untersuchten Probe ($T_{\text{d}5}$) angegeben und dient unabhängig von der Struktur oder Funktionalität als Vergleichsgröße. Zur Bestimmung der genannten Größen ist die TGA/FT-IR-Kopplung als Untersuchungsmethode notwendig. In Tabelle 20 sind die zur Abschätzung der thermischen Stabilität notwendigen zuvor beschriebenen Größen sowie deren Molmassen bzw. MMV von **TsPAEPPO-I-i**, **TsPAEPPO-II-d**, **TsPATEPPO-I-a** und **TsPATEPPO-II-c** einander gegenübergestellt. Alle in diesem Kapitel diskutierten *tri*-sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere sind Produkte einer direkten Copolymerisation in Anwesenheit der schwachen Base K_2CO_3 und liegen daher in der Salzform (K^+) vor. Die Untersuchung der thermischen Stabilität dient zur Einschätzung, ob das entsprechende hochsulfonierte Polymermaterial für den Einsatz in Mitteltemperatur-Brennstoffzellen, deren Betriebstemperatur im Bereich von $T = 160\text{-}220\text{ °C}$ liegt, geeignet ist. Somit sollte die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) bei einer Temperatur von $> 220\text{ °C}$ liegen. Durch die frühzeitige Abspaltung der Sulfonsäuregruppe während des Betriebes in der Mitteltemperatur-Brennstoffzelle nimmt äquimolar die Anzahl an Verknüpfungspunkten resultierend aus Säure-Base-Wechselwirkungen innerhalb der Basenüberschussblendmembranen ab. Dies wiederum führt zu einer geringeren Vernetzungsdichte und einem Verlust der mechanischen Stabilität des entsprechenden Membranmaterials. Die bestimmten Werte für $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ der *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e (**TsPAEPPO-I-i** und **TsPAEPPO-II-d**) liegen im Temperaturbereich von $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 461\text{-}462\text{ °C}$ und die der *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)e (**TsPATEPPO-I-a** und **PATEPPO-II-c**) im Temperaturbereich von $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 389\text{-}390\text{ °C}$. Unter Berücksichtigung des systematischen geräteabhängigen Fehlers von $\pm 20\text{ °C}$ werden die erhaltenen stoffklassenzugehörigen Wertepaare als nahezu identisch betrachtet. Somit weisen die analogen Polyether um $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 60\text{ °C}$ höhere Werte als ihre analogen Polythioether auf. Im Vergleich zu einer Thioetherbrückenbindung übt eine analoge Ether-

brückenbindung einen stärkeren +M-Effekt auf die Umgebung aus. Somit wird die von der Sulfonsäuregruppe (-SO₃) aufgrund ihres starken -M-Effekts induzierter Elektronenmangel am Kohlenstoff in direkter Substitutionsposition kompensiert und die C-S-Bindung stabilisiert. Theoretisch betrachtet besitzt die C-S-Bindung einer Thioetherbrückenbindung eine Bindungsenergie von $\Delta H = 272 \text{ kJ mol}^{-1}$ und einen Bindungsabstand von $d = 182 \text{ pm}$. Verglichen mit der Bindungsenergie der C-O-Bindung einer Etherbrückenbindung mit dem Wert $\Delta H = 358 \text{ kJ mol}^{-1}$ und einer Bindungslänge von $d = 143 \text{ pm}$ besitzt dementsprechend die C-O-Bindung eine höhere Bindungsstabilität (238). Bezüglich des angewandten Temperaturprogramms ist eine Maximaltemperatur von $T = 550 \text{ °C}$ und eine Heizrate von 10 K min^{-1} notwendig. Messungen bei einer Maximaltemperatur von $T = 600 \text{ °C}$ und einer höheren Heizrate von 20 K min^{-1} führen zu einem frühzeitigen Abbruch der Messung. Grund hierfür ist eine bei einer Expositionstemperatur von $T = 350 \text{ °C}$ beginnende schlagartige Freisetzung von Zersetzungsgasen, welche zu einer Aufschäumung des Probenmaterials führt und somit eine starke Krafteinwirkung auf die Analysenwaage im Probenraum ausübt. Dieses Verhalten wird bei allen untersuchten Proben beobachtet. In Abbildung 49 sind die TGA-Kurven sowohl der untersuchten *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e als auch deren analogen Polythioether dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich ab einer Expositionstemperatur von $T = 200 \text{ °C}$ alle Proben bezüglich ihres Massenverlustes stabilisieren.

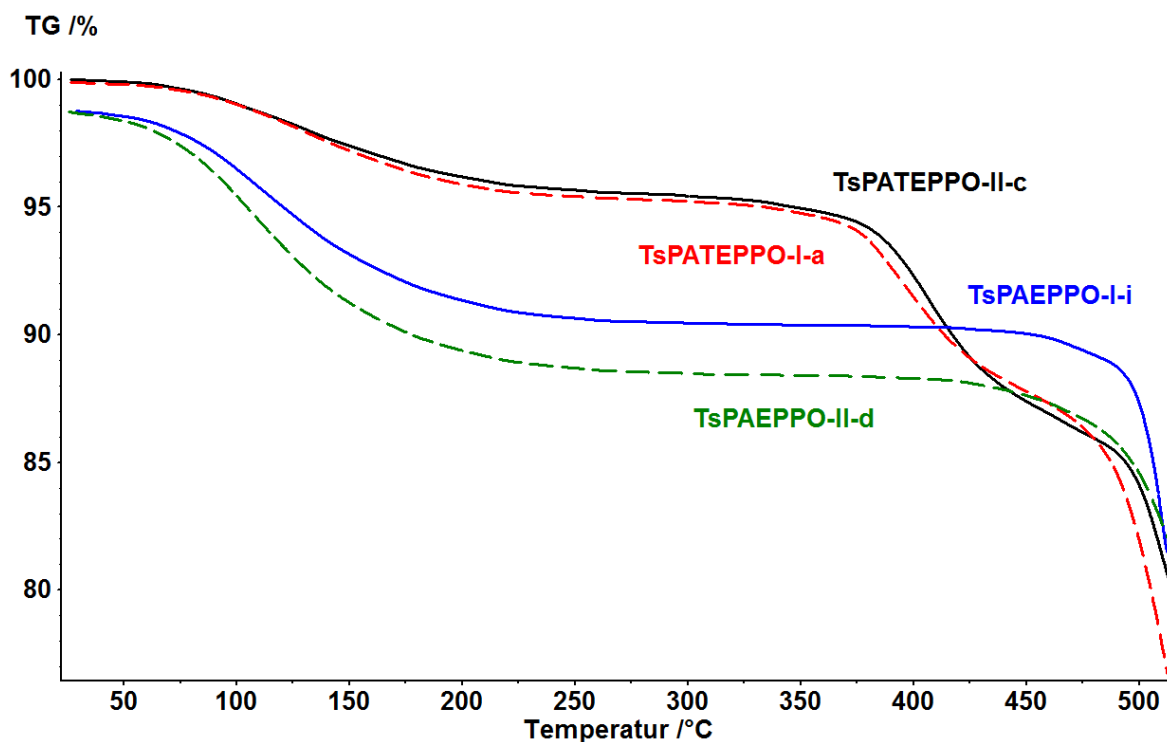


Abbildung 49: TGA-Kurven der *tri*-sulfonierten TsPAEPPPO-I-i (blau), TsPAEPPPO-II-d (grün), TsPAEPPPO-I-a (rot) und TsPAEPPPO-II-c (schwarz).

Aufgrund des starken hydrophilen Charakters der Proben kann trotz eines vorangehenden Trocknungsverfahrens nicht ausgeschlossen werden, dass die Proben während der Probenpräparation Luftfeuchtigkeit aus der Umgebung aufnehmen, welche ab einer Expositionstemperatur von $T = 200\text{ °C}$ vollständig abgetrennt werden kann. Diese Beobachtung muss bei der Betrachtung der ermittelten Werte für den fünfprozentigen Massenverlust berücksichtigt werden. Die Proben **TsPAEPPPO-I-i** sowie **TsPAEPPPO-II-d** zeigen bis $T = 200\text{ °C}$ einen stärkeren Massenverlust als die analogen Proben **TsPATEPPO-I-a** und **TsPATEPPO-II-c**. Während die Werte des fünfprozentigen Massenverlustes bei **TsPATEPPO-I-a** bei $T_{d5} = 405\text{ °C}$ und bei **TsPATEPPO-II-c** bei $T_{d5} = 408\text{ °C}$ liegen und nahezu identisch mit den entsprechenden Werten für die bereits diskutierten Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) sind, wird dieser hauptsächlich auf den Massenverlust aufgrund der Abspaltung der Sulfonsäuregruppen zurückgeführt. Werden die entsprechenden Werte für den fünfprozentigen Massenverlust der Proben **TsPAEPPPO-I-i** mit $T_{d5} = 504\text{ °C}$ und für **TsPAEPPPO-II-d** mit $T_{d5} = 502\text{ °C}$ betrachtet, wird auch in diesen Fällen dieser auf den Massenverlust infolge der Abspaltung der Sulfonsäuregruppen unter Berücksichtigung des stärkeren Massenverlustes aufgrund der Separation des überschüssigen Wassers bei $T = 200\text{ °C}$. Für ein besseres Verständnis der erhaltenen Werte bezüglich der thermischen Stabilität der in diesem Kapitel diskutierten *tri*-sulfonierten Polythioether sollen Ergebnisse aus der Untersuchung der thermischen Stabilität der nicht-funktionalisierten Analoga (Kapitel 7.2.1.3) vorweggenommen werden. Die FT-IR-Spektren der hydrophoben Polythioether (**PATEPPO-I** und **PATEPPO-II**) zeigen, analog zur Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$), die für die asymmetrische Streckschwingung der S=O-Bindung charakteristische Bande. In diesem Fall zeigt sie bei Abwesenheit von Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) die beginnende Degradation der C-S-Bindung der Thiobrückenbindung an. Sowohl im Falle des untersuchten **PATEPPO-I-g** als auch bei **PATEPPO-II-d** liegen die bestimmten Werte für die Spaltung der C-S-Bindung der Thioetherbrücken deutlich höher als die in diesem Kapitel diskutierten Werte für die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) von **TsPATEPPO-I-i** und **TsPATEPPO-II-c**. Daraus folgt, dass im fünfprozentigen Massenverlust sowohl die Degradation der C-S-Bindung der Thioetherbrückenbindung als auch die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe einbezogen werden muss. Zum anderen bezeichnen die in diesem Kapitel bestimmten Werte für $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ lediglich die beginnende Abspaltung der Sulfonsäuregruppe, da die Spaltung der C-S-Bindung der Thioetherbrückenbindung erst bei viel höheren Temperaturen einsetzt.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass alle in Abbildung 49 dargestellten und in diesem Kapitel diskutierten TGA-Kurven einen dreistufigen Kurvenverlauf zeigen, beginnend mit

der Dehydratisierung bis zu einer Expositionstemperatur von etwa $T = 200\text{ °C}$, gefolgt von der ersten Stufe, welche signifikant für die Abspaltung der Sulfonsäuregruppen ist und abschließend von der zweiten Stufe, welche auf die Degradation des Polymergerüsts zurückzuführen ist. In einem Temperaturbereich von $\Delta T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 520\text{-}550\text{ °C}$ weisen sowohl **TsPAEPPO-I-i** und **TsPATEPPO-I-a** als auch das **TsPATEPPO-II-c** sehr gute thermische Stabilitäten auf. Unter Berücksichtigung aller zuvor diskutierten Faktoren besitzt das **TsPAEPPO-II-d** mit einer Degradationstemperatur des Polymergerüsts von $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} > 550\text{ °C}$ die beste thermische Stabilität der gesamten Untersuchungsreihe. Insgesamt zeigen alle untersuchten hochsulfonierten Poly(arylen)-Ionomere einen 5 %igen Massenverlust in einem Bereich von $\Delta T_{d5} = 405\text{-}504\text{ °C}$. Somit zeigen sie wesentlich höhere Werte als andere sulfonierte Polymere, insbesondere ebenso Arylenphenylphosphinoxid-Einheiten enthaltende Ionomere mit wesentlich niedrigeren Sulfonierungsgraden und somit geringeren Ionenaustauscherkapazitäten (241; 242). Es ist zu beachten, dass die in diesem Kapitel diskutierten Polymere in der Salzform (K^+) vorliegen. Verglichen mit der Natrium-Form analoger, aus der Literatur bekannter, sulfonierter Poly(arylenphenylphosphinoxid)e liegt im Fall der Kalium-Salzform eine stärker ausgeprägte Stabilisierung der Sulfonsäuregruppe vor, resultierend aus einer stärkeren Komplexierung durch das Kalium. Unter Berücksichtigung des wesentlich höheren Sulfonierungsgrades weisen alle *tri*-sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere ausgezeichnete thermische Stabilitäten auf, welche auf die stabilisierende Phenylphosphinoxid-Einheit zurückzuführen ist (243).

7.2 Synthese und Charakterisierung der sulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (Methode 2)

Alternativ zu der in Kapitel 7.1 beschriebenen Synthesemethode 1 zur Herstellung von hochsulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)en, ausgehend von der Polykondensation geeigneter hochsulfonierter (**TsBFPPO-Na**) und nicht-funktionalisierter Monomere, wird in diesem Kapitel die Synthese von sulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)en über die in der Literatur und Forschung etablierten Synthesemethode 2 diskutiert und der bereits beschriebenen Synthesemethode 1 gegenübergestellt. Die Synthesemethode 2 verläuft ebenso wie Methode 1 über zwei Syntheseschritte: (1) Synthese der nicht-funktionalisierten hydrophoben *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e (**PAEPPO-I**, **PAEPPO-II**) bzw. der *homo*-Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)e (**PATEPPO-I**, **PATEPPO-II**) sowie des *homo*-Poly(arylensulfonphenylphosphinoxid)s (**PASPPO**) und (2) Synthese des entsprechenden sulfonierten hydrophilen *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s (**sPAEPPO-I**) und des sulfonierten *homo*-Poly(arylensulfonphenylphosphinoxid)s (**sPATEPPO**).

7.2.1 Synthese der nicht-funktionalisierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e

Die *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (**PAEPPO-I** und **-II**, **PATEPPO-I** und **-II**) stellen die strukturellen nicht-funktionalisierten hydrophoben Analoga zu den bereits in Kapitel 7.1.2 diskutierten hochsulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (**TsPAEPPO-I** und **-II**, **TsPATEPPO-I** und **-II**) dar, deren chemische Strukturanalyse als Grundlage für die Identifikation und Charakterisierung der funktionalisierten Analoga dient. Der Schwerpunkt in diesem Kapitel 7.2.1.1 liegt auf der strukturellen Charakterisierung der in Kapitel 4 vorgestellten und synthetisierten Strukturen (Abbildung 4) mittels NMR-Spektroskopie, der Gelpermeationschromatographie (M_n , M_w) sowie Bestimmung der thermischen Eigenschaften ($T_{5wt.\%}^{loss}$, $T_{SO_3H}^{onset}$, $T_{backbone}^{onset}$). Der Vergleich der ermittelten Eigenschaften dient zur Identifikation geeigneter nicht-funktionalisierter Arylenphenylphosphinoxid-Grundstrukturen als Ausgangsmaterial zur weiterführenden Postmodifizierung als Blendkomponenten für die Anwendung in der Brennstoffzelle. Im Gegensatz zu den bereits in Kapitel 7.1.2 beschriebenen hochsulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e wird im Falle der *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e eine Molmasse von $M_n > 20.000 \text{ g mol}^{-1}$ angestrebt, da diese im postfunktionalisierenden Schritt, wie bereits in Kapitel 5.3.2.3 beschrieben, einem Molmassenabbau unterworfen sein kann. Zum anderen werden bei hohen Molmassen gute Membranbildungseigenschaften erwartet. Daher werden zu Beginn die Reaktionsparameter hinsichtlich dieser Zielsetzung optimiert.

7.2.1.1 Charakterisierung der *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e

Strukturvariationen im Bisphenolteil

Wie bereits bei der chemischen Strukturanalyse des **TsBFPPPO-Na** in Kapitel 7.1.1.1 als auch der *tri*-funktionalisierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e in Kapitel 7.1.2.1 diskutiert, dient der hydrophobe Arylenphenylphosphinoxid-Baustein des *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s Typ I (**TsPAEPPO-I**) als Grundbaustein, dessen Ergebnisse der chemischen Strukturanalyse für sämtliche in dieser Arbeit diskutierten strukturellen Analoga als Referenz dienen. Daher wird im Falle von **PAEPPO-I** eine detaillierte chemische Strukturanalyse dargestellt. Im Vergleich zu den bereits diskutierten funktionalisierten Analoga werden die Signale in den ^{13}C -Spektren aufgrund von eindeutigen C-P-Spin-Spin-Kopplungen und charakteristischen chemischen Verschiebungen eindeutig zugeordnet. Im Vergleich zu den bereits in Kapitel 7.1.2.1 diskutierten ^{13}C -NMR-Spektren der *tri*-sulfonierten Analoga werden aufgrund des wegfallenden Einflusses der Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{K}$) im Falle der nicht-funktionalisierten Analoga Signale mit definierten Spin-Spin-Kopplungs-

mustern erhalten. Somit kann zunächst eine grobe Einteilung der ^{13}C -Signale des **PAEPP-O** über deren Kopplungskonstanten, resultierend aus charakteristischen C-P-Spin-Spin-Kopplungen, durchgeführt werden. Die Unterscheidung wird mit Hilfe der Inkrement-Methode über den Einfluss der entsprechenden Substituenten des Benzolgrundgerüsts durchgeführt. Die Signale der C-4-Kerne und des C-8-Kerns werden jeweils aufgrund der C-P-Spin-Spin-Kopplung über vier Bindungen in Dubletts mit charakteristisch niedrigen Kopplungskonstanten $^4J_{\text{CP}} = 3,06 \text{ Hz}$ (C-4-Kern) und $^4J_{\text{CP}} = 1,91 \text{ Hz}$ (C-8-Kern) aufgespalten. Im Vergleich zum C-8-Kern stehen die C-4-Kerne in direkter Substitutionsposition zum Sauerstoff der Etherbrückenbindung, während im Falle des C-8-Kerns lediglich ein Wasserstoffatom als direkter Substitutionspartner vorliegt. Aufgrund des starken +M-Effekts der Etherbrückenbindung wird der C-4-Kern in direkter Substitutionsposition elektronisch stark entschirmt, so dass das entsprechende Dublett-Signal gegenüber dem des C-8-Kerns sehr stark tieffeldverschoben auftritt. Somit können die Dublett-Signale bei $\delta = 159,74 \text{ ppm}$ den C-4-Kernen und bei $\delta = 132,55 \text{ ppm}$ dem C-8-Kern zugeordnet werden. Ebenso im Falle der Signale der quartären C-1-Kerne sowie des C-5-Kerns liegt eine ähnliche C-P-Spin-Spin-Kopplung über eine Bindung vor. In beiden Fällen werden Dublett-Signale erhalten, welche aufgrund sehr hoher Kopplungskonstanten-Werte sehr weit auseinander liegen.

Zur besseren grafischen Darstellung werden diese zusammengehörenden Einzelsignale mit einem farbigen Kasten umrahmt (Abbildung 50). Auch in diesem Fall kann mit Hilfe der Inkrement-Methode eine Zuordnung der betreffenden Kerne durchgeführt werden. Im Gegensatz zum C-5-Kern, als dessen Substitutionspartner in *para*-Position lediglich ein Wasserstoffatom vorliegt, besitzen die C-1-Kerne in gleicher Substitutionsposition die stark elektronenschiebende Etherbrückenbindung. Dieser +M-Effekt wirkt sich in Bezug auf den C-1-Kern in *para*-Position schwach elektronenabschirmend aus. Somit wird das Dublett-Signal mit $\delta = 132,66 \text{ ppm}$ und $^1J_{\text{CP}} = 105,55 \text{ Hz}$ dem C-5-Kern zugeordnet. Das Dublett-Signal mit $\delta = 128,08 \text{ ppm}$ und $^1J_{\text{CP}} = 107,65 \text{ Hz}$ wird dementsprechend den C-1-Kernen zugeordnet. In Abbildung 50 wird das ^{13}C -NMR-Spektrum (b) im Bereich von $\delta = 127\text{-}136 \text{ ppm}$ vergrößert dargestellt, da im Gesamtspektrum (a) dieser Bereich nur unzureichend aufgelöst ist und somit keine Unterscheidung der Einzelsignale zulässt. Ein weiteres C-Kernpaar mit gleichem Abstand zum Phosphor über 3 Bindungen bilden die C-3-Kerne und die C-7-Kerne. Die C-4-Kerne besitzen im Vergleich zu der chemischen Umgebung der C-7-Kerne die Etherbrückenbindung in *ortho*-Position. In dieser Position wirkt sich der elektronenschiebende Charakter der Etherbrückenbindung am stärksten aus. Somit sind die C-3-Kerne gegenüber den C-7-Kernen stärker abgeschirmt und deren Signale somit zu niedrigeren Frequenzen tieffeldverschoben.

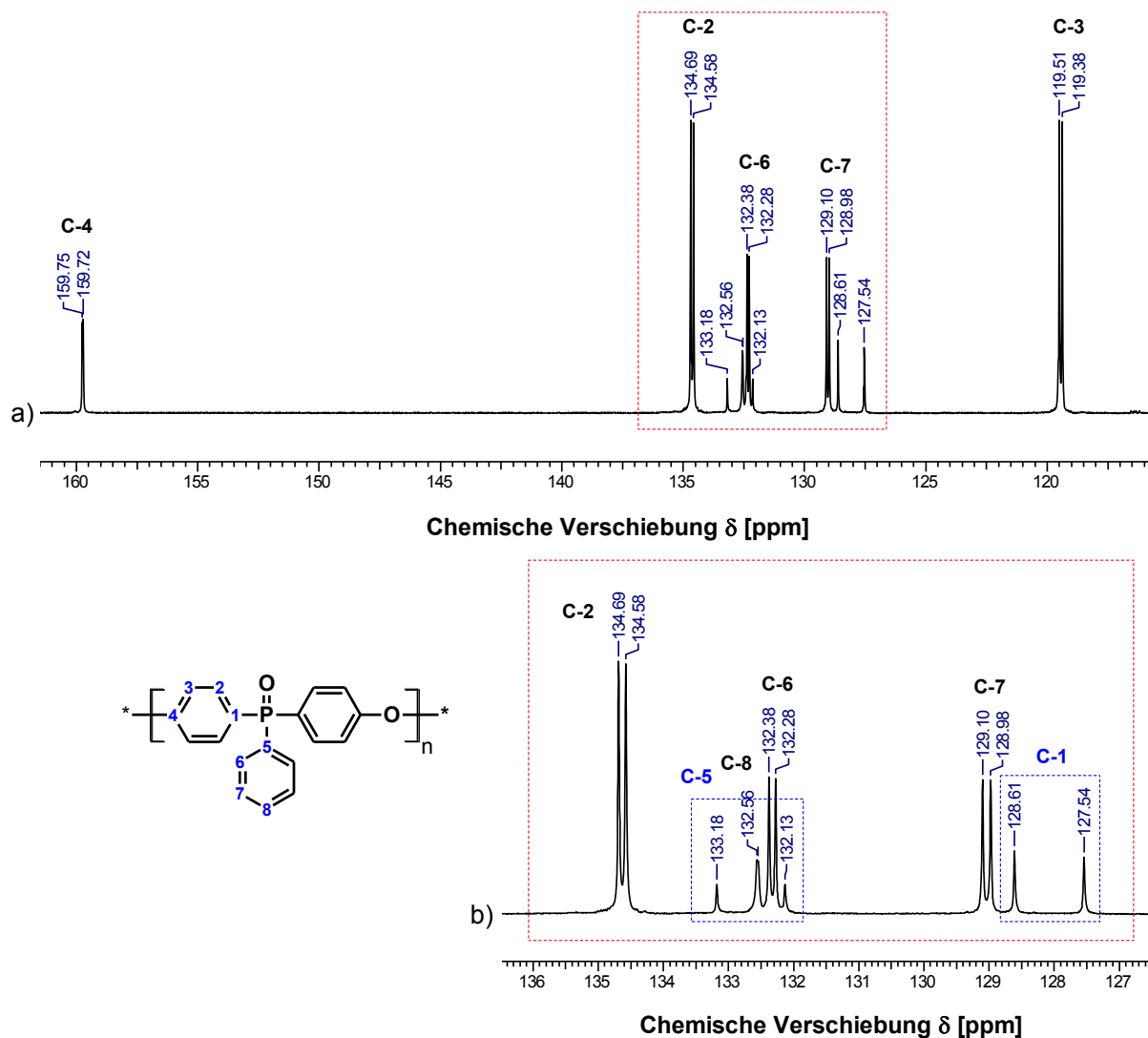


Abbildung 50: ^{13}C -NMR-Spektrum Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)s **PAEPPPO-I**.

Das letzte C-Kernpaar bilden die C-2-Kerne sowie die C-6-Kerne, welche aufgrund von C-P-Spin-Spin-Kopplungen über 2 Bindungen Dublett-Signale mit Kopplungskonstanten mit den Werten $^2J_{\text{CP}} = 11,09 \text{ Hz}$ (C-2-Kerne) und $\delta = 9,94 \text{ Hz}$ (C-6-Kerne) bilden. Im Falle der C-2-Kerne wirkt die Etherbrückenbindung in *meta*-Position schwach entschirmend, so dass das Dublett-Signal bei $\delta = 134,63 \text{ ppm}$ den C-2-Kernen zugeordnet wird und somit das Dublett-Signal bei $\delta = 132,33 \text{ ppm}$ aus den C-6-Kernen resultiert. Eine zusätzliche Bestätigung der durchgeführten Zuordnungen wird über die Signalintensitäten erhalten. Im Vergleich zu den chemisch äquivalenten Kernen der Phenyleinheit liegen die Kerne der beiden Aryletherphosphinoxid-Einheiten zweifach vor. Somit wird auch eine doppelt so hohe Signalintensität der entsprechenden Signale chemisch äquivalenter Kerne erhalten.

In Abbildung 51 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des **PAEPP0-II** dargestellt. Während das zuvor diskutierte **PAEPP0-I** aus der reinen Arylenetherphenylphosphinoxid-Einheit besteht, kommt im Falle des **PAEPP0-II** zusätzlich eine Bisphenyl-Einheit hinzu. Die Zuordnung der Signale der C-1- bis C-8-Kerne erfolgt analog zu der bereits bei der Diskussion von **PAEPP0-I** beschriebenen Vorgehensweise mit Hilfe der Inkrement-Methode. Für alle Signale der C-9- bis C-12-Kerne werden Signale in Form von Singulets erhalten. Somit kann eine Selektion aufgrund charakteristischer Kopplungsmuster nicht durchgeführt werden. Die chemischen ^{13}C -Verschiebungen der Signale werden somit allein über das Inkrement-System abgeschätzt und zugeordnet. In Tabelle 21 sind die theoretisch abgeschätzten Werte und auch die experimentell bestimmten Werte der chemischen Verschiebung der Signale der C-9- bis C-12-Kerne im ^{13}C -NMR-Spektrum zusammengefasst. Abschließend wird die Zuordnung über die Signalintensitäten bestätigt. Hierbei sind die Signalintensitäten der Singulets der C-10- und C-11-Kerne doppelt so hoch wie die der C-9- und C-12-Kerne.

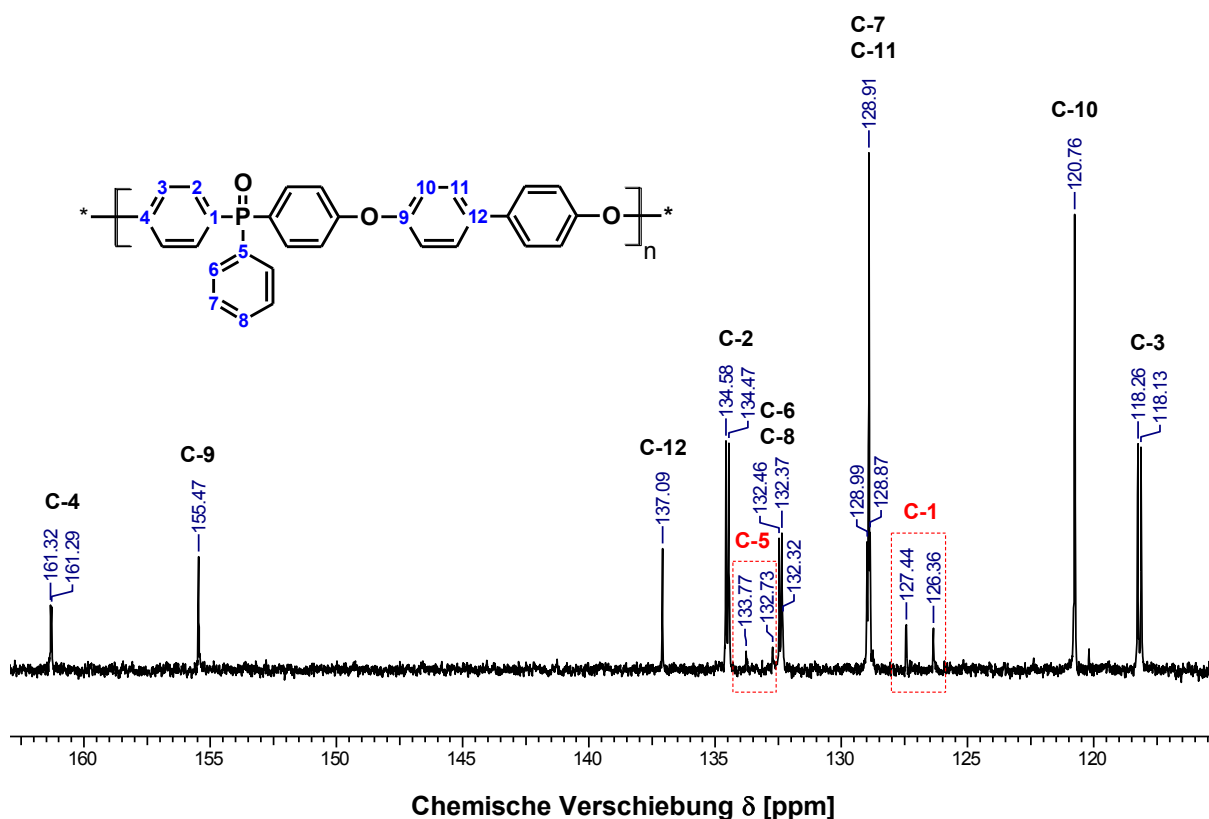


Abbildung 51: ^{13}C -NMR-Spektrum Poly(arylenedioxyphenylphosphinoxid)s **PAEPP0-II**.

Tabelle 21: Theoretische Abschätzung der chemischen Verschiebung von ^{13}C -Kernen des **PAEPPO-II** mittels des Inkrement-Systems substituierter Benzole.

Kerne	direkte- Position	ortho- Position	meta- Position	para- Position	$\delta_{\text{theo.}}$ [ppm]	$\delta_{\text{exp.}}$ [ppm]
C-9	-OC ₆ H ₅	-H	-H	-C ₆ H ₅	= 156,6	155,47
128,5	+29,1	+0	+0	-1,0		
C-10	-H	-OC ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-H	= 119,5	120,76
128,5	+0	-9,5	+0,5	+0		
C-11	-H	-C ₆ H ₅	-OC ₆ H ₅	-H	= 127,7	128,92
128,5	+0	-1,1	+0,3	+0		
C-12	-C ₆ H ₅	-H	-H	-OC ₆ H ₅	= 136,2	137,09
128,5	+13,0	+0	+0	-5,3		

Strukturvariationen im Bisbenzothiolteil

In Abbildung 52 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des **PATEPPO-I** dargestellt. Auch dieses nicht-funktionalisierte Polymer beinhaltet die zuvor diskutierte Arylenetherphenylphosphinoxid-Einheit. Der zweite Gerüstbaustein besteht aus einer Arylenbisthioether-Einheit, deren strukturelle Aufklärung Schwerpunkt dieser Kapiteleinheit sein soll. In Tabelle 22 sind sowohl die theoretisch abgeschätzten Werte als auch die experimentell bestimmten Werte der chemischen Verschiebung der Signale der C-9- bis C-12-Kerne im ^{13}C -NMR-Spektrum zusammengefasst. Theoretisch betrachtet sind die C-9- und C-12-Kerne sowie die C-10- und C-11-Kerne chemisch äquivalent, d.h. sie besitzen eine identische chemische Umgebung. Daraus resultieren ebenso identische Werte für die chemische Verschiebung, d.h. die erwarteten Singulett-Signale der C-9- und C-12-Kerne sowie der C-10- und C-11-Kerne fallen zusammen. Experimentell betrachtet zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum des **PATEPPO-I** vier separate Singulett-Signale mit den Intensitätsverhältnissen 1:2:2:1. Die Zuordnung der Signale wird durch Simulation und Vergleich mit bereits in der Literatur bekannten ^{13}C -NMR-Spektren des Monomers **TBBT** (SDBS-Datenbank) durchgeführt.

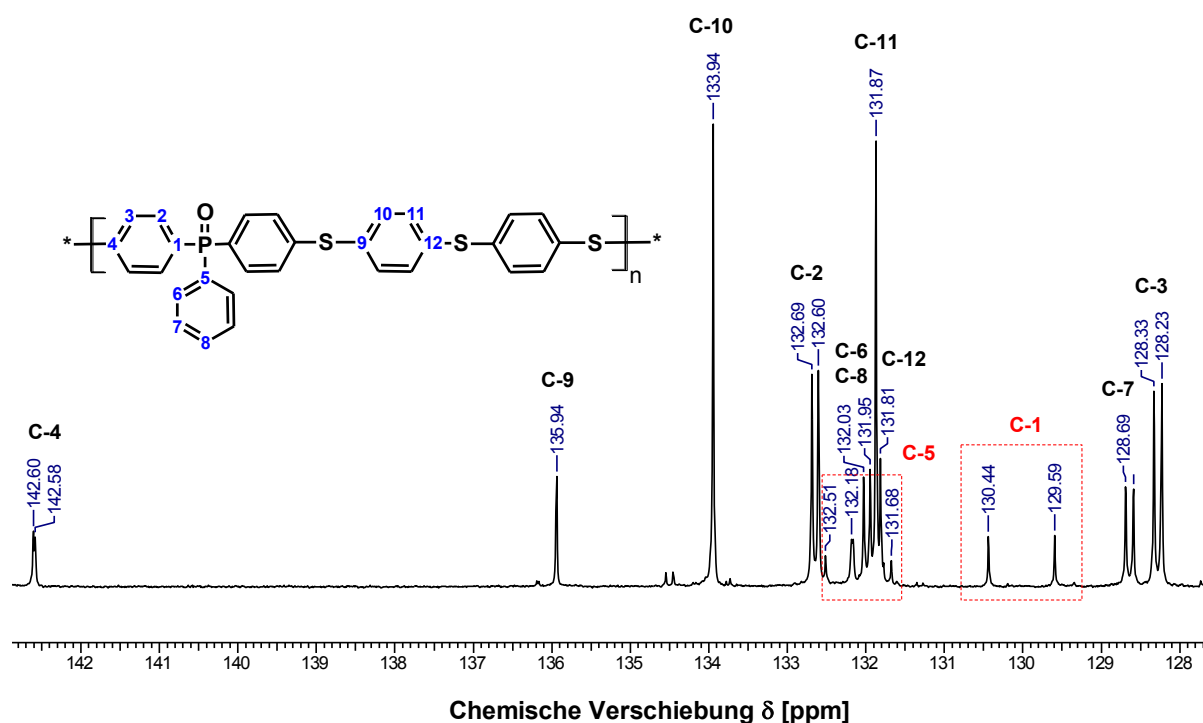


Abbildung 52: ^{13}C -NMR-Spektrum des Poly(aryletherphenylphosphinoxid)s **PATEPPO-I**.

Tabelle 22: Theoretische Abschätzung der chemischen Verschiebung von ^{13}C -Kernen des **PATEPPO-I** mittels des Inkrement-Systems substituierter Benzole.

Kerne	direkte-Position	ortho-Position	meta-Position	para-Position	$\delta_{\text{theo.}}$ [ppm]	$\delta_{\text{exp.}}$ [ppm]
C-9	-SC ₆ H ₅	-H	-H	-SC ₆ H ₅		
128,5	+6,8	+0	+0	-1,6	= 133,7	135,94
C-10	-H	-SC ₆ H ₅	-SC ₆ H ₅	-H		
128,5	+0	+0,5	+2,2	+0	= 131,2	133,94
C-11	-H	-SC ₆ H ₅	-SC ₆ H ₅	-H		
128,5	+0	+0,5	+2,2	+0	= 131,2	131,87
C-12	-SC ₆ H ₅	-H	-H	-SC ₆ H ₅		
128,5	+6,8	+0	+0	-1,6	= 133,7	131,81

In Abbildung 53 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des **PATEPPO-II** dargestellt. Im Falle des **PATEPPO-II** besteht neben der Aryletherphenylphosphinoxid-Einheit der zweite Strukturbaustein aus einer gegenüber dem zuvor diskutierten **PATEPPO-I** einfachen Arylether-Einheit.

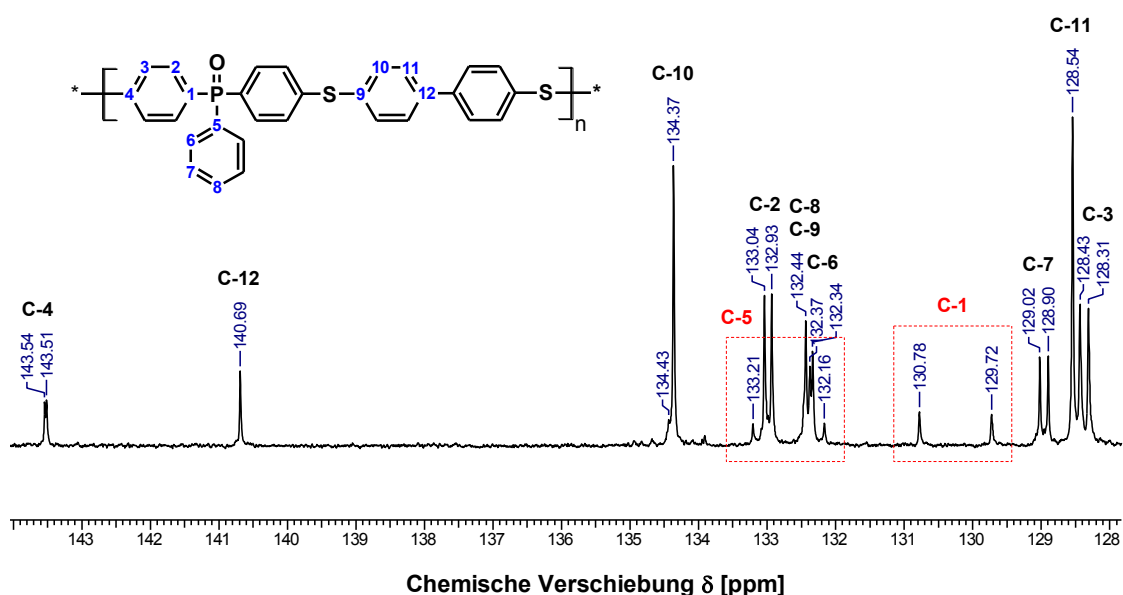


Abbildung 53: ^{13}C -NMR-Spektrum des Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)s **PATEPPO-II**.

Wie in Tabelle 23 zusammengefasst, können die Singulett-Signale der C-11- und C-12-Kerne zum einen über dem mit Hilfe der Inkrement-Methode theoretisch abgeschätzten Wert für die chemische Verschiebung und zum anderen über die Intensitätsverhältnisse 1:2 (C-12:C-11) zugeordnet werden. Somit wird das Singulett-Signal mit $\delta = 134,37$ ppm dem C-10-Kern zugeordnet, da dieses Signal eine vergleichbare Intensität wie das bereits dem C-11-Kern zugeordneten Singulett-Signal bei $\delta = 128,54$ ppm aufweist. Erschwert wird die eindeutige Identifikation des noch fehlenden Singulett-Signals des C-9-Kerns. Erst eine Analyse des $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-2D-NMR-Spektrums gibt Aufschluss darüber, dass sich das Multipllett bei $\delta = 132,44$ ppm aus den Signalen zweier chemisch nicht äquivalenter C-Kerne zusammensetzt.

Tabelle 23: Theoretische Abschätzung der chemischen Verschiebung von ^{13}C -Kernen des **PATEPPO-II** mittels des Inkrement-Systems substituierter Benzole.

Kerne	direkte-Position	ortho-Position	meta-Position	para-Position	$\delta_{\text{theo.}}$ [ppm]	$\delta_{\text{exp.}}$ [ppm]
C-9	-SC ₆ H ₅	-H	-H	-C ₆ H ₅		
128,5	+6,8	+0	+0	-1,0	= 134,3	132,44
C-10	-H	-SC ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-H		
128,5	+0	+0,5	+0,5	+0	= 129,5	134,37
C-11	-H	-C ₆ H ₅	-SC ₆ H ₅	-H		
128,5	+0	-1,1	+2,2	+0	= 129,6	128,54
C-12	-C ₆ H ₅	-H	-H	-SC ₆ H ₅		
128,5	+13,0	+0	+0	-1,6	= 139,9	140,68

Durch Vergleich mit den bereits bei **PAEPPO-I** erhaltenen Daten über die Arylenetherphenylphosphinoxid-Einheit werden diesem besagten Multipllett-Signal sowohl der C-8- als auch der C-9-Kern zugeordnet. Somit werden auch die den C-9- und C-10-Kernen zugeordneten Signale durch deren Intensitätsverhältnisse 1:2 (C-9:C-10) bestätigt.

7.2.1.2 Syntheseoptimierung

Im Falle der Polykondensation der Dialkalisalze der aromatischen Diphenole (**BHPPO**, **BHBP**) oder der Dithiole (**TBBT**, **BPBT**) mit dem „aktivierten“ aromatischen Dihalogenid (**BFPPO**) unter schwach basischen Bedingungen (K_2CO_3) in wasserfreiem dipolaraprotischem Lösungsmittel (NMP) werden Strukturen mit Molmassen von $M_n > 20.000 \text{ g mol}^{-1}$ angestrebt. Eine Vielzahl von niedermolekularen **PAEPPOs** und **PATEPPOs** wurden bereits in verschiedenen aprotisch-dipolaren Lösungsmitteln in Anwesenheit von Kaliumhydroxid (KOH) als Base aus Bis(4-fluorophenyl)phenylphosphinoxiden und Bisphenolen polymerisiert (244; 245). Erst der Einsatz der schwachen Base Kaliumcarbonat (K_2CO_3) sowie *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) führte zu höhermolekularen polymeren Produkten. Da die Nukleophilie der Benzolthiolate stärker ist als die der Phenolate, werden für die Synthese der **PATEPPOs** niedrigere Reaktionstemperaturen erwartet (37). Die Zielmolmasse liegt im Falle der hydrophoben *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e um den Faktor zwei höher als bei der bereits in Kapitel 7.1.2.2 diskutierten Synthese der funktionalisierten Analoga. Grund hierfür ist ein möglicher Molmassenabbau im postfunktionalisierenden Schritt. Daher werden zu Beginn die Reaktionsparameter bzgl. dieser Zielsetzung optimiert. Neben der Variation der Reaktionstemperatur *T* sowie des Basenüberschusses an Kaliumcarbonat werden die Reaktionsparameter wie die Reaktionszeit bei $t = 24 \text{ h}$, die Äquimolarität ($r = 1$) der eingesetzten Monomere sowie die Wahl des Lösungsmittels (NMP) konstant gehalten.

Zu Beginn der durchgeführten Optimierungsreaktion bezüglich der Variation des Basenüberschusses sowie der Reaktionstemperatur *T* wird der Einfluss der Reaktionszeit *t* im Bereich von $t = 14\text{-}24 \text{ h}$ auf die resultierende MMV untersucht. Die Synthese von **PAEPPO-I-d** wird bei einer Reaktionstemperatur von $T = 180 \text{ °C}$ sowie einem dreifachen Basenüberschuss an Kaliumcarbonat ($n_{K_2CO_3} = 3 n_{BHPPO}$) durchgeführt. Hierbei werden dem Reaktionsgemisch in einem Reaktionszeitraum von $t = 14\text{-}24 \text{ h}$ in konstanten Zeitabständen Proben entnommen und deren MMV ermittelt.

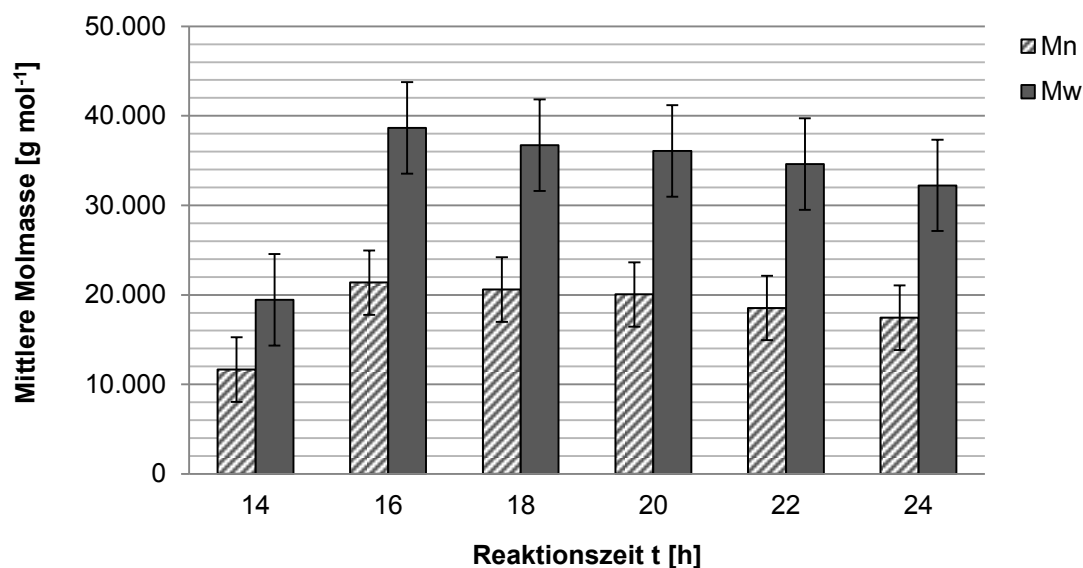


Abbildung 54: Mittlere Molmassen von **PAEPPPO-I-d** bei Reaktionszeiten von $t = 14\text{-}24$ h.

In Abbildung 54 ist die MMV in Abhängigkeit der Reaktionszeit t dargestellt. Um zu entscheiden, ob eine Reaktionszeit von $t = 24$ h ausreichend für zufriedenstellende Ergebnisse in Bezug auf die Molmasse sowie PD ist, wird bei einem weiteren Reaktionsversuch mit einem vierfachen Basenüberschuss an Kaliumcarbonat ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 4 n_{\text{BHPPPO}}$) und einer Reaktionstemperatur von $T = 180$ °C (**PAEPPPO-I-j**) der Reaktionszeitraum von $t = 18\text{-}48$ h untersucht.

In Abbildung 55 ist die MMV in Abhängigkeit der Reaktionszeit t dargestellt. Unter Berücksichtigung der in Abbildung 55 dargestellten Fehlerbalken liegen die Molmassen und die PDI-Werte der untersuchten Proben im Reaktionszeitraum von $t = 24\text{-}48$ h innerhalb der berechneten Fehlergrenzen und werden daher als konstant betrachtet. Lediglich bei einer Reaktionszeit von $t = 42$ h werden Molmassen erhalten, deren Werte selbst den Fehlerbereich der betrachteten Messmethode um einen Faktor von zwei übersteigen. Wird berücksichtigt, dass die Polykondensationsreaktion eine Gleichgewichts- bzw. Stufenwachstumsreaktion ist, kann es bei längeren Reaktionszeiten wie $t > 24$ h und bei hohen Reaktionstemperaturen wie $T = 180$ °C zu einem weiteren Zusammenschluss von mit aktiven Gruppen terminierten Polymerketten zu Polykondensaten höherer Molmasse kommen, welche bereits nach zwei weiteren Stunden Reaktionszeit $t = 44$ h wieder an den empfindlichen Etherbrückenbindungen aufgebrochen werden können. Wird somit der untersuchte Reaktionszeitraum von $t = 18\text{-}48$ h betrachtet, bleiben die ermittelten Molmassen über nahezu den gesamten Zeitraum stabil. Daher wird eine Reaktionszeit von $t = 24$ h als ausreichend betrachtet, um stabile Werte der Molmassen zu erhalten, welche eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse gewährleisten.

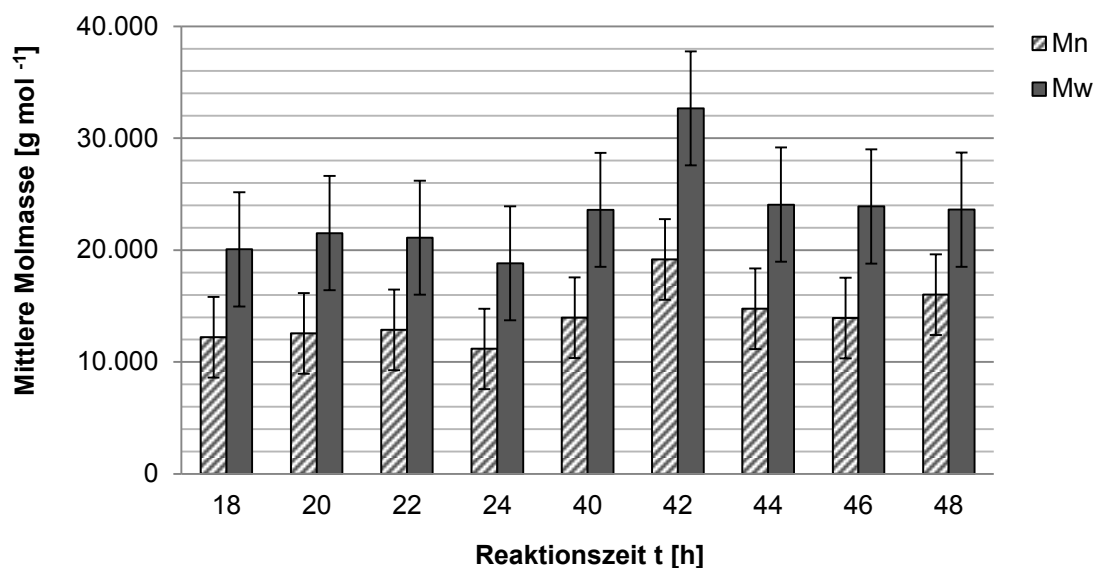


Abbildung 55: Mittlere Molmassen von **PAEPPO-I-j** bei Reaktionszeiten von $t = 18-48$ h.

Strukturvariationen im Bisphenolteil

Bei der Umsetzung des **BHPPPO** mit **BFPPPO** wird in einer Polykondensation das hydrophobe *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) des Typs I (**PAEPPO-I**) synthetisiert. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der Optimierungsreaktionen der Synthesen von **PAEPPO-I-a** bis **PAEPPO-I-v** zusammengefasst. Hierbei wird der Einsatz von drei- bis sechsfachen Basenüberschüssen an K_2CO_3 sowie der Reaktionstemperaturbereich von $T = 140-200$ °C untersucht. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse jedes einzelnen Syntheseblocks in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei konstantem Basenüberschuss diskutiert. Die Syntheseblöcke setzen sich folgendermaßen zusammen: **PAEPPO-I-a** bis **-e** ($n_{K_2CO_3} = 3 n_{BHPPPO}$), **PAEPPO-I-f** bis **-k** ($n_{K_2CO_3} = 4 n_{BHPPPO}$), **PAEPPO-I-l** bis **-p** ($n_{K_2CO_3} = 5 n_{BHPPPO}$) und **PAEPPO-I-q** bis **-v** ($n_{K_2CO_3} = 6 n_{BHPPPO}$).

Bei der Synthese von **PAEPPO-I-a** bis **PAEPPO-I-e** wird ein dreifacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{K_2CO_3} = 3 n_{BHPPPO}$) eingesetzt (246) und der Temperaturbereich von $140-200$ °C untersucht. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich werden sehr gute Ausbeuten von 86-95 % erhalten. Werden die erhaltenen Werte für die Zahlenmittel der Molmassen verglichen, ist zu sehen, dass sowohl eine zu niedrige Reaktionstemperatur von $T = 140$ °C (**PAEPPO-I-a**) als auch eine zu hohe Reaktionstemperatur von $T = 200$ °C (**PAEPPO-I-e**) lediglich zu sehr niedrigen mittleren Molmassen im Bereich von $1.400-9.100$ g mol⁻¹ führen.

Tabelle 24: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, der MMV sowie der Ausbeuten der synthetisierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinox-id) Typ I **PAEPPO-I-a** bis **PAEPPO-I-v**.

Versuch	K ₂ CO ₃ [Äq.]	T [°C]	LM	M _n [g mol ⁻¹]	M _w [g mol ⁻¹]	PDI	Ausbeute [%]
PAEPPO-I-a	3,0	140	NMP	1.400	4.200	2,86	90
PAEPPO-I-b	3,0	150	NMP	13.300	23.700	1,27	86
PAEPPO-I-c	3,0	160	NMP	23.300	25.500	1,19	88
PAEPPO-I-d	3,0	180	NMP	17.500	23.800	1,36	93
PAEPPO-I-e	3,0	200	NMP	9.100	13.100	1,43	95
PAEPPO-I-f	4,0	140	NMP	14.600	23.900	1,65	90
PAEPPO-I-g	4,0	150	NMP	15.700	23.300	1,49	86
PAEPPO-I-h	4,0	160	NMP	20.900	30.700	1,47	88
PAEPPO-I-i	4,0	170	NMP	17.100	26.400	1,54	98
PAEPPO-I-j	4,0	180	NMP	16.700	25.600	1,53	94
PAEPPO-I-k	4,0	200	NMP	11.500	16.500	1,44	85
PAEPPO-I-l	5,0	140	NMP	9.900	13.500	1,37	76
PAEPPO-I-m	5,0	150	NMP	9.400	12.800	1,37	75
PAEPPO-I-n	5,0	160	NMP	13.700	20.500	1,51	81
PAEPPO-I-o	5,0	170	NMP	9.400	13.900	1,47	78
PAEPPO-I-p	5,0	180	NMP	6.500	11.800	2,03	74
PAEPPO-I-q	6,0	140	NMP	7.400	10.000	1,35	63
PAEPPO-I-r	6,0	150	NMP	17.731	20.400	1,24	74
PAEPPO-I-s	6,0	160	NMP	16.000	27.900	1,74	70
PAEPPO-I-t	6,0	170	NMP	20.500	20.500	1,00	77
PAEPPO-I-u	6,0	180	NMP	14.900	28.300	1,89	77
PAEPPO-I-v	6,0	200	NMP	9.300	12.300	1,28	78

Im Temperaturbereich von T = 150-180 °C (**PAEPPO-I-b** bis **PAEPPO-I-d**) werden jedoch moderate Zahlenmittel der Molmassen im Bereich von M_n = 13.300-23.300 g mol⁻¹ in Kombination mit engen MMVen erhalten. Die höchste Molmasse mit M_n = 23.300 g mol⁻¹ verbunden mit der engsten MMV (PDI = 1,19) wird bei einer Reaktionstemperatur von T = 160 °C (**PAEPPO-I-c**) erhalten. Im Bereich von 140 bis 180 °C nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur die mittlere Molmasse zu und die Molmassenverteilung wird enger. Dies ist auf eine zunehmende Abnahme des niedermolekularen Anteils zurückzuführen (**PAEPPO-I-b bis -d**). Eine zu geringe Reaktionstemperatur von 140 °C führt zu einem niedermolekularen

Produkt mit einer breiten MMV, was auf eine unzureichende Deprotonierung des **BHPPPO** aufgrund einer unzureichenden Löslichkeit von K_2CO_3 in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln wie NMP zurückzuführen ist. Bei einer zu hoch gewählten Reaktionstemperatur von $180\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die mittlere Molmasse wiederum von $M_n = 23.300\text{ g mol}^{-1}$ auf $M_n = 17.500\text{ g mol}^{-1}$ ab. Ebenso wie bereits in 7.1.2.2 diskutiert, begünstigt eine hohe Reaktionstemperatur den Zerfall von $KHCO_3$, welcher bevorzugt die Bildung von Oligomeren zur Folge hat. Zudem weist eine Verbreiterung der MMV auf ein mit zunehmender Reaktionstemperatur eintretende Spaltung der neugebildeten Etherbrückenbindungen hin.

Bei der Synthese von **PAEPPO-I-f** bis **PAEPPO-I-k** wird ein vierfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{K_2CO_3} = 4 n_{BHPPPO}$) eingesetzt und der Temperaturbereich von $140\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Im Vergleich zu der zuvor diskutierten Versuchsreihe mit einem dreifachen Basenüberschuss werden bei einem vierfachen Basenüberschuss über den gesamten untersuchten Temperaturbereich moderate Molmassen im Bereich von $M_n = 11.500\text{-}20.900\text{ g mol}^{-1}$ mit engen MMV sowie guten Ausbeuten von $85\text{-}98\%$ erhalten. In Anbetracht der höchsten Ausbeute von 98% wird bei einer Reaktionstemperatur von $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$ (**PAEPPO-I-i**) das beste Ergebnis erzielt. Hierbei kann nicht ausgeschlossen werden, dass die nahezu quantitative Ausbeute im Polymer eingeschlossene anorganische Verunreinigungen enthält, welche durch mehrfaches Waschen mit warmem demineralisiertem Wasser nicht entfernt werden können. Die Prozedur des Aufreinigungsverfahrens des Rohproduktes entspricht einem mehrfachen Waschen mit warmem demineralisiertem Wasser ($T = 60\text{ }^\circ\text{C}$) und anschließender Filtration. Somit werden sämtliche wasserlöslichen anorganischen Salze (K_2CO_3 , $KHCO_3$, KOH , KF) sowie niedermolekulare Fraktionen, deren Molmassen ausreichend gering sind, damit sie das Porenmaterial des Filtermediums passieren können, abgetrennt. Dies wiederum erklärt die Tatsache, dass die bei der Synthese von **PAEPPO-I-a** bis **PAEPPO-I-v** erhaltenen PDI-Werte nahezu ausschließlich im Bereich $PDI < 2$ (Schulz-Flory-Verteilung) liegen. Im Vergleich zur analogen Versuchsdurchführung bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ und dem Einsatz von einem dreifachen Basenüberschuss (**PAEPPO-I-a**) führt die Synthese von **PAEPPO-I-f** mit einem vierfachen Basenüberschuss bereits zu einer moderaten mittleren Molmasse von $M_n = 14.600\text{ g mol}^{-1}$. Somit kann durch eine größere Menge an eingesetztem K_2CO_3 der bei **PAEPPO-I-a** beobachtete negative Effekt der beschränkten Löslichkeit von K_2CO_3 in NMP auf die Deprotonierung des **BHPPPO** kompensiert werden. Zudem werden im Bereich von $150\text{ bis }160\text{ }^\circ\text{C}$ mit zunehmender Reaktionstemperatur die MMV von **PAEPPO-I-g** und **-h** gegenüber **-f** enger, während die mittleren Molmassen vergleichbar bleiben. In Abhängigkeit der Reaktionstemperatur wird dementsprechend bei **PAEPPO-I-h** das Optimum zwischen hoher mittlerer Molmasse und niedrigem PDI erreicht. Auch in diesem Fall kann eine Ausbeute von 88% in Kombination mit einer engen MMV auf das Abtrennen der niedermolekula-

ren Anteile mit den wasserlöslichen anorganischen Salzen, wie bereits beschrieben, im Rahmen der Fällung und Aufreinigung des Rohprodukts zurückgeführt werden. Eine Reaktionstemperatur von 200 °C jedoch führt zu einem Produkt mit niedrigerer mittleren Molmasse $M_n = 11.500 \text{ g mol}^{-1}$ und Ausbeute von 85 %. Wie bereits bei der Synthese von **PAEPPO-I-e** argumentiert, kann auch in diesem Fall eine zu hoch gewählte Reaktionstemperatur zum einen den Zerfall von KHCO_3 stark begünstigen und somit eine zufriedenstellende Deprotonierung des **BHPPPO** nicht mehr gewährleisten und zur verstärkten Bildung niedermolekularer Anteile führen. Zum anderen können neugebildete Etherbrückenbindungen wieder aufgebrochen werden.

Bei der Synthese von **PAEPPO-I-I** bis **PAEPPO-I-p** wird ein fünffacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 5 n_{\text{BHPPPO}}$) eingesetzt und der Temperaturbereich von 140-180 °C untersucht. Es fällt sofort auf, dass bei einem fünffachen Basenüberschuss über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 140-180 °C nur niedrige Molmassen im Bereich von $M_n = 6.500\text{-}13.700 \text{ g mol}^{-1}$ mit engen MMV und lediglich moderate Ausbeuten von 74-81 % erzielt werden. Bei einer Reaktionstemperatur von $T = 160 \text{ °C}$ wird die höchste Molmasse von $M_n = 13.700 \text{ g mol}^{-1}$ und eine Ausbeute von 81 % (**PAEPPO-I-n**) erreicht. Der Einfluss der Reaktionstemperatur lässt sich lediglich in der Breite der MMVen erkennen. Im Bereich von 140-150 °C (**PAEPPO-I-I** und **-m**) werden zwar Produkte mit einer engen MMV ($\text{PDI} = 1,37$) aber moderaten Ausbeuten von 75-76 % erhalten. Trotz eines fünffachen Basenüberschusses liegt im Rohprodukt ein erheblicher niedermolekularer Anteil vor, welcher im Rahmen der Fällung und Aufreinigung des Rohproduktes entfernt wird und zu den erhaltenen engen MMVen führt. Bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C (**PAEPPO-I-n**) nimmt die mittlere Molmasse leicht zu ($M_n = 13.700 \text{ g mol}^{-1}$), die MMV wird etwas breiter ($\text{PDI} = 1,51$) und die Ausbeute nimmt leicht zu (81 %). Ebenso wie bereits bei den Synthesen mit einem drei- und vierfachen Basenüberschuss liegt auch bei einem fünffachen Basenüberschuss die optimale Reaktionstemperatur bei 160 °C (**PAEPPO-I-c**, **-h** und **-n**). Mit zunehmender Reaktionstemperatur nimmt im Bereich von 170-180 °C die mittlere Molmasse der Produkte **PAEPPO-I-o** und **-p** stark ab ($M_n = 6.500\text{-}9.400 \text{ g mol}^{-1}$), während die MMVen breiter ($\text{PDI} = 1,47\text{-}2,03$) werden und gleichzeitig die Ausbeuten abnehmen (74-78 %). Auch hier wirkt sich eine zu hoch gewählte Reaktionstemperatur aus den bereits angebrachten Argumenten negativ auf die Eigenschaften des resultierenden Produkts aus. Somit begünstigt ein fünffacher Basenüberschuss nicht die Bildung von Produkten mit höheren Molmassen im Vergleich zu einem bereits diskutierten drei- und vierfachem Basenüberschuss.

Bei der Synthese von **PAEPPO-I-q** bis **PAEPPO-I-v** wird ein sechsfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 6 n_{\text{BHPPPO}}$) eingesetzt und der Temperaturbereich von 140-200 °C untersucht.

Moderate Molmassen werden im Temperaturbereich von $T = 150\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Ausbeuten im Bereich von 70-77 % erzielt. Das beste Ergebnis in dieser Versuchsreihe wird bei einer Reaktionstemperatur von $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Molmasse von $M_n = 20.500\text{ g mol}^{-1}$ und einer Ausbeute von 77 % (**PAEPPO-I-t**) erhalten. Auch bei einem eingesetzten sechsfachen Basenüberschuss führt eine Reaktionstemperatur von $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem Produkt (**PAEPPO-I-q**) mit niedriger Molmasse ($M_n = 7.400\text{ g mol}^{-1}$) und geringer Ausbeute (63 %). Erst ab einer Reaktionstemperatur von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden moderate mittlere Molmassen erhalten, welche in einem Bereich von $M_n = 14.900\text{-}20.500\text{ g mol}^{-1}$ vergleichbar sind (**PAEPPO-I-r bis -u**). Somit ist eine Reaktionstemperatur von $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ unzureichend für eine vollständige Deprotonierung des **BHPPO**, welche für die Bildung von hochmolekularen Produkten notwendig ist. Im untersuchten Bereich von $150\text{-}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden, wie bereits erwähnt, Produkte mit vergleichbaren mittleren Molmassen und Ausbeuten, aber abweichenden PDIs erhalten. Bei $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine maximale mittlere Molmasse von $M_n = 20.5000\text{ g mol}^{-1}$, aber einem PDI von 1,00 erhalten. Die erwarteten PDI-Werte von Polykondensaten liegen in einem Bereich von zwei, was einer Schulz-Flory-Verteilung entspricht. Der im Fall von **PAEPPO-I-t** erhaltene, sehr niedrige Wert ist unerwartet und kann auf das dem Rohprodukt unterzogene Aufreinigungsverfahren zurückgeführt werden. Hierbei werden anorganische Salze sowie niedermolekulare Anteile, die das Porenmaterial des Filtermediums passieren können, durch mehrfaches Waschen mit warmem Wasser abgetrennt. Dieser Verlust kann ebenso Ursache für die moderate Ausbeute von 77 % sein. Mit weiter zunehmender Reaktionstemperatur nimmt zwar im Fall von **PAEPPO-I-u** und **-v** die mittlere Molmasse der erhaltenen Produkte stark bis zu $M_n = 9.300\text{ g mol}^{-1}$ ab, während die Breite der MMV bei $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ erst zu und ab $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ wieder abnimmt. Die Ausbeuten bleiben in diesem Temperaturbereich vergleichbar. Auch im Fall von **PAEPPO-I-v** führt eine sehr hohe Reaktionstemperatur von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem niedermolekularen Produkt, dessen Bildung in einem zunehmendem Zerfall des während der Deprotonierung des **BHPPO** entstandenen KHCO_3 sowie in einer zunehmenden Spaltung der neugebildeten Etherbrückenbindungen begründet liegt. Werden die Breiten der MMVn der gesamten Untersuchungsreihe **PAEPPO-I-q bis -v** betrachtet, weisen die variierenden PDI-Werte darauf hin, dass bei einem eingesetzten sechsfachen Basenüberschuss die hohe Basenkonzentration im Reaktionsgemisch es den gebildeten Oligomeren mit reaktiven Kettenenden zunehmend erschwert sich zu treffen und zu höhermolekularen Produkten zu reagieren.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass unabhängig von der Größe des eingesetzten Basenüberschusses die höchsten Molmassen sowie Ausbeuten in einem Temperaturbereich von $T = 160\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Lediglich bei einem fünffachen Basenüberschuss wie im Falle von **PAEPPO-I-l bis PAEPPO-I-p** nimmt die Reaktionstemperatur keinen signifikan-

ten Einfluss auf die Größe der resultierenden Molmasse. Die höchste Molmasse wird im Falle des **PAEPPO-I-c** bei einem dreifachen Basenüberschuss und einer Reaktionstemperatur von $T = 160\text{ °C}$ in Höhe von $M_n = 23.300\text{ g mol}^{-1}$ erzielt. Das Polymer zeigt dabei sehr gute Membranbildungseigenschaften.

Bei der Umsetzung des **BHBP** mit **BFPO** wird in einer Polykondensation das hydrophobe *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid) des Typs II (**PAEPPO-II**) synthetisiert. In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der Optimierungsreaktionen der Synthesen von **PAEPPO-II-a** bis **PAEPPO-II-d** zusammengefasst. Hierbei wird der Reaktionstemperaturbereich von $T = 120\text{--}180\text{ °C}$ untersucht.

Bei der Synthese von **PAEPPO-II-a** bis **PAEPPO-II-d** wird ein vierfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 4 n_{\text{BHBP}}$) eingesetzt und der Temperaturbereich von $120\text{--}180\text{ °C}$ untersucht. Im Temperaturbereich von $T = 120\text{--}160\text{ °C}$ werden lediglich kleine Molmassen im Bereich von $M_n = 800\text{--}4.500\text{ g mol}^{-1}$ in Kombination mit engen MMVen erhalten (**PAEPPO-I-a** bis **PAEPPO-II-c**). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von K_2CO_3 im eingesetzten polaraprotischen NMP sind hohe Reaktionstemperaturen notwendig, um eine ausreichende Deprotonierung des OH-terminierten Monomers, in diesem Fall BP, zu gewährleisten. Vergleichen mit dem zuvor diskutiertem System **PAEPPO-I** mit dem OH-terminierten Monomer **BHPPO** wird eine deutlich höhere Reaktionstemperatur von 180 °C (**PAEPPO-II-d**) benötigt, um ein höhermolekulares Produkt zu erhalten. Auffallend ist jedoch, dass bei einer Reaktionstemperatur von $T = 160\text{ °C}$ eine Steigerung der Ausbeute von ca. 30 % (**PAEPPO-II-c**) gegenüber **PAEPPO-II-b**, kombiniert mit einer engeren MMV ($\text{PDI} = 1,62$), zu beobachten ist. Grund hierfür ist die Prozedur des Aufreinigungsverfahrens des Rohproduktes. Durch das mehrfache Waschen mit warmem demineralisiertem Wasser ($T = 60\text{ °C}$) und anschließende Filtration werden überschüssige anorganische Salze wie überschüssiges K_2CO_3 sowie während der Polykondensationsreaktion gebildetes Kaliumfluorid (KF), Kaliumhydroxid (KOH) und Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) abgetrennt.

Tabelle 25: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, der MMV sowie der Ausbeuten der synthetisierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphin-oxid)e Typ II **PAEPPO-II-a** bis **PAEPPO-II-d**.

Versuch	K_2CO_3 [Äq.]	T [°C]	LM	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI	Ausbeute [%]
PAEPPO-II-a	4,0	120	NMP	800	1.200	1,46	54
PAEPPO-II-b	4,0	140	NMP	2.400	4.600	1,90	61
PAEPPO-II-c	4,0	160	NMP	4.500	7.200	1,62	94
PAEPPO-II-d	4,0	180	NMP	48.000	105.800	2,20	86

Durch den Filtrationsvorgang werden auch niedermolekulare Fraktionen des Rohprodukts neben den zuvor genannten wasserlöslichen anorganischen Salzen in das Filtrat überführt. Daraus folgt: je kleiner die Größenordnung der im Rohprodukt enthaltenen niedermolekularen Fraktionen ist, umso größer ist der Massenanteil, der durch Filtration abgetrennt wird, und somit geringere Ausbeuten erhalten werden. Das beste Ergebnis wird im Falle des **PAEPPO-II-d** bei einer Reaktionstemperatur von $T = 180\text{ °C}$ und einer Molmasse von $M_n = 48.000\text{ g mol}^{-1}$ erhalten. Filmbildungstests zeigen sehr gute Membranbildungseigenschaften.

Strukturvariation im Bisbenzothiolteil

Bei der Umsetzung des **TBBT** mit **BFPPO** wird in einer Polykondensation das hydrophobe *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid) des Typs I (**PATEPPO-I**) synthetisiert. In Tabelle 26 sind die Ergebnisse der Optimierungsreaktionen der Synthesen von **PATEPPO-I-a** bis **PATEPPO-I-s** zusammengefasst. Hierbei wird der Einsatz von drei- bis sechsfachen Basenüberschüssen an K_2CO_3 sowie der Reaktionstemperaturbereich von $T = 140\text{-}180\text{ °C}$ untersucht.

Bei der Synthese von **PATEPPO-I-a** bis **PATEPPO-I-d** wird ein dreifacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 3 n_{\text{TBBT}}$) eingesetzt und der Temperaturbereich von $140\text{-}180\text{ °C}$ untersucht. Bereits bei einer Reaktionstemperatur $T = 140\text{ °C}$ wird im Falle von **PATEPPO-I-a** in dieser Untersuchungsreihe die höchste Molmasse mit $M_n = 31.900\text{ g mol}^{-1}$ und einer sehr guten Ausbeute von 96 % erhalten. Im Reaktionstemperaturbereich von $T = 150\text{-}180\text{ °C}$ werden ebenso moderate Molmassen im Bereich von $M_n = 22.800\text{-}19.800\text{ g mol}^{-1}$ und Ausbeuten im Bereich von 87-90 % (**PAEPPO-I-b** bis **PAEPPO-I-d**) erzielt, während die entsprechenden PDI-Werte über den gesamten untersuchten Reaktionstemperaturbereich nahezu konstant bleiben. Mit zunehmender Reaktionstemperatur nehmen ab 150 °C die mittlere Molmasse sowie die Ausbeute der erhaltenen Produkte (**PATEPPO-I-b** bis **-d**) ab, während die entsprechenden PDI-Werte vergleichbar bleiben. Als Ursache dafür kann ein zunehmender Zerfall des im Zuge der Deprotonierung der **TBBT** gebildeten KHCO_3 sowie eine zunehmende Spaltung der neugebildeten Thioetherbindungen genannt werden.

Bei der Synthese von **PATEPPO-I-e** bis **PATEPPO-I-i** wird ein vierfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 4 n_{\text{TBBT}}$) eingesetzt und der Temperaturbereich von $140\text{-}180\text{ °C}$ untersucht. Bei einer Reaktionstemperatur von $T = 150\text{ °C}$ wird das beste Synthesergebnis, bezogen auf die gesamte Untersuchungsreihe, erreicht. Hierbei wird eine Molmasse von $M_n = 40.900\text{ g mol}^{-1}$ in einer sehr guten Ausbeute von 97 % erhalten (**PATEPPO-I-f**). Die PDI-Werte bleiben nahezu konstant in einem Bereich von $\text{PDI} = 1,63\text{-}1,77$ und guten Ausbeuten im Bereich von 81-94 % (**PATEPPO-I-e**, **PATEPPO-I-g** bis **PATEPPO-I-i**).

Tabelle 26: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, der MMV sowie der Ausbeuten der synthetisierten *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)e Typ I **PATEPPO-I-a** bis **PATEPPO-I-s**

Versuch	K ₂ CO ₃ [Äq.]	T [°C]	LM	M _n [g mol ⁻¹]	M _w [g mol ⁻¹]	PDI	Ausbeute [%]
PATEPPO-I-a	3,0	140	NMP	31.900	57.700	1,80	96
PATEPPO-I-b	3,0	150	NMP	19.800	32.900	1,67	90
PATEPPO-I-c	3,0	160	NMP	22.800	38.600	1,69	87
PATEPPO-I-d	3,0	180	NMP	16.000	25.300	1,58	89
PATEPPO-I-e	4,0	140	NMP	14.700	25.100	1,65	81
PATEPPO-I-f	4,0	150	NMP	40.900	66.700	1,63	97
PATEPPO-I-g	4,0	160	NMP	11.100	19.500	1,69	86
PATEPPO-I-h	4,0	170	NMP	21.600	35.700	1,65	86
PATEPPO-I-i	4,0	180	NMP	15.400	27.700	1,77	94
PATEPPO-I-j	5,0	140	NMP	21.600	35.700	1,65	83
PATEPPO-I-k	5,0	150	NMP	19.400	31.700	1,64	75
PATEPPO-I-l	5,0	160	NMP	25.700	42.000	1,64	93
PATEPPO-I-m	5,0	170	NMP	6.100	9.000	1,48	90
PATEPPO-I-n	5,0	180	NMP	19.200	30.100	1,57	86
PATEPPO-I-o	6,0	140	NMP	5.600	8.200	1,46	76
PATEPPO-I-p	6,0	150	NMP	5.500	8.200	1,47	82
PATEPPO-I-q	6,0	160	NMP	5.400	8.100	1,50	86
PATEPPO-I-r	6,0	170	NMP	5.300	7.800	1,46	90
PATEPPO-I-s	6,0	180	NMP	13.900	20.400	1,46	72

Verglichen mit der bereits diskutierten Untersuchungsreihe **PATEPPO-I-a** bis **-d** wird im Fall von **PATEPPO-I-f** beim Einsatz eines vierfachen Basenüberschusses eine Reaktionstemperatur von 150 °C benötigt, um ein höhermolekulares, mit **PATEPPO-I-a** vergleichbares Produkt zu erreichen. Mit zunehmender K₂CO₃-Konzentration des Reaktionsgemisches gewinnt die schlechte Löslichkeit des K₂CO₃ in NMP zunehmend Einfluss auf den Grad der Deprotonierung des SH-terminierten Monomers TBBT. Somit ist gegenüber dem Einsatz eines dreifachen Basenüberschusses eine höhere Reaktionstemperatur notwendig, um eine ausreichende Deprotonierung des TBBT zu gewährleisten, welche zu höhermolekularen Produkten führt. Der Einbruch der mittleren Molmasse von **PATEPPO-I-g** auf M_n = 11.100 g mol⁻¹ bei 160 °C kann auf eine mit zunehmender Reaktionstemperatur zunehmende Spaltung der neugebildeten Thioetherbrückenbindungen zurückgeführt werden. Die ebenso geringere

Ausbeute von 86 % bei vergleichbaren PDIs weist darauf hin, dass die abgespaltenen niedermolekularen Anteile durch den bereits beschriebenen Aufreinigungsprozess vom Rohprodukt abgetrennt werden. Mit weiter zunehmender Reaktionstemperatur im Bereich von 170-180 °C nimmt die mittlere Molmasse im Fall von **PATEPPO-I-h** zunächst auf $M_n = 21.600 \text{ g mol}^{-1}$ zu, während sie bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C wieder auf $M_n = 15.400 \text{ g mol}^{-1}$ für **PATEPPO-I-i** abnimmt, die Ausbeute jedoch auf einen Wert von 94 % zunimmt. Somit muss die niedrige mittlere Molmasse von **PATEPPO-I-g** mit $M_n = 11.100 \text{ g mol}^{-1}$ isoliert betrachtet werden. Diese sehr niedrige Molmasse muss zudem als Resultat ungenügend getrockneter eingesetzter Ausgangsverbindungen betrachtet werden. Die weitere bei 170-180 °C beobachtete Abnahme der mittleren Molmassen kann in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur auf einen zunehmendem Zerfall des durch die Deprotonierung des TBBT entstandene KHCO_3 sowie die Spaltung der neugebildeten Thioetherbrückenbindungen zurückgeführt werden.

Ähnliche Ergebnisse werden bei der Synthese von **PATEPPO-I-j** bis **PATEPPO-I-n** unter Einsatz eines fünffachen Überschusses an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 5 n_{\text{TBBT}}$) erhalten. Moderate Molmassen werden im Bereich von $M_n = 19.200\text{-}25.700 \text{ g mol}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von $T = 140\text{-}160 \text{ °C}$ (**PATEPPO-I-j** bis **PATEPPO-I-l**) sowie bei $T = 180 \text{ °C}$ (**PATEPPO-I-n**) und Ausbeuten im Bereich von 75-93 % beobachtet. Ebenso wie bei der zuvor diskutierten Untersuchungsreihe **PATEPPO-I-e** bis **-i** ist auch beim Einsatz eines fünffachen Basenüberschusses ein Einbruch der mittleren Molmasse bei 170 °C (**PATEPPO-I-m**) auf einen Wert von $M_n = 6.100 \text{ g mol}^{-1}$ zu beobachten. Auch hier wird die beobachtete starke Abnahme der mittleren Molmasse nicht nur auf einen mit zunehmender Reaktionstemperatur zunehmendem Zerfall des KHCO_3 und der Spaltung der neugebildeten Thioetherbrückenbindungen, sondern ebenso auf eine unzureichende Trocknung der eingesetzten Ausgangsprodukte zurückgeführt.

Bei der Synthese von **PATEPPO-I-o** bis **PATEPPO-I-s** wird ein sechsfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 6 n_{\text{TBBT}}$) eingesetzt und der Temperaturbereich von 140-180 °C untersucht. Im untersuchten Reaktionstemperaturbereich von $T = 140\text{-}170 \text{ °C}$ werden Produkte mit niedrigen und vergleichbaren mittleren Molmassen von $M_n = 5.300\text{-}5.600 \text{ g mol}^{-1}$, PDI-Werten (**PATEPPO-I-o** bis **PATEPPO-I-r**) und Ausbeuten im Bereich von 76-90 % erhalten. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C wird für **PATEPPO-I-s** eine moderate mittlere Molmasse von $M_n = 13.900 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten. Mit zunehmendem eingesetztem Basenüberschuss, werden höhere Reaktionstemperaturen benötigt, um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, dass sich die bereits gebildeten aktivierten Oligomere im Reaktionsgemisch treffen und zu höhermolekularen Produkten, gemäß einer Stufenwachstumsreaktion, reagieren.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass im Vergleich zu den zuvor diskutierten Versuchsreihen im Hinblick auf die Syntheseoptimierung von **PAEPPO-I** sowie **PAEPPO-II** bereits bei niedrigeren Reaktionstemperaturen im Bereich von $T = 140\text{-}160\text{ °C}$ sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Molmassen als auch der Ausbeuten beim Einsatz eines drei- bis vierfachen Basenüberschusses an K_2CO_3 erhalten werden. Wird die gesamte Versuchsreihe betrachtet, kann kein Einfluss des variierenden Basenüberschusses an K_2CO_3 auf die resultierenden Molmassen beobachtet werden. Lediglich bei einem sechsfachen Basenüberschuss werden sehr niedrige und konstante Molmassen im Bereich von $M_n = 5.300\text{-}5.600\text{ g mol}^{-1}$ (**PATEPPO-I-o** bis **PATEPPO-I-r**) unabhängig von der Reaktionstemperatur erhalten. Die höchste Molmasse wird im Falle des **PATEPPO-I-f** bei einem vierfachen Basenüberschuss und einer Reaktionstemperatur von $T = 150\text{ °C}$ in Höhe von $M_n = 40.900\text{ g mol}^{-1}$ erzielt.

Da bei der Synthese von **PATEPPO-I-f** die höchste mittlere Molmasse von $M_n = 40.900\text{ g mol}^{-1}$ des untersuchten Systems **PATEPPO-I** erreicht wird, wird dieses ausgewählt, um in einem weiteren Syntheseschritt zum analogen *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid) (**PASPPO**) oxidiert zu werden. Hierbei wird Wasserstoffperoxid (H_2O_2 ; 30 %) als Oxidationsmittel eingesetzt. Durch Zugabe von Carbonsäuren wie der Ameisensäure (HCOOH) unter Eiskühlung wird die Oxidationskraft des Wasserstoffperoxids unter Bildung (*in-situ*) von Peroxycarbonsäuren (hier: Peroxyameisensäure), welche freie Hydroperoxidgruppen (HOO -Gruppen) enthalten, deutlich verstärkt. Bereits bei Raumtemperatur bildet die Peroxyameisensäure Radikale wie $\text{HO}\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$, welche als die eigentlichen Oxidantien wirken.

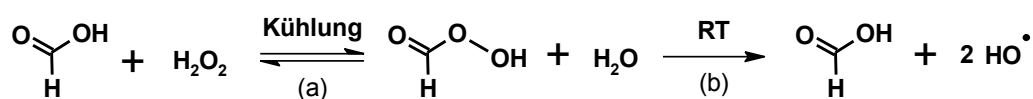


Abbildung 56: (a) Reaktion von Ameisensäure (HCOOH) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) unter Kühlung zur Peroxyameisensäure und Wasser; (b) Bildung der $\text{HO}\cdot$ -Radikale bei Raumtemperatur.

In Tabelle 27 sind die Ergebnisse der Optimierungsreaktionen bezüglich der Oxidation des *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)s **PATEPPO-I** zum **PASPPO-a** bis **PASPPO-d** zusammengefasst. Hierbei wird der Reaktionstemperaturbereich von $T = 40\text{-}100\text{ °C}$ bei einer konstanten Reaktionszeit von $t = 24\text{ h}$ sowie einem konstanten Verhältnis an Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Ameisensäure (HCOOH) untersucht. Das zum Sulfon oxidierte **PASPPO** ist in gängigen organischen sowie anorganischen Lösungsmitteln nicht löslich und erschwert somit eine strukturelle Identifikation, da die Analyse mittels NMR-Spektroskopie sowie mit Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Molmasse (GPC, Viskosimetrie) in diesem Fall nicht angewandt werden kann.

Tabelle 27: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, die Elementaranalyseergebnisse und die Ausbeuten der *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)e **PASPPO-a** bis **PASPPO-d**.

		PASPPO-a	PASPPO-b	PASPPO-c	PASPPO-d
	T [°C]	40	60	80	100
	Ausbeute [%]	73	82	92	94
	theoretisch	experimentell			
C [%]	58,06	56,86	56,82	56,94	56,74
H [%]	3,41	3,43	3,42	3,44	3,43
S [%]	15,50	15,22	15,87	15,76	14,59
P [%]	4,99	5,07	5,08	5,14	4,79

Reaktionszeit $t = 24 \text{ h} = \text{konstant}$; $c(\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2) = \text{konstant}$.

Alternativ wird die Elementzusammensetzung mittels der Elementaranalyse ermittelt. Die beste Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Werten bezüglich der Elementzusammensetzung der synthetisierten *homo*-Poly(arylsulfon)e wird bei einer Reaktionstemperatur von $T = 80 \text{ °C}$ und einer Ausbeute von 92 % erhalten. Die Oxidationsreaktion erfolgt heterogen. Das Ausgangsmaterial *homo*-Poly(arylen-thioether) quillt lediglich in Ameisensäure bei Raumtemperatur sehr stark. Die ursprünglichen Polymerfäden bilden im stark gequollenen Zustand einen fest zusammenhängenden Polymerklumpen. Da die Oxidationsreaktion aufgrund der Nichtlöslichkeit des **PATEPPO-I** in Ameisensäure lediglich an der Oberfläche stattfinden kann, muss das gequollene **PA-TEPPO-I** vor der Zugabe zur gekühlten Peroxyameisensäure mechanisch zerkleinert werden, um die reaktive Oberfläche zu vergrößern. Somit sind erhöhte Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten notwendig, damit eine vollständige Umsetzung des gequollenen **PATEPPO-I** gewährleistet ist. Bei ausreichend hohem Zerkleinerungsgrad wird eine vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials erreicht. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, wird das Ausgangsmaterial vereinzelt nur in einer abreagierten geschlossenen Oberfläche verkapselt, so dass eine quantitative Umsetzung nicht mehr möglich ist. Die Oxidation der Thio-brückenbindung erfolgt zunächst über die Bildung des entsprechenden Sulfoxides und ist vollständig nach Ausbildung des entsprechenden Sulfons (Abbildung 57) (242).

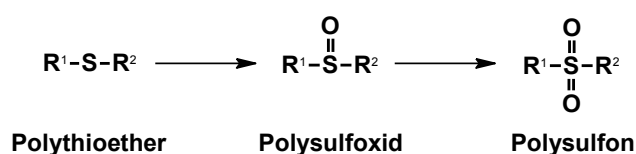


Abbildung 57: Oxidation eines Polythioethers über die Bildung eines Polysulfoxides zum Polysulfon (242).

Gegenüber der Thioetherbrückenbindung sind die analogen Sulfonbrückenbindungen sehr stabile Verbindungen, welche lediglich durch Schmelzen in Alkalihydroxiden degradiert werden können (231). Da der Schwefel der Sulfonbrücke in der höchstmöglichen Oxidationsstufe vorliegt, wirkt diese auf die benachbarten Benzolringe als elektronenziehende Gruppe (-I-Effekt). Durch den induzierten Elektronenmangel im Arylengrundgerüst wird die Oxidationsbeständigkeit begründet. Zudem ist die Sulfongruppe durch Mesomerie (-M-Effekt) sehr stark mit dem Aromaten verknüpft. Aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen während der Sulfonierung mit Oleum werden die stabileren Polysulfone gegenüber den Polythioethern bevorzugt. Aufgrund der Nichtlöslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln kann eine vollständige Umsetzung des **PATEPPO-I** zum **PASPPO** nur über FT-IR-spektroskopische Untersuchung nachgewiesen werden. In Abbildung 58 ist das FT-IR-Spektrum von **PAS-PPO-c** dargestellt. Die Phosphinoxidgruppe (P=O) zeigt eine starke Absorptionsbande bei 1290 cm^{-1} (b) und 1203 cm^{-1} (b') (230). Eine vollständige Oxidation der Thioetherbrückenbindungen (R-S-R) zu den entsprechenden Sulfonverbindungen (R-SO₂-R) kann durch die Bande bezüglich der asymmetrischen Streckschwingung (S=O) bei 1331 cm^{-1} (a) sowie der symmetrischen Streckschwingung bei 1163 cm^{-1} (a') bestätigt werden (Abbildung 57).

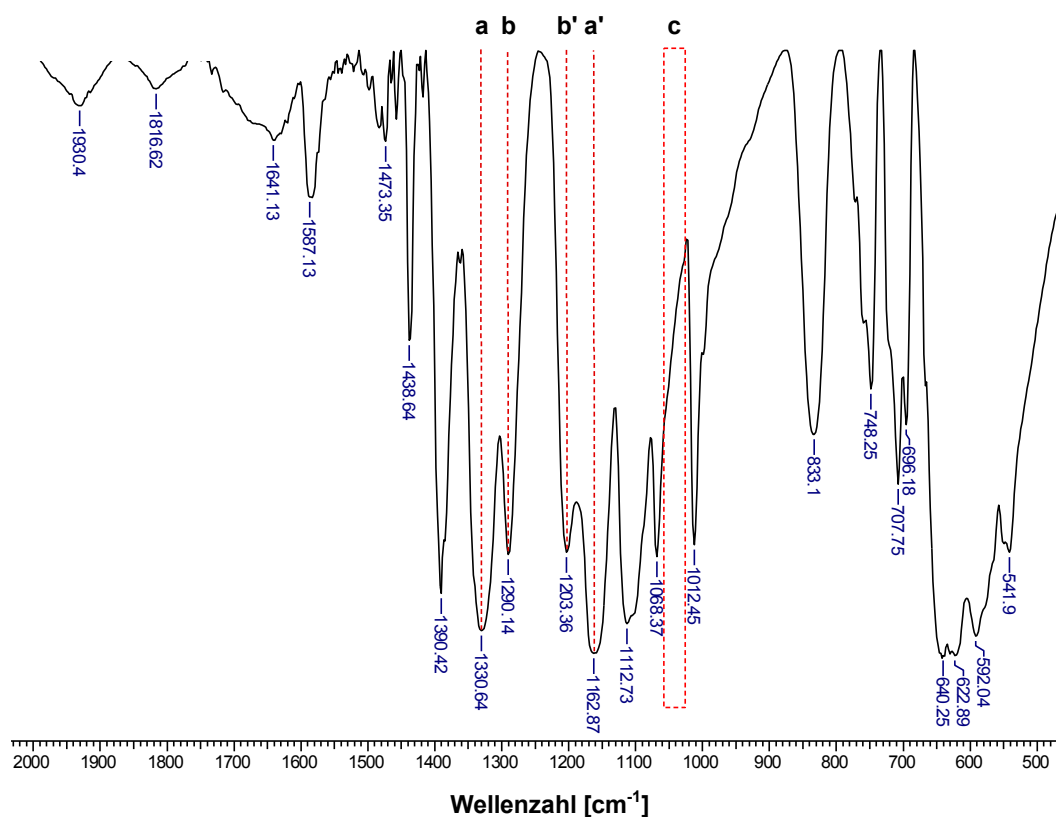


Abbildung 58: FT-IR-Spektrum des **PASPPO-c**.

Zudem fehlt die für ein Sulfoxid (-S=O) charakteristische Absorptionsbande bei 1060-1040 cm^{-1} (243; 227).

Bei der Umsetzung des **BPBP** mit **BFPO** wird in einer Polykondensation das hydrophobe *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid) des Typs II (**PATEPPO-II**) synthetisiert. In Tabelle 28 sind die Ergebnisse der Optimierungsreaktionen für die Synthesen von **PA-TEPPO-II-a** bis **PATEPPO-II-d** zusammengefasst. Hierbei wird der Reaktionstemperaturbereich von $T = 120\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht.

Bei der Synthese von **PATEPPO-II-a** bis **PATEPPO-I-d** wird ein vierfacher Überschuss an K_2CO_3 ($n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 4 n_{\text{BPBT}}$) eingesetzt und der Temperaturbereich von $120\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Bei einer Reaktionstemperatur von $120\text{ }^\circ\text{C}$ wird lediglich eine mittlere Molmasse von $M_n = 8.500\text{ g mol}^{-1}$ mit einer geringen Ausbeute von 54 % für **PATEPPO-II-a** erhalten. Somit sind $120\text{ }^\circ\text{C}$ unzureichend, um eine ausreichende Deprotonierung des **BPBP** und somit die Bildung von höhermolekularen Produkten gewährleistet. Durch das mehrfache Waschen des Rohprodukts mit warmem Wasser werden zudem die niedermolekularen Anteile, welche das Porenmaterial passieren können, vom Rohprodukt abgetrennt. Mit weiter zunehmender Reaktionstemperatur bis $160\text{ }^\circ\text{C}$ (**PATEPPO-II-b** und **-c**) bleiben die mittleren Molmassen sowie die PDIs der erhaltenen Produkte vergleichbar, während die Ausbeute für **PATEPPO-II-c** auf bis zu 94 % zunimmt. Somit nimmt der Anteil der niedermolekularen Fraktion, welche auf eine unzureichende Deprotonierung des **BPBT** zurückzuführen ist, wie bereits bei **PA-TEPPO-II-a** diskutiert, mit zunehmender Reaktionstemperatur in diesem Untersuchungsbereich ab. Vielmehr nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur der Einfluss der Spaltung der neugebildeten Thioetherbrückenbindungen zu, was sich bei **PATEPPO-II-d** in einer bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ enger werdenden MMV widerspiegelt. Die höchste Molmasse wird im Falle des **PA-TEPPO-II-d** bei einer Reaktionstemperatur von $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ in Höhe von $M_n = 11.800\text{ g mol}^{-1}$ und einer Ausbeute von 86 % erzielt.

Tabelle 28: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, der MMV sowie der Ausbeuten der synthetisierten *homo*-Poly(arylethioetherphenylphosphinoxid)e Typ II **PATEPPO-I-a** bis **PATEPPO-I-d**.

Versuch	K_2CO_3 [Äq.]	T [$^\circ\text{C}$]	LM	M_n [g mol^{-1}]	M_w [g mol^{-1}]	PDI	Ausbeute [%]
PATEPPO-II-a	4,0	120	NMP	8.500	14.500	1,70	54
PATEPPO-II-b	4,0	140	NMP	10.300	16.800	1,64	61
PATEPPO-II-c	4,0	160	NMP	8.900	15.800	1,77	94
PATEPPO-II-d	4,0	180	NMP	11.800	17.700	1,50	86

7.2.1.3 Thermische Stabilität

Ebenso wie die bereits in Kapitel 7.1.2.3 diskutierte thermische Stabilität der *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e (**TsPAEPPPO-I** und **TsPAEPPPO-II**) sowie der *homo*-Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)e (**TsPATEPPPO-I** und **TsPATEPPPO-II**) werden im Folgenden die nicht-funktionalisierten Analoga **PAEPPPO-I-h**, **PAEPPPO-II-d**, **PATEPPPO-I-g** sowie deren Sulfone **PASPPPO-c** und **PATEPPPO-II-d** betrachtet. Strukturbedingt werden hier lediglich die Degradationstemperatur des aromatischen Polymergerüsts ($T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$) sowie der fünfprozentige Massenverlust der untersuchten Probe (T_{d5}) diskutiert. Im Fall der Polythioether (**PATEPPPO-I-h**, **PATEPPPO-II-d**) sowie des Sulfons (**PASPPPO-c**) wird zudem die Temperatur angegeben, die im FT-IR zusätzlich eine Bande induziert, die charakteristisch für die asymmetrische Streckschwingung der S=O-Bindung (1352–1342 cm^{-1}) ist. In diesem Fall ist diese Bande nicht auf die Abspaltung der Sulfonsäuregruppen, wie bereits in Kapitel 7.1.2.3 beschrieben, zurückzuführen, sondern auf die Degradation der Thioetherbindung. Da die Messungen unter sauerstoffreicher Atmosphäre durchgeführt werden, ist die Detektion der Bande der S=O-Bindung in den FT-IR-Spektren auf Degradation der S-C-Bindung der Thioetherbindung und deren anschließender Oxidation zurückzuführen. In Tabelle 29 sind die ermittelten Temperaturen der Degradation des Polymergerüsts ($T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$), die Degradationstemperatur der Thioetherbrückenbindung (T_{SO_3}), des fünfprozentigen Massenverlusts (T_{d5}) sowie die MMV der untersuchten Polyether, -thioether sowie des Sulfons zusammengefasst. In diesem Fall dient die Untersuchung der thermischen Stabilität anders als im Falle der *tri*-sulfonierten Analoga zur Abschätzung der Betriebsfähigkeit in einer Mitteltemperatur-Brennstoffzelle, sondern vielmehr zur Untersuchung des Einflusses eines hohen Funktionalisierungsgrades auf die thermische Stabilität der diskutierten Polymermaterialien.

Tabelle 29: Übersicht über $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$, $T_{\text{SO}_2}^{\text{onset}}$ sowie T_{d5} zur Abschätzung der thermischen Stabilität von **PAEPPPO-I-h**, **PAEPPPO-II-d**, **PATEPPPO-I-g**, **PASPPPO-c** und **PATEPPPO-II-d** sowie deren MMV.

Polymer	$T_{\text{SO}_2}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	T_{d5} [°C]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
PAEPPPO-I-h	-**	524	505	20.900	30.700	1,47
PAEPPPO-II-d	-**	509	519	48.000	105.800	2,20
PATEPPPO-I-g	440	483	503	11.100	19.500	1,69
PATEPPPO-II-d	515	515	527	11.800	17.700	1,50
PASPPPO-c	325	533	481	-*	-*	-*

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm^{-1}); **unlöslich im Eluenten.

Maßgeblich entscheidend für die Einschätzung der thermischen Stabilität ist die Bindungsstärke der C-O-Bindung der Etherbrückenbindung und der C-S-Bindung der Thioetherbrückenbindung. Theoretisch betrachtet besitzt die C-S-Bindung eine Bindungsenergie von $\Delta H = 272 \text{ kJ mol}^{-1}$ und einem Bindungsabstand von $d = 182 \text{ pm}$ und die C-O-Bindung eine Bindungsenergie von $\Delta H = 358 \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine Bindungslänge von $d = 143 \text{ pm}$ (238). Im Hinblick auf die höhere Bindungsstabilität der C-O-Bindung gegenüber der C-S-Bindung ist zu erwarten, dass die ermittelten Temperaturwerte des fünfprozentigen Massenverlustes (T_{d5}) der Polythioether niedriger sind als die der untersuchten Polyether. Die bestimmten Werte aller untersuchten hydrophoben Poly(arylenphenylphosphinoxid)e (**PAEPPO-I-h**, **PAEPPO-II-d**, **PATEPPO-I-g** und **PATEPPO-II-d**) für den fünfprozentigen Massenverlust T_{d5} liegen im Bereich von $\Delta T_{d5} = 503\text{-}525 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Poly(arylenphenyl-phosphinoxidsulfon) (**PASPPO-d**) zeigt einen Wert von $T_{d5} = 481 \text{ }^\circ\text{C}$. Unter Berücksichtigung des systematischen geräteabhängigen Fehlers von $\pm 20 \%$ werden die erhaltenen Temperaturwerte als nahezu identisch betrachtet. Die Werte der Temperaturen der Degradation des Polymergerüsts liegen ebenso im Bereich von $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 483\text{-}533 \text{ }^\circ\text{C}$, jedoch mit abweichender Zuordnung. Somit ist es notwendig, nicht nur die Ergebnisse der untersuchten nicht-funktionalisierten Polymere bezüglich ihrer Stoffklasse miteinander zu vergleichen, sondern jedes Polymer separat zu betrachten. Im Falle des **PAEPPO-I-h** liegt die Temperatur des fünfprozentigen Massenverlustes bei $T_{d5} = 505 \text{ }^\circ\text{C}$, und die Temperatur der beginnenden Degradation des Polymergerüsts bei $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 524 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Bindungsenergie einer C=C-Bindung des aromatischen Polymergerüsts liegt bei $\Delta H = 614 \text{ kJ mol}^{-1}$ und besitzt eine Bindungslänge von $d = 134 \text{ pm}$. Somit ist die C=C-Bindung um nahezu den Faktor 2 stärker als die zuvor beschriebene C-O-Bindung der Etherbrückenbindung, so dass erst bei höheren Temperaturen ein Bindungsbruch erzwungen wird. Da im Falle des **PAEPPO-I-h** $T_{d5} > T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ ist, ist der fünfprozentige Massenverlust dementsprechend auf die Degradation der C-O-Bindung der Etherbrückenbindung zurückzuführen. Die entsprechenden Temperaturwerte der Degradation des Polymergerüsts und des fünfprozentigen Massenverlustes zeigen im Falle des **PAEPPO-II-d** im Vergleich zum bereits diskutierten **PAEPPO-I-h** lediglich eine Differenz von $\Delta T = 10 \text{ K}$ und sind somit stärker an den gerätespezifischen Fehler von 20 K gekoppelt. Somit kann nicht unterschieden werden, ob die Degradation der C-O-Bindung der Etherbrückenbindung bei niedrigeren Temperaturen einsetzt als die Degradation des Polymergerüsts, oder ob beide Degradationsvorgänge simultan einsetzen.

In Abbildung 59 sind die TGA-Kurven sowohl der nicht-funktionalisierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e, der analogen Polythioether als auch des entsprechenden Sulfons dargestellt.

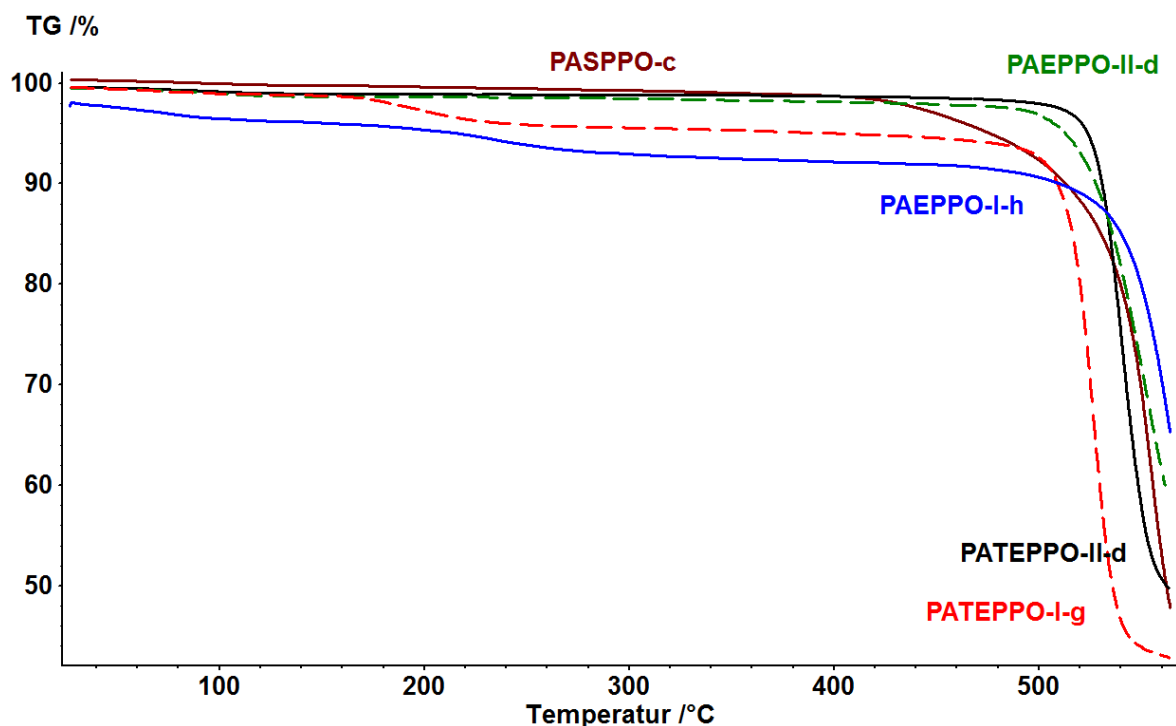


Abbildung 59: TGA-Kurven der nicht-funktionalisierten **PAEPPO-I-h** (blau), **PAEPPO-II-d** (grün), **PATEPPO-I-g** (rot), **PATEPPO-II-d** (schwarz) und **PASPPO-c** (braun).

Ebenso wie bei den TGA-Kurven der bereits diskutierten tri-sulfonierten Analoga stabilisieren sich auch hier alle Proben bezüglich ihrer Massenverluste ab einer Temperatur von $T = 200\text{ °C}$. Trotz eines vorangegangenen Trocknungsverfahrens nehmen auch die nicht-funktionalisierten Proben während der Probenpräparation Luftfeuchtigkeit aus der Umgebung auf. Ab einer Expositionstemperatur von $T = 200\text{ °C}$ wird dieses Wasser vollständig abgetrennt. Die Dehydratisierung der Proben muss bei der Betrachtung der ermittelten Werte für den fünfprozentigen Massenverlust berücksichtigt werden. Die hier diskutierten hydrophoben Polymerproben verlieren im Vergleich zu ihren *tri*-sulfonierten Analoga bis zu einer Expositionstemperatur von $T = 200\text{ °C}$ zwar 50 % weniger Wasser, dennoch ist es unabdingbar, diesen Effekt innerhalb dieser Untersuchungsreihe aufgrund der eng beieinander liegenden Werte in die Diskussion miteinzubeziehen. In Abbildung 49 ist somit zu erkennen, dass das **PAEPPO-I-h** im Vergleich zum **PAEPPO-II-d** bis zur Expositionstemperatur von $T = 200\text{ °C}$ einem um 6 Gew.-% stärkeren Massenverlust unterliegt. Diese Beobachtung hat somit einen starken Einfluss auf den entsprechenden Wert des fünfprozentigen Massenverlustes, der alle drei bisher diskutierten Degradations- bzw. Dehydratisierungseffekte zusammenfasst. Aus diesem Grunde ist es im Falle der zu vergleichenden Proben von **PAEPPO-I-h** und **PAEPPO-II-d** nicht möglich, zu entscheiden, welche eine höhere thermische Stabilität besitzt. Bei der nun folgenden Diskussion der thermischen Stabilität der hydrophoben Polythioether trägt die Degradationstemperatur der Thioetherbrückenbindung maßgeblich zur Inter-

pretation des fünfprozentigen Massenverlustes und somit zum Verständnis des Degradationsverhaltens bezüglich thermischer Exposition bei. Im Falle von **PATEPPO-I-g** setzt die Degradation der C-S-Bindung der Thioetherbrückenbindung bereits bei $T_{\text{SO}_2}^{\text{onset}} = 440 \text{ °C}$ und die Degradation des Polymergerüsts bei $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 483 \text{ °C}$ ein. Da der fünfprozentige Massenverlust erst bei einer Expositionstemperatur von $T_{\text{d}_5} = 503 \text{ °C}$ detektiert wird, werden diesem Wert sowohl die Degradationsvorgänge als auch die Dehydratisierung zugeordnet. Im Falle von **PATEPPO-II-d** setzt die Degradation der C-S-Bindung der Thioetherbrückenbindung simultan mit der Degradation des Polymergerüsts bei $T_{\text{SO}_2}^{\text{onset}} = T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 515 \text{ °C}$ ein. Somit besitzt **PATEPPO-II-d** gegenüber dem **PATEPPO-I-g** bezüglich der thermischen Degradation der C-S-Bindung der Thioetherbrückenbindung eine höhere thermische Stabilität. Bei der Betrachtung des zum Polythioether **PATEPPO-I-g** analogen Sulfons **PASPPO-c** fällt auf, dass die Degradation der C-S-Bindung der Sulfonbrückenbindung bereits bei einer Expositionstemperatur von $T_{\text{SO}_2}^{\text{onset}} = 325 \text{ °C}$ einsetzt, während das Polymergerüst erst bei $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 533 \text{ °C}$ thermisch gespalten wird.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass alle in Abbildung 59 dargestellten und in diesem Kapitel diskutierten Kurven einen zweistufigen Kurvenverlauf zeigen, beginnend mit der Dehydratisierung bis zu einer Temperatur von $T = 200 \text{ °C}$, gefolgt von der zweiten Stufe, welche auf die Degradation des Polymergerüsts zurückzuführen ist. Das Fehlen der zweiten Stufe, welche signifikant für die Spaltung der C-S-Bindung der Thioetherbrückenbindung ist, ist aufgrund der zu geringen Massenabnahme, welche auf diesen Degradationsschritt zurückzuführen ist, nicht zu erkennen. Der entscheidende Degradationsschritt zur Abschätzung der thermischen Stabilität liegt in der ersten Degradationsstufe, welche nach der Dehydratisierung bis $T = 200 \text{ °C}$ der Degradation der C-O-Bindung der Etherbrückenbindung bzw. der C-S-Bindung der Thioetherbrückenbindung zuzuordnen ist. Beide Effekte werden lediglich in den ermittelten Werten des fünfprozentigen Massenverlustes zusammengefasst. Die höchsten Werte werden für **PAEPPO-II-d** mit $T_{\text{d}_5} = 519 \text{ °C}$ und für **PATEPPO-II-d** mit $T_{\text{d}_5} = 525 \text{ °C}$ erhalten. Somit kann eine generelle höhere thermische Stabilität der Polyether gegenüber den Polythioethern nicht festgestellt werden. Andererseits kann eindeutig festgestellt werden, dass das untersuchte **PASPPO-c** die geringste thermische Stabilität zeigt. Im Rahmen dieser Untersuchungsreihe wird gezeigt, dass die erhaltenen Temperaturwerte der Degradation des Polymergerüsts sowohl im Falle der tri-sulfonierten als auch der nicht-funktionalisierten Polyether bzw. Polythioether in allen aufgezeigten Fällen nahezu konstante Werte aufweisen. Lediglich die chemische Beschaffenheit der C-S- bzw. C-O-Bindung, welche das Arylengrundgerüst miteinander verknüpfen, sowie die Abspaltung der funktionellen Gruppen

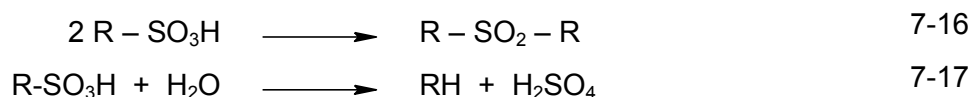
üben einen signifikanten Einfluss auf die thermische Stabilität der untersuchten Polymermaterialien aus.

7.2.2 Sulfonierung der nicht-funktionalisierten *homo*-Poly(arylenphosphinoxid)e

Im Rahmen der Synthesemethode 2 werden aus der Synthesereihe der zuvor in Kapitel 7.2.1 diskutierten nicht-funktionalisierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e jeweils ein Vertreter aus der Stoffklasse der *homo*-Polyether (**PAEPPO-I**) sowie der *homo*-Polythioether (**PATEPPO-I**) bzw. des *homo*-Polysulfons ausgewählt (**PASPPO**), welche in einem weiteren Syntheseschritt mit Oleum (30 %) als Sulfonierungsreagenz zum sulfonierten Äquivalent funktionalisiert werden.

7.2.2.1 Optimierung der Reaktionsparameter

Im Gegensatz zu der heterogenen Sulfonierung des bereits in Kapitel 7.1.1.2 diskutierten Monomers **BFPPO** zum *tri*-sulfonierten **TsBFPPO-Na** kann im Fall der Post-Sulfonierung des *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s (**PAEPPO-I**) sowie des *homo*-Poly(arylen-sulfonphenylphosphinoxid)s (**PASPPO**) eine Substitutionsreihenfolge nicht bestimmt werden. Grund hierfür ist, dass die elektrophile Aromatensubstitution mit Oleum als Sulfonierungsreagenz statistisch entlang des Polymergerüsts stattfindet. Zum anderen werden zuerst die am stärksten aktivierten bzw. elektronenreichsten Phenylringe sulfoniert. Aktivierende Erstsustituenten sind Ether- und Thioetherbrücken, die einen starken +M- bzw. schwachen –I-Effekt ausüben und die Zweitsubstitution in *ortho*-/*para*-Position dirigieren. Diesem aktivierenden Effekt wirkt die stark desaktivierende Wirkung der Phosphinoxid-Gruppe (P=O) mit ihrem starken –M-Effekt bzw. der Sulfonbrücke entgegen. Der Nachteil von stark aktivierten aromatischen Phenylringen bei der Sulfonierung ist die eintretende Vernetzung durch Ausbildung von Sulfonbrückenbindungen zwischen zwei bereits eingeführten Sulfonsäuregruppen (-SO₃H) verschiedener Polymergerüste (Gleichung 7-16) sowie die Desulfonierung aufgrund des reversiblen Charakters der Sulfonierungsreaktion bei höheren Reaktionstemperaturen. Andererseits sind bei desaktivierten aromatischen Phenylringen hohe Reaktionstemperaturen notwendig, um Sulfonsäuregruppen (-SO₃H) einzuführen. Erhöhte Reaktionstemperaturen wiederum führen jedoch zur Degradation des Polymergerüsts. Zudem ist ein wasserfreies Arbeiten aufgrund einer sonst möglichen Desulfonierung durch Hydrolyse notwendig (Gleichung 7-17) (231; 244).



Im Folgenden wird die Abhängigkeit des Sulfonierungsgrades sowie der Degradation des post-sulfonierten *homo*-Poly(arylenedioetherphenylphosphinoxid)s (**sPAEPPPO-I**) sowie des *homo*-Poly(arylensulfonphenylphosphinoxid)s (**sPASPPPO**) von der Reaktionstemperatur T , der Reaktionszeit t und dem SO_3 -Überschuss untersucht.

Strukturvariationen im Bisphenolteil

Trotz einer höheren Molmasse von $M_n = 48.000 \text{ g mol}^{-1}$, welche bei der Synthese von **PAEPPPO-II** erreicht wird, fällt die Wahl zur weiteren Postfunktionalisierung auf das **PAEPPPO-I**. Kriterien für die Wahl von **PAEPPPO-I** sind zum einen die höhere thermische Stabilität der Degradation des Polymergerüsts mit $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 524 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie ein maximaler Sulfonierungsgrad von zwei Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) je Wiederholungseinheit, welche im Gegensatz zum **PAEPPPO-II** lediglich aus einer Arylenetherphenylphosphinoxid-Einheit besteht und bei analogem Sulfonierungsgrad zu einer höheren Ionenaustauscherkapazität (IEC) mit $\text{IEC}_{\text{theo.}} = 4,40 \text{ mmol g}^{-1}$ führt. Im Falle einer dreifach-Sulfonierung je Wiederholungseinheit von **sPAEPPPO-II** ist lediglich eine theoretische Ionenaustauscherkapazität von $\text{IEC}_{\text{theo.}} = 4,26 \text{ mmol g}^{-1}$ möglich. Bei der Sulfonierung von **PAEPPPO-I** zum sulfonierten **sPAEPPPO-I** mit Oleum als Sulfonierungsreagenz wird die Abhängigkeit des Sulfonierungsgrades sowie der Degradation des Polymergerüsts von der Reaktionstemperatur T als auch vom SO_3 -Gehalt untersucht. Aufgrund des starken +M-Effektes und aktivierenden Charakters der Etherbrückenbindung wird die Zweitsubstitution hinsichtlich der Einführung der Sulfonsäuregruppen via elektrophiler Aromatensubstitution in *ortho*-/*para*-Position gesteuert. Die stark desaktivierende Phosphinoxidgruppe ($\text{P}=\text{O}$) wiederum dirigiert die Zweitsubstitution mit einem starken -M-Effekt in *meta*-Position.

In Tabelle 30 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe zusammengefasst. Bei der Synthese von **sPAEPPPO-I-a** bis **sPAEPPPO-I-c** wird die Reaktionstemperatur konstant gehalten, indem das Reaktionsgemisch zunächst 4,5 h (t_1) bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_1) und anschließend 2,5 h (t_2) bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_2) erhitzt wird und der Schwefeltrioxidüberschuss (SO_3) von einem 6- bis 24-fachen Überschuss variiert wird. Mit zunehmenden Schwefeltrioxidüberschuss nimmt auch der erreichte Sulfonierungsgrad (SD) zu. Im Falle von **sPAEPPPO-I-c** wird der angestrebte dreifache Sulfonierungsgrad erreicht. Während die ein- sowie zweifache Sulfonierung je Wiederholungseinheit in analog durchgeführten Synthesen reproduziert werden können, ist bei dem durchgeführten Versuch zu **sPAEPPPO-I-e** zu sehen, dass eine dreifache Sulfonierung nicht reproduzierbar ist. Während bei **sPAEPPPO-I-b** und **sPAEPPPO-I-e** gute Ausbeuten im Bereich von 77-86 % erreicht werden, weisen die Syntheseansätze zu **sPAEPPPO-I-a**, **sPAEPPPO-I-c** und **sPAEPPPO-I-d** nur moderate Ausbeuten im Bereich von 50-59 % auf.

Tabelle 30: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, der MMV, der Ionenaustauscherkapazität sowie der Ausbeuten der synthetisierten sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e Typ I **sPAEPPPO-I-a** bis **sPAEPPPO-I-e**.

Versuch	SO ₃ [Äq.]	t ₁ [h]	T ₁ [°C]	t ₂ [h]	T ₂ [°C]	IEC _{gesamt} [mmol g ⁻¹]	SD*	Ausbeute [%]
sPAEPPPO-I-a	6	4,5	140	2,5	160	4,59	2,12	52
sPAEPPPO-I-b	12	4,5	140	2,5	160	4,97	2,41	86
sPAEPPPO-I-c	24	4,5	140	2,5	160	5,59	2,96	50
sPAEPPPO-I-d	11	4,5	110	2,5	120	2,62	0,97	59
sPAEPPPO-I-e	24	4,5	140	2,5	160	4,35	1,95	77
sPAEPPPO-I-f	24	7,0	140	-	-	4,39	1,97	-
sPAEPPPO-I-g	24	7,0	160	-	-	4,54	2,08	-

Grund für die niedrigen Ausbeuten kann eine eintretende Degradation des Polymerrückgrats bei hohen Reaktionstemperaturen sein. Die wässrige schwefelsaure Lösung des Rohproduktes wird nach Abbruch der Reaktion sowie dem anschließenden Gießen auf Eis bis zur pH-Neutralität des Dialysewassers dialysiert. Hierbei werden niedermolekulare Komponenten ($M_n < 1.000 \text{ g mol}^{-1}$) vom Rohprodukt abgetrennt und die Gesamtausbeuten somit geringer. In einer weiteren Untersuchungsreihe werden zwei analoge Synthesen zum einen bei einer Reaktionstemperatur von $T = 140 \text{ °C}$ (**sPAEPPPO-I-f**) sowie bei $T = 160 \text{ °C}$ (**sPAEPPPO-I-g**) durchgeführt. Bei einer jeweiligen Reaktionszeit von $t = 7 \text{ h}$ werden Proben eines konstanten Volumens im Abstand von $\Delta t = 1 \text{ h}$ entnommen. Die Untersuchung der entnommenen Proben des Reaktionsgemisches hinsichtlich ihrer Ionenaustauscherkapazität (IEC) gibt Aufschluss über den Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t . In Abbildung 60 sind die Ergebnisse bezüglich der zuvor vorgestellten Untersuchungsreihe dargestellt. Im Falle der Synthese von **sPAEPPPO-I-f** bei einer Reaktionstemperatur von $T = 140 \text{ °C}$ bleiben die erhaltenen Werte der Ionenaustauscherkapazität (IEC) über den gesamten Untersuchungsbereich von $t = 7 \text{ h}$ mit $\text{IEC}_{\text{gesamt}}(1 \text{ h}) = 4,48 \text{ mmol g}^{-1}$ und $\text{IEC}_{\text{gesamt}}(7 \text{ h}) = 4,39 \text{ mmol g}^{-1}$ nahezu konstant, welche Sulfonierungsgraden von $\text{SD}(1 \text{ h}) = 2,04$ und $\text{SD}(7 \text{ h}) = 1,97$ entsprechen. Bei der analogen Versuchsdurchführung der Synthese von **sPAEPPPO-I-g** bei einer Reaktionstemperatur von $T = 160 \text{ °C}$ ist eine ähnliche Abhängigkeit der Ionenaustauscherkapazität (IEC) bzw. des Sulfonierungsgrades von der Reaktionszeit t zu beobachten. Lediglich bei einer Reaktionszeit von $t = 6 \text{ h}$ wird ein abweichender geringerer Wert mit $\text{IEC}(6 \text{ h}) = 3,30 \text{ mmol g}^{-1}$ bzw. $\text{SD}(6 \text{ h}) = 1,31$ erhalten. Grund für die reduzierten Werte ist die Komplexität der Sulfonierung aromatischer Polymersysteme verbunden mit ihrer Reversibilität, welche in der bereits beschriebenen Desulfonierung resultiert (250).

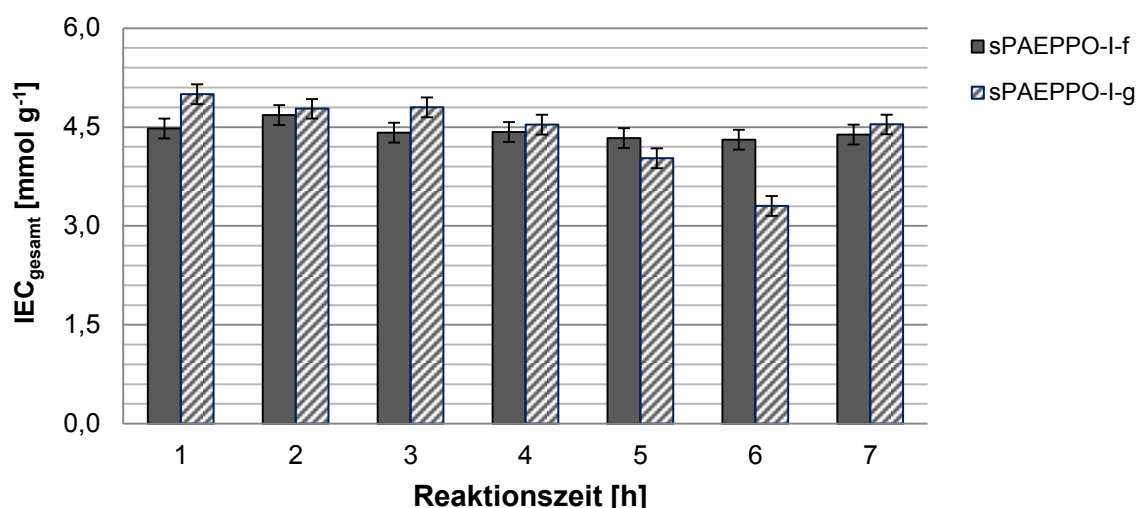


Abbildung 60: Untersuchung der Reaktionskinetik der Sulfonierungsreaktion von **PAEPPPO-I-c** zu sulfoniertem **sPAEPPPO-I-f** ($T = 140\text{ °C}$, hellblau) und **sPAEPPPO-I-g** ($T = 160\text{ °C}$, dunkelblau) im Reaktionszeitraum von $\Delta t = 1$ bis 7 Stunden.

In Tabelle 31 sind die Ergebnisse bezüglich der Synthese des **sPAEPPPO-I-f** detailliert im untersuchten Reaktionszeitraum von $\Delta t = 7$ h in Bezug auf die Molmasse bzw. der Molmassenverteilung sowie der Ionenaustauscherkapazitäten (IEC) bzw. des Sulfonierungsgrades (SD) zusammengefasst. Ebenso wie der Sulfonierungsgrad bleibt auch die Molmasse in einem Bereich von $M_n = 8.600\text{--}11.200\text{ g mol}^{-1}$ sowie die Breite der MMV mit PDI-Werten im Bereich von $\text{PDI} = 1,89\text{--}2,01$ nahezu konstant. Die Untersuchungsreihe bestätigt somit die erwartete ausreichende Stabilität des nicht-funktionalisierten Systems **PAEPPPO-I** gegenüber den harten Reaktionsbedingungen der aromatischen Sulfonierung.

Tabelle 31: Untersuchung der Abhängigkeit der Degradation des Polymergerüsts sowie des Sulfonierungsgrades (SD) von der Reaktionszeit t der Sulfonierungsreaktion zum **sPAEPPPO-I-f** bei einer Reaktionstemperatur von $T = 140\text{ °C}$.

Reaktionszeit t [h]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI	IEC _{direkt} [mmol g ⁻¹]	IEC _{gesamt} [mmol g ⁻¹]	SD*
1	11.200	21.102	1,89	4,24	4,48	2,04
2	10.100	19.871	1,97	4,16	4,68	2,19
3	9.600	19.257	2,01	4,15	4,41	1,99
4	9.900	19.425	1,96	4,14	4,43	2,00
5	9.500	19.086	2,00	4,00	4,33	1,94
6	8.800	17.465	1,99	4,11	4,31	1,92
7	8.600	16.759	1,96	4,10	4,39	1,97

In Tabelle 32 sind zusätzlich die Molmassen sowie die MMV der nicht-funktionalisierten Ausgangspolymere (**PAEPPO-I**) sowie die Gesamtausbeuten (A_{gesamt}) einander gegenübergestellt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Messungen der nicht-funktionalisierten Ausgangspolymere **PAEPPO-I** sowie der sulfonierten **sPAEPPO-I** hinsichtlich ihrer Molmassen sowie ihrer MMV mittels Gelpermeationschromatographie unter Einsatz verschiedener Eluenten sowie unterschiedlichem Säulenmaterial aufgrund der gegensätzlichen Polaritäten erfolgt sind. Daher dient der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse nur zur groben Abschätzung. Die Differenz zwischen der Molasse M_n des Ausgangsprodukts sowie des sulfonierten **sPAEPPO-I-a** bis **sPAEPPO-I-f** liegt in allen Fällen in einem Bereich von $\Delta M_n < 5.000 \text{ g mol}^{-1}$. Da diese Abweichungen im Bereich des systematischen Fehlers der Auswertung der entsprechenden GPC-Messungen liegen, werden die ermittelten Werte als nahezu identisch betrachtet. Als Folge kann von keiner erkennbaren Degradation des Polymergerüsts im Zuge der aromatischen Sulfonierungsreaktion der Ausgangspolymere (**PAEPPO-I**) ausgegangen werden.

Tabelle 32: Übersicht über die Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen, der MMV, der Ionenaustauscherkapazität sowie der Ausbeuten der synthetisierten sulfonierten homo-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e Typ I **sPAEPPO-I-a** bis **sPAEPPO-I-e**.

Versuch	SO ₃ [Äq.]	IEC _{gesamt} [mmol g ⁻¹]	SD*	M _n [g mol ⁻¹]	M _w [g mol ⁻¹]	PDI	A** [%]	A _{gesamt} [%]
sPAEPPO-I-a	6	4,59	2,12	18.800	44.800	2,38	52	45
PAEPPO-I	0	0,00	0,00	14.900	21.900	1,47	87	
sPAEPPO-I-b	12	4,97	2,41	17.400	48.900	2,81	86	77
PAEPPO-I	0	0,00	0,00	16.900	24.800	1,47	90	
sPAEPPO-I-c	24	5,59	2,96	14.700	37.600	2,56	50	42
PAEPPO-I	0	0,00	0,00	17.400	32.200	1,87	83	
sPAEPPO-I-d	11	2,62	0,97	20.900	30.700	1,47	59	52
PAEPPO-I	0	0,00	0,00	25.000	87.000	3,56	88	
sPAEPPO-I-e	24	4,35	1,95	17.500	23.800	1,36	77	76
PAEPPO-I	0	0,00	0,00	14.000	38.000	2,74	99	
sPAEPPO-I-f	24	4,39	1,97	12.200	20.800	1,71	- ^a	- ^a
PAEPPO-I	0	0,00	0,00	16.100	18.900	1,40	76	
sPAEPPO-I-g	24	4,54	2,08	11.400	19.800	1,73	- ^a	- ^a
PAEPPO-I	0	0,00	0,00	16.100	18.900	1,40	76	

* sulfonation degree (Sulfonierungsgrad); ** Ausbeute; ^a Gesamtausbeute kann wegen Probenentnahmen des Reaktionsgemisches während der Synthese nicht bestimmt werden.

Eine leichte Zunahme der Molmasse kann auf die Bildung von Sulfonbrückenbindungen zwischen einzelnen sulfonierten Polymereinheiten zurückgeführt werden, deren Ausbildung mit zunehmender Reaktionstemperatur verstärkt eintritt. Werden die Breiten der MMV der einzelnen Versuche genauer betrachtet, so nimmt die PD im Zuge der Versuche **sPAEPPPO-a** bis **sPAEPPPO-c** zu. Eine Verbreiterung der MMV deutet darauf hin, dass die Zahl an Polymerspezies unterschiedlicher Kettenlänge zugenommen hat. Andererseits deutet eine leichte Zunahme der Molmasse M_n nach der aromatischen Sulfonierungsreaktion auf eine Vernetzung des Polymersystems durch Sulfonbrückenbindungen hin. Werden zusätzlich die erhaltenen Ausbeuten miteinander verglichen, ist zu sehen, dass die Versuche **sPAEPPPO-I-a** und **sPAEPPPO-I-c** zu sehr geringen Ausbeuten im Bereich von 50-52 % führen. Unter Einbeziehen des Aufreinigungsverfahrens, im Zuge dessen die wasserlöslichen Rohprodukte mittels Dialyse von niedermolekularen Komponenten ($M_n > 1.000 \text{ g mol}^{-1}$) befreit werden, zeigt der Verlust der Ausbeute um nahezu 50 % einen sehr hohen Anteil dieser niedermolekularen Spezies. In Verbindung mit einer nahezu konstant bleibenden Molmasse M_n gleichen sich die Effekte der Degradation des Polymergerüsts sowie eine partielle Vernetzung durch Ausbildung von Sulfonbrückenbindungen aus. Im Falle von **sPAEPPPO-I-b** jedoch liegt die Ausbeute bei 86 % trotz analogem Aufreinigungsverfahren des Rohprodukts, so dass die Degradation des Polymergerüsts weniger ins Gewicht fällt. Im Falle von **sPAEPPPO-I-d** und **sPAEPPPO-I-e** jedoch werden die Breiten der MMV nach der Postfunktionalisierung enger. Während im Zuge des Versuches **sPAEPPPO-I-e** eine Ausbeute von 77 % erhalten wird, weist die Synthese von **sPAEPPPO-I-d** lediglich eine Ausbeute von 59 % auf. Aufgrund der sehr breiten MMV des Ausgangspolymers mit einem PDI = 3,56 ist der Verlust von 41 % bezüglich der Ausbeute darauf zurückzuführen, dass bereits im **PAEPPPO-I** ein moderater Anteil an niedermolekularen Komponenten enthalten ist, welcher aufgrund eines geringeren SO_3 -Überschuss (11 Äq.) bevorzugt sulfoniert und dann mittels Dialyse vom Rohprodukt entfernt wird. Zudem wird bei Reaktionstemperaturen von $T_1 = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_2 = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ eine reaktionstemperaturabhängige Degradation des Polymergerüsts nur bedingt eintreten. Im Falle des **sPAEPPPO-I-e** führt die Sulfonierungsreaktion ebenso zu einer engeren MMV im Vergleich zum nicht-funktionalisierten **PAEPPPO-I**, während im Vergleich zu **sPAEPPPO-I-d** eine moderate Ausbeute von 77 % erzielt wird. Wird berücksichtigt, dass die Sulfonierungsreaktion bei sehr hohen Reaktionstemperaturen von $T_1 = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_2 = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird, sind dieselben Argumente wie bereits bei der Diskussion der Molmassen und der MMV von **sPAEPPPO-I-e** zu nennen. Eine nach der Sulfonierungsreaktion erhaltene höhere Molmasse, aber engere MMV des sulfonierten Polymers ist zum einen auf eine partielle Vernetzung durch die Ausbildung von Sulfonbrückenbindungen und zum anderen auf das Ab-

trennen der sulfonierten niedermolekularen Anteile des Ausgangsproduktes **PAEPPO-I** zurückzuführen.

Zusammengefasst eignet sich das **PAEPPO-I** aus der Reihe der nicht-funktionalisierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e sehr gut für die elektrophile Aromatensubstitution mit Oleum aufgrund seiner ausreichenden Stabilität gegenüber den extremen Reaktionsbedingungen ($T = 140-160\text{ °C}$), welche sich in nahezu konstant bleibenden Molmassen M_n der **PAEPPO-I** sowie des entsprechenden **sPAEPPO-I-e** und **sPAEPPO-I-f** widerspiegelt. Zum anderen werden konstante Sulfonierungsgrade in einem Reaktionszeitraum von $\Delta t = 7\text{ h}$ bei ausreichend hoher Reaktionstemperatur und SO_3 -Überschuss erhalten. Somit wird eine sehr gute Reproduzierbarkeit von **sPAEPPO-I** mit einer Ionenaustauscherkapazität von $\text{IEC} = 4,35-4,54\text{ mmol g}^{-1}$ bzw. einem $\text{SD} = 1,95-2,08$ erreicht. Trotz eintretender Degradation des Polymerrückgrats im Zuge einer statistischen Funktionalisierung kann der Sulfonierungsgrad mit den optimierten Syntheseparametern (Reaktionstemperatur T , Reaktionszeit t , SO_3 -Überschuss) in reproduzierbarer Qualität eingestellt werden.

Variationen im Bisbenzothiolteil

Wie bereits in Kapitel 0 argumentiert, wird das **PATEPPO-I-f** aus der Reihe der *homo*-Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)e aufgrund der sehr guten Ergebnisse bezüglich der erzielten Molmasse von $M_n = 40.900\text{ g mol}^{-1}$ ausgewählt und anschließend zum analogen **PASPPO** oxidiert. Die Sulfonbrückenbindungen des **PASPPO** üben einen starken $-M$ -Effekt aus und deaktivieren die betreffenden Phenylringe gegenüber einer elektrophilen Aromatensubstitution. Dementsprechend ist eine Sulfonierung von Wiederholungseinheiten, welche Sulfonbrückenbindungen enthalten, bei moderaten Reaktionstemperaturen nur unter Einsetzen von sehr großen Überschüssen an Schwefeltrioxid (SO_3) möglich. Ziel hierbei ist es, die Degradation des Polymerrückgrats aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen der Sulfonierungsreaktion so minimal wie möglich zu halten, so dass neben dem Effekt der statistischen Funktionalisierung des Polymerrückgrats ein reproduzierbarer Sulfonierungsgrad des **sPASPPO** eingestellt werden kann. Daher wurde das **PATEPPO-I** zunächst zum **PASPPO** oxidiert, da die Sulfonbrückenbindung eine größere Stabilität aufweist als die analogen Thioetherbrückenbindungen. Sowohl die Phosphinoxidgruppe ($\text{P}=\text{O}$) als auch die Sulfonbrückenbindungen üben jeweils einen starken $-M$ -Effekt auf die Phenylsysteme ihrer Umgebung aus und deaktivieren diese sehr stark gegenüber einer elektrophilen Aromatensubstitution mit Oleum. Da das gesamte lineare Arylenpolymergerüst deaktiviert ist, steht lediglich die Phenylseitenkette der Arylenphenylphosphinoxideinheit für die Einführung einer Sulfonsäuregruppe ($-\text{SO}_3\text{H}$) in *meta*-Position zur Phosphinoxidgruppe ($\text{P}=\text{O}$). Somit wird ein maximaler

Sulfonierungsgrad von $SD = 1$ mit einer entsprechenden Ionenaustauscherkapazität von $IEC_{\text{theo.}} = 1,43 \text{ mmol g}^{-1}$ erhalten.

In Tabelle 33 sind die Ergebnisse der Syntheseoptimierung bezüglich der Synthese von **sPASPPPO-I-a** bis **sPASPPPO-I-g** zusammengefasst. In einer ersten Versuchsreihe von **sPASPPPO-I-a** bis **sPASPPPO-I-e** wird ausschließlich 20 %iges Oleum mit einem 40-fachen Überschuss an SO_3 ($n_{\text{SO}_3} = 40 \cdot n_{\text{PASPPPO}}$) als Sulfonierungsreagenz eingesetzt. Hierbei wird ein Reaktionstemperaturbereich von 80 bis 180 °C untersucht. In Anlehnung an die Synthese von SDFDPS wird das Reaktionsgemisch zunächst 4,5 h bei einer konstanten Temperatur gehalten und anschließend für 2,5 h bei einer um $\Delta T = 10 \text{ K}$ höheren Reaktionstemperatur erhitzt. Hierbei werden Sulfonierungsprodukte mit Ionenaustauscherkapazitäten im Bereich von $IEC_{\text{gesamt}} = 0,04\text{-}0,20 \text{ mmol g}^{-1}$ erhalten, welche Sulfonierungsgraden von $SD = 0,02\text{-}0,13$ entsprechen. Mit 20 %igem Oleum kann somit ein Sulfonierungsgrad von $SD = 1$ nicht erreicht werden. Bei den Versuchen zur Synthese von **sPASPPPO-I-f** und **sPASPPPO-I-g** wird 30 %iges Oleum mit ebenso einem 40-fachen Überschuss an SO_3 ($n_{\text{SO}_3} = 40 \cdot n_{\text{PASPPPO}}$) als Sulfonierungsreagenz eingesetzt. Hierbei werden Sulfonierungsgrade von $SD = 0,92$ (**sPASPPPO-g**) und $SD = 1,99$ (**sPASPPPO-f**) erhalten. Somit wird eine Zweifach-sulfonierung bereits bei Reaktionstemperaturen von $T_1 = 110 \text{ °C}$ und $T_2 = 120 \text{ °C}$ (**sPASPPPO-f**) erreicht, während bei höheren Reaktionstemperaturen von $T_1 = 150 \text{ °C}$ und $T_2 = 160 \text{ °C}$ (**sPASPPPO-g**) lediglich eine Einfach-sulfonierung eintritt. Aufgrund der Reversibilität der Sulfonierungsreaktion stehen Sulfonierung sowie Desulfonierung (bzw. Hydrolyse der Sulfonsäuregruppen) im Gleichgewicht. Die Hydrolyse läuft bei einer hohen Protonenkonzentration (H^+) simultan mit der Sulfonierungsreaktion ab.

Tabelle 33: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Optimierungsreaktionen bzgl. der Synthese der sulfonierten *homo*-Poly(arylsulfonphenylphosphinoxid)e **sPASPPPO-a** bis **sPASPPPO-g**, der Molmassenverteilung sowie der Ausbeuten.

Versuch	$\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ [%]	t_1 [h]	T_1 [°C]	t_2 [h]	T_2 [°C]	IEC_{gesamt} [mmol g ⁻¹]	SD^*
sPASPPPO-I-a	20	4,5	80	2,5	90	0,13	0,08
sPASPPPO-I-b	20	4,5	90	2,5	100	0,20	0,13
sPASPPPO-I-c	20	4,5	130	2,5	140	0,09	0,06
sPASPPPO-I-d	20	4,5	150	2,5	160	0,13	0,08
sPASPPPO-I-e	20	4,5	170	2,5	180	0,04	0,02
sPASPPPO-I-f	30	4,5	110	2,5	120	2,55	1,99
sPASPPPO-I-g	30	4,5	150	2,5	160	1,32	0,92

*sulfonation degree (Sulfonierungsgrad); SO_3 -Überschuss: $n_{\text{SO}_3} = 40 \cdot n_{\text{PASPPPO-I}}$

Bereits beim Einsatz von höchstkonzentrierter Schwefelsäure tritt eine partielle Desulfonierung ein (231). Es ist zu beachten, dass mit einem sehr großen Überschuss an SO_3 ($n_{\text{SO}_3} = 40 n_{\text{PASPPPO}}$) gearbeitet wird und dementsprechend die Menge an Oleum angepasst wird. Da das Gleichgewicht mit den Reaktionsbedingungen reguliert werden kann, führt eine zu hohe Reaktionstemperatur verstärkt zur Desulfonierung. Insbesondere die Ansätze **sPASPPPO-I-a** bis **sPASPPPO-I-e**, bei denen mit 20 %igem Oleum eine Sulfonierung des hydrophoben Polymermaterials nicht erfolgt und ebenso das zweifach sulfonierte **sPASPPPO-I-f** und das einfach sulfonierte **sPASPPPO-I-g** sind in gängigen Lösungsmitteln nicht vollständig bis kaum löslich. Daher ist eine Untersuchung des sulfonierten Materials mittels GPC und Viskosimetrie bezüglich der Molmassen nicht möglich, so dass eine detaillierte Diskussion des Degradationsverhaltens infolge der Sulfonierungsreaktion im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist. Aufgrund dieses schlechten Lösungsverhaltens wird das Material der **sPASPPPO-I**-Synthese als Blendkomponente nicht bei der Herstellung der im folgenden Kapitel diskutierten Basenüberschussblendmembranen einbezogen, da es nicht möglich ist, homogene Blendlösungen und somit homogene Blendmembranen zu erhalten.

7.2.2.2 Thermische Stabilität

Im Folgendem werden die post-sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e **MsPAEPPPO-I-d** (*mono*-sulfoniert), **DsPAEPPPO-I-a** (*di*-sulfoniert) und **TsPAEPPPO-I-c** (*tri*-sulfoniert) sowie die *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxidsulfon)e **MsPASPPPO-I-g** (*mono*-sulfoniert) und **DsPASPPPO-I-f** (*di*-sulfoniert) bezüglich ihrer thermischen Stabilität vergleichend diskutiert. Hierbei muss explizit darauf hingewiesen werden, dass die post-sulfonierten Verbindungen ausschließlich in der Protonenform (H^+ -Form) vorliegen, während die bereits diskutierten *tri*-sulfonierten Analoga resultierend aus der Synthesemethode 1 ausschließlich in der Kalium-Salzform (K^+ -Form) vorliegen und somit mit höheren thermischen Stabilitäten zu rechnen ist. Mittels der TGA-FT-IR-Kopplung werden die zur Abschätzung der thermischen Stabilität notwendigen Größen wie die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$), die Temperatur der Degradation des Polymergerüsts ($T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$) sowie die Temperatur des fünfprozentigen Massenverlustes (T_{05}) bestimmt. In Tabelle 34 sind diese ermittelten Größen sowie die Ionenaustauscherkapazitäten ($\text{IEC}_{\text{gesamt}}$), die Sulfonierungsgrade (SD) und die MMV einander gegenübergestellt. Ebenso wie bei den bereits diskutierten *tri*-sulfonierten Analoga (resultierend aus Synthesemethode 1) dient auch die Untersuchung der thermischen Stabilität zur Einschätzung, ob das synthetisierte Polymermaterial für den Einsatz in Mitteltemperatur-Brennstoffzellen, deren Betriebstemperatur in einen Bereich von $T = 160\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ liegt, geeignet ist.

Tabelle 34: Übersicht $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$, $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ sowie T_{d_5} zur Abschätzung der thermischen Stabilität von **MsPAEPPPO-I-d**, **DsPAEPPPO-I-a**, **TsPAEPPPO-I-c**, **MsPASPPPO-I-g** und **DsPASPPPO-I-f** sowie deren Ionenaustauscherkapazität ($\text{IEC}_{\text{gesamt}}$), Sulfonierungsgrad (SD) und MMV.

Polymer **	SD	$\text{IEC}_{\text{gesamt}}$ [mmol g ⁻¹]	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	T_{d_5} [°C]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
MsPAEPPPO-I-d	0,97	2,62	386	486	504	20.900	30.700	1,47
DsPAEPPPO-I-a	1,95	4,35	287	478	362	18.800	44.800	2,38
TsPAEPPPO-I-c	2,96	5,59	242	378	351	14.700	37.600	2,56
MsPASPPPO-I-g	0,92	1,32	285	499	417	-*	-*	-*
DsPASPPPO-I-f	1,99	2,55	302	478	425	-*	-*	-*

*unlöslich im Eluenten; **sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere in der H⁺-Form.

Somit muss das sulfonierte Polymaterial eine höhere Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) als die obere Temperaturgrenze der Betriebstemperatur einer Mitteltemperatur-Brennstoffzelle von $T = 220 \text{ °C}$ aufweisen. Grund hierfür ist, dass das sulfonierte Polymermaterial als ionischer Vernetzer in der resultierenden Basenüberschussblendmembran mit einem PBI-Derivat als basische Blendkomponente maßgeblich für die mechanische Stabilität von dieser verantwortlich ist. Eine frühzeitige Abspaltung der Sulfonsäuregruppen während des Betriebes in der Mitteltemperatur-Brennstoffzelle führt demnach zu einer Reduktion der mechanischen Stabilität der Blendmembran. Zunächst soll die Reihe der postsulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e (**MsPAEPPPO-I-d**, **DsPAEPPPO-I-a**, und **TsPAEPPPO-I-c**) betrachtet werden. Es fällt auf, dass mit zunehmenden Sulfonierungsgrad von $\text{SD} = 0,97$ bis $\text{SD} = 2,96$ die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) von $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 386 \text{ °C}$ (**MsPAEPPPO-I-d**) bis $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 242 \text{ °C}$ (**TsPAEPPPO-I-c**) abnimmt. Hierbei nimmt $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ von *mono*- nach *di*-sulfoniertem Polyether um nahezu $\Delta T = 100 \text{ °C}$ deutlich stärker ab als von *di*- nach *tri*-sulfoniertem Polyether. Wie erwartet, ist beim Vergleich der ermittelten Werte für die Temperaturen des fünfprozentigen Massenverlustes ebenso eine Erniedrigung von T_{d_5} um $\Delta T = 140 \text{ °C}$ von *mono*- nach *di*-sulfoniert zu sehen. In Abbildung 61 sind die TGA-Kurven sowohl der sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e (**MsPAEPPPO-I-d**, **DsPAEPPPO-I-a** und **TsPAEPPPO-I-c**) als auch der sulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxidsulfon)e (**MsPASPPPO-I-g** und **DsPASPPPO-I-f**) dargestellt. Diese zeigen einen ersten Massenverlust bis zu einer Expositionstemperatur von $T = 200 \text{ °C}$, welcher auf eine finale Dehydratisierung des Probenmaterials zurückzuführen ist, sowie einen zweistufigen Degradationsverlauf mit zunehmender Expositionstemperatur, beginnend mit der Abspaltung der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) und gefolgt vom Abbau des Polymergerüsts.

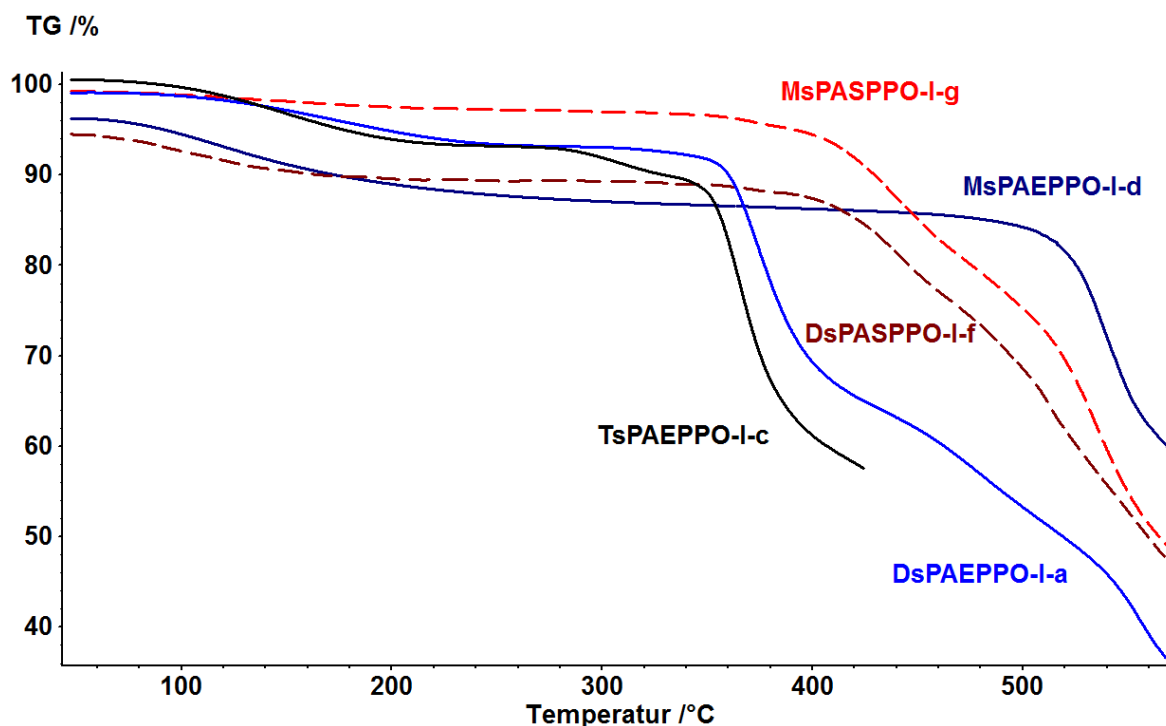


Abbildung 61: TGA-Kurven der post-sulfonylierten **MsPAEPPPO-I-d** (dunkelblau), **DsPAEPPPO-I-a** (blau), **TsPAEPPPO-I-c** (schwarz), **MsPASPPPO-I-g** (rot) und **DsPASPPPO-I-f** (braun).

Die TGA-Kurven von **DsPAEPPPO-I-a** und **TsPAEPPPO-I-c** verlaufen bis zur beginnenden Abspaltung der Sulfonsäuregruppen nahezu identisch, was, wie bereits gezeigt, auf ähnliche Werte von $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ sowie T_{d_5} zurückzuführen ist. Das **MsPAEPPPO-I-d** verliert bis zu einer Expositionstemperatur von $T = 200 \text{ °C}$ etwa 6 Gew.-% mehr als das analoge *di*- und *tri*-sulfonylierte Polyether. Werden die erhaltenen Temperaturwerte der Degradation des Polymergerüsts ($T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$) verglichen, so sind die erhaltenen Temperaturwerte vom *di*- und *tri*-sulfonyliertem Polyether nahezu identisch und liegen in einem Bereich von $\Delta T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 486\text{--}478 \text{ °C}$. Der ermittelte Wert für $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 378 \text{ °C}$ des *tri*-sulfonylierten Polyethers ist hingegen um $\Delta T = 100 \text{ °C}$ niedriger als die *mono*- bzw. *di*-sulfonylierten Analoga. Hierbei wird bei der Diskussion der ermittelten Temperaturwerte ein gerätespezifischer systematischer Fehler von $\pm 20 \text{ °C}$ berücksichtigt. Die TGA-Kurven der *mono*- (**MsPASPPPO-I-g**) und *di*-sulfonylierten (**DsPASPPPO-I-f**) *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxidsulfon)e zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf. Diese Beobachtung wird mit dem Vergleich der ermittelten Temperaturwerte der thermischen Exposition und der damit verbundenen Degradation durch ähnliche Werte bestätigt (Tabelle 34). Die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen liegt in einem Temperaturbereich von $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 285\text{--}302 \text{ °C}$ und die Degradation des Polymergerüsts beginnt in einem Temperaturbereich von $\Delta T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 478\text{--}499 \text{ °C}$. Die Temperaturwerte des fünfprozentigen Massenverlustes liegen in einem Temperaturbereich von $\Delta T_{\text{d}_5} = 425\text{--}417 \text{ °C}$ und

sind demzufolge der Dehydratisierung bis $T = 200\text{ °C}$ und der Abspaltung der Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) zuzuschreiben.

Zusammengefasst wird festgehalten, dass im Falle der post-sulfonierten *homo*-Poly(arylen-etherphenylphosphinoxid)e (**MsPAEPPPO-I-d**, **DsPAEPPPO-I-a** und **TsPAEPPPO-I-c**) die thermische Stabilität mit zunehmenden Sulfonierungsgrad abnimmt. Das **DsPAEPPPO-I-a** besitzt eine ähnliche Ionenaustauscherkapazität wie das bereits in Kapitel 7.1.2.3 diskutierte **TsPAEPPPO-I-i**. Mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 461\text{ °C}$ für **TsPAEPPPO-I-i** liegt der ermittelte Temperaturwert für die Abspaltung der Sulfonsäuregruppen nahezu um $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 170\text{ °C}$ höher als beim **DsPAEPPPO-I-a** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 287\text{ °C}$. Die Untersuchung der postsulfonierten *homo*-Poly(arylen-etherphenylphosphinoxidsulfon)e **MsPASPPPO-I-g** und **DsPASPPPO-I-f** hat keinen signifikanten Einfluss des zunehmenden Sulfonierungsgrads auf die thermische Stabilität gezeigt. Es ist auffallend, dass verglichen mit den bereits in Kapitel 7.1.2.3 diskutierten *tri*-sulfonierten Analoga, Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäuregruppen eine um ca. $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 100\text{ °C}$ schlechtere thermische Stabilität zeigen und somit für den Einsatz in Mitteltemperatur-Brennstoffzellen mit einer Betriebstemperatur bis $T_{\text{Betrieb}} = 220\text{ °C}$ schlechter geeignet sind.

7.3 Herstellung und Charakterisierung ionisch vernetzter binärer Basenüberschuss-Blendmembranen

Sowohl die Ergebnisse der Synthese der *tri*-sulfonierten *homo*-Poly(arylen)e (Kapitel 7.1.2) als auch der sulfonierten *homo*-Poly(arylen)e (Kapitel 7.2.2) haben gezeigt, dass die reinen hydrophilen Ionomere aufgrund ihrer sehr hohen Funktionalitätsgrade (SD) und dementsprechend hohen Ionenaustauscherkapazitäten (IEC) wasserlöslich sind. Zudem besitzen sie schlechte Filmbildungseigenschaften gekoppelt mit einer unzureichenden mechanischen Stabilität. Dies ist insbesondere im Falle von **sPAEPPPO-I** (Protonenform, H^+) als auch des **TsPAEPPPO-I** (Salzform, Na^+) zu beobachten (siehe Abbildung 62). Dementsprechend sind die Kriterien für den Einsatz des reinen Ionomermaterials in der Brennstoffzelle nicht erfüllt. Um die mechanische Stabilität zu erhöhen, werden die sauren *homo*-Poly(arylen)e mit einer basischen Blendkomponente (Polybenzimidazol, **PBIOO**[®], **F₆PBI**) legiert. Dieses Säure-Base-Konzept beruht auf früheren Arbeiten von Kerres et al. und ist patentiert (251; 252; 253; 254).

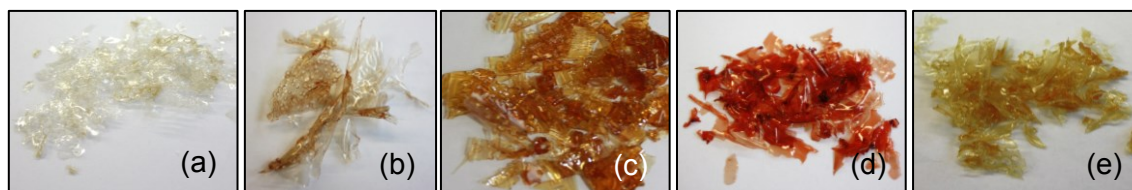


Abbildung 62: Bilder der reinen sulfonierten Polymere (a) TsPAEPPPO-I, (b) TsPAEPPPO-II, (c) sPAEPPPO-I, (d) TsPATEPPPO-I und (e) TsPATEPPPO-II.

7.3.1 Herstellung der ionisch vernetzter Basenüberschuss-Blendmembranen

Zur Steigerung der mechanischen Stabilität werden die sulfonierten sauren Poly(arylen)e in eine basische hochmolekulare Polybenzimidazol-Matrix (**PBIOO**[®], **F₆PBI**) eingebettet (Abbildung 63). Es liegt nahe, dass das Ionomeranmaterial, aufgrund der sehr hohen Ionenaustauscherkapazitäten $\Delta IEC_{\text{theo.}} = 3,91\text{-}4,40 \text{ mmol g}^{-1}$ sowie der bereits in Kapitel 7.1.2 diskutierten sehr guten thermischen Stabilitäten aufgrund der hohen Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$), vielversprechende Eigenschaften zur Herstellung von binären Säure-Base-Blendmembranen für den Einsatz in PEM-Mitteltemperaturbrennstoffzellen aufweist. Als Kriterien für die Auswahl der sauren Blendkomponenten sind untereinander vergleichbare Ionenaustauscherkapazitäten (IEC), ausreichende Molmassen, Reproduzierbarkeit sowie eine vollständige Mischbarkeit mit den basischen Polybenzimidazolen (**PBIOO**[®], **F₆PBI**) zu nennen, welche die Herstellung von homogenem Membranmaterial erlaubt. Zudem sollten sich die Wiederholungseinheiten (WE) der sauren sowie der basischen Blendkomponente sowohl in ihrer Größe als auch der Dichte an funktionellen Gruppen in etwa entsprechen (siehe Tabelle 35).

Tabelle 35 : Übersicht über die theoretisch berechneten Ionenaustauscherkapazitäten ($IEC_{\text{theo.}}$), die mittleren Molmassen, die Atomabstände (N-N, S-S) sowie Molmasse der Wiederholungseinheiten (WE).

Polymer	WE [g mol ⁻¹]	$IEC_{\text{theo.}}$ [*] [mmol g ⁻¹]	$d_{\text{N-N}}$ ^{**} [Å]	$d_{\text{S-S}}$ ^{**} [Å]	M_n [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
TsPAEPPPO-I	939,00	3,91	-	6,8-11,0	-	12.300	50.700	4,13
TsPAEPPPO-II	814,92	4,26	-	7,4-10,6	17.300	-	-	-
sPAEPPPO-I	452,39	4,40	-	-	-	12.200	20.800	1,71
TsPATEPPPO-I	879,12	3,91	-	7,8-10,8	14.300	-	-	-
TsPATEPPPO-II	847,05	4,08	-	7,9-10,6	20.800	-	-	-
PBIOO [®]	416,43	4,80	8,5-10,0	-	-	33.400	76.800	2,29
F ₆ PBI	538,44	3,73	8,6-9,7	-	-	31.800	269.200	9,28

^{*}theoretisch berechnet; ^{**}aus 3D-Simulation mit ADC-Labs Version 10.0

Die basischen Blendkomponenten sollten wiederum eine ausreichend hohe Basizität besitzen, damit eine vollständige Protonierung gewährleistet werden kann (255). Die Basizität des entsprechenden PBI-Typs ist somit ein Maß für die resultierende Bindungsstärke der ionischen Bindungen in der binären Blendmembran und hat somit Einfluss auf deren thermische Stabilität (256). Gegenüber dem eher starren Grundgerüst des **F₆PBI** weist das **PBIOO[®]** basierend auf den in ihm enthaltenden Etherbrückenbindungen eine größere Flexibilität auf. Diese Eigenschaft erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass sich die basischen Polybenzimidazolstickstoffe optimal zu den Sulfonsäuregruppen der sauren *homo*-Poly(arylen)-Ionomere orientieren, resultierend in einer hohen Vernetzungsdichte. In Tabelle 35 sind ebenso die Bindungsabstände zwischen den Sulfonsäuregruppen (d_{S-S}) der sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere sowie zwischen den Imidazolstickstoffen der PBI-Blendkomponenten aufgelistet. Ein ähnlicher Bindungsabstand resultiert somit in einer höheren Wahrscheinlichkeit, dass sich entlang der Polymerketten immer mehr funktionelle Gruppen zueinander orientieren und somit Säure-Base-Wechselwirkungen eingehen können. Das **F₆PBI** besitzt zwar eine geringer ausgeprägte Flexibilität gegenüber dem **PBIOO[®]**, weist aber aufgrund der sehr stark elektronenziehenden Hexafluoroisopropyliden-Einheit eine wesentlich höhere chemische Stabilität auf.

7.3.1.1 Herstellungsoptimierung

Zur Herstellung der binären Basenüberschussblendmembranen werden beide Blendkomponenten hierfür in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel (hier: DMSO) bei $T = 60\text{ °C}$ vollständig gelöst und miteinander gemischt. In allen Fällen werden homogene klare dunkelbraune Polymerlösungen erhalten. Das **sPAEPPPO-I** liegt im Vergleich zu den in Tabelle 35 zusammengefassten *tri*-sulfonierten Säurekomponenten (K^+ -Form) in der Protonenform (H^+) vor. Da die Basizität des eingesetzten **PBIOO[®]** bzw. **F₆PBI** relativ hoch ist, fällt nach Zusammenführen beider gelösten Blendkomponenten ein sehr stabiler Polyelektrolytkomplex (Abbildung 63) aus. Zwischen der Sulfonsäuregruppe ($-SO_3H$) des **sPAEPPPO-I** und dem basischen Stickstoff des Imidazolringes im **PBIOO[®]** kommt es zum partiellen bzw. vollständigen Protonentransfer, indem die Base als Protonenakzeptor agiert und dies zu einer Säure-Base-Reaktion führt. Die beiden Blendkomponenten wechselwirken über Wasserstoffbrücken bzw. ionische Bindungen miteinander (247; 178). Dies führt, wie in Abbildung 63 schematisch dargestellt, zu ionischer Vernetzung und partiellen Ausfällung des Säure-Base-Gemisches als Polyelektrolytkomplex. Um diese vorzeitige Ausbildung der ionischen Vernetzung auszuschließen, wird das gelöste saure Poly(arylen)-Ionomer vor dem Zusammenführen mit der Basenkomponente zunächst mit *n*-Propylamin über die Bildung von Ammoniumsulfonaten neutralisiert.

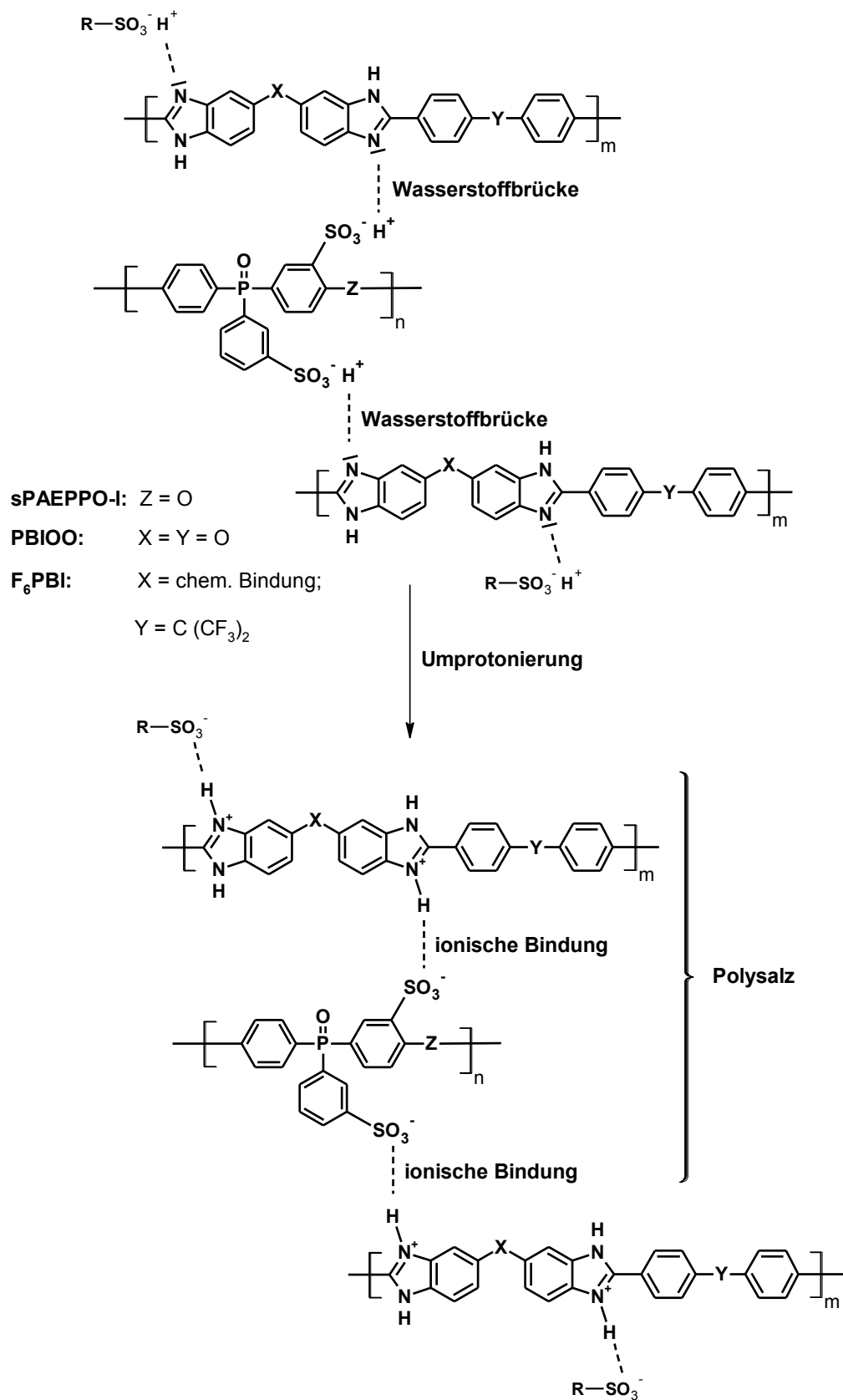


Abbildung 63: Bildung eines Polysalzes in einem **sPAEPPPO-I-PBIOO**-Säure-Base-Blend durch Protonierung der Imidazolgruppe.

Diese Problematik besteht bei den *tri*-sulfonierten Poly(arylen)-Ionomeren in der Salzform (K^+) nicht. In diesen Fällen führt das Zusammenführen der beiden Lösungen ohne Zugabe von *n*-Propylamin zu klaren homogenen Mischlösungen. In einer Vorversuchsreihe wird die genaue Zusammensetzung des Säure-Base-Gemisches ermittelt. Angestrebt wird ein maximaler Gewichtsanteil an saurem Poly(arylen)-Ionomer, der zu einer hohen ionischen Vernetzungsdichte im resultierenden Säure-Base-Blend führt. Hierzu werden mit **sPAEPPPO-I** und **PBIOO**[®] zunächst Säureüberschussblendmembranen analog zur bereits beschriebenen Vorgehensweise mit **PBIOO**[®]-Anteilen von 10-50 Gew.-% hergestellt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden die Membranen mit deionisiertem Wasser in Kontakt gebracht. Hierbei wird beobachtet, dass bei den Membranen mit 10-20 Gew.-% **PBIOO**[®] eine sehr starke durchgehende Phasenseparation eintritt, so dass das **sPAEPPPO-I** in der wässrigen Phase in Lösung geht. Bei den Blendmembranen mit 30 Gew.-% **PBIOO**[®] wird optisch eine partielle Phasenseparation beobachtet, während das **sPAEPPPO-I** besser in die **PBIOO**[®]-Matrix eingebettet ist und somit nicht herausgelöst wird. Die letzte Versuchsgruppe umfasst die Blendmembranen mit einem **PBIOO**[®]-Gehalt von 40-50 Gew.-% und bringt transparente, homogene Blendmembranen hervor, die allerdings bereits bei oberflächlichem Kontakt mit deionisiertem Wasser stark quellen und schnell an mechanischer Stabilität verlieren. Erst ein Gewichtsanteil von 60-70 Gew.-% an **PBIOO**[®] führt zu transparenten, homogenen Blendmembranen, welche im Kontakt mit deionisiertem Wasser kaum quellen und eine ausreichend hohe mechanische Stabilität aufweisen, um im nächsten Schritt einer Dotierung mit *ortho*-Phosphorsäure (85 %) bei 130 °C standzuhalten. Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten und diskutierten binären Basenüberschussblendmembranen setzen sich aus 30 Gew.-% der in Tabelle 35 aufgelisteten sulfonierten *homo*-Poly(arylen)-Ionomeren sowie 70 Gew.-% **PBIOO**[®] bzw. **F₆PBI** zusammen. Dominiert wird das optische Aussehen der hergestellten binären Basenüberschussblendmembranen von der entsprechenden PBI-Blendkomponente. Während die binären **PBIOO**[®]-Blendmembranen dunkelbraune Membranfilme bilden, sind die **F₆PBI**-Analoge gelblich. Beide Membrantypen haben das Aussehen von klaren und transparenten Membranfolien, ausgenommen die binäre Blendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO**, die leicht opak ist.

7.3.1.2 Dotierung der ionisch vernetzter binären Basenüberschussblendmembranen

Die hergestellten binären Basenüberschussblendmembranen sind in ihrem ursprünglichen Zustand, chemisch betrachtet, nicht in der Lage, protonenleitend zu wirken. Im Idealfall tragen sämtliche Sulfonsäuregruppen der sauren *homo*-Poly(arylen)-Ionomere zur ionischen Vernetzung mit der basischen PBI-Komponente bei und stehen somit zur potentiellen Proto-

nenleitung nicht mehr zu Verfügung. PBI wurde zuerst von Wainright et al. aufgrund einer hohen Glasübergangstemperatur ($\Delta T_g = 425\text{-}435\text{ }^\circ\text{C}$) und sowohl ausgezeichneter chemischer als auch thermischer Stabilität als potenzieller Elektrolyt für den Einsatz in PEMFCs vorgeschlagen (29). Da die PBI-Blendkomponente im Überschuss vorliegt, wird das System mit einer protonenleitenden Spezies (*ortho*-Phosphorsäure) dotiert, indem die Phosphorsäuremoleküle über Säure-Base-Wechselwirkungen (ionische Wechselwirkungen) an die basischen Polybenzimidazolstickstoffe gebunden werden. Da die Phosphorsäure ein intrinsischer Protonenleiter ist (ist auch in Abwesenheit von Wassermolekülen protonenleitend), ist dieses ternäre Blendsystem insbesondere für den Einsatz bei Brennstoffzellenbetriebstemperaturen oberhalb $100\text{ }^\circ\text{C}$ geeignet, was wiederum eine hohe CO-Toleranz bedingt (siehe Kapitel 5.2.2) (83; 26; 58; 21). Der Nachteil von reinen mit Phosphorsäure dotierten PBI-Blendmembranen (PBI/ H_3PO_4) ist ein Verlust an mechanischer Stabilität insbesondere bei einem hohen H_3PO_4 -Dotierungsgrad und höheren Temperaturen (26; 248). Oono et al. haben bereits durch *ex-situ* Dotierungsversuche reiner PBI-Membranen mit *ortho*-Phosphorsäure gezeigt, dass der resultierende Dotierungsgrad mit der Expositionszeit t sowie der Expositionstemperatur T korreliert und somit zu vergleichbaren sowie reproduzierbaren Ergebnissen führt. Hierbei nimmt mit zunehmendem Dotierungsgrad nicht nur das Gesamtgewicht, sondern ebenso das Volumen der Membran aufgrund zunehmender Quellung durch die Phosphorsäure zu (249). Somit wird durch die höhere mechanische Stabilität der binären Basenüberschussblendmembranen eine größere Stabilität gegenüber der Dotierung mit Phosphorsäure erwartet, was wiederum den Einsatz von höheren Phosphorsäurekonzentrationen bei höheren Expositionstemperaturen ermöglicht. Höhere Dotierungsgrade führen zwar zu höherer Protonenleitfähigkeit, setzen die mechanische Stabilität der dotierten Blendmembran andererseits herab. Daher wird ein mittlerer Dotierungsgrad von 5-6 mol H_3PO_4 je PBI-Wiederholungseinheit (rot markierter Bereich in Abbildung 64 und Abbildung 65) angestrebt (26). Bereits aus der Literatur bekannte ternäre Blendmembranen zeigen sehr gute Leistungen im PEM-Brennstoffzellenbetrieb bei Betriebstemperaturen bis zu $190\text{ }^\circ\text{C}$ (35). Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten ionisch vernetzten ternären **PBIOO**[®]- und **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen werden unter konstanten Bedingungen bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ in *ortho*-Phosphorsäure (85 %) eingelegt und die durch die Aufnahme von Phosphorsäure bedingte Zunahme der Gesamtmasse in Abhängigkeit von der Expositionszeit ermittelt. Die jeweilige Untersuchungsreihe wird bei Auftreten einer unzureichenden mechanischen Stabilität bzw. einer unzureichenden Handhabbarkeit der entsprechenden ternären Basenüberschussblendmembran abgebrochen.

Ternäre PBIOO®-Basenüberschussblendmembranen

In Abbildung 64 ist die Aufnahmefähigkeit der **PBIOO®**-Basenüberschussblendmembranen gegenüber *ortho*-Phosphorsäure (Dotierungsgrad) in Abhängigkeit der Expositionszeit t bei einer Temperatur von $T = 130\text{ °C}$ dargestellt. Am Verlauf des Graphen ist bereits zu erkennen, dass die Versuchsdurchführung der binären Basenüberschussblendmembranen **sPAE-PPO-I-PBIOO** sowie **TsPAEPPPO-I-PBIOO** bereits nach kurzen Expositionszeiten von $\Delta t = 20\text{-}30\text{ min}$ abgebrochen werden müssen, da eine unzureichende mechanische Stabilität der Probenstücke eine Versuchsfortführung unmöglich macht. Während die Probe **TsPAEPPPO-I-PBIOO** nach $t = 30\text{ min}$ konstant Phosphorsäure bis zu einem ADL von $6,0\text{ mol H}_3\text{PO}_4$ pro 1 mol PBIOO aufnimmt, zeigt die Probe **sPAEPPPO-I-PBIOO** bereits bei $t = 15\text{ min}$ einen vergleichbaren ADL von $5,5\text{ mol H}_3\text{PO}_4$ pro 1 mol PBIOO . Bei einer weiteren Expositionsdauer von nur $\Delta t = 5\text{ min}$ nimmt der ADL sprunghaft um weitere $9,9\text{ mol H}_3\text{PO}_4$ pro 1 mol PBIOO zu, was in einem ADL von $15,4\text{ mol H}_3\text{PO}_4$ pro 1 mol PBIOO resultiert. Beide Probenstücke weisen eine vergleichbare Abnahme der mechanischen Stabilität auf. Mit zunehmendem Quellungsgrad nimmt die Flexibilität der zuvor mechanisch stabilen, flexiblen und starren Probenstücke bis zu einem kritischen Punkt kontinuierlich zu.

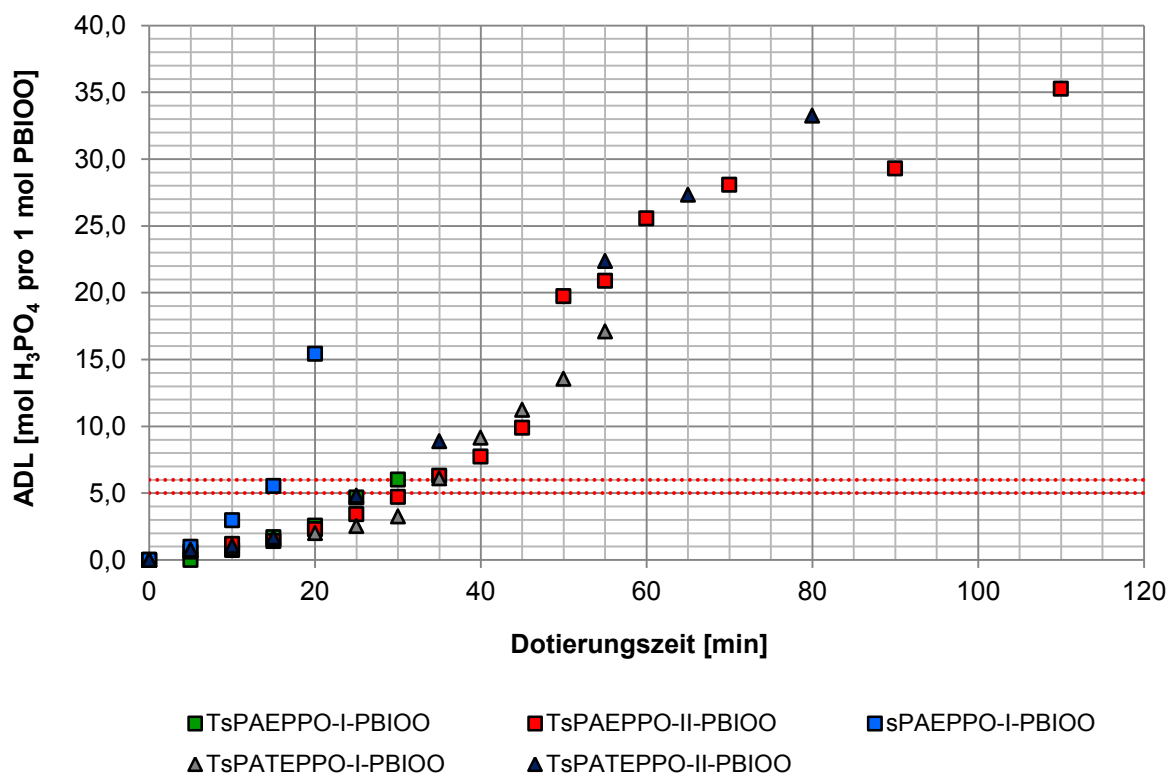


Abbildung 64: Untersuchung des Dotierungsverhaltens der **PBIOO®**-Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-I-PBIOO** (grün), **TsPAEPPPO-II-PBIOO** (rot), **sPAEPPPO-I-PBIOO** (blau), **TsPAEPPPO-I-PBIOO** (grau) und **TsPAEPPPO-II-PBIOO** (dunkelblau) in Abhängigkeit der Dotierungszeit bei konstanter Expositionstemperatur.

Im Falle des **sPAEPPPO-I-PBIOO** bleibt das Probenstück bis zu einem ADL bis 5,5 mol H_3PO_4 pro 1 mol PBIOO mechanisch stabil und kann in einem weiteren Zeitintervall von $\Delta t = 5$ min untersucht werden. **TsPAEPPPO-I-PBIOO** hingegen ist bei einem ADL größer 6,0 mol H_3PO_4 pro 1 mol PBIOO bereits so stark gequollen, dass eine bräunliche Verfärbung der Phosphorsäure darauf hinweist, dass die Membran sich bereits teilweise aufgelöst hat. Ist das partielle Auflösen des zu untersuchenden Membranstückes zu beobachten, wird die Versuchsreihe abgebrochen, da die Membranstücke so stark gequollen sind, dass ein Fortführen der Untersuchung nicht möglich ist. Eine schnelle Aufnahme der Phosphorsäure führt zu einer gewellten Oberfläche des Membranmaterials, was darauf hinweist, dass bestimmte Bereiche in der Membran eine größere Affinität zur Phosphorsäureaufnahme als andere besitzen. **TsPATEPPO-I-PBIOO** erreicht einen maximalen ADL von 17,1 mol H_3PO_4 pro 1 mol PBIOO nach einer Expositionsdauer von $t = 55$ min, **TsPATEPPO-II-PBIOO** von 33,3 mol H_3PO_4 pro 1 mol PBIOO nach $t = 80$ min und **TsPAEPPPO-I-PBIOO** von 29,3 mol H_3PO_4 pro 1 mol PBIOO nach $t = 90$ min. Die letzten drei genannten Membranproben weisen die zuvor beschriebenen Quellungsmuster auf der Membranoberfläche nicht auf und erhalten ihre glatte Oberfläche bis zum Abbruch der entsprechenden Untersuchungsreihe. Ausgenommen **sPAEPPPO-I-PBIOO** nehmen alle restlichen Proben bis zu einer Expositionsdauer von $t = 30$ min in gleichem Maße Phosphorsäure auf. Wird ein ADL von durchschnittlich 5-6 mol H_3PO_4 pro 1 mol PBIOO angestrebt, weisen die ternären Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-II-PBIOO**, **TsPATEP-PO-I-PBIOO**, **TsPATEPPO-II-PBIOO** eine hinreichende mechanische Stabilität auf, während **sPAEPPPO-I-PBIOO** und **TsPAEPPPO-I-PBIOO** sich auflösen beginnen. Im Vergleich zu den übrigen Blendmembranen besitzen sowohl das **sPAEPPPO-I-PBIOO** als auch das **Ts-PAEPPPO-I-PBIOO** zwei Phenylphosphinoxideinheiten pro Wiederholungseinheit. Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, ist aus der Literatur bekannt, dass Phosphonylgruppen enthaltende Polymere als ausgezeichnete Protonenakzeptoren wirken (47; 48). Die hohe Hydrophilie der zuletzt genannten **PBIOO**-Blendmembranen resultiert in einer stärkeren Quellung in H_3PO_4 bei analogen Expositionsbedingungen, was schlussendlich zur Auflösung der entsprechenden ternären Blendmembranen in H_3PO_4 führt. In allen Fällen äußert sich die abnehmende mechanische Stabilität in einer zunehmenden sehr stark ausgeprägten irreversiblen Verformbarkeit der Membranproben. Für den weiteren Einsatz in einer MT-PEMFC ist die mechanische Stabilität demzufolge unzureichend. Ein angepasstes Dotierungsverfahren in Anlehnung an die in diesem Kapitel durchgeführten Dotierungsversuche bei unterschiedlichen Expositionszeiten schließt den Einsatz der ternären **PBIOO**-Blendmembranen für den Einsatz in einer MT-PEMFC nicht grundsätzlich aus. Bei den in Kapitel 7.4 diskutierten MT-PEMFC-Tests wurden die binären Blendmembranen im Rahmen eines standardisierten Dotierungsverfahrens bis zur Gewichtskonstanz dotiert. Als alternatives Einsatzgebiet der PA-dotierten Basenüberschussblendmembranen ist die

HyS-Elektrolyse zu nennen. Hierbei tritt die binäre Blendmembran erst während der HyS-Elektrolyse (Kapitel 7.5) mit H_2SO_4 in Kontakt und wird nachträglich zur ternären Blendmembran dotiert.

Ternäre F_6PBI -Basenüberschussblendmembranen

In Abbildung 60 ist die Aufnahmefähigkeit der F_6PBI -Basenüberschussblendmembranen für *ortho*-Phosphorsäure (Dotierungsgrad) in Abhängigkeit der Expositionszeit t bei einer Temperatur von $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Allgemein betrachtet wird am Verlauf des Graphen deutlich, dass die F_6PBI -Analoge im Vergleich zu den bereits diskutierten ternären PBIOO° -Basenüberschussblendmembranen vergleichbare ADL erst nach deutlich längeren Expositionszeiten erreichen. Im Gegensatz zu den PBIOO° -Analoge müssen die betreffenden Versuchsreihen nicht aufgrund eintretender unzureichender mechanischer Stabilität der Membranstücke abgebrochen werden. Vielmehr beginnen sich die Membranstücke mit zunehmendem Quellungsgrad zusammenzurollen, was ein weiteres akkurates Arbeiten unter konstanten Bedingungen unmöglich macht. Ein Auflösen oder ein auftretendes Quellungsmuster auf der Membranoberfläche unter den beschriebenen Dotierungsbedingungen ist bei keiner der F_6PBI -Basenüberschussblendmembranen zu beobachten.

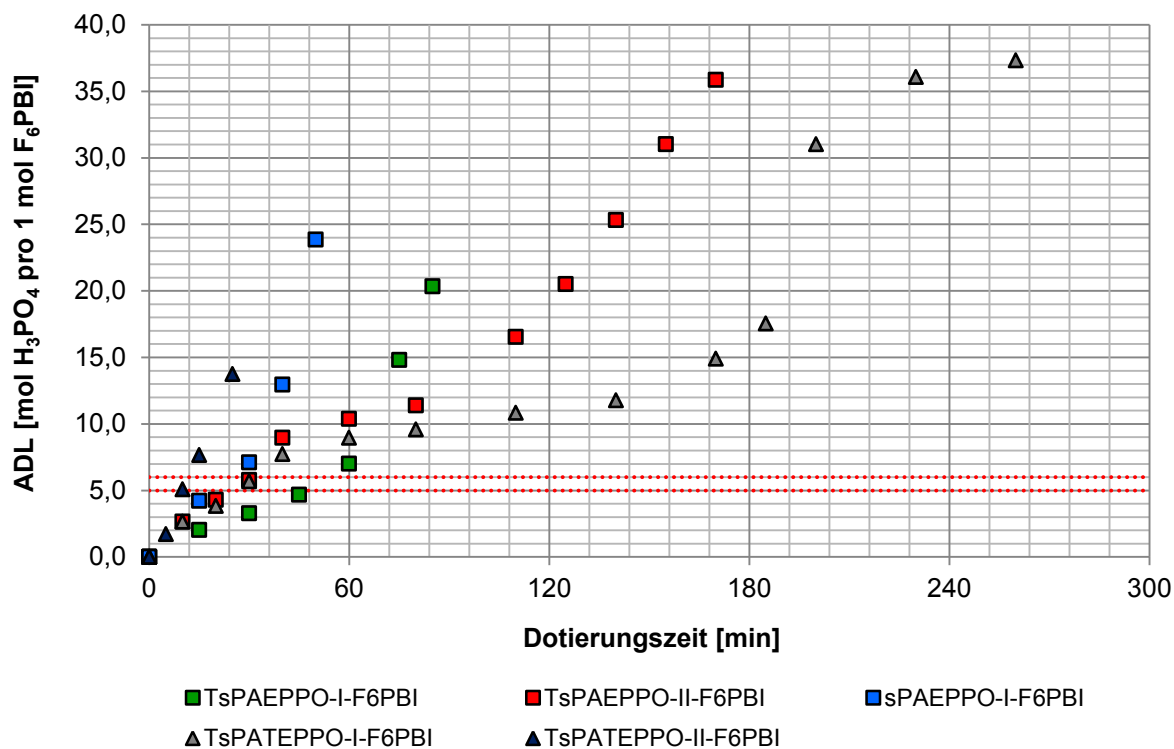


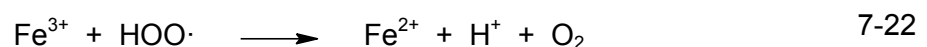
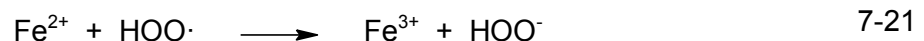
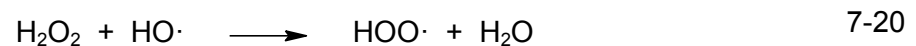
Abbildung 65: Untersuchung des Dotierungsverhaltens der F_6PBI -Basenüberschussblendmembranen $\text{TsPAEPPPO-I-F}_6\text{PBI}$ (grün), $\text{TsPAEPPPO-II-F}_6\text{PBI}$ (rot), $\text{sPAEPPPO-I-F}_6\text{PBI}$ (blau), $\text{TsPATEPPPO-I-F}_6\text{PBI}$ (grau) und $\text{TsPATEPPPO-II-F}_6\text{PBI}$ (dunkelblau) in Abhängigkeit der Dotierungszeit bei konstanter Expositionstemperatur.

TsPATEPPO-II-F₆PBI zeigt die höchste Affinität zur Phosphorsäureaufnahme. Bereits nach einer Expositionsdauer von $t = 25$ min wird ein maximaler ADL von 13,7 mol H₃PO₄ pro 1 mol F₆PBI erreicht. Die höchsten erzielten ADL werden von **TsPAEPPO-II-F₆PBI** mit 35,8 mol H₃PO₄ pro 1 mol F₆PBI bei einer Expositionszeit $t = 170$ min und von **TsPATEPPO-I-F₆PBI** mit 37,3 mol H₃PO₄ pro 1 mol F₆PBI bei $t = 270$ min erreicht. Unter Berücksichtigung eines angestrebten ADL von 5-6 mol H₃PO₄ pro 1 mol F₆PBI erfüllen alle ternären **F₆PBI**-Blendmembranen die Bedingung einer ausreichenden mechanischen Stabilität für den weiteren Einsatz in der MT-PEMFC oder in der HyS-Elektrolyse.

7.3.2 Charakterisierung der ionisch vernetzten binären Basenüberschussblendmembranen (PBI-OO[®])

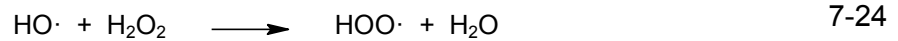
7.3.2.1 Oxidative Stabilität

Im Brennstoffzellenbetrieb (*in-situ*) entstehen am Katalysator sowohl auf der Anoden- als auch Kathodenseite aufgrund chemischer Reaktionen Hydroxyperoxid- (HO·) als auch Wasserstoffperoxidradikale (HOO·), welche sowohl das Membranmaterial als auch den Katalysator selbst radikalisch angreifen (250; 251). Durch hinzukommende Korrosion können aus Bipolar- oder Abschlussplatten Fe²⁺ und Cu²⁺ herausgelöst werden und die Radikalbildung in der Brennstoffzelle katalysieren (Gleichungen 7-18 bis 7-22) (252):



Der sogenannte Fenton Test (FT) ist eine weithin übliche und angewandte Methode zur Evaluierung (*ex-situ*) der Stabilität von PEMFC-Membranen gegenüber einem Angriff von Radikalen (Gleichung 7-23). Hierbei wird die Radikalkonzentration in H₂O₂-Lösungen durch Zugabe von Fe²⁺, welches die Spaltung von H₂O₂ katalysiert, deutlich erhöht (69; 72). Die Membranproben werden in eine H₂O₂-Lösung (3 Gew.-%) mit 4 ppm Fe²⁺ ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6 H₂O) bei 68 °C für Expositionszeiten von 24-144 h eingelegt. Hierbei muss beachtet werden, dass die binären Blendmembranproben im Fenton Reagenz (FR) einer höheren Radikalkonzentration ausgesetzt werden als im realen Brennstoffzellenbetrieb (253; 254). Der Hauptschritt der Fenton-Reaktion ist die Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III) durch das Peroxid,

das selbst wiederum in ein Hydroxylion und ein \cdot -radikal zerfällt (Gleichung 7-18). Das gebildete Radikal kann nun die Membran durch Abstraktion eines Wasserstoffs angreifen und weitere Radikale bilden, insofern es im Überschuss vorliegt (72).



Die Degradation der Probenstücke wird nach jedem Expositionszeitintervall von $\Delta t = 24$ h aufgrund des ermittelten Massenverlustes, der Änderung der Zusammensetzung (EA), der Abnahme der Molmasse bzw. der Änderung der MMV sowie einer optischen Veränderung (REM) abgeschätzt (72).

Variationen im Bisphenolteil

In Abbildung 66 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO** in Abhängigkeit der Expositionszeit t in FR dargestellt. Im gesamten Untersuchungsbereich von $\Delta t = 24$ -144 h weist die binäre Blendmembran eine verbesserte oxidative Stabilität gegenüber der reinen **PBIOO**[®]-Membran auf. Der Massenverlust bei einer Expositionszeit von $t = 48$ h liegt lediglich bei 5,6 Gew.-% während eine reine **PBIOO**[®]-Membran bereits einen Massenverlust von 8,9 Gew.-% zeigt. Einem Massenverlust in entsprechender Größenordnung unterliegt das **TsPAEPPPO-I-PBIOO** erst nach einer Expositionszeit von $t = 96$ h mit einem Verlust von 8,5 Gew.-%. Wird der weitere Untersuchungszeitraum betrachtet, zeigt sich im Expositionszeitraum von $\Delta t = 120$ -144 h eine Gewichtsabnahme der binären Blendmembran im Bereich von 11,8-12,5 Gew.-% (265).

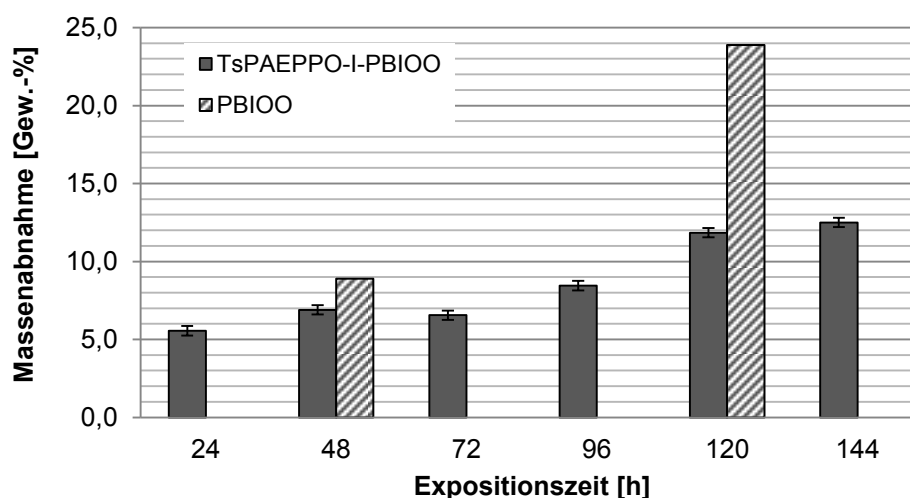


Abbildung 66: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO** nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR (200).

Dieser Wert liegt fast 50 % unterhalb des Massenverlustes einer reinen **PBIOO**[®]-Membran, der 23,9 Gew.-% bei einer Expositionszeit von $t = 120$ h beträgt. Die binäre Blendmembran **TsPAEPPO-I-PBIOO** zeigt somit im gesamten Expositionszeitraum einen nahezu um 50 % geringeren Massenverlust als eine reine **PBIOO**[®]-Membran. Dieser Effekt kann auf die ionische Vernetzung des binären Systems zurückgeführt werden, wobei selbst bei partieller Degradation die Makromoleküle innerhalb der Membranmatrix festgehalten werden (199; 200). Die Untersuchung der Massenabnahme im Rahmen des FT zeigt, dass das Membranmaterial quantitativ degradiert. Erst durch eine genauere Betrachtung der aus dem FT resultierenden Membranproben in Bezug auf ihre Elementzusammensetzung erlaubt eine qualitative Aussage zur Degradation.

In Tabelle 36 sind der Schwefel- und der Stickstoffgehalt sowohl der Membranproben nach dem FT als auch der unbehandelten binären Blendmembran **TsPAEPPO-I-PBIOO** ($t = 0$ h) einander gegenübergestellt. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran bleiben sowohl der Stickstoff- als auch Schwefelgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24$ -144 h in FR vergleichbar. Da im gesamten Untersuchungszeitraum sowohl eine Massenabnahme als auch eine Abnahme der Molmasse beobachtet wird und das Verhältnis zwischen den beiden Elementen konstant bleibt, ist davon auszugehen, dass während des FT beide Blendkomponenten ähnlich schnell der Degradation unterliegen. Während der Stickstoffgehalt die **PBIOO**[®]-Blendkomponente repräsentiert, spiegelt der Schwefelgehalt das **TsPAEPPO-I** wider. Wird davon ausgegangen, dass z.B. die saure Blendkomponente (**TsPAEPPO-I**) schneller abgebaut wird, so würde sich dies in einem Anstieg des Stickstoffgehaltes erkennbar machen. Andererseits würde eine schnellere Degradation des Polybenzimidazols zu einer Zunahme des Schwefelgehaltes führen. Die größte Abweichung vom ursprünglichen Elementverhältnis der unbehandelten Blendmembran wird nach 120 h in FR beobachtet. Hierbei nimmt der Schwefelgehalt um 0,19 Gew.-% zu. Gleichzeitig nimmt auch der Stickstoffgehalt um 0,02 % zu.

Tabelle 36: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPO-I-PBIOO** in unbehandelter Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	3,69	3,80	3,75	3,73	3,83	3,88	3,79
N [%]	8,52	8,57	8,60	8,52	8,56	8,54	8,56
Verhältnis	2,31	2,26	2,29	2,28	2,23	2,20	2,26

Diese Abweichung wird jedoch noch im Rahmen der Messungenauigkeit von $\pm 0,42\%$ betrachtet, da keine Beziehung zwischen dem Schwefel- und Stickstoffgehalt erkennbar ist.

In Abbildung 67 sind die MMV der unbehandelten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO**, des reinen **PBIOO**[®] und der dem FT ausgesetzten Membranproben **TsPAEPPPO-I-PBIOO** im Untersuchungsbereich $\Delta t = 24\text{-}120\text{ h}$ dargestellt. Als Grund hierfür kann ein zusätzlicher Vernetzungseffekt durch Rekombination der durch die Fentonlösung induzierten Polymerradikale genannt werden. Wird die MMV des unbehandelten **TsPAEPPPO-I-PBIOO** (hellblau) betrachtet, ist ein bimodaler Kurvenverlauf zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die reinen Blendkomponenten **TsPAEPPPO-I** sowie das **PBIOO**[®] in ihren Molmassen stark voneinander unterscheiden, was es erlaubt, beide Blendkomponenten per GPC zu unterscheiden. Zudem können die Signale der beiden Blendkomponenten aufgrund ihres Intensitätsunterschieds (70:30), welcher die Zusammensetzung der binären Basenüberschussblendmembranen (70:30 Gew.-%) widerspiegelt, zugeordnet werden. Der Degradationsmechanismus des Membranmaterials kann anhand des Kurvenverlaufs abgeleitet werden.

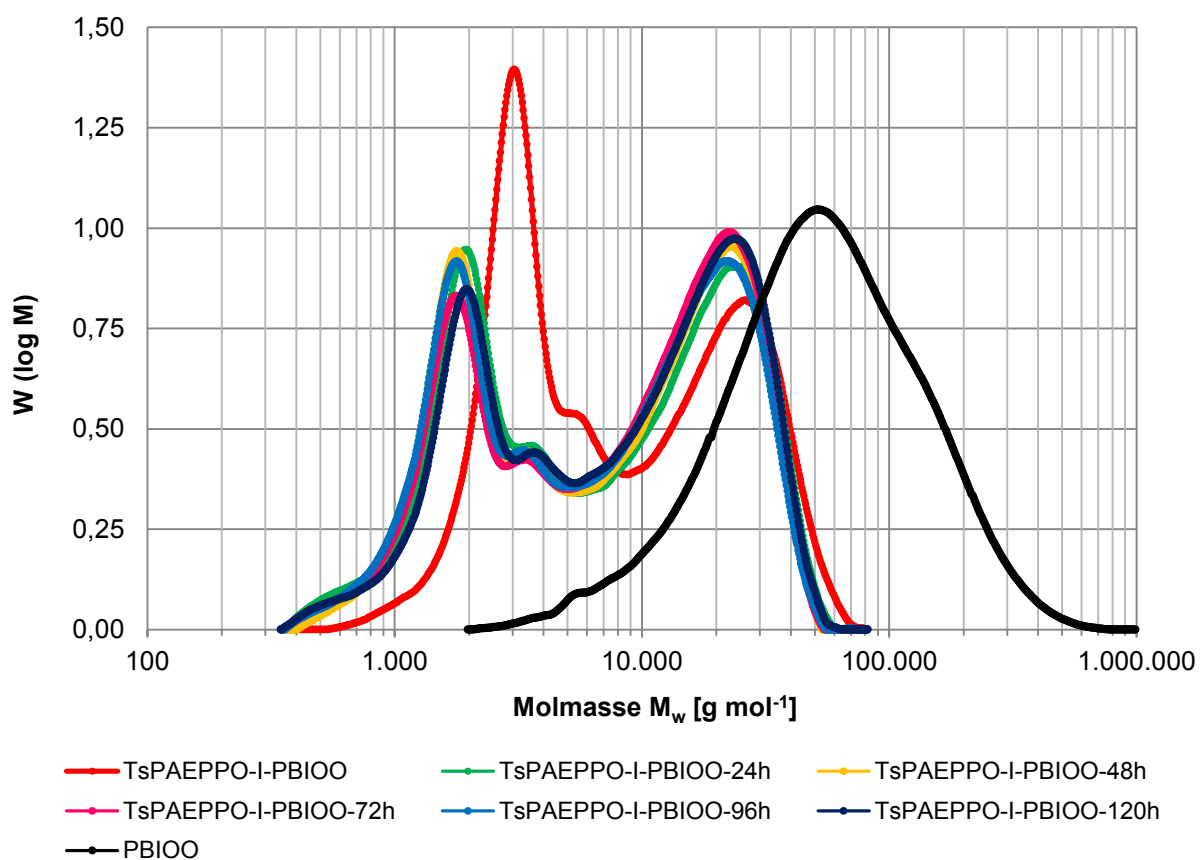


Abbildung 67: MMV der Basenüberschuss-Blendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO** in un behandelter Form (hellblau) sowie nach Expositionszeiten von 24 h (grün), 48 h (grau), 72 h (blau), 96 h (violett) und 120 h (schwarz) in FR.

Hierzu haben Lawrence und Yamaguchi das Degradationsverhalten von Poly(arylenethersulfon)en und deren Copolymeren mit Poly(arylen-etherketon)en untersucht, indem die Polymerproben in H_2O_2 erhitzt und anschließend mittels GPC untersucht wurden. Um die erhaltenen GPC-Kurven interpretieren zu können, haben sie die theoretischen Kurvenverläufe numerisch für zwei Degradationsmechanismen (Kapitel 5.4.3) simuliert. Während bei der „Midpoint“-Kettenspaltung der Radikalangriff willkürlich entlang des Polymergerüsts stattfindet, erfolgt der Radikalangriff im Falle der „Unzip“-Kettenspaltung an den Enden der Polymerketten. Die durchgeführten Simulationen zeigten, dass die Polymerproben, welche dem „Unzip“-Mechanismus unterliegen, GPC-Kurven zeigen, die monomodal sind und mit zunehmender Degradation zu niedrigeren Molmassen verschoben werden. Polymerproben, welche dem „Midpoint“-Mechanismus unterliegen, zeigen eine bimodale Kurvenform. Hierbei nimmt die Intensität des Maximums bei niedrigeren Molmassen mit zunehmender Degradation ab (255; 199). Wird der Kurvenverlauf der reinen binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO** in Abbildung 67 betrachtet, sind insgesamt drei Maxima zu erkennen, während das mittlere Maximum eher als höhermolekulare Schulter des niedermolekularen Peaks bei $M_w = 3.200 \text{ g mol}^{-1}$ zu sehen ist. Dieser wird der sauren Blendkomponente **TsPAEPPPO-I** zugeordnet. Die Trennung der einzelnen im Blend enthaltenen Spezies durch die GPC ist aufgrund eines signifikanten Molmassenunterschiedes der einzelnen Komponenten möglich. Der Peak bei $M_w = 25.900 \text{ g mol}^{-1}$ kann somit der basischen Blendkomponente **PBIOO**[®] zugeordnet werden. Im Zuge des FT bei Expositionszeiten von $\Delta t = 24\text{-}120 \text{ h}$ bleibt der Kurvenverlauf erhalten, während die Intensität des Peaks im höhermolekularen Bereich zunehmen und des Peaks im niedermolekularen Bereich abnehmen. Werden die Ergebnisse der EA-Untersuchungen hinzugezogen, so bauen beide Blendkomponenten im Zuge des FT gleichermaßen ab, da im Bereich der Expositionszeiten $\Delta t = 0\text{-}144 \text{ h}$ keine Änderung der Elementzusammensetzung zu beobachten ist. Aufgrund der Intensitätsverhältnisse des niedermolekularen und höhermolekularen Peaks im Zuge des FT ist jedoch festzustellen, dass die niedermolekulare Komponente einen stärkeren Abbau aufgrund einer stärker ausgeprägten Reduktion der Intensität und auch Verschiebung zu niedrigeren Molmassen von $M_w = 1.500 \text{ g mol}^{-1}$ gegenüber der höhermolekularen Komponente nach $M_w = 21.700 \text{ g mol}^{-1}$ aufweist. Es wird vermutet, dass auch der höhermolekulare Peak im gleichen Maße in der Intensität abnimmt wie der niedermolekulare Peak. Aufgrund der abnehmenden Konzentration des niedermolekularen Peaks mit zunehmender Expositionszeit, aber gleichbleibender Gesamtkonzentration der Proben, wird dieser Effekt überkompensiert. Der Kurvenverlauf zeigt, dass der massivste Degradationsvorgang bereits nach $\Delta t = 24 \text{ h}$ erfolgt ist. Die MMV bleibt bis $\Delta t = 120 \text{ h}$ nahezu erhalten (Tabelle 37).

Tabelle 37: Übersicht über die mittleren Molmassen und PDI der Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-I-PBIOO** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPAEPPPO-I** und **PBIOO**[®].

Blendmembran/ Polymer	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
TsPAEPPPO-I-PBIOO	4.700	13.100	2,78
TsPAEPPPO-I-PBIOO-24h	3.500	12.600	3,63
TsPAEPPPO-I-PBIOO-48h	3.400	12.000	3,56
TsPAEPPPO-I-PBIOO-72h	3.600	12.400	3,46
TsPAEPPPO-I-PBIOO-96h	3.100	11.500	3,68
TsPAEPPPO-I-PBIOO-120h	3.800	12.900	3,42
TsPAEPPPO-I-PBIOO-144h	-*	-*	-*
TsPAEPPPO-I	12.300	50.700	4,13
PBIOO [®]	33.400	76.800	2,29

*unlöslich im Eluent trotz Zugabe von n-Propylamin;

Diese Beobachtungen weisen auf eine „Unzip“-Kettenspaltung hin. In der Literatur wird von einem „Midpoint“-Degradationsmechanismus reiner **PBIOO**[®]-Membranen berichtet (265). Dies kann hier nicht beobachtet werden. Bis $\Delta t = 76$ h bleibt auch der detektierte Massenverlust der Proben konstant. Bis $\Delta t = 144$ h setzt sich Degradation mit abgeschwächter Intensität fort. Dieses Phänomen wurde bereits in einem Expositionszeitraum von $\Delta t = 48$ -120 h in der Literatur betreffend die oxidative Degradation von PBI beschrieben, ist aber noch nicht vollständig verstanden und kann somit nicht zufriedenstellend erklärt werden. Ein Grund könnte die Fähigkeit der Imidazolgruppe sein, Hydroxyl-Radikale abzufangen. Diese Eigenschaft konnte bereits bei biochemischen, Imidazol enthaltenden Stoffen wie Histidin nachgewiesen werden (256).

Die in Abbildung 68 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass die Membranoberfläche bis zu einer Expositionszeit von $t = 24$ h (b) homogen ist. Auf der Membranoberfläche der unbehandelten Membran (a) sind Partikel zu erkennen. Diese können entweder auf Staubpartikel, welche bei der Membranherstellung auf die Membranoberfläche gelangen, oder auf Reste anorganischer Salze, welche im Zuge der Säurenachbehandlung unzureichend von der Membranoberfläche gewaschen werden, zurückgeführt werden. Nach $t = 24$ h sind bereits vereinzelt Defektstellen an der Membranoberfläche zu erkennen, welche zudem auf die zuvor beschriebenen Partikel auf der unbehandelten Membranoberfläche zurückgeführt werden.

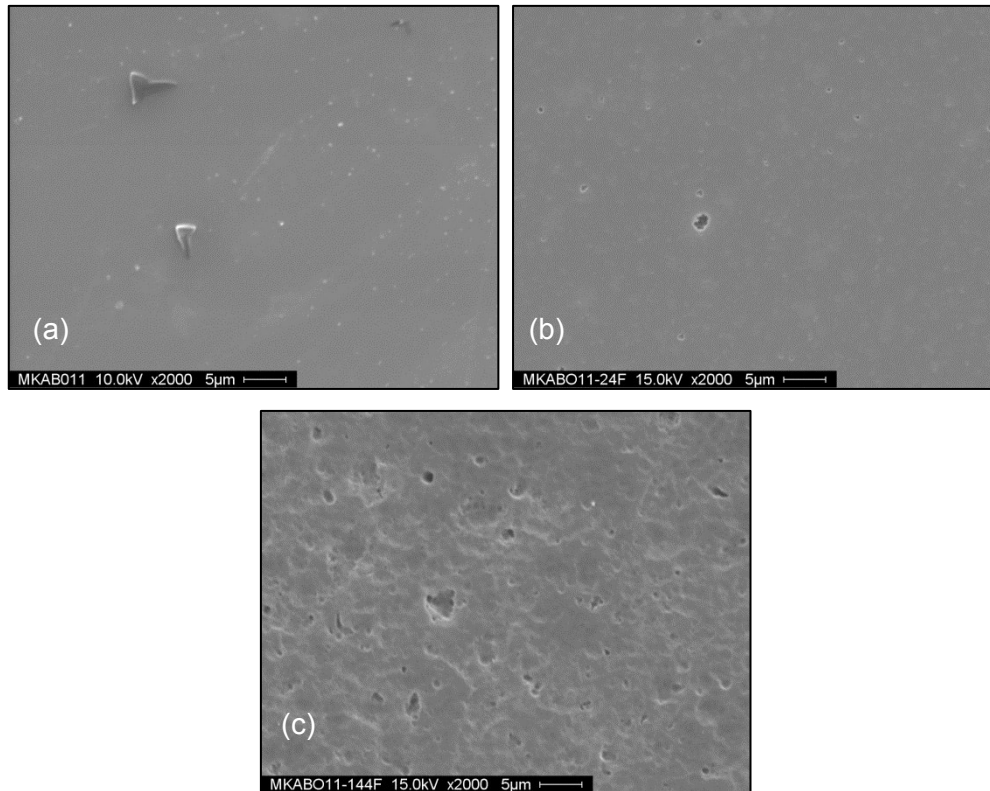


Abbildung 68: REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO** (a) in un behandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

Erst nach $t = 144$ h (d) zeigt die Membranoberfläche eine leicht poröse Struktur, welche aus dem Auswaschen der degradierten Blendmembranfragmente resultiert. Diese Beobachtung korreliert mit der bereits diskutierten geringen Massenabnahme von 12,5 Gew.-%.

Die Betrachtung der Änderung der thermischen Stabilität der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO** im Rahmen des FT (Tabelle 38) zeigt, dass die un behandelte Blendmembran gegenüber der reinen sauren Blendkomponente **TsPAEPPPO-I** eine wesentlich niedrigere Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) aufweist. Grund hierfür kann eine vollständige Umprotonierung der ursprünglich im **TsPAEPPPO-I** als Salzform vorliegenden Sulfonsäuregruppen (SO_3K) im Zuge des Nachbehandlungsverfahrens der Blendmembran in die Protonenform (SO_3H) sein. Diese besitzt eine geringere thermische Stabilität als die entsprechende Salzform (256). Als Vergleichswert dient an dieser Stelle die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe des **sPAEPPPO-I** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 287$ °C. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, dass eine ionische Vernetzung nicht stattgefunden hat. Erst nach einer Expositionszeit von $\Delta t = 24\text{-}144$ h sind $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ der binären Blendmembranen mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ der reinen Blendkomponente **TsPAEPPPO-I** in der Salzform (SO_3K) vergleichbar.

Tabelle 38: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPP-PO-I-PBIOO** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPAEPP-PO-I**, **sPAEPP-PO-I** und **PBIOO**[®].

Blendmembran/ Polymer	T _{SO₃H} ^{onset} [°C]	T _{backbone} ^{onset} [°C]	T _{d5} [°C]
TsPAEPP-PO-I-PBIOO	280	396	473
TsPAEPP-PO-I-PBIOO-24h	446	475	470
TsPAEPP-PO-I-PBIOO-144h	432	462	466
TsPAEPP-PO-I (K⁺)	461	530	504
sPAEPP-PO-I (H⁺)	287	478	362
PBIOO [®]	-*	470	n. g.

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm⁻¹).

Dies ist darauf zurückzuführen, dass das acide **TsPAEPP-PO-I** in der Protonenform nicht nur die basische Polymermatrix (**PBIOO**[®]) durch die Ausbildung der ionischen Vernetzung, sondern auch sich selbst entweder durch die Bildung des Polysalzes (Abbildung 63) oder durch Komplexierung alternativer Kationen, wie z.B. Fe³⁺-Ionen des FR, stabilisiert. Da die Elementzusammensetzung in Bezug auf den Schwefel- sowie Stickstoffgehalt im Zuge des FT und im Vergleich zur unbehandelten binären Blendmembran konstant bleibt, kann dies dahingehend interpretiert werden, dass beide Blendkomponenten im gleichen Maße abgebaut werden. Kombiniert mit den Erkenntnissen aus den GPC-Untersuchungen und dem Massenverlust im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-96$ h liegt folgende Erklärung nahe: zu Beginn des FT werden die niedermolekularen Fraktionen beider Blendkomponenten im Bereich von $\Delta M_w = 2.000-7.000$ g mol⁻¹ herausgelöst und abgetrennt. Dies wird ebenso über T_{backbone}^{onset} begründet. Die Werte der im Zuge des FT untersuchten Membranproben gleichen sich mit $\Delta T_{backbone}^{onset} = 462-475$ °C an den Wert der reinen **PBIOO**[®]-Membran mit T_{backbone}^{onset} = 470 °C an. Der Verbleib der vernetzten und unernetzten höhermolekularen Fraktionen in der Blendmembran resultiert somit in einem Anstieg des Durchschnitts der T_{backbone}^{onset}. Andererseits können Kettensegmentbewegungen der Makromoleküle im Verlauf des FT eine Orientierung der sauren und basischen Gruppen zueinander begünstigen, so dass Säure-Base-Vernetzungsstellen nachträglich ausgebildet werden.

In Abbildung 69 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **TsPAEPP-PO-II-PBIOO** in Abhängigkeit der Expositionszeit t in FR dargestellt. Nach einer Expositionszeit von t = 24 h zeigt diese eine ausgezeichnete oxidative Stabilität mit einem Massenverlust von 1,3 Gew.-%.

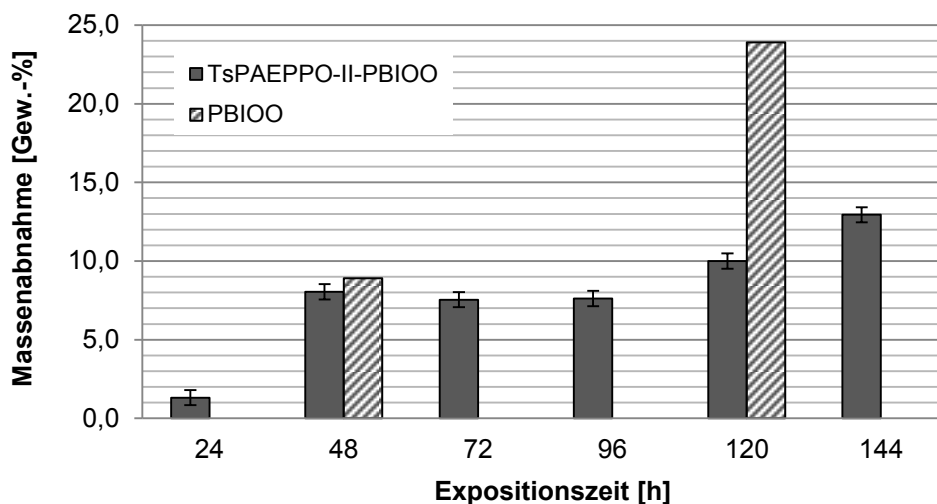


Abbildung 69: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-II-PBIOO** nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR (265).

Im Untersuchungsbereich von $\Delta T = 48-96$ h bleibt das **TsPAEPPPO-II-PBIOO** stabil mit einem Verlust von 7,5-8,0 Gew.-%. Im Vergleich hierzu verliert eine reine **PBIOO**[®]-Membran bereits nach $t = 48$ h 8,9 Gew.-% Masse (200). Wird der weitere Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 120-144$ h betrachtet, weist die binäre Blendmembran einen Massenverlust von 10,0-12,9 Gew.-% auf, während die reine **PBIOO**[®]-Membran bei einer Expositionszeit von $t = 120$ h bereits 23,9 Gew.-% verliert. Ebenso wie bei der bereits diskutierten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO** zeigt auch das **TsPAEPPPO-I-PBIOO** im gesamten Untersuchungsbereich eine größere oxidative Stabilität als die reine **PBIOO**[®]-Membran. Somit wirkt sich die ionische Vernetzung ebenso positiv auf die oxidative Stabilität der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-PBIOO** aus (199; 200).

In Tabelle 39 sind sowohl der Schwefel- als auch der Stickstoffgehalt sowohl der aus dem FT resultierenden Membranproben als auch der unbehandelten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** ($t = 0$ h) einander gegenübergestellt. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran bleiben sowohl der Stickstoff- als auch der Schwefelgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h in FR vergleichbar. Da im Untersuchungszeitraum $\Delta t = 24-144$ h sowohl eine Massenabnahme als auch eine Abnahme der Molmasse beobachtet wird und das Verhältnis zwischen den beiden Elementen konstant bleibt, ist davon auszugehen, dass während des FT beide Blendkomponenten ähnlich schnell der Degradation unterliegen. Hierbei repräsentiert der Stickstoffgehalt die **PBIOO**[®]-Blendkomponente und der Schwefelgehalt spiegelt das **TsPAEPPPO-II** wider. Lediglich nach 24 h lässt eine Abnahme des Schwefelgehaltes um 0,16 % auf eine stärkere Degradation des **TsPAEPPPO-II** schließen.

Tabelle 39: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-II-PBIOO** in unbehandelter Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	3,64	3,48	3,64	3,57	3,68	3,57	3,65
N [%]	8,72	8,71	8,65	8,67	8,73	8,74	8,72
Verhältnis	2,40	2,50	2,38	2,43	2,37	2,45	2,39

Andererseits korreliert diese Abnahme des Schwefelgehaltes nicht mit einer gleichzeitigen Abnahme des Stickstoffgehaltes um 0,01 %. Da diese Beobachtung nicht mit entsprechenden GPC-Messungen untermauert werden kann, lässt sich nicht ausschließen, dass bei einem Massenverlust von 1,3 Gew.-% nach 24 h in FR die Abweichung lediglich auf eine Messungenauigkeit von $\pm 0,42$ % zurückzuführen ist.

Die Untersuchung der unbehandelten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-PBIOO** sowie der dem FT ausgesetzten Membranproben im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 0-144$ h kann via GPC nicht untersucht und charakterisiert werden, da die besagten binären Membranproben im Eluenten trotz Zugabe von n-Propylamin im Überschuss nicht vollständig in Lösung gebracht werden können.

Tabelle 40 gibt eine Übersicht über die ermittelten thermischen Stabilitäten der reinen binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-PBIOO**, nach Expositionszeiten von $t = 24$ h und $t = 144$ h im Zuge des FT sowie der reinen Blendkomponenten **TsPAEPPPO-II** sowie **PBIOO**[®]. Es ist zu erkennen, dass die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-PBIOO** um $\Delta T = 115$ °C niedriger liegt als die der reinen sauren Blendkomponente **TsPAEPPPO-II** und im Zuge des FT bis $\Delta t = 144$ h kontinuierlich bis $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 425$ °C steigt. Ebenso wie bereits bei der Betrachtung der thermischen Stabilität von **TsPAEPPPO-I-PBIOO** kann auch hier die vollständige Protonierung der sauren Blendkomponente **TsPAEPPPO-II** im Zuge des Nachbehandlungsverfahrens der binären Blendmembran genannt werden. Da die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe als direktes Maß für ihre Stabilisierung über Komplexierung betrachtet werden kann, kann in diesem Fall nicht unterschieden werden, ob es im Zuge des Nachbehandlungsverfahrens zu einer vollständigen Protonierung des **TsPAEPPPO-II** gekommen ist. Andererseits kann der moderate Wert von $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 347$ °C entweder einer partiellen ionischen Vernetzung innerhalb der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-PBIOO-24h** zugeordnet werden, oder mit einer unvollständigen Protonierung der Blendmembran erklärt werden.

Tabelle 40: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembran **TsPAEP-PO-II-PBIOO** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPAEPPO-II** sowie **PBIOO**[®].

Blendmembran/ Polymer	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	T_{d5} [°C]
TsPAEPPO-II-PBIOO	347	403	466
TsPAEPPO-II-PBIOO-24h	418	461	465
TsPAEPPO-II-PBIOO-144h	425	476	468
TsPAEPPO-II (K⁺)	462	>550	502
PBIOO [®]	-*	470	n. g.

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm⁻¹)

Da die Elementzusammensetzung in Bezug auf den Schwefel- sowie Stickstoffgehalt im Zuge des FT und im Vergleich zur unbehandelten binären Blendmembran konstant bleibt, liegt der Schluss nahe, dass beide Blendkomponenten im gleichen Maße abgebaut werden. Bis $t = 24$ h findet nur ein geringer Massenabbau statt. Daher wird vermutet, dass lediglich zu Beginn die niedermolekularen Fraktionen beider Blendkomponenten im Zuge des FT herausgelöst und abgetrennt werden. Dies wird ebenso mit der Degradationstemperatur des Polymergerüsts begründet, deren Werte der im Zuge des FT untersuchten Membranproben sich mit $\Delta T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 461\text{-}476$ °C an den Wert der reinen **PBIOO**[®]-Membran mit $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 470$ °C angleichen, und der Verbleib der vernetzten und unernetzten höhermolekularen Fraktionen in der Blendmembran einen Anstieg von $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ bewirkt. Auch in diesem Fall nimmt $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$, analog zum bereits diskutierten **TsPAEPPO-I-PBIOO**, nach einer Expositionszeit von $t = 24$ h in FR um $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 71$ K zu. Diese Stabilisierung kann, wie bereits diskutiert, auf die Komplexierung der Sulfonsäuregruppen durch Fremdkationen (Fe^{3+}) des FR oder auf eine nachträgliche ionische Vernetzung aufgrund von Kettensegmentbewegungen der Makromoleküle während des FT zurückgeführt werden. Die Zunahme von $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ nach $t = 144$ h in FR liegt im Rahmen des gerätespezifischen Fehlers von ± 20 K und wird nicht weiter diskutiert.

Die in Abbildung 70 dargestellten REM-Aufnahme der unbehandelten Membran (a) zeigt auf der Oberfläche breitflächige Flecken, welche auf die Membranherstellung mittels Rakeln einer polymeren Blendlösung zurückzuführen sind. Zudem sind vereinzelt Partikel zu erkennen. Hierbei kann es sich zum einen um Staubpartikel handeln, welche während der Membranherstellung auf die Membran gelangen und zum anderen um Spuren von anorganischen Salzen, welche unzureichend im Zuge der Säurenachbehandlung von der Membranoberfläche abgewaschen werden.

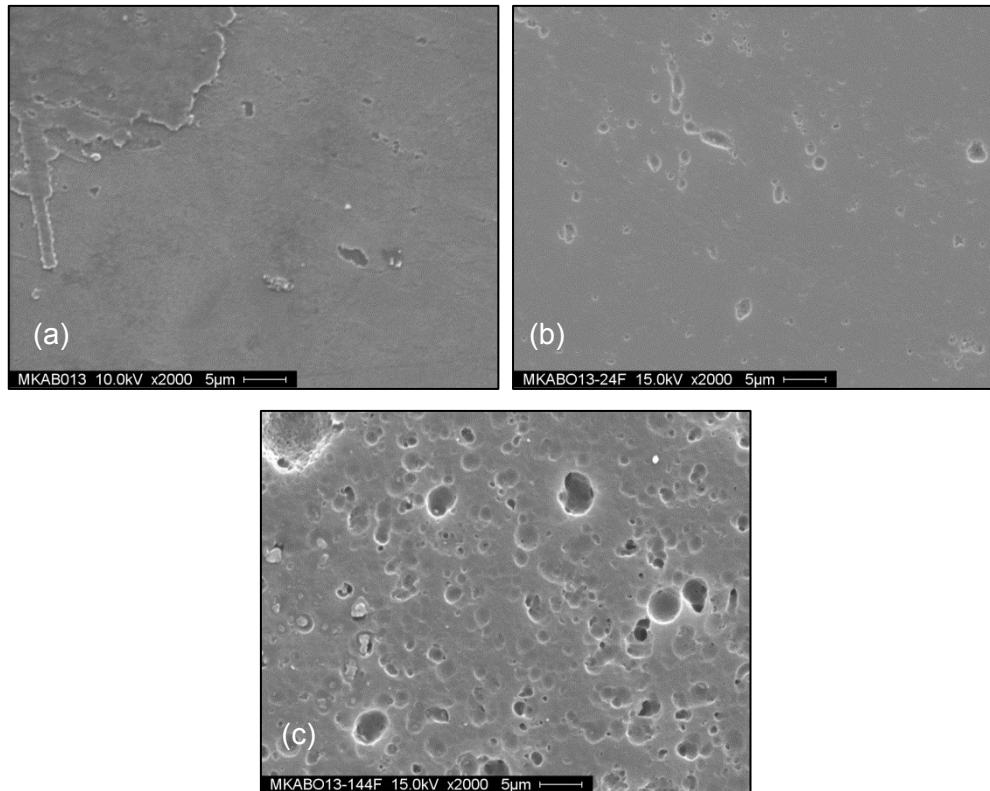


Abbildung 70: REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPP0-II-PBIOO** (a) in unbehandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

Bei einer Expositionszeit von $t = 24$ h (b) zeigt die Membranoberfläche eine leicht poröse Struktur, obwohl eine Massenabnahme von nur 1,3 Gew.-% ermittelt wurde. Da bei der Aufnahme der REM-Bilder gezielt nach Defektstellen gesucht wird, sind die REM-Aufnahmen lediglich als lokale Momentaufnahmen der Gesamtmembran zu betrachten. Somit liegt es nahe, dass die nach $t = 24$ h beobachtete leicht poröse Struktur der Membranoberfläche auf das Auswaschen der degradierten Polymere zurückzuführen ist. Zudem tragen die bereits in (a) auf der Membranoberfläche beobachteten Partikel ebenso bei. Nach $t = 144$ h ist eine beginnende Lochbildung hingegen eindeutig zu erkennen.

In Abbildung 71 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **sPAEPP0-I-PBIOO** in Abhängigkeit von der Expositionszeit t in FR dargestellt. Nach einer Expositionszeit von $t = 24$ h zeigt diese eine mit **TsPAEPP0-I-PBIOO** vergleichbare oxidative Stabilität auf, mit einem Massenverlust von 4,6 Gew.-%. Im Untersuchungsbereich von $\Delta T = 48$ -144 h nimmt der Massenverlust kontinuierlich in einem Bereich von 11,8-20,0 Gew.-% zu. Verglichen mit einer reinen **PBIOO**[®]-Membran, welche nach $t = 48$ h 8,9 Gew.-% Masse verliert, ist die aufgezeigte oxidative Stabilität vergleichbar. Während die reine **PBIOO**[®]-Membran bei einer Expositionszeit von $t = 120$ h bereits eine Masse von 23,9 Gew.-% verliert, liegt der Massenverlust der **sPAEPP0-I-PBIOO** bei 18,0 Gew.-%.

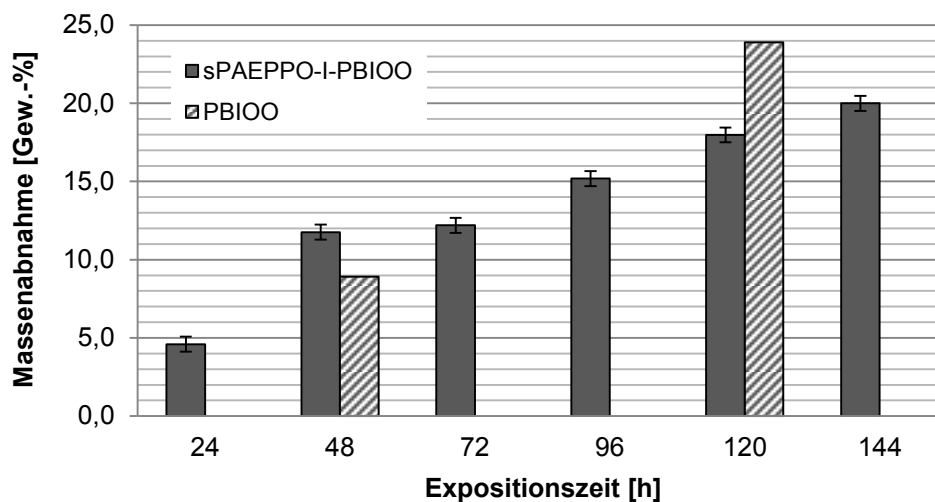


Abbildung 71: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO** nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR (200).

Das **sPAEPPPO-I-PBIOO** zeigt im gesamten Untersuchungsbereich keine signifikante Verbesserung der oxidativen Stabilität gegenüber einer reinen **PBIOO**[®]-Membran. Somit wirkt sich die ionische Vernetzung der binären Blendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO** nicht stabilitätsfördernd aus (199; 200).

In Tabelle 41 sind der Schwefel- und der Stickstoffgehalt sowohl der aus dem FT resultierenden Membranproben als auch der unbehandelten binären Blendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO** ($t = 0$ h) dargestellt. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran nimmt der Stickstoffgehalt im gleichen Maße zu, wie der Schwefelgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24$ -144 h in FR abnimmt. Dies spiegelt sich in den vergleichbaren Elementverhältnissen wieder. Während der Stickstoffgehalt die **PBIOO**[®]-Blendkomponente repräsentiert, spiegelt der Schwefelgehalt das **sPAEPPPO-I** wider. Das Ergebnis zeigt, dass das **sPAEPPPO-I** der Degradation in FR in höherem Maße unterliegt als die **PBIOO**[®]-Blendkomponente.

Tabelle 41: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO** in unbehaltener Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	4,26	4,16	4,12	4,23	4,09	4,17	4,16
N [%]	8,77	8,86	8,95	8,92	8,95	8,87	8,95
Verhältnis	2,06	2,13	2,17	2,11	2,19	2,13	2,15

In Abbildung 72 sind die MMV der unbehandelten binären Blendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO**, des reinen **PBIOO**[®] und der dem FT ausgesetzten Membranproben **sPAEPPPO-I-PBIOO** im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24$ -144 h dargestellt. Der Kurvenverlauf der reinen binären Blendmembran sowie der dem FT unterzogenen Membranproben im Expositionszeitraum von $\Delta t = 24$ -144 h ist monomodal.

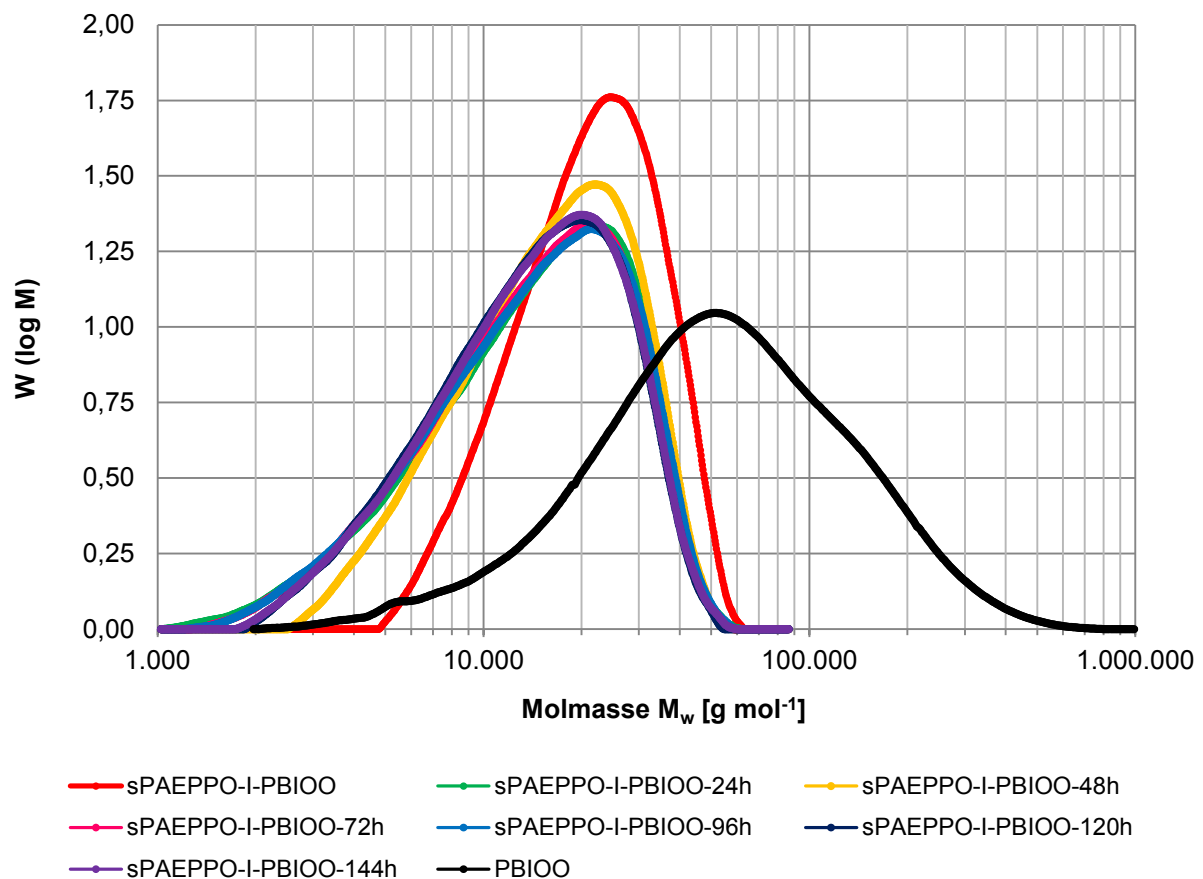


Abbildung 72: MMV der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO** nach Expositionszeiten von 24 h (hellblau), 48 h (grün), 72 h (grau), 96 h (blau), 120 h (violett) und 144 h (schwarz) in FR.

Dies bedeutet, dass die beiden Blendkomponenten via GPC-Untersuchung nicht separiert und somit nicht voneinander unterschieden werden können. Dies kann an einer ähnlichen bis identischen MMV beider Blendkomponenten liegen, so dass eine partielle Überlappung beider Kurven zu einer resultierenden pseudo-bimodalen Kurvenform führt. Zum anderen können sehr starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen den beiden Blendkomponenten zu einem in Lösung durchdrungenen gemeinsamen Knäuelsystem führen, welches vom GPC, nicht nach einzelnen Komponenten separiert, detektiert werden kann (256). Im Zuge des FT bleibt die Kurvenform erhalten und wird lediglich bei $\Delta t = 24$ h von $M_w = 21.900 \text{ g mol}^{-1}$ zu niedrigeren Molmassen von $M_w = 17.000 \text{ g mol}^{-1}$ verschoben.

Tabelle 42: Übersicht über die mittleren Molmassen und PDI der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **sPAEPPPO-I** und **PBIOO**[®].

Blendmembran/ Polymer	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
sPAEPPPO-I-PBIOO	15.700	21.900	1,40
sPAEPPPO-I-PBIOO-24h	10.200	17.000	1,67
sPAEPPPO-I-PBIOO-48h	10.900	17.300	1,58
sPAEPPPO-I-PBIOO-72h	10.300	16.600	1,62
sPAEPPPO-I-PBIOO-96h	10.300	16.800	1,64
sPAEPPPO-I-PBIOO-120h	10.700	16.300	1,53
sPAEPPPO-I-PBIOO-144h	10.700	16.500	1,54
sPAEPPPO-I	12.200	20.800	1,71
PBIOO [®]	33.400	76.800	2,29

Zudem nimmt die PD der Membranproben lediglich nach $\Delta t = 24$ h leicht zu und bleibt bis $\Delta t = 144$ h nahezu konstant (siehe Tabelle 42). Diese Beobachtung lässt auf einen „Unzip“-Degradationsmechanismus für beide Blendkomponenten schließen. Bestätigt wird diese Aussage durch die nahezu konstant bleibende Elementzusammensetzung in Bezug auf den Stickstoff- als auch Schwefelgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum. Hierbei bleibt die niedermolekulare Fraktion $M_w < 5.000$ g mol⁻¹ bis $\Delta t = 144$ h in der Blendmembran erhalten, was auf ihr Festhalten im ionisch vernetzten Blendsystem zurückzuführen ist.

Tabelle 43 gibt eine Übersicht über die bestimmten thermischen Stabilitäten der reinen binären Blendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO**, nach Expositionszeiten von $\Delta t = 24$ h und $\Delta t = 144$ h im Zuge des FT sowie der reinen Blendkomponenten **sPAEPPPO-I** sowie **PBIOO**[®]. Die reine saure Blendkomponente **sPAEPPPO-I** weist im Vergleich zu den restlichen untersuchten sauren Poly(arylen)-Ionomeren eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe von lediglich $T_{SO_3H}^{onset} = 287$ °C auf. Synthetisiert nach der in dieser Arbeit angewandten Synthesemethode 2, liegt das **sPAEPPPO-I** im Gegensatz zu den weiteren in dieser Arbeit im Rahmen der Synthesemethode 1 synthetisierten Poly(arylen)-Ionomere in der Protonenform vor. Erst durch die Ausbildung des Polysalzes mit der basischen Blendkomponente **PBIOO**[®] wird diese durch Komplexbildung im Rahmen des binären Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO** stabilisiert, und die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe liegt demzufolge bei $T_{SO_3H}^{onset} = 409$ °C. Im Rahmen des FT nimmt diese nur minimal ab und bleibt im gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h bei $T_{SO_3H}^{onset} = 397$ °C konstant.

Tabelle 43: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO** sowohl in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **sPAEPPPO-I** und **PBIOO**[®].

Blendmembran/ Polymer	T _{SO₃H} ^{onset} [°C]	T _{backbone} ^{onset} [°C]	T _{d5} [°C]
sPAEPPPO-I-PBIOO	409	481	460
sPAEPPPO-I-PBIOO-24h	397	447	459
sPAEPPPO-I-PBIOO-144h	397	460	454
sPAEPPPO-I (H⁺)	287	478	362
PBIOO [®]	-*	470	n. g.

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm⁻¹).

Somit bleibt die Stabilisierung der Sulfonsäuregruppe über die Säure-Base-Wechselwirkungen mit dem basischen **PBIOO**[®] erhalten. Während die Degradationstemperatur des Polymergerüsts bei reinem **PBIOO**[®] bei T_{backbone}^{onset} = 470 °C liegt, kann eine verbesserte thermische Stabilität der binären Blendmembran von T_{backbone}^{onset} = 481 °C nicht eindeutig auf den stabilisierenden Effekt der ionischen Vernetzung zurückgeführt werden, da die Differenz der beiden Degradationstemperaturen im Bereich des gerätespezifischen Fehlers von ΔT = ±20 K liegt.

Die in Abbildung 73 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass die Membranoberfläche bis zu einer Expositionszeit von t = 24 h (b) homogen bleibt. Die Oberfläche der unbehandelten Blendmembran in (a) zeigt vereinzelt sehr feine und gröbere Partikel. Während die feinen Partikel aus Staubteilchen bestehen, werden die gröberen als überschüssige anorganische Salze identifiziert, welche durch unzureichendes Auswaschen im Rahmen der Säurenachbehandlung zurückgeblieben sind. Nach t = 24 h (b) sind vereinzelt Defektstellen zu sehen, welche jedoch aufgrund der zu erkennenden scharfen Umrisse, wie bereits bei Bild (a) erläutert, auf Spuren zurückgebliebener anorganischer Salze hinweisen. Wird die defektfreie Umgebung betrachtet, so bleibt die Membranoberfläche homogen. Da bei der Aufnahme der REM-Bilder gezielt nach Defektstellen gesucht wird, sind die REM-Aufnahmen lediglich als lokale Momentaufnahmen der Gesamtmembran zu betrachten. Diese Beobachtung stimmt mit dem nach t = 24 h ermittelten Massenverlust von lediglich 4,6 Gew.-% überein. Nach t = 144 h (c) ist eine semiporöse Struktur zu erkennen, welche auf das Auswaschen der degradierten Blendmembranfragmente zurückgeführt wird.

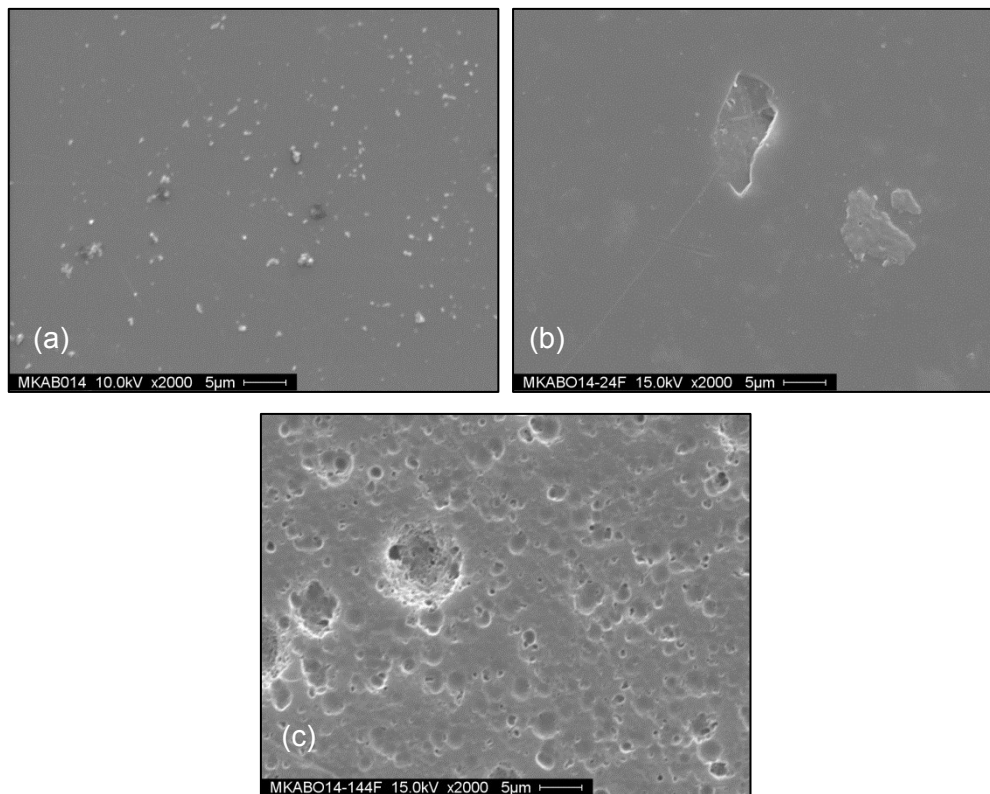


Abbildung 73: REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-PBIOO** (a) in unbehandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

Variationen im Bisbenzothiolteil

In Abbildung 74 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-PBIOO** in Abhängigkeit von der Expositionszeit t in FR dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der Massenverlust im gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h in zwei Stufen vollzieht. Im Expositionszeitraum $\Delta t = 24-72$ h verliert die Membranprobe kontinuierlich 7,1-14,5 Gew.-% an Masse. Im Vergleich zu einer reinen **PBIOO**[®]-Membran, welche nach einer Expositionszeit von $t = 48$ h einen Massenverlust von 8,9 Gew.-% zeigt, verliert das **TsPATEPPO-I-PBIOO** bereits 11,7 Gew.-%. Im weiteren Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 96-144$ h zeigt das **TsPATEPPO-I-PBIOO** einen Gewichtsverlust von 25,6-28,2 Gew.-% und bleibt somit nahezu konstant. Auch hier liegt der ermittelte Massenverlust höher als der einer reinen **PBIOO**[®]-Membran, welche nach $t = 120$ h lediglich einen Verlust von 23,9 Gew.-% zeigt. Aufgrund der beobachteten schlechteren oxidativen Stabilität des **TsPATEPPO-I-PBIOO** gegenüber einer reinen **PBIOO**[®]-Membran ist es naheliegend, dass die zur Stabilität beitragende ionische Vernetzung der binären Blendmembran unzureichend ausgebildet ist (256; 265).

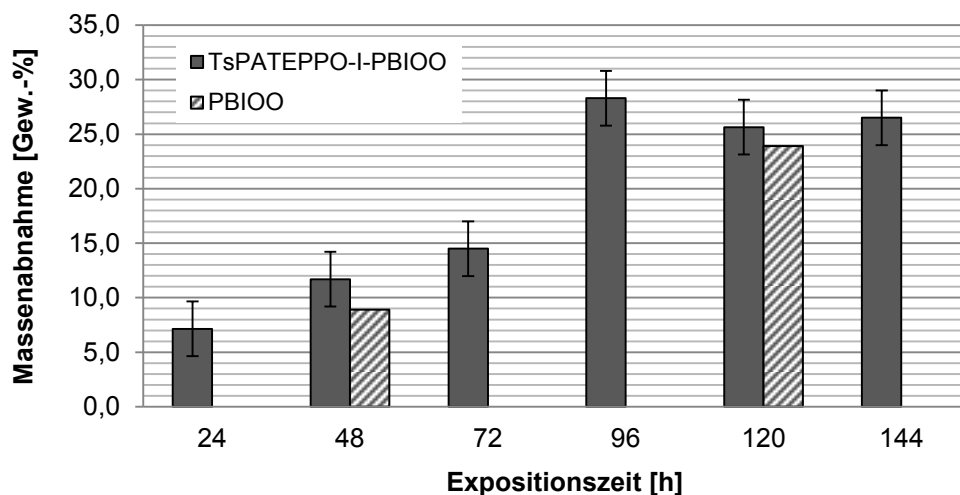


Abbildung 74: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-I-PBIOO** nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR (200).

In Tabelle 44 sind sowohl der Schwefel- als auch der Stickstoffgehalt sowohl der aus dem FT resultierenden Membranproben als auch der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** ($t = 0$ h) einander gegenübergestellt. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran bleiben sowohl der Stickstoff- als auch der Schwefelgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h in FR vergleichbar. Da im gesamten Untersuchungszeitraum sowohl eine Massenabnahme als auch eine Abnahme der Molmasse beobachtet wird und das Verhältnis zwischen den beiden Elementen konstant bleibt, ist davon auszugehen, dass während des FT beide Blendkomponenten ähnlich schnell der Degradation unterliegen. Während der Stickstoffgehalt die **PBIOO[®]**-Blendkomponente repräsentiert, spiegelt der Schwefelgehalt das **TsPAEPPO-I** wider.

Tabelle 44: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-I-PBIOO** in unbehandelter Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	6,73	6,53	6,53	6,48	6,64	6,54	6,57
N [%]	8,70	8,46	8,51	8,49	8,41	8,52	8,47
Verhältnis	1,29	1,30	1,30	1,31	1,27	1,30	1,29

Die Untersuchung der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-PBIOO** sowie der dem FT ausgesetzten Membranproben im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 0-144$ h kann mittels GPC nicht untersucht und charakterisiert werden, da die besagten binären

Membranproben im Eluenten trotz Zugabe von n-Propylamin im Überschuss nicht vollständig in Lösung gebracht werden können.

Tabelle 45 gibt eine Übersicht über die ermittelten thermischen Stabilitäten der reinen binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-PBIOO**, nach Expositionszeiten von $\Delta t = 24$ h und $\Delta t = 144$ h im Zuge des FT sowie der reinen Blendkomponenten **TsPATEPPO-I** sowie **PBIOO**[®]. Die höhere Abspaltungstemperatur der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-PBIOO** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 402$ °C gegenüber der reinen sauren Blendkomponente **TsPATEPPO-I** in der Salzform (K^+) mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 389$ °C liegt im Bereich des gerätespezifischen Fehlers von ± 20 K und werden demzufolge als nahezu identisch betrachtet. Dies weist auf zwei mögliche Ursachen hin, entweder auf eine Stabilisierung der Sulfonsäuregruppen des **TsPATEPPO-I** im Blendsystem durch die ionische Vernetzung und der damit verbundenen Polysalzbildung, oder dass das saure Poly(arylen)-Ionomer **TsPATEPPO-I** im Rahmen des Nachbehandlungsverfahrens der binären Blendmembran nicht vollständig protoniert werden kann und somit eine hinreichende Ausbildung der ionischen Vernetzung nicht möglich ist. Durch Hinzunahme der bestimmten Massenabnahme der Membranproben im Rahmen des FT wird dem zuletzt genannten Erklärungsansatz mehr Bedeutung beigemessen, welcher auf einen hohen Vernetzungsgrad hinweist. Andererseits wäre aufgrund einer unzureichenden Protonierung des **TsPATEPPO-I** bereits nach $t = 24$ h in FR ein massiverer Massenverlust zu beobachten. Da das reine **TsPATEPPO-I** wasserlöslich ist, wäre es somit ohne ionische Vernetzung mit dem **PBIOO**[®] zu großen Teilen herausgewaschen worden.

Tabelle 45: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-I-PBIOO** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPATEPPO-I** und **PBIOO**[®].

Blendmembran/ Polymer	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	T_{d5} [°C]
TsPATEPPO-I-PBIOO	402	468	471
TsPATEPPO-I-PBIOO-24h	425	468	463
TsPATEPPO-I-PBIOO-144h	418	475	457
TsPATEPPO-I (K^+)	389	521	405
PBIOO [®]	-*	470	n. g.

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung ($1352 - 1342 \text{ cm}^{-1}$).

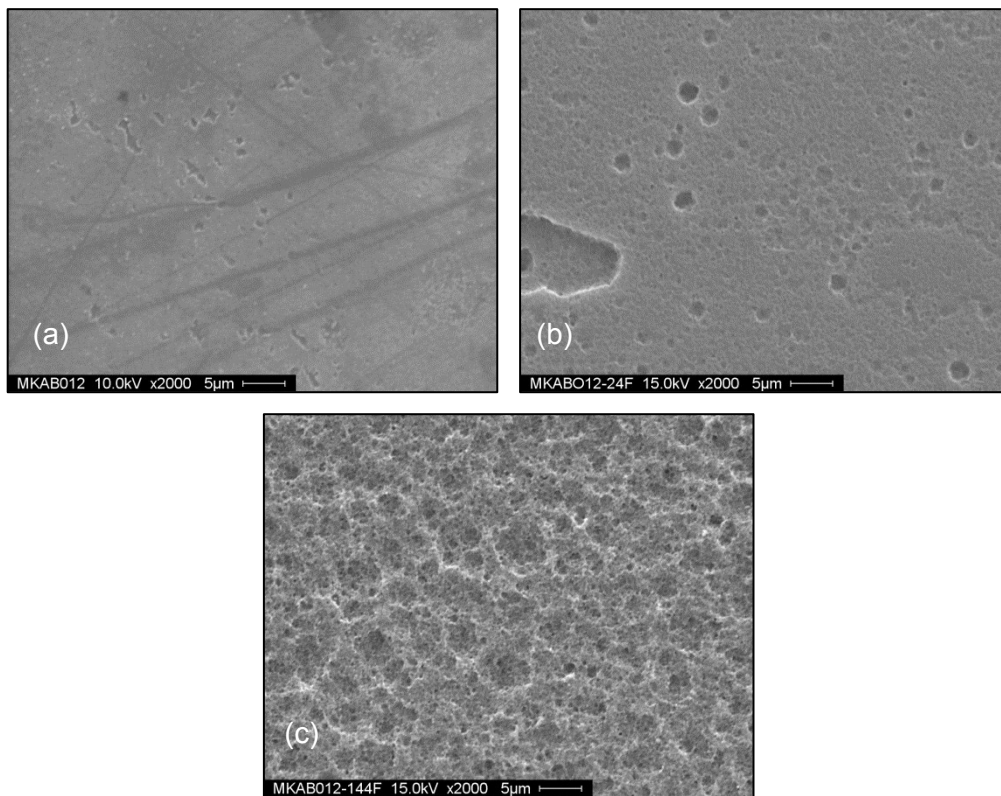


Abbildung 75: REM-Aufnahmen der Basenüberschuss-Blendmembran **TsPATEPPO-I-PBIOO** (a) in unbehandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

Während die in Abbildung 75 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass die Membranoberfläche der unbehandelten Blendmembran (a) homogen und defektfrei ist, wird nach $t = 24$ h (b) bereits eine leicht poröse Oberfläche angedeutet, was auf den diskutierten Massenverlust von 7,1 Gew.-% zurückzuführen ist. Nach $t = 144$ h (c) ist die Lochbildung bereits stark fortgeschritten und korreliert mit einem hohen Massenverlust von 28,2 Gew.-%. Die ausgebildete poröse Struktur der Membranoberfläche ist auf Auswaschungen der degradierten polymeren Fragmente zurückzuführen.

In Abbildung 76 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO** in Abhängigkeit der Expositionszeit t in FR dargestellt. Im gesamten Untersuchungsbereich von $\Delta t = 24$ -144 h verliert das **TsPATEPPO-II-PBIOO** kontinuierlich 7,8-16,7 Gew.-% an Masse. Während eine reine **PBIOO**[®]-Membran nach einer Expositionszeit von $t = 48$ h 8,9 Gew.-% an Massenverlust zeigt, liegt der ermittelte Verlust der binären Blendmembran mit analoger Expositionszeit bei 9,7 Gew.-%. Somit ist die oxidative Stabilität beider Membransysteme bis zu einer Expositionszeit $t = 48$ h vergleichbar. Während die reine **PBIOO**[®]-Membran nach $t = 120$ h einem Massenverlust von 23,9 Gew.-% unterliegt, verliert das **TsPATEPPO-II-PBIOO** bei analoger Expositionszeit lediglich 13,6 Gew.-%.

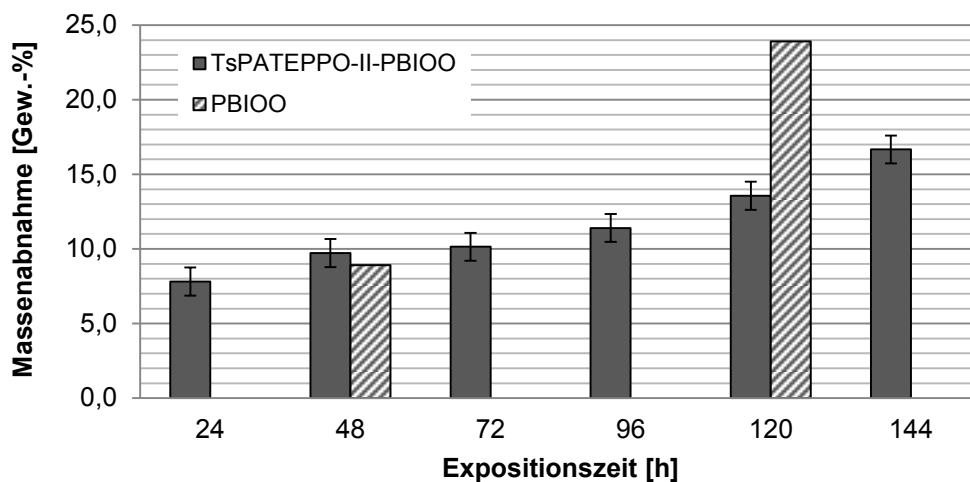


Abbildung 76: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO** nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR (200).

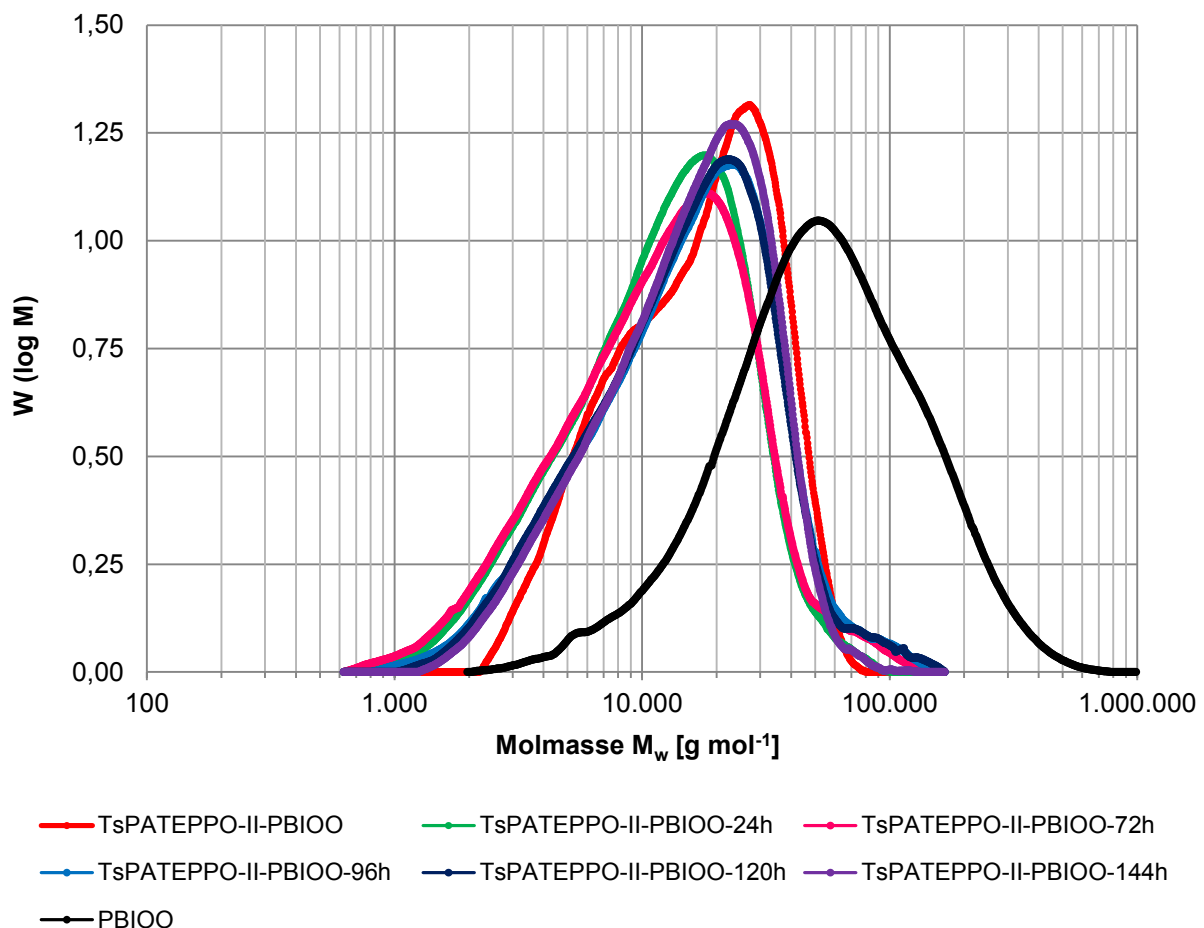
Somit zeigt sowohl das **TsPATEPPO-II-PBIOO** als auch die reine **PBIOO**[®]-Membran bis zu einer Expositionszeit von $t = 48$ h eine vergleichbare oxidative Stabilität aufgrund vergleichbarer Massenabnahme, während bei längeren Expositionszeiten bis $t = 120$ h das **TsPATEPPO-II-PBIOO** gegenüber einer reinen **PBIOO**[®]-Membran einen nahezu um 50 % geringeren Massenverlust zeigt und somit bei längeren Expositionszeiten eine verbesserte oxidative Stabilität aufweist (200).

In Tabelle 46 sind der Schwefel- und der Stickstoffgehalt sowohl der aus dem FT resultierenden Membranproben als auch der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** ($t = 0$ h) gegenübergestellt. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran bleibt sowohl der Stickstoff- als auch der Schwefelgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h in FR konstant. Während der Stickstoffgehalt die **PBIOO**[®]-Blendkomponente repräsentiert, spiegelt der Schwefelgehalt das **TsPATEPPO-II** wider. Das Ergebnis zeigt, dass beide Blendkomponenten der Degradation in FR in gleichem Maße unterliegen. Lediglich nach 120 h in FR ist eine um 0,16 %ige Zunahme des Schwefelgehaltes mit gleichzeitiger Abnahme des Stickstoffgehaltes um 0,25 % zu beobachten. Dies spricht für eine stärkere Degradation der polymeren Base. Ein vergleichbares Elementverhältnis wird nach 72 h in FR erhalten. Hierbei steht aber eine 0,43 %ige Zunahme des Schwefelgehaltes in keinem Bezug zu einer gleichzeitigen Zunahme des Stickstoffgehaltes um 0,04 %. Somit wird diese Abweichung vielmehr auf eine Messungenauigkeit von $\pm 0,42$ % zurückgeführt, da keine Beziehung zwischen dem Schwefel- und Stickstoffgehalt erkennbar ist.

Tabelle 46: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO** in unbehandelter Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	5,34	5,36	5,41	5,77	5,44	5,61	5,39
N [%]	8,46	8,43	8,41	8,50	8,45	8,21	8,55
Verhältnis	1,58	1,57	1,55	1,47	1,55	1,46	1,59

In Abbildung 77 sind die MMV der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO**, des reinen **PBIOO**[®] als auch der dem FT ausgesetzten Membranproben **TsPATEPPO-II-PBIOO** im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h dargestellt. Die Kurve der unbehandelten Blendmembran zeigt einen pseudo-bimodalen Kurvenverlauf.

**Abbildung 77:** MMV der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO** in unbehandelter Form (hellblau) sowie nach Expositionszeiten von 24 h (grün), 72 h (grau), 96 h (blau), 120 h (violett) und 144 h (schwarz) in FR.

Die höhermolekulare Blendkomponente bei $M_w = 28.600 \text{ g mol}^{-1}$ zeigt eine niedermolekulare Schulter bei $M_w = 6.900 \text{ g mol}^{-1}$. Im Zuge des FT verschwindet diese niedermolekulare Schulter, und der Kurvenverlauf der im Rahmen des FT untersuchten Membranproben wird monomodal. Da der Kurvenverlauf der dem FT ausgesetzten Membranproben über den gesamten Expositionszeitraum von $\Delta t = 24\text{-}144 \text{ h}$ erhalten bleibt und lediglich zu niedrigeren Molmassen verschoben wird, kann von einem „Unzip“-Degradationsmechanismus ausgegangen werden. Lediglich die Membranprobe, welche einer Expositionszeit von $\Delta t = 48 \text{ h}$ ausgesetzt wurde, kann trotz Zugabe von n-Propylamin im Überschuss nicht vollständig in Lösung gebracht werden und daher nicht via GPC untersucht werden.

Werden die in Tabelle 47 zusammengefassten mittleren Molmassen und PDI sowohl der reinen als auch der im Rahmen des FT untersuchten Membranproben **TsPATEPPO-II-PBIOO** genauer betrachtet, so ist zu erkennen, dass die mittleren Molmassen zwar bis $\Delta t = 48 \text{ h}$ wie erwartet im Rahmen der oxidativen Degradation abnehmen, aber im Expositionszeitraum von $\Delta t = 72\text{-}144 \text{ h}$ vergleichbar bleiben. Aussagekräftiger sind hierbei die PDI-Werte, welche hingegen abnehmen. Diese Beobachtung kann den bereits festgestellten „Unzip“-Degradationsmechanismus bestätigen. Eine mögliche Rekombination kurzkettiger und langkettiger Radikale führt letztendlich zu niedrigeren PDI-Werten und somit zu einer engeren MMV. Im Falle von $\Delta t = 48 \text{ h}$ kann eine Rekombination langkettiger Radikale zu einem schlechteren Löseverhalten der Membranprobe im Eluenten führen.

Tabelle 47: Übersicht über die mittleren Molmassen und PDI der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPATEPPO-II** und **PBIOO**[®].

Blendmembran/ Polymer	M_η [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
TsPATEPPO-II-PBIOO	-**	12.200	20.200	1,66
TsPATEPPO-II-PBIOO-24h	-**	8.000	15.300	1,92
TsPATEPPO-II-PBIOO-48h	-***	-*	-*	-*
TsPATEPPO-II-PBIOO-72h	-**	7.600	16.300	2,15
TsPATEPPO-II-PBIOO-96h	-**	9.700	19.700	2,03
TsPATEPPO-II-PBIOO-120h	-**	10.000	19.700	1,97
TsPATEPPO-II-PBIOO-144h	-**	10.500	18.600	1,78
TsPATEPPO-II	20.800	-***	-***	-***
PBIOO [®]	-**	33.400	76.800	2,29

*Probe unlöslich in DMAc-Eluent trotz Zugabe von n-Propylamin; **Probe vollständig löslich in DMAc-Eluent (GPC); Probe unlöslich in DMAc-Eluent (GPC) und DMSO-Eluent (Viskosimetrie; ****Probe vollständig löslich in DMSO-Eluent (Viskosimetrie).

Tabelle 48: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPATEPPO-II** und **PBIOO**[®].

Blendmembran/ Polymer	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	T_{d5} [°C]
TsPATEPPO-II-PBIOO	402	479	469
TsPATEPPO-II-PBIOO-24h	396	481	464
TsPATEPPO-II-PBIOO-144h	416	487	464
TsPATEPPO-II (K⁺)	390	>550	408
PBIOO [®]	-*	470	n. g.

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm⁻¹).

Tabelle 48 gibt eine Übersicht über die thermischen Stabilitäten der reinen binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO**, nach Expositionszeiten von $\Delta t = 24$ h und $\Delta t = 144$ h im Zuge des FT sowie der reinen Blendkomponenten **TsPATEPPO-II** sowie **PBIOO**[®]. Die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO** liegt mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 402$ °C nur minimal höher als die des reinen sauren Poly(arylen)-Ionomers **TsPATEPPO-II** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 390$ °C. Wie bereits bei **TsPATEPPO-I-PBIOO** diskutiert, wurde entweder das **TsPATEPPO-II** in der Salzform (K⁺) im Rahmen des Nachbehandlungsverfahrens nicht vollständig protoniert, was schlussendlich zu einer lediglich partiell ausgebildeten ionischen Vernetzung mit der basischen Blendkomponente führt. Oder die Stabilisierung der Sulfonsäuregruppen erfolgte vollständig über die Ausbildung der Säure-Base-Wechselwirkungen. Es ist naheliegend, dass beide Stabilisierungseffekte im gleichen Maße Einfluss ausüben, da bereits nach 24 h in FR, aufgrund der starken Wasserlöslichkeit des **TsPATEPPO-II**, ein höherer Massenverlust zu beobachten wäre. Nach einer Expositionsdauer von $\Delta t = 144$ h im Rahmen des FT nimmt $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ sogar leicht zu, was dem gerätespezifischen systematischen Fehler von $\Delta T = \pm 20$ K zugeordnet werden kann. Die Degradationstemperatur des Polymergerüsts bleibt im Rahmen des FT in einem Temperaturbereich von $\Delta T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 479-487$ °C nahezu stabil und kann mit der Degradationstemperatur des Polymergerüsts des reinen **PBIOO**[®] verglichen werden. Somit bleibt die thermische Stabilität des binären Blendsystems **TsPATEPPO-II-PBIOO** über den gesamten Expositionszeitraum $\Delta t = 24-144$ h im Rahmen des FT stabil.

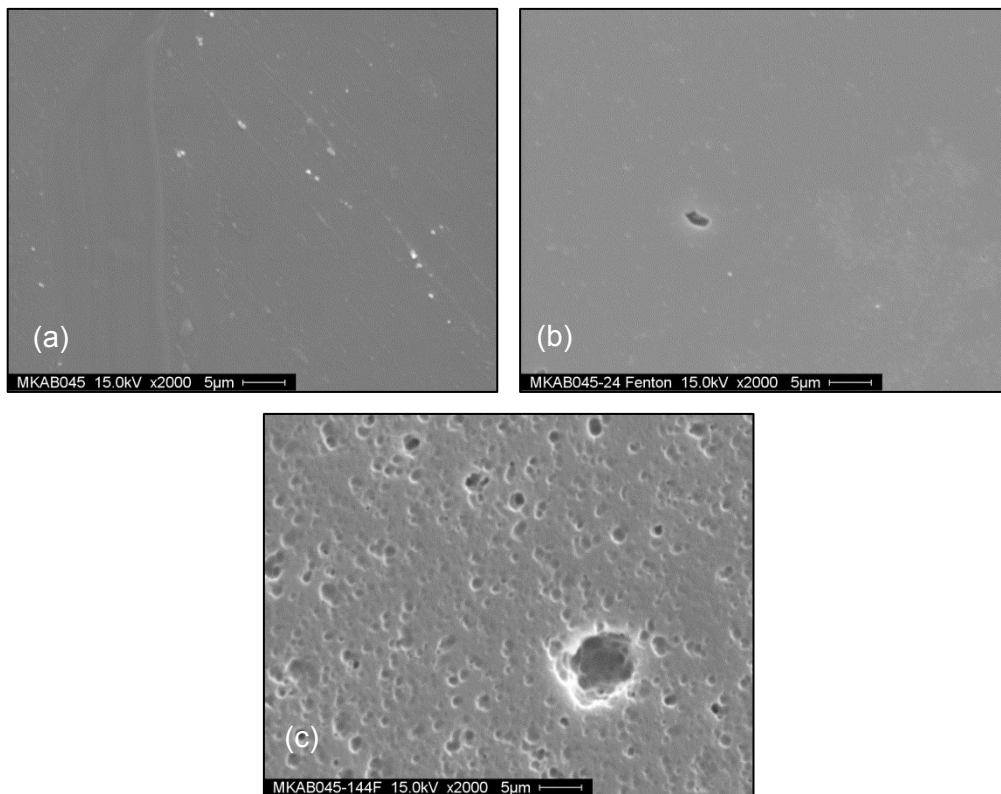


Abbildung 78: REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-PBIOO** (a) in unbehandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

Bis zu einer Expositionszeit von $t = 24$ h (a+b) zeigen die in Abbildung 78 dargestellten REM-Aufnahmen eine homogene, abgesehen von vereinzelt auftretenden Staubpartikeln, Membranoberfläche. Selbst nach $t = 144$ h (c) wird eine poröse Struktur lediglich angedeutet, was mit dem Massenverlust von 16,7 Gew.-% übereinstimmt. Die Lochbildung ist auf die im Rahmen des FT ausgewaschenen degradierten Blendmembranfragmente zurückzuführen.

7.3.2.2 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität ist ein wichtiges Kriterium zur Abschätzung der Einsatzfähigkeit von neuartigem Membranmaterial in Mitteltemperatur-Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen im Bereich von $T_{\text{Betrieb}} = 160\text{-}220$ °C. In Abbildung 79 sind die TGA-Kurven der Basenüberschussblendmembranen mit **PBIOO**[®] als Blendkomponente (**TsPAEPPO-I-PBIOO**, **TsPAEPPO-II-PBIOO**, **DsPAEPPO-I-PBIOO**, **TsPATEPPO-I-PBIOO** und **TsPATEPPO-II-PBIOO**) dargestellt. Der Kurvenverlauf ist ähnlich wie bei den bereits diskutierten sulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)e, *homo*-Poly(arylenthoetherphenylphosphinoxid)e und ihrer Sulfone. Bis zu einer Expositionstemperatur von $T = 200$ °C verlieren die untersuchten Proben bereits 5-10 Gew.-% an Masse, was auf die vollständige Dehydratisierung der Proben zurückzuführen ist.

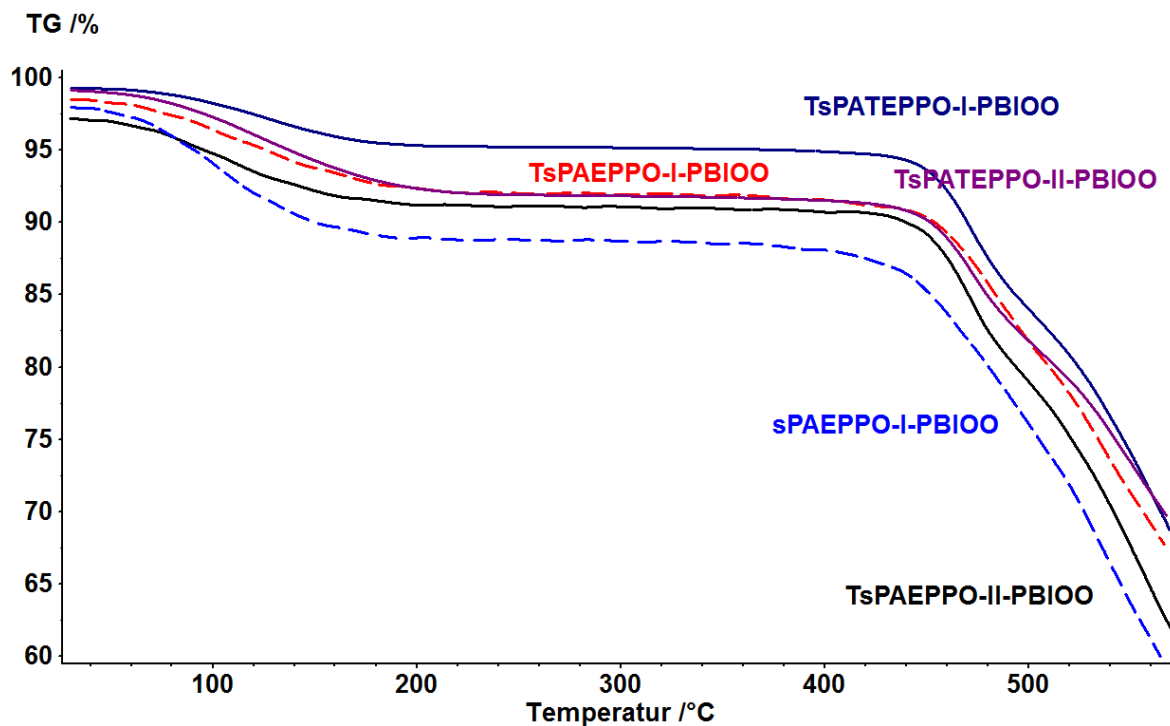


Abbildung 79: TGA-Kurven der Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-I-PBIOO** (rot), **TsPAEPPPO-II-PBIOO** (schwarz), **sPAEPPPO-I-PBIOO** (blau), **TsPAEPPPO-I-PBIOO** (dunkelblau) und **TsPAEPPPO-II-PBIOO** (violett).

Danach erfolgt die thermische Degradation der Proben in zwei weiteren Schritten, beginnend mit der Abspaltung der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) und gefolgt von der beginnenden Degradation des aromatischen Polymergerüsts ($T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$). Somit muss die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen höher sein als die Betriebstemperatur der Mitteltemperatur-Brennstoffzelle ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} > 220 \text{ °C}$). Durch frühzeitige Abspaltung der Sulfonsäuregruppen während des Betriebes nimmt die Anzahl an ionischen Verknüpfungspunkten, resultierend aus Säure-Base-Wechselwirkungen innerhalb der Basenüberschussblendmembran, ab. Dies wiederum führt zu einer geringeren Vernetzungsdichte und somit zu einem Verlust der mechanischen Stabilität des entsprechenden Membranmaterials. In Folge kommt es verstärkt zu Rissen oder zur Lochbildung.

In Tabelle 49 sind diese zur Abschätzung der thermischen Stabilität notwendigen Größen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$, $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ und T_{d5}) sowie die MMV der bereits vorgestellten Basenüberschussblendmembranen mit **PBIOO**[®] als Blendkomponente zusammengefasst. Unter Berücksichtigung des gerätespezifischen systematischen Fehlers von $\pm 20 \text{ °C}$ zeigen die bestimmten Werte für die Temperatur bezüglich des fünfprozentigen Massenverlustes im Temperaturbereich von $\Delta T_{\text{d5}} = 460\text{-}473 \text{ °C}$ ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 49: Übersicht über $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$, $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ sowie $T_{\text{d}5}$ zur Abschätzung der thermischen Stabilität von **TsPAEPPPO-I-PBIOO**, **TsPAEPPPO-II-PBIOO**, **sPAEPPPO-I-PBIOO**, **TsPATEPPPO-I-PBIOO** und **TsPATEPPPO-II-PBIOO** sowie deren MMV.

Membran	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{d}5}$ [°C]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
TsPAEPPPO-I-PBIOO	461 ^{**a}	461	495	473	4.700	13.100	2,78
TsPAEPPPO-II-PBIOO	462 ^{**a}	423	489	466	-*	-*	-*
sPAEPPPO-I-PBIOO	287 ^{**b}	409	481	460	15.600	21.900	1,40
TsPATEPPPO-I-PBIOO	389 ^{**a}	402	468	471	-*	-*	-*
TsPATEPPPO-II-PBIOO	390 ^{**a}	402	479	469	12.200	20.200	1,66
PBIOO[®]	- ^{***}	- ^{***}	470	n. g.	33.400	76.800	2,29

*unlöslich in Eluent trotz Zugabe von n-Propylamin; **Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäuregruppen der reinen sauren Blendkomponenten: (a) in der K⁺-Form, (b) in der H⁺-Form; ***FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm⁻¹).

Die erhaltenen Werte für $T_{\text{d}5}$ implizieren im Falle der untersuchten Basenüberschussblendmembranen nicht nur den Massenverlust durch Abspaltung der Sulfonsäuregruppe und zum Teil die Degradation des aromatischen Grundgerüsts der sauren Blendkomponente und deren Dehydratisierung, sondern auch das thermische Verhalten der in der Blendmembran enthaltenen basischen **PBIOO[®]**-Komponente. Somit wird $T_{\text{d}5}$ lediglich als Mittelung des thermischen Einflusses auf die beiden Blendkomponenten betrachtet. Aussagekräftiger für die thermische Stabilität der untersuchten Basenüberschussblendmembranen ist die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$), welche eindeutig der sauren Polymerkomponente zugeordnet werden und mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Untersuchung der reinen sauren Blendkomponente (siehe Kapitel 7.1.2.3) verglichen werden kann. Die höchste thermische Stabilität bezüglich $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ zeigt **TsPAEPPPO-I-PBIOO** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 461$ °C gefolgt von **TsPAEPPPO-II-PBIOO** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 423$ °C. Die Blendmembranen **DsPAEPPPO-I-PBIOO**, **TsPATEPPPO-I-PBIOO** und **TsPATEPPPO-II-PBIOO** zeigen vergleichbare Temperaturwerte im Bereich von $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 402$ -409 °C. Werden die ermittelten Werte für $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ der untersuchten Blendmembranen mit **PBIOO[®]** als basischer Komponente mit den bereits in Kapitel 7.1.2.3 diskutierten thermischen Stabilitäten der reinen sauren sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e und *homo*-Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)en verglichen, so zeigt die ionische Vernetzung keinen signifikanten Einfluss auf die thermische Stabilität der C-S-Bindung der Sulfonsäuregruppen. Lediglich die Blendmembran **TsPAEPPPO-II-PBIOO** zeigt eine um $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 40$ K niedrigere Abspaltungstemperatur als das reine **TsPAEPPPO-II-a**. Die ermittelten Temperaturwerte der untersuchten Blendmembranen bezüglich des fünfprozentigen Massenverlustes liegen in einem Temperaturbereich

von $\Delta T_{d5} = 460\text{--}473\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr nahe beieinander, so dass eine Differenzierung der thermischen Stabilität diesbezüglich nicht möglich ist. Der Vergleich der das Polymergerüst betreffenden Degradationstemperaturen zeigt leichte Stabilitätsunterschiede. Während **TsPAEPPPO-I-PBIOO**, **TsPAEPPPO-II-PBIOO**, **DsPAEPPPO-I-PBIOO** und **TsPATEPPPO-II-PBIOO** Werte im Temperaturbereich von $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 479\text{--}495\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweisen, wird für **TsPATEPPPO-I-PBIOO** lediglich $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 468\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Zusammengefasst weisen alle untersuchten Basenüberschussblendmembranen mit **PBIOO**[®] als basischer Blendkomponente hervorragende thermische Stabilitäten bezüglich des Einsatzes in Mitteltemperatur-Brennstoffzellen auf. Die besten Ergebnisse werden mit der Blendmembran **TsPAEPPPO-I-PBIOO** erhalten. Verglichen mit den in Kapitel 7.1.2.3 bereits vorgestellten Ergebnissen bezüglich der thermischen Stabilität, insbesondere der Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäuregruppen der reinen sauren Blendkomponenten zeigt die ionische Vernetzung keinen signifikanten Einfluss auf die thermische Stabilität der Blendmembranen mit **PBIOO**[®] auf: die thermische Stabilität bleibt nahezu konstant. Verglichen mit der Degradationstemperatur des Polymergerüsts einer reinen **PBIOO**[®]-Membran mit $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$, zeigen alle untersuchten binären **PBIOO**-Blendmembranen, ausgenommen **TsPATEPPPO-I-PBIOO**, verbesserte thermische Stabilitäten. Verglichen mit den in Kapitel 7.1.2.3 bereits vorgestellten Ergebnissen bezüglich der thermischen Stabilität (siehe Tabelle 49), insbesondere der Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäuregruppen der reinen sauren Blendkomponenten, zeigt die ionische Vernetzung in dieser Untersuchungsreihe lediglich bei **DsPAEPPPO-I-PBIOO** eine Verbesserung der thermischen Stabilität in Bezug auf die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$). Bei den restlichen binären **PBIOO**-Blendmembranen zeigt die ionische Vernetzung keine signifikante Verbesserung.

7.3.3 Charakterisierung der ionisch vernetzter Basenüberschussblendmembranen (F₆-PBI)

7.3.3.1 Oxidative Stabilität (ex-situ)

Die Untersuchung der binären **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen erfolgt analog zu der in Kapitel 7.3.2.1 beschriebenen **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen. Die Degradation der Probenstücke wird nach jedem Expositionszeitintervall von $\Delta t = 24\text{ h}$ anhand des ermittelten Massenverlustes, der Änderung der chemischen Zusammensetzung (EA), der Abnahme der Molmasse bzw. der Änderung der MMV sowie einer optischen Veränderung (REM) abgeschätzt.

Strukturvariationen im Bisphenolteil

In Abbildung 80 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** in Abhängigkeit der Expositionszeit t in FR dargestellt. Bis zu einer Expositionszeit von $t = 24$ h weist die binäre Blendmembran eine ausgezeichnete oxidative Stabilität auf. Der Massenverlust liegt lediglich bei 1,2 Gew.-%, während eine reine **F₆PBI**-Membran bereits einen Massenverlust von 2,5 Gew.-% zeigt. Im Untersuchungszeitraum von weiteren $\Delta t = 72$ h ist der Massenverlust stärker ausgeprägt und liegt in einem Bereich von 7,3-7,6 Gew.-%. Bei einer Expositionszeit von $t = 120$ h zeigt eine reine **F₆PBI**-Membran einen Massenverlust von 7,7 Gew.-% während das **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** nach gleicher Expositionszeit eine Massenabnahme von 9,4 Gew.-% aufweist, der bis $t = 144$ h um weitere 0,9 Gew.-% zunimmt. Im Vergleich hierzu bleibt der Massenverlust einer reinen **F₆PBI**-Membran nach $t = 160$ h nahezu konstant und zeigt einen Verlust von 7,8 Gew.-%. Somit zeigt die binäre Blendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** bis zu einer Expositionszeit von $t = 24$ h eine verbesserte oxidative Stabilität gegenüber einer reinen **F₆PBI**-Membran. Dieser Effekt kann auf die ionische Vernetzung des binären Systems zurückgeführt werden, wobei selbst bei analogem Degradationsverhalten die bereits partiell degradierten Makromoleküle innerhalb der Membranmatrix festgehalten werden (200; 257). Im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 48$ -96 h ist die oxidative Stabilität vergleichbar, während unter Berücksichtigung des systematischen Messfehlers die Stabilität des **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** nur geringfügig schlechtere Werte aufweist (199). Die Untersuchung der Massenabnahme in FR lässt keine Aussage über die Qualität der Degradation zu, d.h. welche der beiden Blendkomponenten in welchem Maße degradiert.

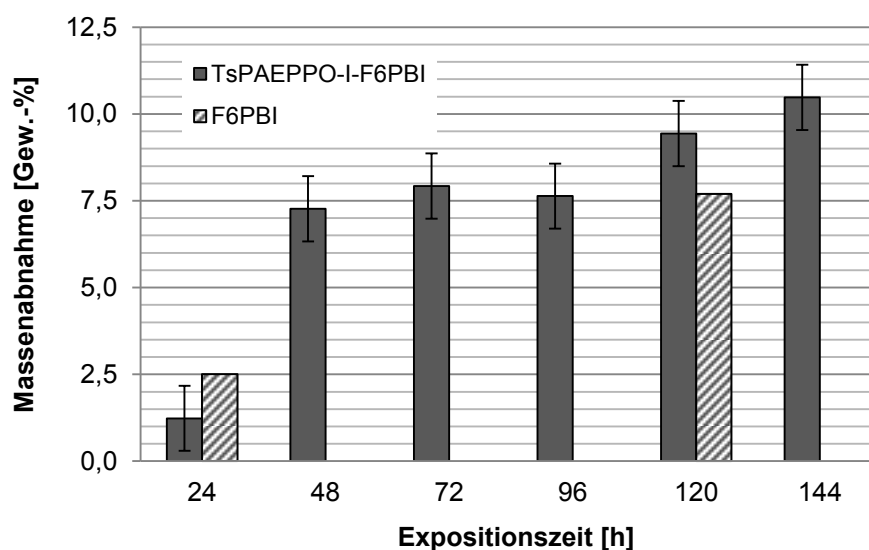


Abbildung 80: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** bei Expositionszeiten von 24-144 h in FR .

Tabelle 50: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** in unbehandelter Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	3,09	2,88	2,78	2,84	2,97	2,86	3,14
N [%]	6,71	6,56	6,76	6,66	6,65	6,68	6,74
Verhältnis	2,17	2,28	2,43	2,35	2,24	2,34	2,15

Aus diesem Grunde wird die genaue Elementzusammensetzung der aus dem FT resultierenden Membranproben betrachtet. In Tabelle 50 sind sowohl der Schwefel- als auch der Stickstoffgehalt sowohl der aus dem FT resultierenden Membranproben als auch der unbehandelten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** (t = 0 h) einander gegenübergestellt. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran bleiben sowohl der Stickstoff- als auch Schwefelgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h in FR vergleichbar. Während der Stickstoffgehalt die **F₆PBI**-Blendkomponente repräsentiert, spiegelt der Schwefelgehalt das sulfonierte *homo*-Poly(arylen)-Ionomer wider. Die größte Abweichung mit einer erkennbaren Beziehung zwischen Schwefel- und Stickstoffgehalt ist nach 48 h in FR zu beobachten. Hierbei nimmt der Schwefelgehalt um 0,31 % ab, während gleichzeitig der Stickstoffgehalt um 0,05 % zunimmt, was auf einen stärkeren Abbau der sauren Blendkomponente **TsPAEPPPO-I** hinweist. Dennoch fällt auch diese Abweichung in den Bereich der Messungenauigkeit von $\pm 0,42$ %. Da das Elementverhältnis bis 144 h in FR vergleichbar bleibt, liegt es nahe, dass beide Blendkomponenten gleich schnell der Degradation in FR unterliegen.

In Abbildung 81 sind die MMV der unbehandelten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI**, des reinen **F₆PBI** als auch der dem FT ausgesetzten Membranproben **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h dargestellt. Alle Kurven sind bimodal. Aufgrund eines hohen Molmassenunterschieds der beiden Blendkomponenten **TsPAEPPPO-I** sowie **F₆PBI** werden diese mittels der Untersuchungsmethode der GPC getrennt. Der Intensitätsunterschied ist auf die Zusammensetzung der binären Blendmembran (30:70 Gew.-%) zurückzuführen. Somit kann der höhermolekulare Peak bei $M_w = 128.000 \text{ g mol}^{-1}$ der basischen Blendkomponente **F₆PBI** und der niedermolekulare Peak bei $M_w = 6.700 \text{ g mol}^{-1}$ der sauren Blendkomponente **TsPAEPPPO-I** zugeordnet werden.

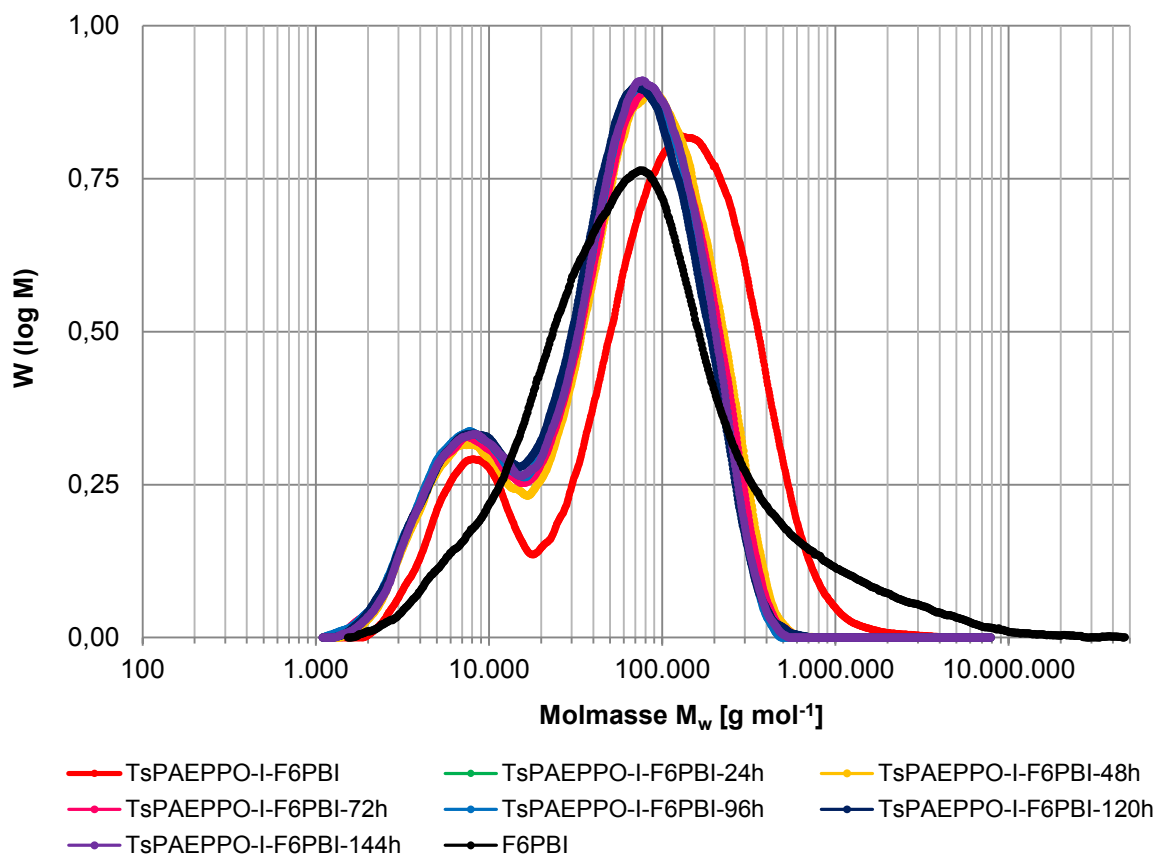


Abbildung 81: MMV der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** in unbehandelter Form (hellblau) sowie nach Expositionszeiten von 24 h (grün), 48 h (grau), 72 h (blau), 96 h (violett), 120 h (schwarz) und 144 h (gelb) in FR.

Der Kurvenverlauf bleibt im Zuge des FT über den gesamten Untersuchungszeitraum erhalten, und die Kurven werden lediglich zu niedrigeren Molmassen verschoben. Diese Beobachtung lässt auf einen „Unzip“-Degradationsmechanismus schließen. Da zum anderen auch der Stickstoff- und der Schwefelgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum konstant bleiben, ist davon auszugehen, dass beide Blendkomponenten der Degradation im gleichen Maße unterworfen sind. Dies wird bei der Betrachtung der Änderung der Intensitäten der beiden Peaks bestätigt. Es ist zu erkennen, dass die Intensitäten beider Peaks im Zuge des FT gegenüber des Kurvenverlaufs der unbehandelten Blendmembran gleichmäßig zunehmen.

Tabelle 51 gibt eine Übersicht über die MMV der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** in unbehandelter Form als auch im gesamten Untersuchungszeitraum im Rahmen des FT sowie der reinen Blendkomponenten **TsPAEPPPO-I** und **F₆PBI**. Nach einer Expositionsdauer von $\Delta t = 24$ h erfolgt der massivste Molmassenabbau.

Tabelle 51: Übersicht über die mittleren Molmassen und PDI der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPAEPPPO-I** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
TsPAEPPPO-I-F₆PBI	29.700	163.300	5,49
TsPAEPPPO-I-F₆PBI-24h	22.500	99.400	4,42
TsPAEPPPO-I-F₆PBI-48h	21.200	88.200	4,16
TsPAEPPPO-I-F₆PBI-72h	19.800	82.800	4,18
TsPAEPPPO-I-F₆PBI-96h	19.100	77.000	4,04
TsPAEPPPO-I-F₆PBI-120h	19.300	75.500	3,91
TsPAEPPPO-I-F₆PBI-144h	20.000	78.600	3,92
TsPAEPPPO-I	12.300	50.700	4,13
F₆PBI	31.800	269.200	9,28

Während die Molmassen im weiteren Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h im Bereich von $\Delta M_n = 19.100-22.500$ g mol⁻¹ nahezu konstant bleiben, findet im gleichen Untersuchungszeitraum im Bereich von $\Delta M_w = 78.600-99.400$ g mol⁻¹ eine viel stärkere Degradation statt, was sich auch in einer reduzierten PD widerspiegelt. Somit findet die Degradation verstärkt in den niedermolekularen Fraktionen beider Blendkomponenten statt und bestätigt den „Unzip“-Degradationsmechanismus.

Tabelle 52 gibt eine Übersicht über die thermischen Stabilitäten der unbehandelten sowie im Rahmen des FT untersuchten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** sowie der reinen Blendkomponenten. Auffallend ist, dass die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe der unbehandelten Blendmembran mit $T_{SO_3H}^{onset} = 405$ °C um nahezu $\Delta T = 60$ K niedriger liegt als $T_{SO_3H}^{onset}$ des reinen sauren Poly(arylen)-Ionomers **TsPAEPPPO-I** mit $T_{SO_3H}^{onset} = 461$ °C. Die Degradationstemperatur des Polymergerüsts bleibt aber über den gesamten Untersuchungszeitraum mit $\Delta T_{backbone}^{onset} = 481-483$ °C nahezu konstant. Auch in diesem Fall kann der unerwartet niedrige Wert für **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** mit $T_{SO_3H}^{onset} = 405$ °C damit begründet werden, dass aufgrund einer unvollständigen Protonierung der Sulfonsäuregruppe in der Salzform (K⁺) im Rahmen des Nachbehandlungsverfahrens auch die ionische Vernetzung mit der basischen Blendkomponente nur partiell ausgebildet ist. Ein Anstieg der Werte für $T_{SO_3H}^{onset}$ im Expositionszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h weist zwar auf eine hinzukommende Stabilisierung der Sulfonsäuregruppe hin, liegt aber im Bereich des gerätespezifischen Fehlers von $\Delta T = \pm 20$ K und wird aus diesem Grund nicht weiter diskutiert.

Tabelle 52: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembran **TsPAEP-PO-I-F₆PBI** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPAEPPO-I** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	T _{SO₃H} ^{onset} [°C]	T _{backbone} ^{onset} [°C]	T _{d5} [°C]
TsPAEPPO-I-F₆PBI	405	483	470
TsPAEPPO-I-F₆PBI-24h	424	481	473
TsPAEPPO-I-F₆PBI-144h	418	482	472
TsPAEPPO-I (K⁺)	461	530	504
F₆PBI	-*	500	n. g.

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm⁻¹).

Die in Abbildung 82 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass die Membranoberfläche bis zu einer Expositionszeit von t = 24 h (a+b) homogen bleibt. Sowohl auf der Membranoberfläche der unbehandelten (a) als auch der für 24 h in FR (b) eingelegter Blendmembran sind vereinzelt Staubpartikel und Spuren von anorganischen Salzen zu erkennen. Wird die defektfreie Umgebung betrachtet, so bleibt die Membranoberfläche bis t = 24 h homogen. Da bei der Aufnahme der REM-Bilder gezielt nach Defektstellen gesucht wird, sind die REM-Aufnahmen lediglich als lokale Momentaufnahmen der Gesamtmembran zu betrachten.

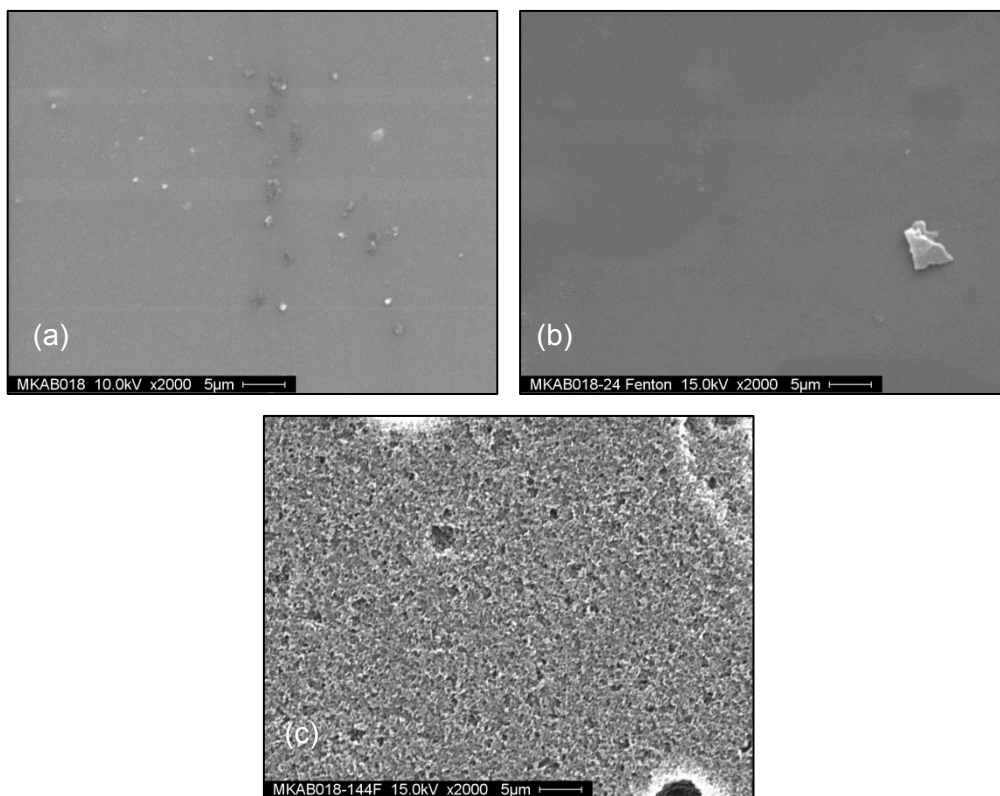


Abbildung 82: REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPO-I-F₆PBI** (a) in unbehandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

Nach $t = 144$ h (c) ist eine stark ausgebildete poröse Struktur der Membranoberfläche zu erkennen, obwohl nach $t = 144$ h ein Massenverlust von lediglich 10,3 Gew.-% ermittelt wird. Die Lochbildung tritt in hohem Maße auf, was auf das Auswaschen der degradierten Polymere zurückgeführt wird.

In Abbildung 83 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** in Abhängigkeit der Expositionszeit t in FR dargestellt. Im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-48$ h zeigt das **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** einen Massenverlust von 3,9-4,1 Gew.-%, während eine reine **F₆PBI**-Membran nach $t = 24$ h lediglich einen Verlust von 2,5 Gew.-% zeigt. Wird der Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 72-144$ h betrachtet, ist zu sehen, dass das **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** unter Berücksichtigung des systematischen Messfehlers einen nahezu gleichbleibenden Massenverlust von 7,4-8,4 Gew.-% aufweist. Im Vergleich zu einer reinen **F₆PBI**-Membran, die in einem Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 120-160$ h ebenso konstante Massenverluste von 7,69-7,84 Gew.-% zeigt, gleichen sich die oxidativen Stabilitäten der vergleichenden Membranproben bei längeren Expositionszeiten von $\Delta t = 120-144$ h an. Eine Verbesserung der oxidativen Stabilität aufgrund der ionischen Vernetzung der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** kann gegenüber der reinen **F₆PBI**-Membran nicht festgestellt werden.

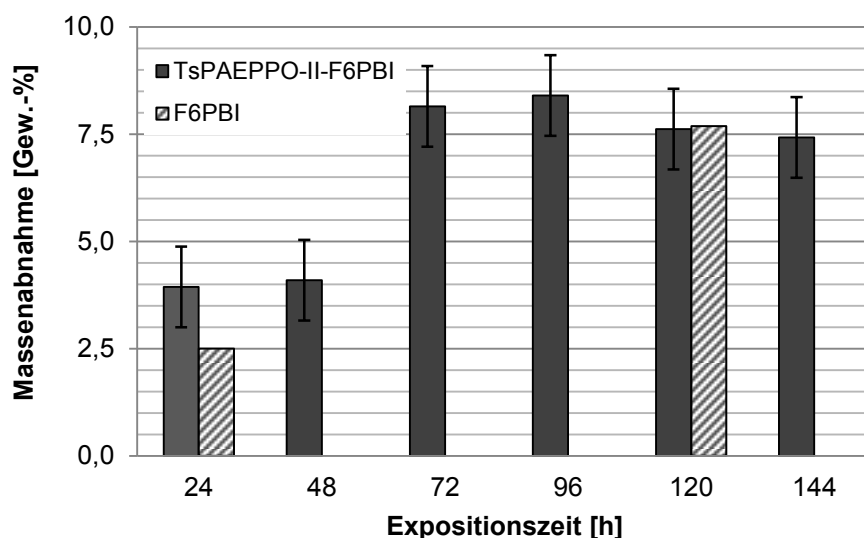


Abbildung 83: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** bei Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

In Tabelle 53 sind der Schwefel- und der Stickstoffgehalt sowohl der aus dem FT resultierenden Membranproben als auch der unbehandelten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** ($t = 0$ h) einander gegenübergestellt.

Tabelle 53: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** in unbehandelter Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	3,10	3,59	3,31	2,88	2,98	3,24	3,24
N [%]	6,73	6,80	6,82	6,76	6,72	6,71	6,69
Verhältnis	2,17	1,89	2,06	2,35	2,26	2,07	2,07

Die größte Abweichung im Elementverhältnis ist nach 24 h in FR zu beobachten. Bei genauerer Betrachtung der Änderung der entsprechenden Schwefel- und Stickstoffgehalte lässt sich keine Beziehung erkennen, die einen Rückschluss auf die Qualität der Degradation der einzelnen Blendkomponenten zulässt. Während der Schwefelgehalt um 0,49 % abnimmt, nimmt der Stickstoffgehalt gleichzeitig ebenso um 0,07 % zu. Eine Beziehung zwischen der Ab- bzw. Zunahme des Stickstoff- bzw. Schwefelgehaltes ist nach 72 h, 120 h und 144 h zu beobachten. Die Abweichungen liegen aber im Bereich der Messungenauigkeit von $\pm 0,42$ % und werden daher als vergleichbar betrachtet. Somit liegt es nahe, dass beide Blendkomponenten der Degradation in FR gleich schnell unterliegen. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran bleiben ebenso wie beim bereits diskutierten **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** sowohl der Stickstoff- als auch Schwefelgehalt über den gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h in FR konstant. Dieses Ergebnis weist also ebenso darauf hin, dass beide Blendkomponenten im gleichen Maße der Degradation in FR unterliegen.

In Abbildung 84 sind die MMV der unbehandelten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI**, des reinen **F₆PBI** und auch der dem FT ausgesetzten Membranproben **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h dargestellt. Die Kurvenform der unbehandelten binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** ist monomodal mit $M_w = 155.700 \text{ g mol}^{-1}$ und besitzt im niedermolekularen Bereich eine Schulter mit $M_w = 5.400 \text{ g mol}^{-1}$. Im weiteren Verlauf des FT bleibt die niedermolekulare Schulter erhalten, während der höhermolekulare Peak zu niedrigeren Molmassen verschoben wird. Bei einer Expositionsdauer von $\Delta t = 48$ h wird im Kurvenverlauf die Bildung eines bimodalen Kurvenverlaufs angedeutet, welcher mit zunehmender Expositionsdauer nicht mehr zu sehen ist. Die Intensitätsverhältnisse erlauben keine eindeutige Zuordnung der Peaks. Somit wird angenommen, dass die Kurvenform erhalten bleibt. Diese Beobachtungen lassen auf einen „Unzip“-Degradationsmechanismus schließen.

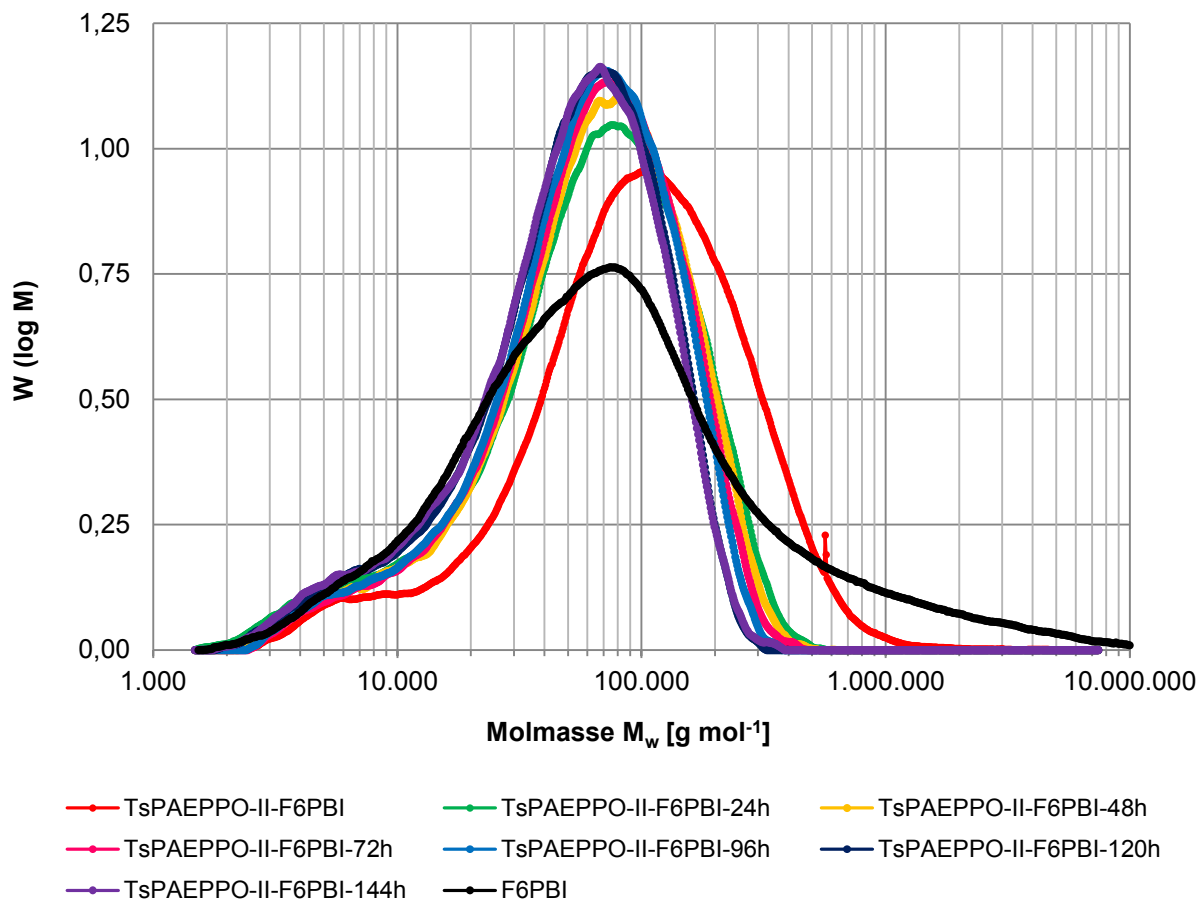


Abbildung 84: MMV der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** in unbehaunderter Form (hellblau) sowie nach Expositionszeiten von 24 h (grün), 48 h (grau), 72 h (blau), 96 h (violett), 120 h (schwarz) und 144 h (gelb) in FR.

Tabelle 54 gibt eine Übersicht über die MMV der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** sowohl in unbehaunderter Form als auch im gesamten Untersuchungszeitraum im Rahmen des FT sowie der reinen Blendkomponenten **TsPAEPPPO-II** und **F₆PBI**. Der massivste Molmassenabbau im Rahmen der Degradation ist nach einer Expositionsdauer von $t = 48$ h zu erkennen. Während die Molmassen im Bereich von $\Delta M_n = 28.000\text{--}34.700 \text{ g mol}^{-1}$ im weiteren Verlauf der Untersuchungsreihe bis $t = 144$ h vergleichbar bleiben und nur geringfügig abnehmen, nehmen die Molmassen im Bereich von $\Delta M_w = 66.300\text{--}85.800 \text{ g mol}^{-1}$ stärker ab (siehe Tabelle 54). Dies resultiert in einer abnehmenden PD des untersuchten Systems und somit einer enger werdenden MMV. Diese Beobachtung bestätigt den „Unzip“-Degradationsmechanismus.

Tabelle 54: Übersicht über die mittleren Molmassen und PDI der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPO-II-F₆PBI** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPAEPPO-II** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	M_n [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
TsPAEPPO-II-F₆PBI	-**	45.800	144.800	3,16
TsPAEPPO-II-F₆PBI-24h	-**	30.600	85.800	2,81
TsPAEPPO-II-F₆PBI-48h	-**	34.200	83.600	2,44
TsPAEPPO-II-F₆PBI-72h	-**	34.700	79.700	2,29
TsPAEPPO-II-F₆PBI-96h	-**	33.400	75.600	2,26
TsPAEPPO-II-F₆PBI-120h	-**	28.700	67.000	2,33
TsPAEPPO-II-F₆PBI-144h	-**	28.000	66.300	2,37
TsPAEPPO-II (K⁺)	17.300	-***	-***	-**
F₆PBI	-**	31.800	269.200	9,28

*unlöslich im Eluent trotz Zugabe von n-Propylamin; **Probe vollständig löslich in DMAc-Eluent (GPC); ***Probe vollständig löslich in DMSO-Eluent (Viskosimetrie).

Tabelle 55 gibt eine Übersicht über die thermischen Stabilitäten der unbehandelten sowie im Rahmen des FT untersuchten binären Blendmembran **TsPAEPPO-II-F₆PBI** und der reinen Blendkomponenten. Bei der Betrachtung der selbigen fällt auf, dass die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe des unbehandelten **TsPAEPPO-II-F₆PBI** mit $T_{SO_3H}^{onset} = 383$ °C um nahezu $\Delta T_{SO_3H}^{onset} = 80$ K niedriger liegt als die des reinen **TsPAEPPO-II** mit $T_{SO_3H}^{onset} = 462$ °C. Da diese im weiteren Verlauf des FT in einem Bereich von $\Delta T = 383-405$ °C nahezu konstant bleibt, kann ein hinzukommender Stabilisierungseffekt der Sulfonsäuregruppen über Komplexierung mit Fremdkationen im Rahmen des FT ausgeschlossen werden.

Tabelle 55: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPO-II-F₆PBI** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPAEPPO-II** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	$T_{SO_3H}^{onset}$ [°C]	$T_{backbone}^{onset}$ [°C]	T_{d5} [°C]
TsPAEPPO-II-F₆PBI	383	463	473
TsPAEPPO-II-F₆PBI-24h	405	483	474
TsPAEPPO-II-F₆PBI-144h	396	468	468
TsPAEPPO-II (K⁺)	462	>550	502
F₆PBI	-*	500	-

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm⁻¹).

Der niedrige Wert $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 383 \text{ }^\circ\text{C}$ von **TsPAEPPPO-II-F₅PBI** kann somit mit einer unzureichenden Protonierung der sauren Blendkomponente **TsPAEPPPO-II** im Rahmen des Nachbehandlungsverfahrens und der damit verbundenen nur partiellen ionischen Vernetzung innerhalb des binären Blendsystems erklärt werden.

Die in Abbildung 85 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass die Membranoberfläche bis zu einer Expositionszeit von $t = 24 \text{ h}$ (b) homogen bleibt. Die in (a) vereinzelt erkennbaren Partikel auf der Membranoberfläche sind Staub und aus der Säurenachbehandlung zurückgebliebene Spuren von anorganischen Salzen zuzuordnen. Da bei der Aufnahme der REM-Bilder gezielt nach Defektstellen gesucht wird, sind die REM-Aufnahmen lediglich als lokale Momentaufnahmen der Gesamtmembran zu betrachten. Somit bleibt, wie bereits erwähnt, die Oberfläche der Umgebung homogen. Die REM-Aufnahme (b) nach 24 h in FR zeigt auf der Oberfläche breitflächige Flecken, welche auf die Membranherstellung mittels Rakeln einer polymeren Blendlösung zurückzuführen sind. Nach $t = 144 \text{ h}$ (c) wird eine poröse Struktur der Membranoberfläche lediglich vereinzelt angedeutet. Diese Beobachtung stimmt mit dem bereits ermittelten Massenverlust im Expositionszeitraum von $\Delta t = 24\text{-}144 \text{ h}$ von lediglich 3,9-8,4 Gew.-%.

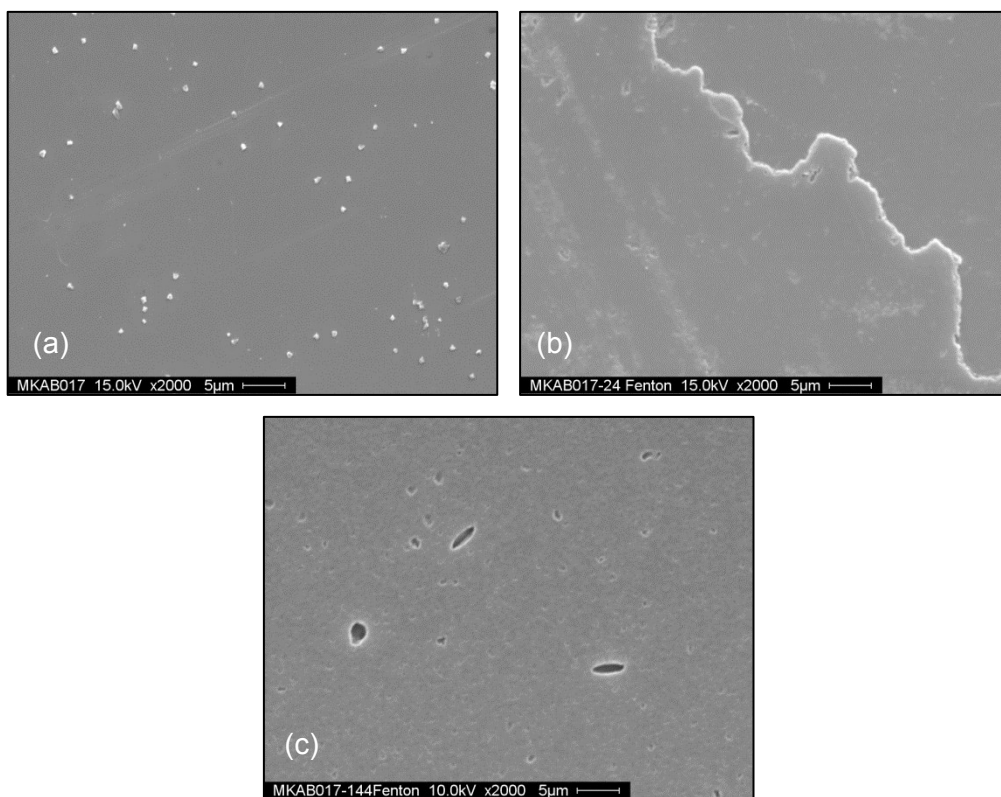


Abbildung 85: REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** (a) in unbehandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

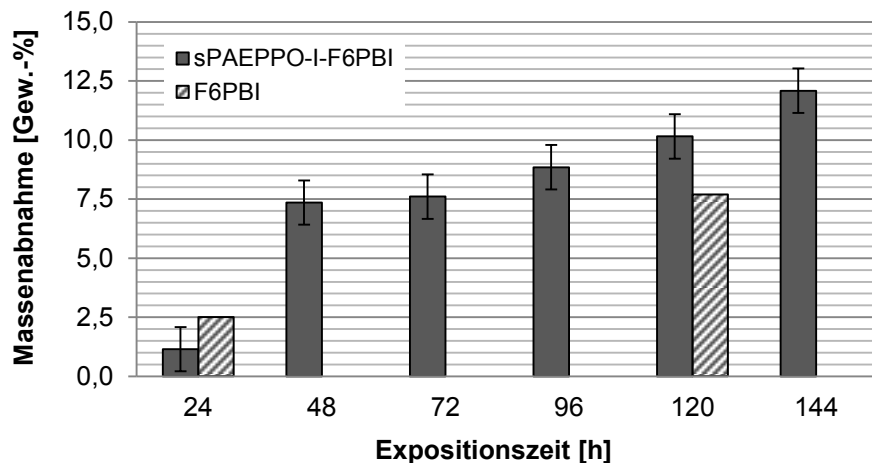


Abbildung 86: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI** bei Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

In Abbildung 86 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** in Abhängigkeit der Expositionszeit t in FR dargestellt. Nach einer Expositionszeit von $t = 24$ h wird ein Massenverlust von lediglich 1,1 Gew.-% beobachtet. Gegenüber einem Massenverlust einer reinen **F₆PBI**-Membran nach analoger Expositionszeit von 2,5 Gew.-% ist eine Verbesserung der oxidativen Stabilität aufgrund ionischer Vernetzung der binären Blendmembran zu erkennen. Nach weiteren 24 h ist der Massenverlust mit 7,4 Gew.-% am größten und nimmt im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 48$ -144 h kontinuierlich zu bis zu einem Verlust von 12,1 Gew.-% nach 144 h. Der Massenverlust einer reinen **F₆PBI**-Membran im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 120$ -160 h bei 7,69-7,84 Gew.-% bleibt nahezu konstant. Daher kann eine Verbesserung der oxidativen Stabilität aufgrund ionischer Vernetzung der binären Blendmembran **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** nur bis zu einer Expositionszeit von $t = 24$ h festgestellt werden (199).

In Tabelle 56 sind der Schwefel- und der Stickstoffgehalt sowohl der aus dem FT resultierenden Membranproben als auch der unbehandelten binären Blendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI** ($t = 0$ h) gegenübergestellt. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran bleibt das Verhältnis zwischen Stickstoff- und Schwefelgehalt während des gesamten Untersuchungszeitraums vergleichbar. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass beide Blendkomponenten ähnlich schnell degradieren. Hierbei repräsentiert der Stickstoffgehalt die **F₆PBI**-Blendkomponente, und der Schwefelgehalt spiegelt das **sPAEPPPO-I** wider. Lediglich nach 72 h in FR ist eine Beziehung zwischen Stickstoff- und Schwefelgehalt erkennbar. Während der Schwefelgehalt um 0,10 % abnimmt, nimmt der Stickstoffgehalt gleichzeitig um 0,21 % ab. Dies weist auf einen stärkeren Abbau des sauren Ionomers **sPAEPPPO-I** hin. Diese Abweichungen liegen jedoch noch im Rahmen einer Messungengenauigkeit von 0,42 %.

Tabelle 56: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI** in unbehandelter Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	3,59	3,87	3,74	3,69	3,48	3,60	3,70
N [%]	7,07	7,13	7,15	7,28	7,29	7,35	7,50
Verhältnis	1,97	1,84	1,91	1,97	2,09	2,04	2,03

Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Degradation des **sPAEPPPO-I** stärker ins Gewicht fällt, als der Abbau des **F₆PBI**. Die geringe prozentuale Ab- bzw. Zunahme der Elementgehalte korreliert mit der zuvor detektierten geringen Massenabnahme der binären Blendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI** in FR. In Abbildung 87 sind die MMV der unbehandelten binären Blendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI**, des reinen **F₆PBI** als auch der dem FT ausgesetzten Membranproben **sPAEPPPO-I-F₆PBI** im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h dargestellt. Wird die MMV des unbehandelten **sPAEPPPO-I-F₆PBI** (rot) betrachtet, ist ein bimodaler Kurvenverlauf zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die reinen Blendkomponenten **sPAEPPPO-I** sowie das **F₆PBI** in ihren Molmassen stark voneinander unterscheiden, was der GPC erlaubt, beide Blendkomponenten zu unterscheiden. Somit wird der höhermolekulare Peak mit $M_w = 196.500 \text{ g mol}^{-1}$ dem **F₆PBI** und der niedermolekulare Peak mit $M_w = 12.400 \text{ g mol}^{-1}$ dem **sPAEPPPO-I** zugeordnet. Die Intensitätsverhältnisse können in diesem Fall nicht zur Identifizierung der Zugehörigkeit der beiden Peaks beitragen. Die Intensitäten beider Peaks verändern sich im Zuge des FT. Während die Intensität des niedermolekularen Peaks abnimmt, nimmt im gleichen Maße die Intensität des höhermolekularen Peaks zu. Diese Zunahme des höhermolekularen Peaks kann aus der abnehmenden Intensität des niedermolekularen Peaks resultieren, da die Gesamtkonzentration der untersuchten Proben gleich bleibt. Die Hinzunahme des Stickstoff- sowie des Schwefelgehalts im Rahmen des FT bestätigt die stärkere Abnahme des Schwefelgehaltes, was eine stärkere Degradation der sauren Blendkomponente **sPAEPPPO-I** gegenüber dem **F₆PBI** anzeigt. Da die Kurvenform über den gesamten Untersuchungsbereich erhalten bleibt und der Kurvenverlauf zu niedrigeren Molmassen verschoben wird, liegt auch in diesem Fall der Degradation der „Unzip“-Degradationsmechanismus zugrunde.

Tabelle 57 gibt eine Übersicht über die MMV der binären Blendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI** sowohl in unbehandelter Form als auch im gesamten FT Untersuchungszeitraum sowie der reinen Blendkomponenten **sPAEPPPO-I** und **F₆PBI**. Es ist zu erkennen, dass der stärkste Molmassenabbau nach einer Expositionsdauer von $\Delta t = 24$ h stattfindet.

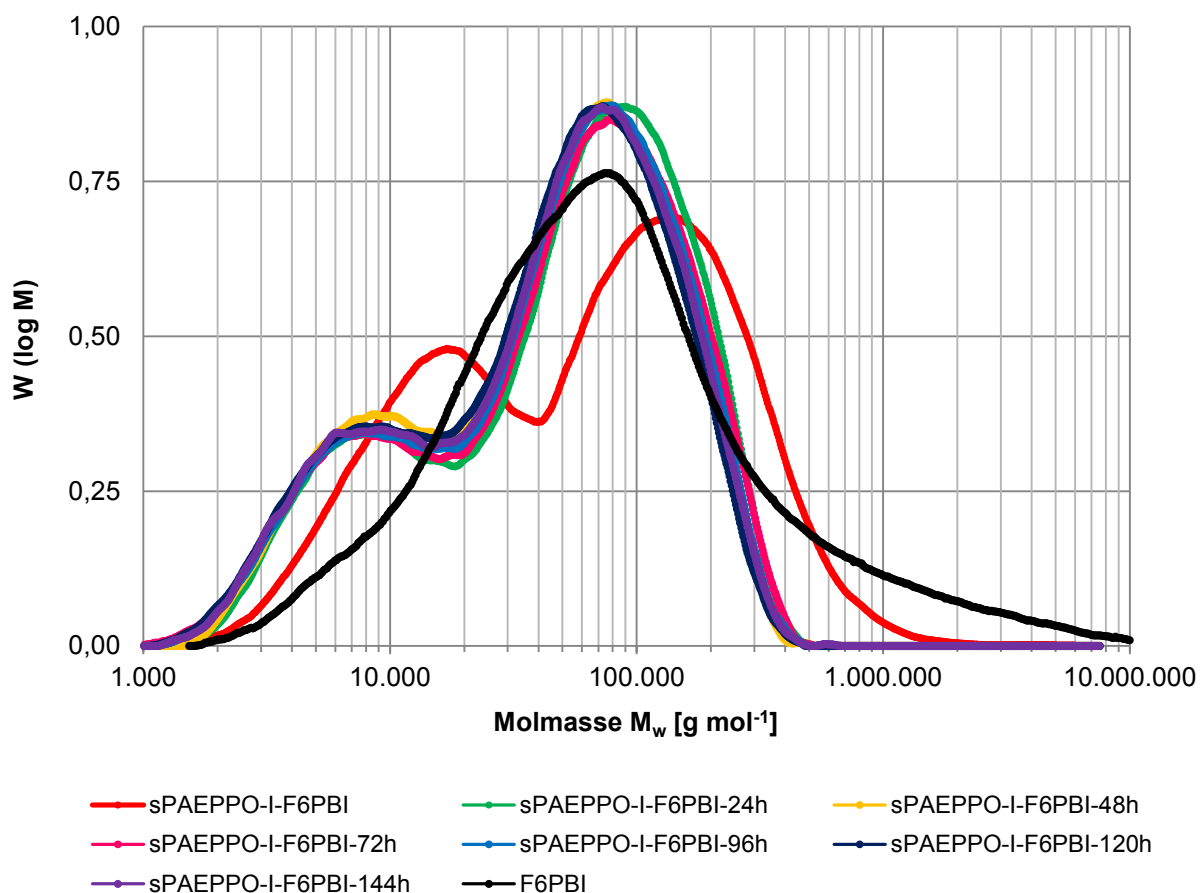


Abbildung 87: MMV der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI** in un behandelter Form (hellblau) sowie nach Expositionszeiten von 24 h (grün), 48 h (gelb), 72 h (blau), 96 h (violett), 120 h (schwarz) und 144 h (gelb) in FR.

Tabelle 57: Übersicht über die mittleren Molmassen und PDI der Basenüberschussblendmembran **s-PAEPPPO-I-F₆PBI** in un behandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **sPAEPPPO-I** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
sPAEPPPO-I-F₆PBI	23.800	129.700	5,46
sPAEPPPO-I-F₆PBI-24h	19.300	80.200	4,15
sPAEPPPO-I-F₆PBI-48h	17.900	65.500	3,66
sPAEPPPO-I-F₆PBI-72h	17.400	77.000	4,42
sPAEPPPO-I-F₆PBI-96h	17.600	73.100	4,14
sPAEPPPO-I-F₆PBI-120h	16.800	67.900	4,04
sPAEPPPO-I-F₆PBI-144h	17.400	71.400	4,10
sPAEPPPO-I	12.200	20.800	1,71
F₆PBI	31.800	269.200	9,28

*unlöslich im Eluent trotz Zugabe von n-Propylamin.

Hierbei nimmt die Molmasse von $M_n = 23.800 \text{ g mol}^{-1}$ zu $M_n = 19.300 \text{ g mol}^{-1}$ und die Molmasse von $M_w = 129.700 \text{ g mol}^{-1}$ zu $M_w = 80.200 \text{ g mol}^{-1}$ ab (siehe Tabelle 57). Im selben Untersuchungszeitraum wurde jedoch der geringste Massenverlust der Blendmembran im Zuge des FT festgestellt. Im weiteren Verlauf der Untersuchungsreihe bleiben die Molmassen M_n nahezu konstant, während die erhaltenen Molmassen für M_w lediglich leichten Schwankungen $\Delta M_w = 80.200\text{-}65.500 \text{ g mol}^{-1}$ unterlegen sind. Dementsprechend bleibt auch der PDI unverändert.

Tabelle 58 gibt eine Übersicht über die thermischen Stabilitäten der unbehandelten sowie im Rahmen des FT untersuchten binären Blendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI** sowie der reinen Blendkomponenten. Es ist zu erkennen, dass die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen des unbehandelten **sPAEPPPO-I-F₆PBI** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 307 \text{ °C}$ einen um lediglich $\Delta T = 20 \text{ K}$ höheren Wert aufweist als $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 287 \text{ °C}$ der reinen sauren Blendkomponente **sPAEPPPO-I** in der Protonenform. Dies lässt sich auf eine lediglich partiell ausgebildete ionische Vernetzung zurückführen, so dass die Sulfonsäuregruppen der sauren Blendkomponente nur zu einem geringen Teil durch Komplexierung zum Polysalz mit dem **F₆PBI** stabilisiert werden. Da $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ im Zuge des FT um nahezu $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 70 \text{ K}$ zunimmt und dann bis $\Delta t = 144 \text{ h}$ nahezu konstant bleibt, weist dies auf eine hinzukommende Stabilisierung der Sulfonsäuregruppen hin. Diese Stabilisierung kann entweder mit einer Komplexierung mit Fremdkationen (Fe^{3+}) des FR oder mit einer nachträglichen ionischen Vernetzung im Verlauf des FT durch Kettensegmentbewegung der Makromoleküle erklärt werden. Die Degradationstemperatur des Polymergerüsts jedoch bleibt über den gesamten Untersuchungszeitraum im Bereich von $\Delta T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 461\text{-}476 \text{ °C}$ nahezu konstant und ist vergleichbar mit den Degradationstemperaturen der reinen Blendkomponenten.

Tabelle 58: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **sPAEPPPO-I** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	T_{d5} [°C]
sPAEPPPO-I-F₆PBI	307	476	453
sPAEPPPO-I-F₆PBI-24h	375	461	462
sPAEPPPO-I-F₆PBI-144h	389	475	459
sPAEPPPO-I (H⁺)	287	478	362
F₆PBI	-*	500	n. g.

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung ($1352 - 1342 \text{ cm}^{-1}$).

Die in Abbildung 88 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass die Membranoberfläche nur im Falle der unbehandelten Blendmembran (a) homogen ist. Da bei der Aufnahme der REM-Bilder gezielt nach Unregelmäßigkeiten oder Defektstellen gesucht wird, sind in diesem Fall Salzkristalle (NaCl), die im Zuge der Membrannachbehandlung von der Oberfläche nicht entfernt wurden, zu sehen. Nach $t = 24$ h (b) ist vereinzelt eine beginnende Lochbildung zu erkennen. Diese Beobachtung stimmt mit dem Massenverlust von lediglich 1,1 Gew.-% überein. Nach $t = 144$ h hat sich die Lochbildung flächendeckend fortgepflanzt.

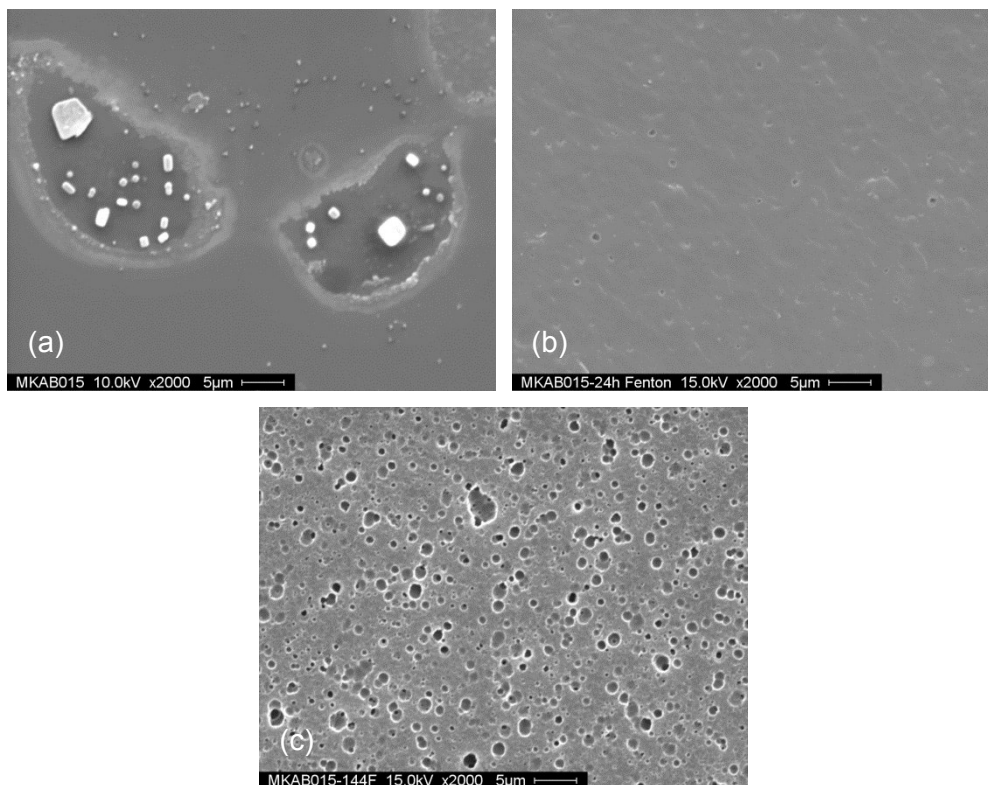


Abbildung 88: REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembran **sPAEPPPO-I-F₆PBI** (a) in unbehandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

Variationen im Bisbenzothiolteil

In Abbildung 89 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** in Abhängigkeit der Expositionszeit t während des FT dargestellt. Im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24$ -48 h zeigt die binäre Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** lediglich einen konstant bleibenden Massenverlust von 2,2 Gew.-%. Im Vergleich hierzu weist eine reine **F₆PBI**-Membran nach einer Expositionszeit von $t = 24$ h einen Verlust von 2,5 Gew.-% auf. Somit zeigen die beiden Vergleichsmembranen ähnliche oxidative Stabilitäten bis 48 h. Während bei einer reinen **F₆PBI**-Membran im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 120$ -160 h ein nahezu konstant bleibender Massenverlust von 7,69-7,84 Gew.-% ermittelt wird, zeigt auch die binäre Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** unter Berücksichtigung des systematischen Mess-

fehlers in einem Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 72-144$ h einen Massenverlust von 5,3-6,6 Gew.-%. Somit ist Verbesserung der oxidativen Stabilität der binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** über den gesamten Untersuchungszeitraum zu erkennen (199).

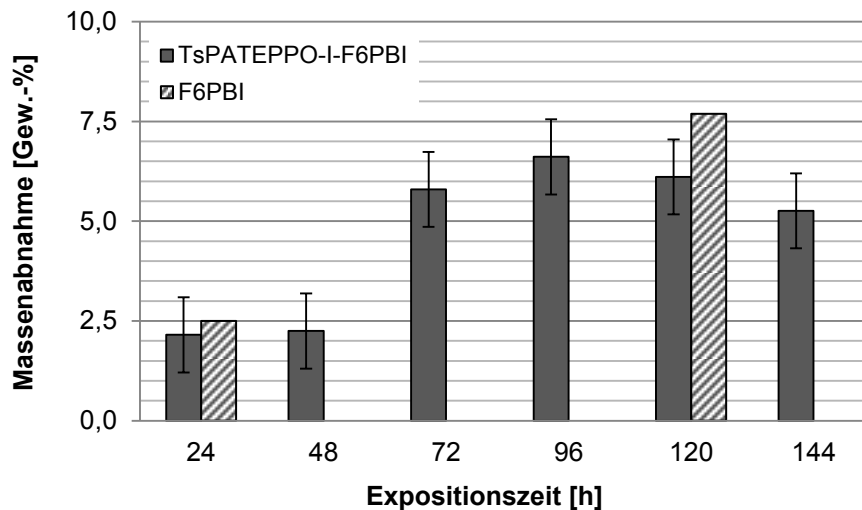


Abbildung 89: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** bei Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

In Tabelle 59 sind der Schwefel- und der Stickstoffgehalt sowohl der aus dem FT resultierenden Membranproben als auch der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** ($t = 0$ h) einander gegenübergestellt. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran nimmt über den gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-144$ h in FR der Stickstoffgehalt im gleichen Maße zu wie der Schwefelgehalt abnimmt. Die Abnahme des Schwefelgehaltes weist auf eine stärkere Degradation des **TsPATEPPO-I-F₆PBI**, verglichen mit dem **F₆PBI** hin. Die geringe prozentuale Ab- bzw. Zunahme der Elementgehalte korreliert mit der zuvor detektierten geringen Massenabnahme der binären Blendmembran **sPAEPPO-I-F₆PBI** während des FT. Zudem ist hier eine Beziehung zwischen der entsprechenden Elementab- und -zunahme erkennbar.

Tabelle 59: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** in un behandelter Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	5,91	5,80	6,17	5,86	5,90	5,47	5,36
N [%]	6,45	6,80	6,48	6,83	6,55	6,66	6,73
Verhältnis	1,09	1,17	1,05	1,16	1,11	1,22	1,26

In Abbildung 90 sind die MMV der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI**, des reinen **F₆PBI** und der dem FT ausgesetzten Membranproben **TsPATEPPO-I-F₆PBI** im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24$ -144 h dargestellt. Der Kurvenverlauf der unbehandelten binären Blendmembran (rot) ist bimodal. Aufgrund des großen Molmassenunterschiedes beider Blendkomponenten im Vergleich zueinander ist es möglich, beide Komponenten via GPC aufzutrennen und separat voneinander darzustellen. Aufgrund der charakteristischen Intensitätsunterschiede, welche die Massenverhältnisse der Blendzusammensetzung (70:30) widerspiegeln, kann der höhermolekulare Peak mit $M_w = 241.200 \text{ g mol}^{-1}$ dem **F₆PBI** und der niedermolekulare Peak mit $M_w = 7.100 \text{ g mol}^{-1}$ dem **TsPATEPPO-I** zugeordnet werden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungsreihe im Rahmen des FT ist eine Unterscheidung beider Peaks nicht mehr gegeben, da die Kurvenform in einen pseudo-monomodalen Kurvenverlauf übergeht, da die niedermolekulare Komponente der Degradation stärker ausgesetzt ist. In der Folge nimmt die Intensität des höhermolekularen Peaks zu.

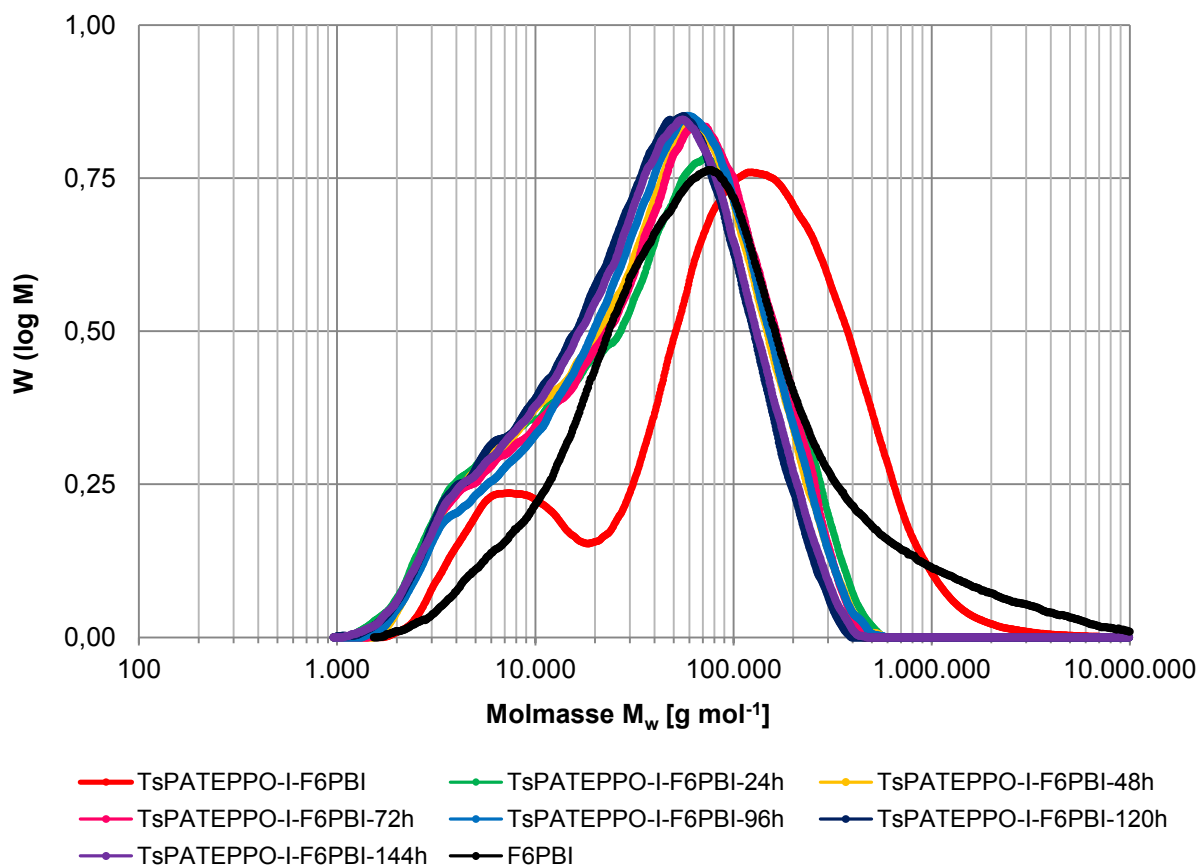


Abbildung 90: MMV der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** in un behandelter Form (hellblau) sowie nach Expositionszeiten von 24 h (grün), 48 h (gelb), 72 h (blau), 96 h (violett), 120 h (schwarz) und 144 h (gelb) in FR.

Da die Kurvenform im gesamten Untersuchungsbereich erhalten bleibt, wenn die Bildung der pseudo-monomodalen Kurvenform auf die unzureichenden Separation durch die GPC-Säulen zurückgeführt wird und zu niedrigeren Molmassen verschoben wird, unterliegt das binäre Blendsystem dem „Unzip“-Degradationsmechanismus. Hierbei zeigt die saure Blendkomponente **TsPATEPPO-I** gegenüber dem **F₆PBI** eine stärkere Degradation. Diese Aussage wurde bereits durch den abnehmenden Schwefelgehalt der Blendmembran im Rahmen des FT bestätigt.

Tabelle 60 gibt eine Übersicht über die MMV der binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** sowohl in unbehandelter Form als auch im gesamten Untersuchungszeitraum im Rahmen des FT sowie der reinen Blendkomponenten **TsPATEPPO-I** und **F₆PBI**. Der stärkste Molmassenabbau findet nach $t = 24$ h statt. Hierbei nimmt die Molmasse von $M_n = 30.600 \text{ g mol}^{-1}$ nach $M_n = 17.300 \text{ g mol}^{-1}$ und von $M_w = 202.100 \text{ g mol}^{-1}$ nach $M_w = 72.700 \text{ g mol}^{-1}$ ab. Im weiteren Verlauf der FT Untersuchungsreihe bleibt die Molmasse M_n in einem Bereich von $\Delta M_n = 16.000\text{-}17.900 \text{ g mol}^{-1}$ nahezu konstant, während die Molmasse kontinuierlich in einem Bereich von $\Delta M_w = 54.300\text{-}72.700 \text{ g mol}^{-1}$ abnimmt. Demzufolge nimmt auch die PD in kleinen Schritten ab. Die Untersuchung der Massenabnahme der dem FT ausgesetzten Membranproben haben erst ab einer Expositionsdauer von $t = 72$ h den stärksten Massenverlust gezeigt.

Tabelle 60: Übersicht über die mittleren Molmassen und PDI der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPATEPPO-I** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	M_n [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
TsPATEPPO-I-F₆PBI	-**	30.600	202.100	6,61
TsPATEPPO-I-F₆PBI-24h	-**	17.300	72.700	4,21
TsPATEPPO-I-F₆PBI-48h	-**	17.700	65.400	3,69
TsPATEPPO-I-F₆PBI-72h	-**	17.900	67.900	3,79
TsPATEPPO-I-F₆PBI-96h	-**	18.700	66.800	3,57
TsPATEPPO-I-F₆PBI-120h	-**	16.000	54.300	3,39
TsPATEPPO-I-F₆PBI-144h	-**	16.400	57.800	3,53
TsPATEPPO-I	14.300	-***	-***	-***
F₆PBI	-**	31.800	269.200	9,28

*unlöslich im Eluent trotz Zugabe von n-Propylamin; **Probe vollständig löslich in DMAc-Eluent (GPC); ***Probe vollständig löslich in DMSO-Eluent (Viskosimetrie).

Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei der Betrachtung der MMV zwar nach $t = 24$ h die stärkste Degradation des Membranmaterials stattfindet, die degradierten Polymerfragmente aber im ionisch vernetzten Blendsystem festgehalten werden und erst nach $t = 48$ h abgetrennt werden.

Tabelle 61 gibt eine Übersicht über die thermischen Stabilitäten der unbehandelten sowie im Rahmen des FT untersuchten binären Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** sowie der reinen Blendkomponenten. Hierbei zeigt das unbehandelte **TsPATEPPO-I-F₆PBI** eine nahezu identische Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen von $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 377$ °C gegenüber des reinen **TsPATEPPO-I** in der Salzform (K^+) mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 389$ °C. Unter Einbeziehen des gerätespezifischen Fehlers von $\Delta T = \pm 20$ K werden die $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ der unbehandelten Blendmembran sowie nach Expositionszeiten von $t = 24$ h und $t = 144$ h in FR als nahezu konstant betrachtet. Diese Beobachtung lässt auf ein vollständig ausgebildetes ionisches Netzwerk schließen, das während des FT stabil bleibt. Die Degradationstemperatur des Polymergerüsts jedoch nimmt drastisch um $\Delta T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 88$ K ab, was den bereits beschriebenen massiven Degradationsvorgang nach $t = 24$ h widerspiegelt. Das Ansteigen der $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ auf 496 °C nach $t = 144$ h weist auf eine Radikalrekombination innerhalb des Blends im Zuge des FT hin.

Tabelle 61: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembranen **TsPATEPPO-I-F₆PBI** in unbehauelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPATEPPO-I** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	T_{d5} [°C]
TsPATEPPO-I-F₆PBI	377	556	477
TsPATEPPO-I-F₆PBI-24h	403	468	465
TsPATEPPO-I-F₆PBI-144h	396	496	471
TsPATEPPO-I (K⁺)	389	521	405
F₆PBI	-*	500	n. g.

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung ($1352 - 1342 \text{ cm}^{-1}$).

Die in Abbildung 91 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass die Membranoberfläche bis zu einer Expositionszeit von $t = 24$ h (b) homogen bleibt. Nach $t = 144$ h (c) ist eine vereinzelt auftretende poröse Struktur zu erkennen. Diese Beobachtung korreliert mit dem sehr geringen Massenverlust von 6,4 Gew.-%.

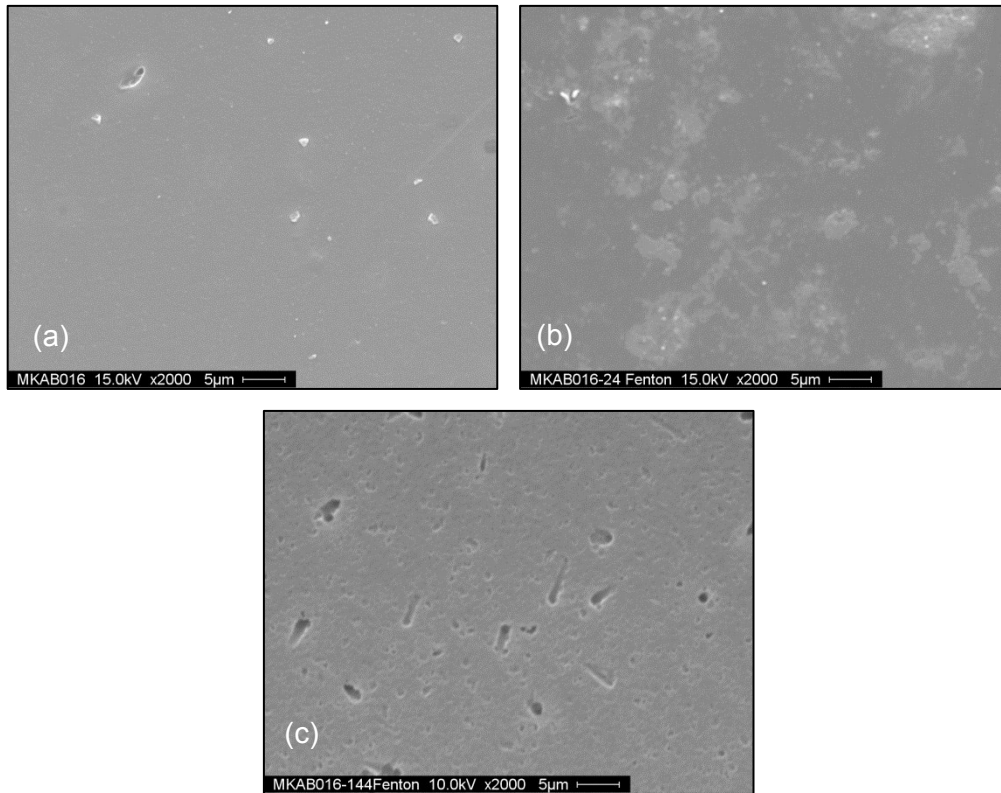


Abbildung 91: REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** (a) in unbehandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

In Abbildung 92 ist die Massenabnahme der binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** in Abhängigkeit der Expositionszeit t des FT dargestellt. Im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24-96$ h bleibt der Massenverlust in einem Bereich von 4,5-5,6 Gew.-% nahezu konstant.

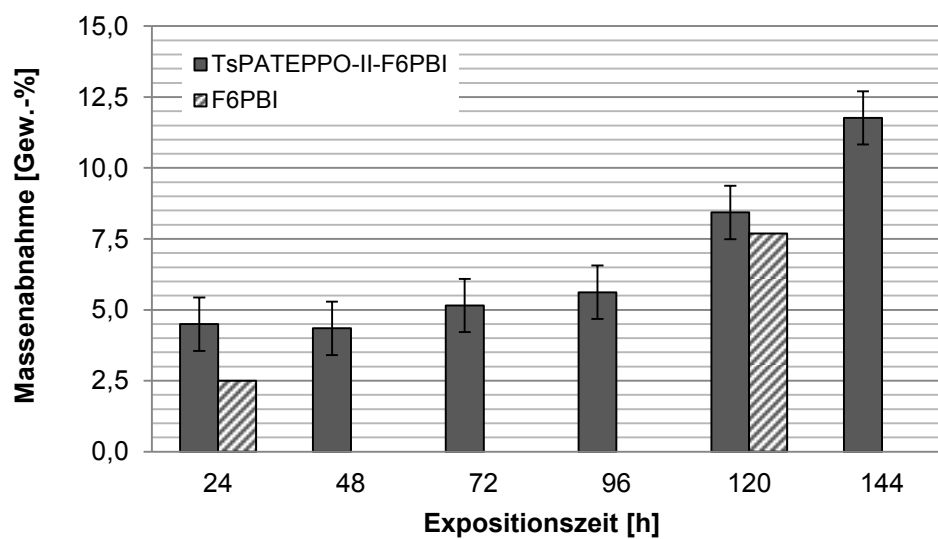


Abbildung 92: Massenabnahme der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** bei Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Im Vergleich zu einer reinen **F₆PBI**-Membran, die nach einer Expositionszeit von $t = 48$ h lediglich einen Massenverlust von 2,5 Gew.-% zeigt, ist eine Verbesserung der oxidativen Stabilität der binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** gegenüber einer reinen **F₆PBI**-Membran nicht zu beobachten. Während das **TsPATEPPO-II-F₆PBI** im weiteren Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 120$ -144 h einen Verlust von 8,4-11,8 Gew.-% zeigt, liegt der Massenverlust einer reinen **F₆PBI**-Membran in einem ähnlichen Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 120$ -160 h im Bereich von 7,69-7,84 Gew.-%. Somit ist eine Verbesserung der oxidativen Stabilität der binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** gegenüber einer **F₆PBI**-Membran aufgrund ionischer Vernetzung nicht zu beobachten (199).

In Tabelle 62 sind der Schwefel- und der Stickstoffgehalt sowohl der aus dem FT resultierenden Membranproben als auch der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** ($t = 0$ h) einander gegenübergestellt. Ausgehend von der Elementzusammensetzung der unbehandelten Blendmembran bleibt über den gesamten Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24$ -144 h im Rahmen des FT das Verhältnis zwischen dem Stickstoff- und dem Schwefelgehalt vergleichbar. Hierbei nehmen der Schwefelgehalt ab und gleichzeitig der Stickstoffgehalt zu. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass das **TsPATEPPO-II** schneller degradiert als das **F₆PBI**.

Tabelle 62: Schwefel- und Stickstoffgehalt (EA) der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** in unbehandelter Form sowie nach Expositionszeiten von 24-144 h in FR.

Element	Expositionszeit in FR						
	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
S [%]	5,11	4,98	4,96	5,00	5,01	4,98	5,06
N [%]	7,04	7,30	7,21	7,05	7,11	7,10	7,09
Verhältnis	1,38	1,47	1,46	1,41	1,42	1,43	1,40

In Abbildung 93 sind die MMV der unbehandelten binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI**, des reinen **F₆PBI** und der dem FT ausgesetzten Membranproben **TsPATEPPO-II-F₆PBI** im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24$ -144 h dargestellt. Analog zum bereits diskutierten binären Blendsystem **TsPATEPPO-I-F₆PBI** zeigt auch das **TsPATEPPO-II-F₆PBI** einen bimodalen Kurvenverlauf. Auch hier ist es mit der GPC möglich, beide Blendkomponenten aufgrund ihrer unterschiedlichen Molmassen zu unterscheiden. Die Zuordnung der beiden Blendkomponenten lässt sich hier aufgrund der typischen Intensitätsverhältnisse (70:30) der beiden Peaks eindeutig zuordnen.

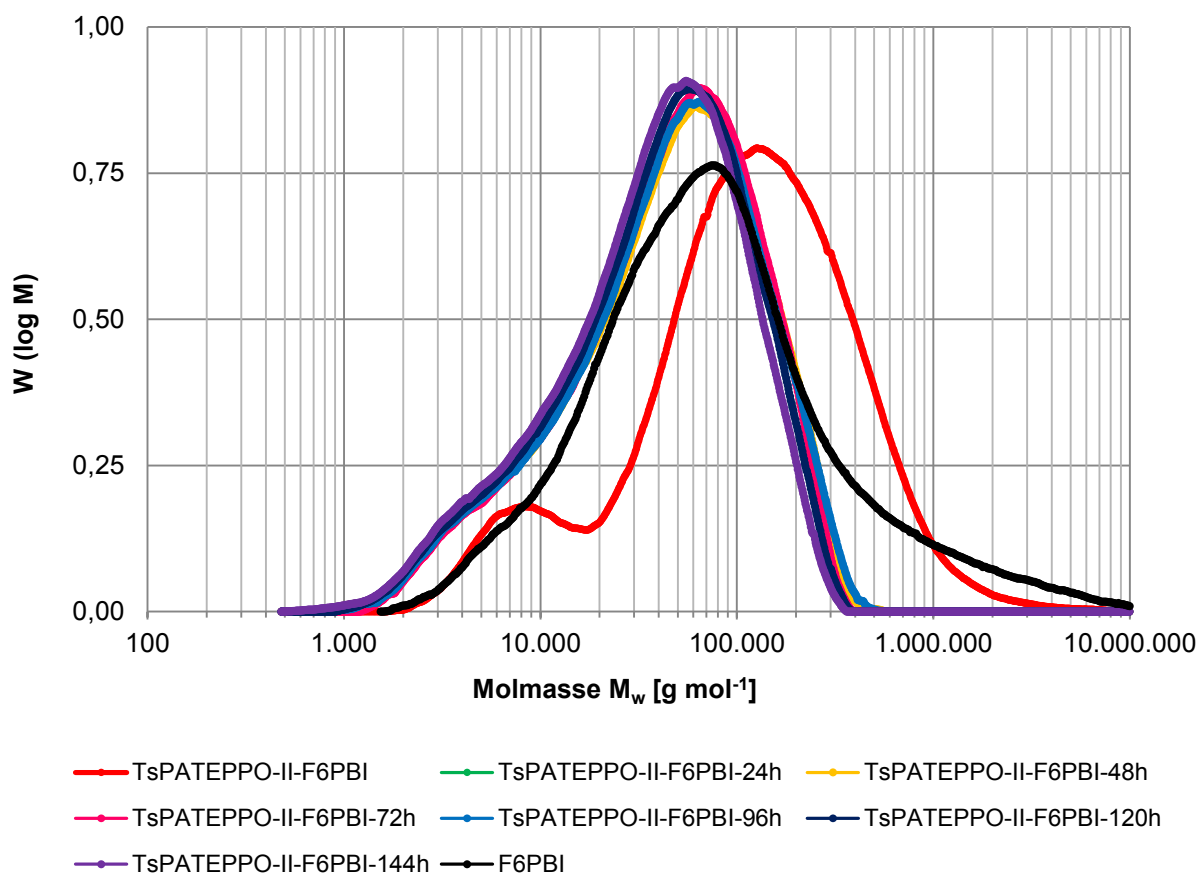


Abbildung 93: MMV der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** in unbehandelter Form (hellblau) sowie nach Expositionszeiten von 24 h (grün), 48 h (gelb), 72 h (blau), 96 h (violett), 120 h (schwarz) und 144 h (gelb) in FR.

Der höhermolekulare Peak mit $M_w = 251.500 \text{ g mol}^{-1}$ kann somit dem basischen **F₆PBI** und der niedermolekulare Peak mit $M_w = 7.500 \text{ g mol}^{-1}$ dem sauren **TsPATEPPO-II** zugeordnet werden. Im Zuge des FT geht die bimodale in eine pseudo-monomodale Kurvenform über. Bereits nach $t = 24 \text{ h}$ wird die Kurve zu niedermolekularen Molmassen verschoben und ändert ihre Gestalt bis $t = 144 \text{ h}$ kaum. Somit findet der massivste Degradationsschritt in den ersten 24 Stunden im Rahmen des FT statt. Hierbei wird die mittlere Molmasse des **TsPATEPPO-II-F₆PBI** von $M_w(0\text{h}) = 218.800 \text{ g mol}^{-1}$ auf $M_w(24\text{h}) = 72.900 \text{ g mol}^{-1}$ reduziert (siehe Tabelle 63). Auch hier sprechen die Beobachtungen für den „Unzip“-Degradationsmechanismus. Obwohl die bereits diskutierte Massenabnahme im Untersuchungszeitraum von $\Delta t = 24\text{-}96 \text{ h}$ während des FT nahezu konstant bleibt, werden via GPC dennoch Molmassen kleiner als $M_w = 5.000 \text{ g mol}^{-1}$ detektiert. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass degradierte niedermolekulare Fraktionen im ionisch vernetzten Blendsystem festgehalten werden.

Tabelle 63: Übersicht über die mittleren Molmassen und PDI der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPATEPPO-II** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	M_n [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
TsPATEPPO-II-F₆PBI	-*	39.700	218.760	5,51
TsPATEPPO-II-F₆PBI-24h	-*	18.800	72.900	3,88
TsPATEPPO-II-F₆PBI-48h	-*	18.500	69.300	3,76
TsPATEPPO-II-F₆PBI-72h	-*	20.100	67.000	3,33
TsPATEPPO-II-F₆PBI-96h	-*	19.400	69.700	3,59
TsPATEPPO-II-F₆PBI-120h	-*	18.300	62.000	3,39
TsPATEPPO-II-F₆PBI-144h	-*	16.700	56.700	3,40
TsPATEPPO-II	20.800	-**	-**	-**
F₆PBI	-*	31.800	269.200	9,28

*Probe vollständig löslich in DMAc-Eluent (GPC); **Probe vollständig löslich in DMSO-Eluent (Viskosimetrie).

Tabelle 63 gibt eine Übersicht über die MMV der binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** in unbehandelter Form und im gesamten Untersuchungszeitraum im Rahmen des FT sowie der reinen Blendkomponenten **TsPATEPPO-II** und **F₆PBI**. Anhand der Änderungen der Molmasse ist zu erkennen, dass nach $t = 24$ h der stärkste Molmassenabbau stattfindet. Im weiteren Expositionszeitraum von $\Delta t = 48$ -144 h bleiben die Molmassen und dementsprechend auch die PDI-Werte der binären Blendmembran nahezu konstant. Tabelle 64 gibt eine Übersicht über die thermischen Stabilitäten der unbehandelten sowie im Rahmen des FT untersuchten binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** sowie der reinen Blendkomponenten **TsPATEPPO-II** und **F₆PBI**.

Tabelle 64 gibt eine Übersicht über die thermischen Stabilitäten der unbehandelten und der im Rahmen des FT untersuchten binären Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** sowie der reinen Blendkomponenten. Es ist zu erkennen, dass sich die Abweichungen der ermittelten Werte für $T_{SO_3H}^{onset}$ des reinen **TsPATEPPO-II** in der Salzform (K^+), der unbehandelten als auch bei Expositionszeiten von $t = 24$ h und $t = 144$ h im FR untersuchten Blendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** im Bereich des gerätespezifischen Fehlers von $\Delta T = \pm 20$ K liegen und demzufolge nahezu konstant bleiben. Dies kann mit einer vollständigen Ausbildung des ionischen Netzwerkes erklärt werden, das im Verlauf des FT stabil bleibt.

Tabelle 64: Übersicht über die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** in unbehandelter Form, nach Expositionszeiten von 24 h und 144 h in FR sowie des reinen **TsPATEPPO-II** und **F₆PBI**.

Blendmembran/ Polymer	T _{SO₃H} ^{onset} [°C]	T _{backbone} ^{onset} [°C]	T _{d5} [°C]
TsPATEPPO-II-F₆PBI	372	489	481
TsPATEPPO-II-F₆PBI-24h	373	489	473
TsPATEPPO-II-F₆PBI-144h	410	475	467
TsPATEPPO-II (K⁺)	390	>550	408
F₆PBI	-*	500	n. g.

*FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm⁻¹).

Die in Abbildung 94 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass die Membranoberfläche bis zu einer Expositionszeit von t = 24 h (a) homogen bleibt. Nach t = 144 h (c) ist eine flächendeckende leicht poröse Struktur zu erkennen, mit vereinzelt lokal auftretender stärker ausgeprägter Lochbildung. Diese Beobachtung stimmt mit der Massenabnahme von 11,8 Gew.-% überein. Die poröse Oberfläche der Blendmembran ist auf das Auswaschen von degradierten Membranfragmenten während des FT zurückzuführen.

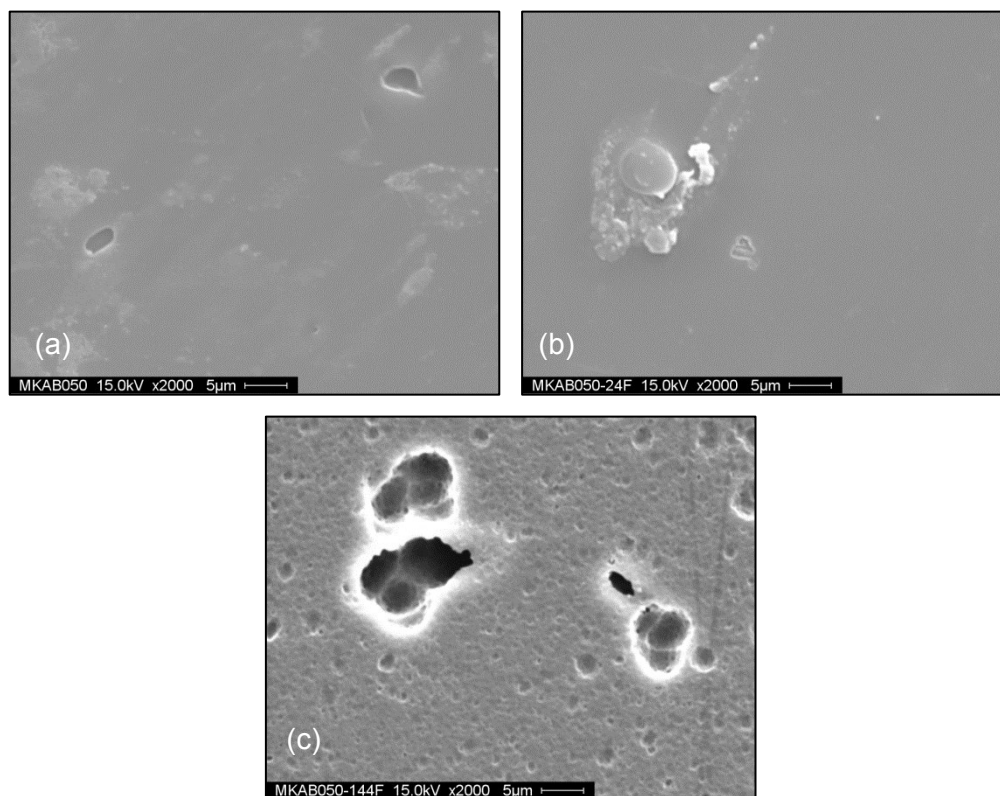


Abbildung 94: REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembran **TsPATEPPO-II-F₆PBI** (a) in unbehandelter Form, (b) nach 24 h und (c) nach 144 h Expositionszeit in FR.

7.3.3.2 Thermische Stabilität

Analog zu der bereits in Kapitel 7.3.2.2 untersuchten thermischen Stabilität der Basenüberschussblendmembranen mit **PBIOO**[®] als basischer Blendkomponente, wird im Folgenden die thermische Stabilität der Basenüberschussblendmembranen mit dem PBI-Derivat **F₆PBI** als basische Blendkomponente mit analoger Zusammensetzung bezüglich der eingesetzten sauren Blendkomponenten diskutiert. In Abbildung 95 sind die TGA-Kurven der Basenüberschussblendmembranen mit **F₆PBI** als Blendkomponente (**TsPAEPPPO-I-F₆PBI**, **TsPAEPPPO-II-F₆PBI**, **DsPAEPPPO-I-F₆PBI**, **TsPATEPPPO-I-F₆PBI** und **TsPATEPPPO-II-F₆PBI**) dargestellt. Der Kurvenverlauf ist analog zu den der bereits diskutierten sauren Blendkomponenten sowie der bereits diskutierten analogen **PBIOO**-Blendmembranen. Die vollständige Dehydratisierung der Proben erfolgt bis zu einer Expositionstemperatur von $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Die untersuchten Proben verlieren dadurch bereits 5-8 Gew.-% an Masse. Die thermische Degradation der Proben erfolgt in zwei weiteren Schritten, beginnend mit der Abspaltung der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) und darauffolgenden beginnenden Degradation des aromatischen Polymergerüsts ($T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$). Auch hier muss die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen höher sein als die Betriebstemperatur der Mitteltemperatur-Brennstoffzelle ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} > 220 \text{ }^\circ\text{C}$), wenn die Membran in diesem Prozess eingesetzt werden soll.

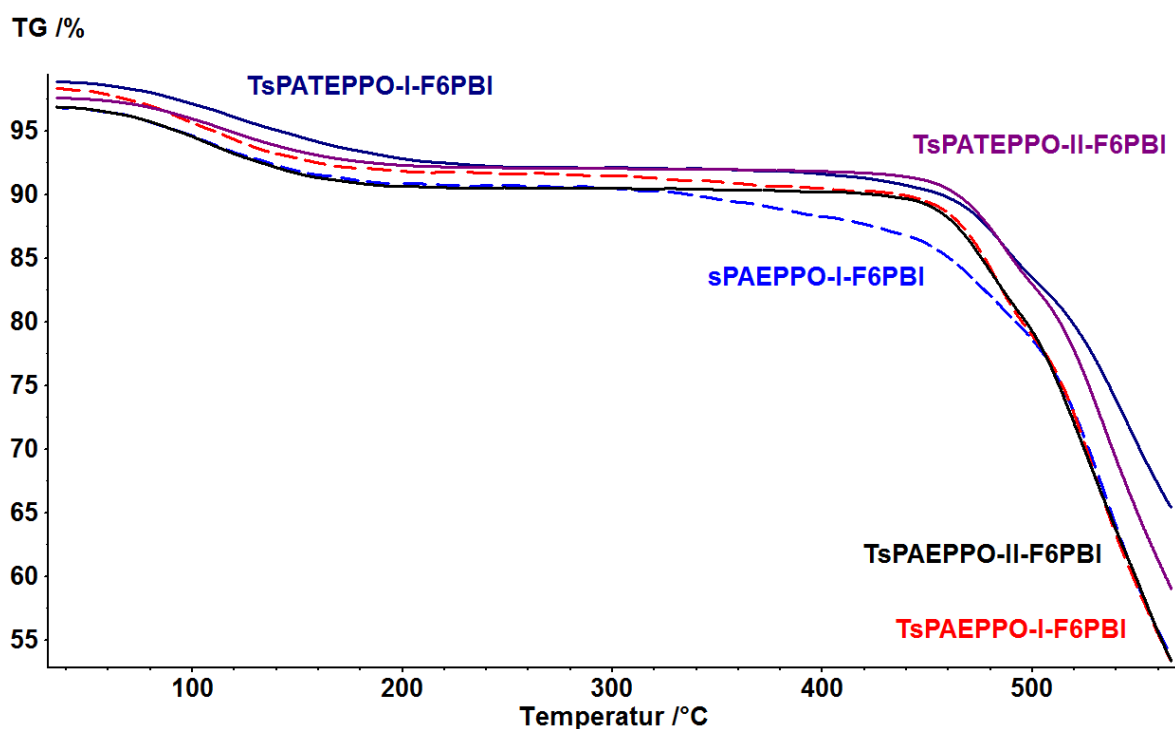


Abbildung 95: TGA-Kurven der Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** (rot), **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** (schwarz), **sPAEPPPO-F₆PBI** (blau), **TsPATEPPPO-I-F₆PBI** (dunkelblau) und **TsPATEPPPO-II-F₆PBI** (violett).

Tabelle 65: Übersicht über die thermischen Stabilitäten und MMV von **TsPAEPPPO-I-F₆PBI**, **TsPAEPPO-II-F₆PBI**, **DsPAEPPPO-I-F₆PBI**, **TsPATEPPO-I-F₆PBI** und **TsPATEPPO-II-F₆PBI** so-wie des reinen **F₆PBI**.

Membran	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ [°C]	$T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ [°C]	T_{d5} [°C]	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
TsPAEPPPO-I-F₆PBI	461 ^a	405	483	470	29.700	163.300	5,49
TsPAEPPPO-II-F₆PBI	462 ^a	383	463	473	45.800	144.800	3,16
DsPAEPPPO-I-F₆PBI	287 ^b	307	476	453	23.800	129.700	5,46
TsPATEPPO-I-F₆PBI	389 ^a	377	556	477	30.600	202.100	6,61
TsPATEPPO-II-F₆PBI	390 ^a	372	489	481	39.700	218.800	5,51
F₆PBI	- ^{**}	- ^{**}	500	n. g.	31.800	269.200	9,28

*Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen der reinen sauren Blendkomponenten, (a) saures Poly(arylen)-Ionomer in der K⁺-Form, (b) saures Poly(arylen)-Ionomer in der H⁺-Form; **FT-IR-Spektrum zeigt keine charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 - 1342 cm⁻¹).

In Tabelle 65 sind die zur Abschätzung der thermischen Stabilität notwendigen Größen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$, $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}}$ und T_{d5}) sowie die MMV der bereits vorgestellten Basenüberschussblendmembranen mit **F₆PBI** als Blendkomponente zusammengefasst. Die Temperaturen des fünfprozentigen Massenverlustes im Temperaturbereich von $T_{\text{5wt.-%}}^{\text{loss}} = 470\text{--}481$ °C zeigen unter Berücksichtigung des gerätespezifischen systematischen Fehlers von ± 20 °C ähnliche Werte, mit Ausnahme von $T_{\text{5wt.-%}}^{\text{loss}} = 453$ °C für die Blendmembran **DsPAEPPPO-I-F₆PBI**, welche in der Untersuchungsreihe die niedrigste Temperatur des fünfprozentigen Massenverlustes aufweist. Wie bereits in Kapitel 7.1.2.3 diskutiert, wird der fünfprozentige Massenverlust der untersuchten Blendmembranen als Mittelung der thermischen Stabilität beider Blendkomponenten betrachtet. Somit wird die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$), welche eindeutig der sauren Polymerkomponente zugeordnet werden und mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Untersuchung der reinen sauren Blendkomponente (siehe Kapitel 7.1.2.3) verglichen werden kann, als entscheidende Größe zur Abschätzung der thermischen Stabilität diskutiert. Die höchste thermische Stabilität bezüglich $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ zeigt ebenso wie das bereits diskutierte PBI-Analoga **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 405$ °C. Das schlechteste Ergebnis wird für **DsPAEPPPO-I-F₆PBI** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 307$ °C erhalten. Mittlere thermische Stabilitäten werden in einem Temperaturbereich von $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 372\text{--}383$ °C für **TsPAEPPPO-II-F₆PBI**, **TsPATEPPO-I-F₆PBI** und **TsPATEPPO-II-F₆PBI** bestimmt. Anders wie bei den bereits diskutierten **PBIOO**[®]-Blendmembrananaloga in Kapitel 7.3.2.2 zeigt die ionische Vernetzung im Falle der hier diskutierten **F₆PBI**-Blendanaloga, verglichen mit den bereits in Kapitel 7.1.2.3 diskutierten thermischen Stabilitäten der reinen sauren sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e und *homo*-Poly(arylenethioetherphenylphosphin-

oxid)en einen negativen Einfluss auf die thermische Stabilität der C-S-Bindung der Sulfonsäuregruppen. Die geringste Abweichung von $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 20 \text{ K}$ gegenüber den ermittelten Werten der entsprechenden reinen Säurekomponenten zeigen die Blendmembranen **TsPA-TEPPO-I-F₆PBI** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 377 \text{ °C}$ und **TsPATEPPO-II-F₆PBI** mit $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 372 \text{ °C}$. Die ermittelten Temperaturwerte der Degradation des Polymergerüsts liegen in einem Temperaturbereich von $\Delta T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 463\text{-}556 \text{ °C}$. Hierbei zeigt die Blendmembran **TsPAEPPO-II-F₆PBI** mit $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 463 \text{ °C}$ die geringste und **TsPATEPPO-I-F₆PBI** mit $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 556 \text{ °C}$ die höchste thermische Stabilität.

Zusammengefasst weisen alle untersuchten Basenüberschussblendmembranen mit **F₆PBI** als basischer Blendkomponente ebenso wie die bereits diskutierten **PBIOO[®]**-Blendmembrananaloga hervorragende thermische Stabilitäten bezüglich des Einsatzes in Mitteltemperatur-Brennstoffzellen auf. Im direkten Vergleich mit den **PBIOO**-Blendmembrananaloga zeigen die in diesem Kapitel diskutierten **F₆PBI**-Blendmembranen bezüglich der Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$) höhere thermische Stabilitäten auf. Die höchsten Werte hinsichtlich $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}}$ werden bei der untersuchten Blendmembran **TsPAEPPO-I-F₆PBI** ebenso wie bei der Blendmembran **TsPAEPPO-I-PBIOO** erhalten. Im Vergleich zu einer reinen **F₆PBI**-Membran besitzen alle untersuchten binären **F₆PBI**-Blendmembranen vergleichbare thermische Stabilitäten, während **TsPATEPPO-I-F₆PBI** mit einer $T_{\text{backbone}}^{\text{onset}} = 556 \text{ °C}$ eine höhere thermische Stabilität zeigt. Dies kann auf den stabilisierenden Effekt der ionischen Vernetzung zurückgeführt werden.

7.4 Brennstoffzellentests

Wie bereits in Kapitel 7.3.1.2 beschrieben, zeigen die ternären **PBIOO[®]**-Basenüberschussblendmembranen eine viel größere Affinität zur Phosphorsäureaufnahme im Rahmen der Dotierung unter gleichen Bedingungen als ihre **F₆PBI**-Analoga. Die binären Blendmembranen werden bis zur Gewichtskonstanz bei 130 °C mit 85 %iger *ortho*-Phosphorsäure dotiert. Hierbei verlieren die **PBIOO[®]**-Blendmembranen deutlich an mechanischer Stabilität, indem sie verkleben oder verklumpen. Dieser Zustand schließt einen Einsatz in der Brennstoffzelle aus. Somit konnten lediglich die **F₆PBI**-Analoga in der H₂/Luft-PEMFC bei einer Betriebstemperatur von 160 °C getestet werden. Im Rahmen des FT werden lediglich die binären Basenüberschussblendmembranen (undotiert) *ex-situ* im Hinblick auf ihre oxidative Stabilität untersucht. Somit kann eine Vorauswahl (Membran-Screening) geeigneter Materialien in Bezug auf einen Einsatz erst *in-situ* (also unter Realbedingungen in einer H₂/Luft-PEMFC) getroffen werden.

Tabelle 66: Übersicht über die Eigenschaften der ternären **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen.

Membran	DD [min]	DG [Gew.-%]	ADL** [mol H ₃ PO ₄ pro 1 mol F ₆ PBI]	ADL _{max} *** [mol H ₃ PO ₄ pro 1 mol F ₆ PBI]	Dicke* [μm]
TsPAEPPPO-I-F₆PBI	330	381	29,7	20	77
TsPAEPPPO-II-F₆PBI	60	117	9,1	>35	31-48
sPAEPPPO-I-F₆PBI	120	268	20,9	25	51
TsPATEPPPO-I-F₆PBI	75	134	10,4	>35	38-53
TsPATEPPPO-II-F₆PBI	60	130	10,1	15	42-44

*im trockenen Zustand; **Dotierung mit PA bis zur Gewichtskonstanz; ***Dotierung bis zum Gewichtsmaximum.

Die binären Blendmembranen werden bis zur Gewichtskonstanz dotiert, orientiert an der Dotierung reiner PBI-Membranen. Als Referenz dient eine kommerzielle AB-PBI-Membran (fumapem AM, fuMA-Tech), die sich unter analogen Dotierungsbedingungen (T = 130 °C) bereits partiell auflöst. Aus diesem Grund wird diese nach einem optimierten Verfahren dotiert (6 h, 120 °C). Die eingesetzten GDEs sind hinsichtlich ihres PTFE-Gehalts optimiert, was einen der ternären Basenüberschussblendmembran angepassten PTFE-Gehalt beinhaltet. Je höher die Affinität einer binären Blendmembran zur Phosphorsäureaufnahme ist, desto schneller wird diese Phosphorsäure im realen Brennstoffzellenbetrieb wieder an die Elektroden abgegeben. In diesem Fall erweist sich ein höherer PTFE-Gehalt als vorteilhaft. Die Dotierungsbedingungen sowie erzielten ADLs sind in Tabelle 66 zusammengefasst. Auch die binären Basenüberschussblendmembranen mit **PBIOO**[®] als basische Blendkomponente haben das Potential, im Brennstoffzellenbetrieb gute Leistungen zu bringen. In diesem Fall muss die Dotierung dahingehend angepasst werden, dass gute Protonenleitfähigkeiten mit guten mechanischen Stabilitäten verbunden sind (258).

7.4.1 Ternäre Basenüberschuss-Blendmembranen mit F₆-PBI als Blendkomponente

In Abbildung 96 sind die Strom-Spannungskennlinien der in Tabelle 65 aufgelisteten ternären Blendmembranen mit **F₆PBI** als basische Blendkomponente dargestellt. Auf den ersten Blick lässt sich feststellen, dass gegenüber der dargestellten Kennlinie der Referenz (**AB-PBI** von fuMA-Tech) die ternären Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** (rot) und **TsPATEPPPO-II-F₆PBI** (blau) vergleichbare und sogar bessere Leistungen als diese im realen Brennstoffzellenbetrieb zeigen. Hierbei besitzen die beiden Membranen mit der besten Performance die niedrigsten ADLs.

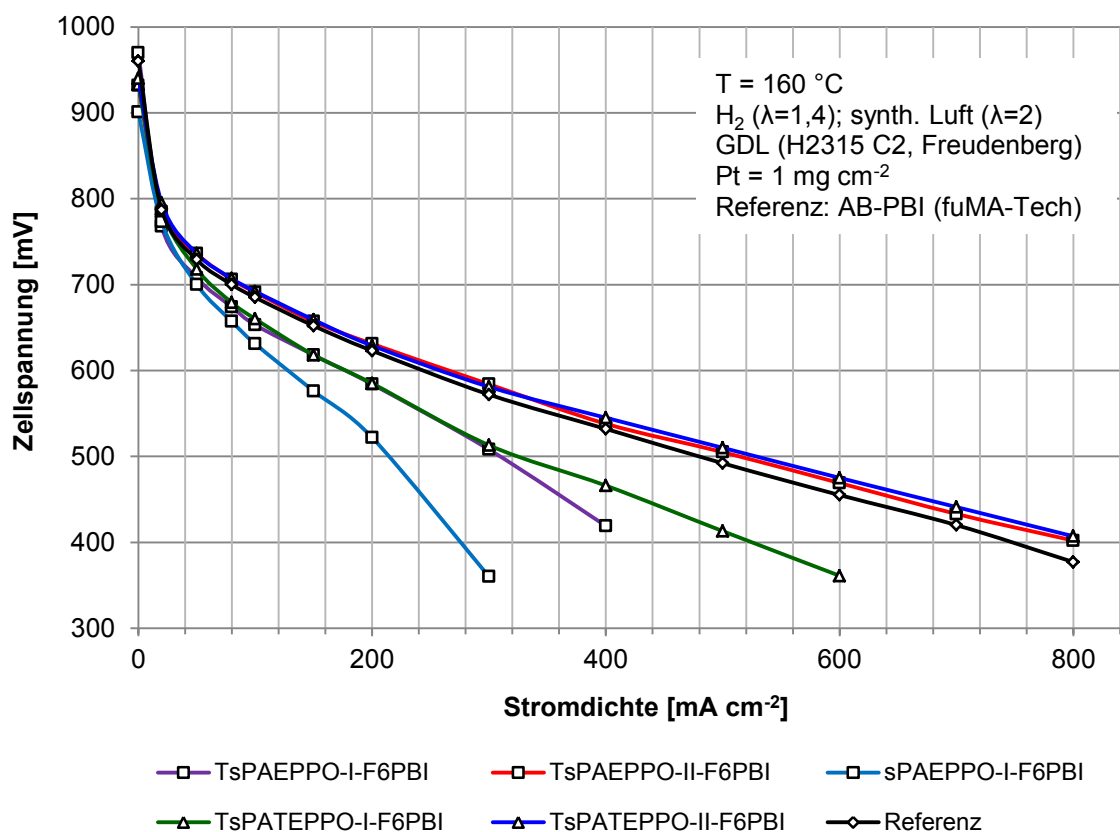


Abbildung 96: Polarisationkurven von **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** (violett), **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** (rot), **sPAEPPPO-I-F₆PBI** (hellblau), **TsPATEPPPO-I-F₆PBI** (grün), **TsPATEPPPO-II-F₆PBI** (blau) und der Referenz/AB-PBI (schwarz) (258).

Während **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** mit einem ADL von 9,1 mol H_3PO_4 pro 1 mol F_6PBI bei einer Stromdichte von 800 mA cm^{-2} eine Zellspannung von 402 mV zeigt, liegt die Zellspannung der analogen wesentlich höherdotierten Basenüberschussblendmembran **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** mit einem ADL von 29,7 mol H_3PO_4 pro 1 mol F_6PBI bereits bei einer Stromdichte von 400 mA cm^{-2} bei vergleichbaren 419 mV. Somit kann die Hypothese, dass ein höherer Dotierungsgrad bedingt gleichzusetzen ist mit einer besseren Brennstoffzellen-Performance des ternären Blendsystems nicht universell bestätigt werden. Andererseits zeigen die in Kapitel 7.3.1.2 bereits diskutierten Dotierungsvorversuche, dass sowohl das **TsPAEPPPO-II-F₆PBI**, **sPAEPPPO-I-F₆PBI**, **TsPATEPPPO-I-F₆PBI** als auch **TsPATEPPPO-II-F₆PBI** eine viel größere Aufnahmefähigkeit gegenüber 85 %iger H_3PO_4 bei einer Expositionstemperatur von $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzen. Somit kann eine Optimierung der Dotierung der ternären Basenüberschussblendmembranen die Leistung des Membranmaterials im Einsatz in einer H_2 /Luft-PEMFC maßgeblich verbessern. Bereits im Zuge der in Kapitel 7.3.1.2 diskutierten Dotierungsvorversuche der F_6PBI -Basenüberschussblendmembranen bei $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ in 85 %iger *ortho*-Phosphorsäure wurde festgestellt, dass die Blendmembranen **TsPAEPPPO-I-F₆PBI**, **sPAEPPPO-I-F₆PBI** und **TsPATEPPPO-I-F₆PBI** genauso wie die **PBIOO[®]**-Analoge die höchste

Affinität zur Phosphorsäureaufnahme aufweisen. Bei der Betrachtung der Polarisationskurven in Abbildung 96 von **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** (violett), **sPAEPPPO-I-F₆PBI** (hellblau) und **TsPATEPPPO-I-F₆PBI** (grün) ist zu sehen, dass eben diese geringere Leistungen sowie einen früheren Leistungseinbruch im Vergleich zu den Blendmembranen **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPPO-II-F₆PBI** zeigen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass eine hohe Affinität der Blendmembranen zur Phosphorsäureaufnahme auf die Stärke des hydrophilen Charakters des sauren Poly(arylen)-Ionomers zurückzuführen ist. Ebenso wie das **TsPAEPPPO-I** besitzt auch das **sPAEPPPO-I** zwei Phenylphosphinoxid-Einheiten pro Wiederholungseinheit. Das **TsPATEPPPO-I** besitzt zwar nur eine Phenylphosphinoxid-Einheit pro Wiederholungseinheit, ist aber in der Lage, über eine durchgehende Thioetherbrückenverknüpfung des Arylengrundgerüsts den durch die Sulfonsäuregruppen (-M-Effekt) und die Phosphinoxid-Gruppe (-M-Effekt) induzierten Elektronenmangel entlang des aromatischen Systems zu delokalisieren. Zusammen mit den hohen Ionenaustauscherkapazitäten erhöhen die polaren Phosphonylgruppen zusätzlich den hydrophilen Charakter der Ionomere. Der frühe Leistungseinbruch der beschriebenen **F₆PBI**-Blendmembran kann ein Hinweis auf ein frühzeitiges Ausbluten der ternären Blendmembranen sein. Hierbei weist ein Problem des Massentransports in den Elektroden auf ein Fluten der Elektroden mit PA durch das Ausbluten der ternären Blendmembran an PA hin. Diesem Problem kann mit einem angepassten PTFE-Gehalt in den Elektroden vorgebeugt werden. Im Gegensatz hierzu wird im Fall des **TsPAEPPPO-II** und **TsPATEPPPO-II** der starke hydrophile Charakter der entsprechenden Phenylphosphinoxid-Einheit über die hydrophobe Co-Monomer-Einheit zum Teil kompensiert. Dies resultiert in einer besseren Anbindung der Phosphorsäure in der Blendmembran während des Brennstoffzellenbetriebs und somit zu besseren Leistungen. Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass die **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen, verglichen mit der Referenzmembran (AB-PBI), ein hohes Potenzial zu vergleichbaren bis zu besseren Leistungen besitzen und somit als vielversprechendes Membranmaterial für den Einsatz in MT-H₂/Luft-PEMFC betrachtet werden können. Eine Charakterisierung der Membranproben nach dem Test im realen Brennstoffzellenbetrieb analog zu den im Kapitel 7.3.3 beschriebenen Untersuchungen konnte nicht durchgeführt werden, da es nicht möglich war, die Elektroden von der Membran zu separieren. Andererseits ist dieses Verhalten ein Hinweis auf eine sehr gute Anbindung des Membranmaterials an die Elektroden.

7.5 HyS-Elektrolysetests

Die HyS-Elektrolyse (Hybrid Sulfur) stellt eine vielversprechende Alternative zur traditionellen Wasserstoffgewinnung mittels Dampfreformierung dar (Kapitel 5.5). Der cyclische Prozess nutzt einen thermischen Zersetzungsschritt, in welchem konz. Schwefelsäure (H₂SO₄) zu

SO₂, O₂ und Wasser zersetzt wird. Nachdem das SO₂ und O₂ entfernt worden sind, wird das Wasser dem Kreislauf eines schwefeldepolarisierten Elektrolyseurs (SDE) zugeführt um H₂SO₄ und H₂ zu erzeugen, wobei das H₂SO₄ wieder im thermischen Zersetzungsschritt verbraucht wird. Um SO₂ und Wasser zu H₂ und H₂SO₄ in der HyS-Elektrolyse umzusetzen, wird eine mit Platinkatalysator beschichtete PEM eingesetzt. Falls idealerweise sämtliche schwefelhaltigen Spezies im Kreislauf erhalten bleiben, ist es möglich, mit dem HyS-Prozess Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser bei einem wesentlich geringeren elektrischen Potential (0,158 V) als bei der traditionellen Wasserelektrolyse (1,23 V) herzustellen (216; 217). Dennoch stellt die Anwesenheit von SO₂ und H₂SO₄ eine große Herausforderung bezüglich des SO₂-Crossovers dar. Dieses reichert sich auf der Kathode an und reduziert somit sowohl die Leistung als auch die Langzeitstabilität der Membran. Die Anwesenheit von konz. H₂SO₄ hat einen ähnlichen Effekt auf die Stabilität der PEM.

Der Einsatz der ternären Basenüberschussblendmembranen mit **PBIOO**[®] als basischer Blendkomponente in der H₂/Luft-PEMFC kann aufgrund der unzureichenden Handhabbarkeit des mit Phosphorsäure dotierten Membranmaterials nicht realisiert werden. Alternativ hierzu bietet sich der Einsatz der binären (undotierten) **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen im HyS-Elektrolyseur an, weil bei dieser Anwendung das Membranmaterial zuvor nicht dotiert werden muss. Da die binäre Blendmembran während der HyS-Elektrolyse mit H₂SO₄ ausgesetzt und somit dotiert wird, spielt bei der Auswahl von geeigneten Membranmaterialien die H₂SO₄-Stabilität eine ausschlaggebende Rolle. Somit werden Proben der binären Basenüberschussblendmembranen für 120 h bei 80 °C in 80 Gew.-%iger H₃PO₄ bzw. H₂SO₄ eingelegt und anschließend mit deionisiertem Wasser bis zur Neutralität (pH = 7) gewaschen. Die untersuchten Membranproben werden anschließend mittels EDX (EDS gekoppelt mit SEM), Elementaranalyse, FT-IR-Spektroskopie sowie in Bezug auf die resultierende Gewichts- und Dickenänderung charakterisiert. Diese Voruntersuchungen zeigen, dass die ternären **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-II-PBIOO** und **TsPATEPPO-I-PBIOO** sowie die ternären **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPO-I-F₆PBI** in diesem ex-situ Experiment ausreichend hohe Stabilitäten zeigen und somit für den Einsatz im HyS-Elektrolyseur ausgewählt werden (224).

7.5.1 Binäre Basenüberschuss-Blendmembranen mit **PBI-OO**[®] als Blendkomponente

In Abbildung 97 sind die Polarisationskurven der **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-I-PBIOO** (grün), **TsPAEPPPO-II-PBIOO** (rot), **TsPATEPPO-I** (blau) sowie **Nafion**[®]**115** (schwarz) dargestellt.

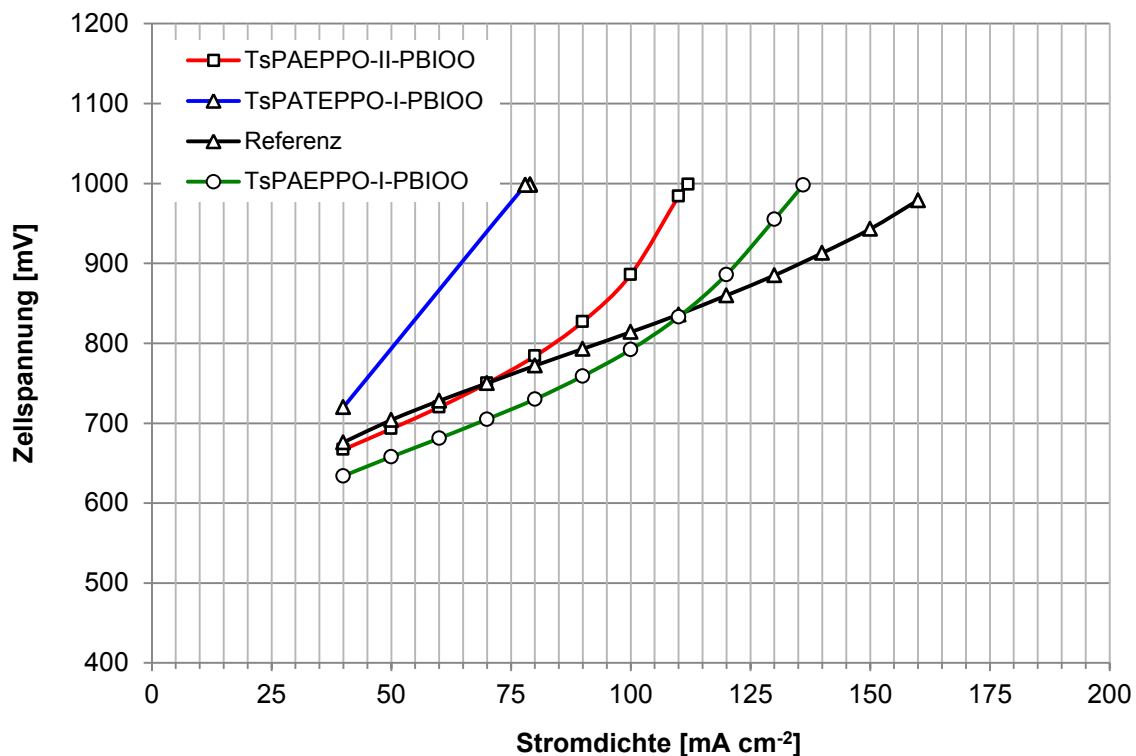


Abbildung 97: Polarisationskurven von **TsPAEPPPO-I-PBIOO** (grün), **TsPAEPPPO-II-PBIOO** (rot), **TsPATEPPO-I-PBIOO** (blau) und **Nafion®115** (schwarz) (224).

Es ist zu erkennen, dass alle **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen im Vergleich zum **Nafion**[®]**115** eine schlechtere Leistung zeigen. Das **Nafion**[®]**115** weist bei einer Stromdichte von $I = 160 \text{ mA cm}^{-2}$ eine hohe Betriebsspannung von ca. $U = 1000 \text{ mV}$ auf. Die Polarisationskurven der **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen zeigen wie im Fall von **TsPAEPPPO-I-PBIOO** bei $I = 140 \text{ mA cm}^{-2}$, von **TsPAEPPPO-II-PBIOO** bei $I = 110 \text{ mA cm}^{-2}$ und von **TsPATEPPO-I-PBIOO** bei $I = 80 \text{ mA cm}^{-2}$ ebenso eine vergleichbare Betriebsspannung. Während **TsPATEPPO-I-PBIOO** im gesamten Untersuchungsbereich höhere Spannungswerte zeigt als das **Nafion**[®]**115**, sind die Polarisationskurven des **TsPAEPPPO-I-PBIOO** sowie des **TsPAEPPPO-II-PBIOO** ambivalenter Natur. Die Spannungswerte der **TsPAEPPPO-II-PBIOO** sind mit den Spannungswerten des **N115** bis $I = 70 \text{ mA cm}^{-2}$ nahezu identisch. Das **TsPAEP-PO-I-PBIOO** zeigt bis $I = 110 \text{ mA cm}^{-2}$ sogar eine niedrigere Betriebsspannung als das **Nafion**[®]**115** (224).

Da bei diesen Messungen kommerzielles GDE-Material verwendet wird, ist davon auszugehen, dass durch eine Optimierung des Elektrodenmaterials im Sinne einer Anpassung an das Membranmaterial vergleichbare bis verbesserte Polarisationskurven der **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen erhalten werden.

7.5.2 Binäre Basenüberschuss-Blendmembranen mit F₆-PBI als Blendkomponente

In Abbildung 98 sind die Polarisationskurven der F₆PBI-Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** (rot) und **TsPATEPPO-I-F₆PBI** (blau) sowie des **Nafion[®]115** (schwarz) dargestellt. Während im Fall des **N115** eine Stromdichte von $I = 160 \text{ mA cm}^{-2}$ einer Betriebsspannung von bereits ca. $U = 1000 \text{ mV}$ entspricht, werden für das **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** sowie das **TsPATEPPO-I-F₆PBI** bei einer vergleichbaren Stromdichte Spannungswerte im Bereich von ca. $U = 750 \text{ mV}$ erhalten. Die F₆PBI-Blendmembranen zeigen eine vergleichbare Betriebsspannung von $U = 1000 \text{ mV}$ erst bei viel höheren Stromdichten von ca. $I = 260 \text{ mA cm}^{-2}$. Somit weisen die F₆PBI-Basenüberschussmembranen gegenüber der Referenz **N115** eine um nahezu 30 % verbesserte Effizienz auf. Die Leistung der beiden F₆PBI-Blendmembranen **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPO-I-F₆PBI** ist dabei nahezu identisch (224).

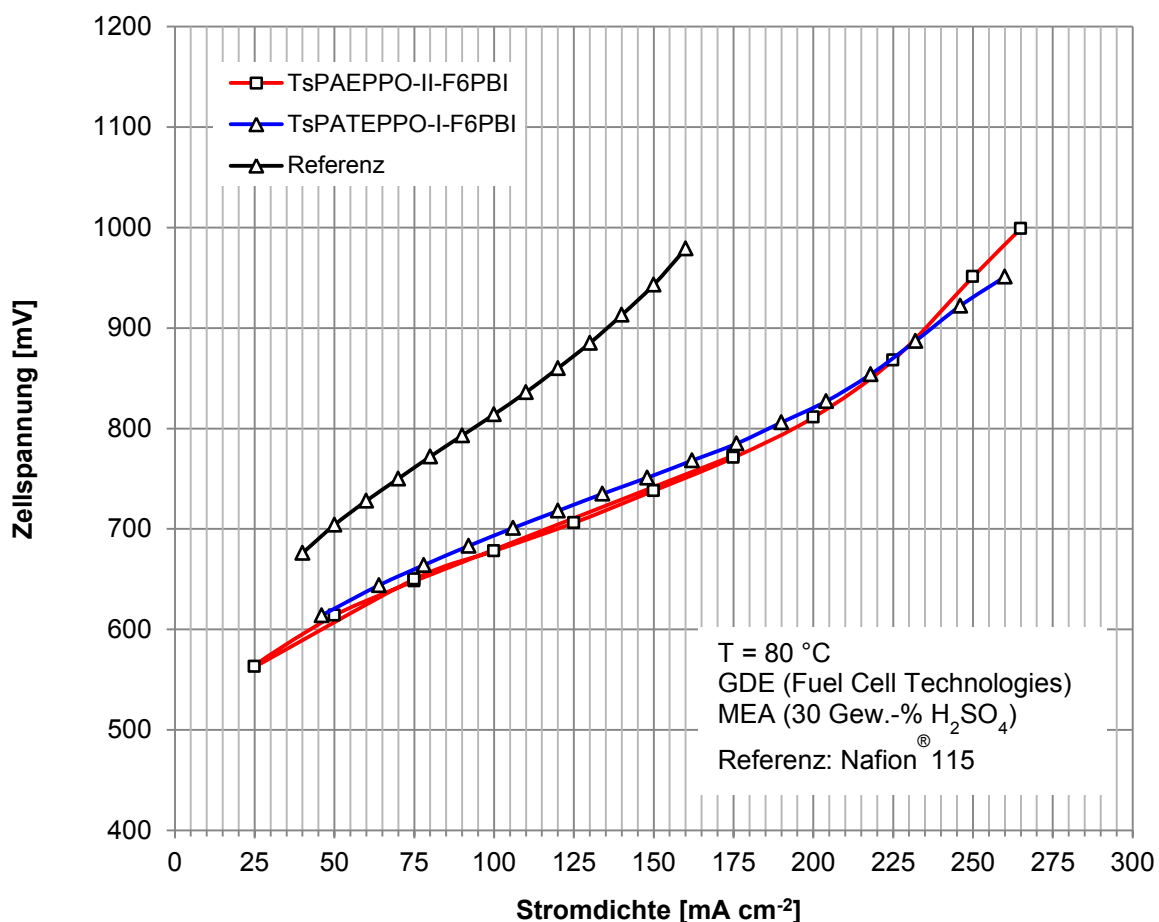


Abbildung 98: Polarisationskurven von **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** (rot), **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** (rot), **sPAEPPPO-I-F₆PBI** (hellblau), **TsPATEPPO-I-F₆PBI** (grün), **TsPATEPPO-II-F₆PBI** (blau) und **Nafion[®]115** (schwarz) (224).

Die in Abbildung 99 dargestellte im Rahmen einer Zyklisierung aufgenommene Polarisationskurve von **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** zeigt, dass in einem Bereich der Stromdichte von $\Delta I = 30\text{-}270 \text{ mA cm}^{-2}$ stabile und reproduzierbare Betriebsspannungen im Bereich von $\Delta U = 550\text{-}1000 \text{ mV}$ realisiert werden können.

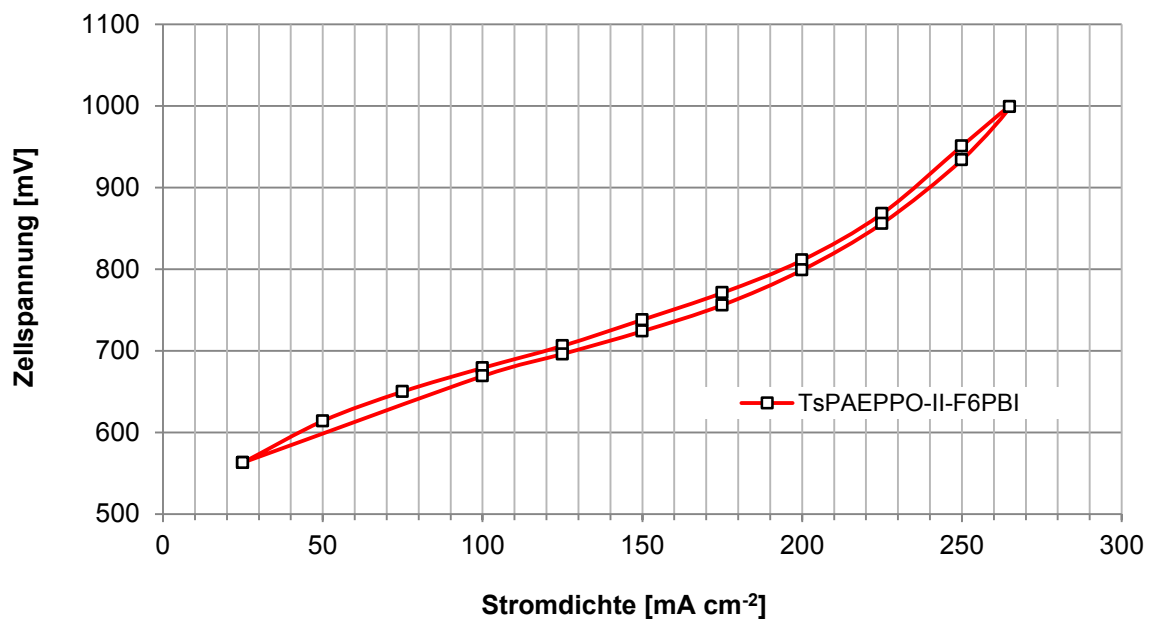


Abbildung 99: Polarisationskurve von **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** im Rahmen einer Zyklisierung (224).

Die Langzeitstabilität der Blendmembran **TsPATEPPO-I-F₆PBI** wird im Rahmen einer Langzeitzyklisierung getestet (Abbildung 100). Hierbei wird die Elektrolyse bei einer Betriebstemperatur von $T = 80 \text{ °C}$ und einer konstanten Stromdichte von $I = 80 \text{ mA cm}^{-2}$ für eine Zeitdauer von $\Delta t = 100 \text{ h}$ durchgeführt. Während das **Nafion[®]115** einen Leistungseinbruch bereits bei $t = 8,4 \text{ h}$ zeigt, bleibt die **TsPATEPPO-I-F₆PBI**-Membran bis zum Abbruch des Langzeitstabilitätstests nach $t = 100 \text{ h}$ stabil. Im Verlauf der Langzeitzyklisierung nimmt das Potential konstant von $U = 650 \text{ mV}$ auf über $U = 750 \text{ mV}$ zu. Eine Charakterisierung der eingesetzten MEA mittels TGA-MS sowie FT-IR zeigt keine chemische Alterung bzw. Degradation des MEA-Materials durch den Einsatz im Elektrolyseur. Somit sind die **F₆PBI**-Basenüberschussmembranen **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPO-I-F₆PBI** als vielversprechende Membranmaterialien für den Einsatz im SO_2 -Elektrolyseur zu betrachten (224).

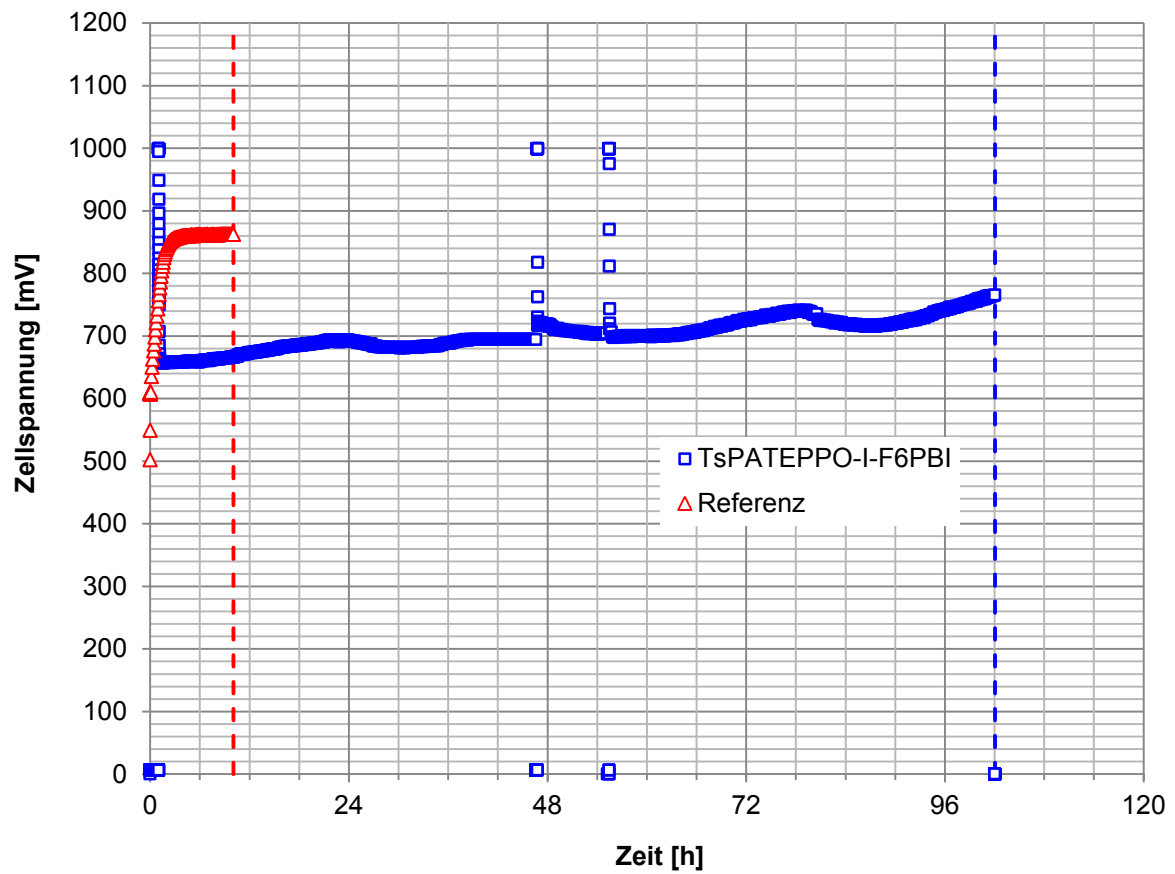


Abbildung 100: Polarisationskurven von **TsPATEPPO-II-F₆PBI** (blau) und **N115** (rot) im Rahmen eines Langzeitstabilitätstests im Zeitintervall von $\Delta t = 0-100$ h (224).

8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die signifikanten Ergebnisse zusammengefasst, die sowohl aus wissenschaftlicher als auch anwendungstechnischer Perspektive einen Beitrag zur Entwicklung von ionenaustauschenden Polymeren (Ionomeren), deren Einsatz als ionischer Vernetzer in PBI-Basenüberschussblendmembranen sowie deren vielseitige Einsatzfähigkeit in der MT-PEMFC und der HyS-Elektrolyse leisten. Die Forschungsergebnisse tragen wesentlich zur wissenschaftlichen Diskussion in den Bereichen Synthese und Charakterisierung von sulfonierten Poly(arylenphenylphosphinoxid)-Ionomeren bei. Hinsichtlich der Synthese via Polykondensation werden zwei in der Ionomersynthese breit angewandten Synthesestrategien verfolgt und einander gegenübergestellt. Zudem werden Analysetechniken zur Polymer- und Membrancharakterisierung angepasst. Anhand des Degradationsverhaltens und der Leistung sowohl in der MT-PEMFC als auch der HyS-Elektrolyse der resultierenden Basenüberschussblendmembranen werden geeignete Ionomere für den Einsatz als Blendkomponente zur Herstellung von Säure-Base-Blendmembranen isoliert. Detaillierte Forschungsergebnisse sind dem Diskussionsteil dieser Arbeit zu entnehmen.

Bei der Herstellung der Basenüberschussblendmembranen (70:30 Gew.-%) werden kommerzielle PBI-Typen (**PBIOO**[®], fuMA-Tech; **F₆PBI**) als polymere Matrix eingesetzt. Mit zwei Etherbrückenbindungen pro Wiederholungseinheit (WE) besitzt das **PBIOO**[®] gegenüber dem **F₆PBI** einen stärkeren hydrophilen Charakter sowie ein flexibleres Polymergerüst. Das **F₆PBI** wiederum besitzt eine sperrige und hydrophobe Perfluoroisopropylidengruppe.

Als saure Blendkomponente werden hochsulfonierte *homo*-Poly(arylenphosphinoxid)e, infolge einer optimierten Synthese, eingesetzt. Diese *homo*-Poly(arylenphosphinoxid)e werden über zwei unterschiedliche, zur Synthese von Poly(arylenether)n etablierte Synthesewege hergestellt. Synthesestrategie 1 erfolgt über direkte Copolymerisation eines hochsulfonierten F-terminierten 4,4'-Bisfluorobiphenylphosphinoxids (**TsBFPPO**) und kommerziellen OH- (**BHPPO**, **BP**) bzw. SH-terminierten Monomeren (**TBBT**, **BPBT**) zu den entsprechenden *tri*-sulfonierten Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e (**TsPAEPPPO-I**, **TsPAEPPPO-II**) und *tri*-sulfonierten Poly(arylenthioetherphenylphosphinoxid)e (**TsPATEPPO-I**, **TsPATEPPO-II**). Synthesestrategie 2 erfolgt über die Postfunktionalisierung der hydrophoben *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e (**PAEPPPO-I**, **PAEPPPO-II**) und *homo*-Poly(arylenthioetherphenylphosphinoxid)e (**PATEPPO-I**, **PATEPPO-II**) mit Oleum (H₂SO₄/SO₃) als Sulfonierungsreagenz (**sPAEPPPO-I**, **sPASPPPO**). Somit werden *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxid)-Ionomere mit Strukturvariationen im Bisphenol- sowie Bisbenzothiolteil über zwei verschiedene Synthesestrategien synthetisiert und charakterisiert. Der Ausgangspunkt dieser

Arbeit ist die Annahme, dass Poly(arylenphenylphosphinoxid)-Ionomere aufgrund ihrer polaren Phosphonylgruppen als ausgezeichnete Protonenakzeptoren wirken und somit den hydrophilen Charakter des Ionomers erhöhen (-M-Effekt). Diese Eigenschaft soll zum einen eine Erhöhung der Säurestärke des sulfonierten Poly(arylen)-Ionomers, eine stärkere Quellung in *ortho*-Phosphorsäure sowie deren besseren Anbindung an die Säure-Base-Blendmembran bewirken.

Der Synthese der hochsulfonierten Poly(arylenphenylphosphinoxid)e via direkte Copolymerisation (Synthesestrategie 1) geht die Synthese des **TsBFPPO** voraus. Die Sulfonierung des kommerziellen 4,4'-Bisfluorobiphenylphosphinoxid (**BFPPO**) erfolgt mit Oleum und wird hinsichtlich der Reaktionsparameter wie dem SO₃-Überschuss, der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur optimiert. Die Vollständigkeit der Sulfonierung sowie das Fehlen monomerer Spezies mit niedrigerem Sulfonierungsgrad des Rohprodukts werden mittels ¹H-, ¹³C- sowie ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestätigt. Ebenso kann die Dreifachsulfonierung jeweils in *meta*-Position zur Phosphinoxid-Gruppe nachgewiesen werden. Darüber hinaus werden im Zuge des Aufreinigungsverfahrens des Rohprodukts sowohl einwertige Alkalilaugen (XOH; X=Li, Na, K) sowie zweiwertige Erdalkalilaugen (Ca(OH)₂) und BaCO₃ eingesetzt. Somit kann das **TsBFPPO** nach wesentlich kürzeren Reaktionszeiten und mit sehr guter Ausbeute und sehr guter Reproduzierbarkeit synthetisiert werden.

Im nächsten Schritt wird das **TsBFPPO** via Polykondensation mit kommerziellen OH- (**BHPPO**, **BP**) bzw. SH-terminierten Monomeren (**TBBT**, **BPBT**) zu den entsprechenden *tri*-sulfonierten Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)e (**TsPAEPPO-I**, **TsPAEPPO-II**) und *tri*-sulfonierten Poly(arylentioetherphenylphosphinoxid)e (**TsPATEPPO-I**, **TsPATEPPO-II**) umgesetzt. Deren Strukturaufklärung mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie ist in dieser Arbeit detailliert dargestellt. Mit dem Ziel, polymere Polykondensate mit mittleren Molmassen von $M_n > 10.000 \text{ g mol}^{-1}$ zu erhalten, wird die Synthese durch die Variation der Reaktionsparameter (Reaktionstemperatur, Lösungsmittel) optimiert. Die Reaktionstemperatur muss so gewählt werden, dass eine ausreichende Aktivierung der Base sowie der OH- und SH-terminierten nicht-funktionalisierten Monomere gewährleistet wird. Ein ausreichend hoher Basenüberschuss soll der hydrolytischen Abspaltung der Fluoratome des **TsBFPPO** in hypothetischer Anwesenheit von H₂O und KOH vorbeugen. Hierbei sollen hohe Molmassen zur mechanischen sowie chemischen Stabilität der resultierenden Basenüberschussblendmembran beitragen. Während **TsPAEPPO-I** aufgrund seines größeren hydrophilen Charakters (zwei Phosphinoxid-Gruppen pro WE) vollständig in Wasser löslich ist und mittels Wasser-GPC hinsichtlich der Ermittlung der Molmassenverteilung (MMV) untersucht werden kann, sind **TsPAEPPO-I**, **TsPATEPPO-I** und **TsPATEPPO-II** lediglich in DMSO vollständig löslich und werden hinsichtlich ihrer mittleren Molmassen mittels Viskosimetrie untersucht. Der Vor-

teil dieser Synthesestrategie 1 liegt darin, dass der Sulfonierungsgrad des resultierenden sulfonierten *homo*-Poly(arylen)e bereits über das **TsBFPPPO** eingestellt und reproduziert werden kann. Die thermischen Stabilitäten liegen im Bereich von $\Delta T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 389\text{-}462\text{ }^\circ\text{C}$ für die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe in der Salzform (K^+) und sind für den Einsatz als Blendkomponenten für den Einsatz in einer MT-PEMFC bei Betriebstemperaturen von $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ und der HyS-Elektrolyse geeignet.

Der Synthese der sulfonierten *homo*-Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s **sPAEPPPO-I** und des sulfonierten *homo*-Poly(arylensulfonphenylphosphinoxid)s **sPASPPPO** im Rahmen der Synthesestrategie 2 via Postsulfonierung geht die Synthese der hydrophoben Analoga (**PAEPPPO-I**, **PAEPPPO-II**, **PATEPPPO-I**, **PATEPPPO-II**) über eine Polykondensationsreaktion voran. Hierbei handelt es sich um einer der gängigsten Synthesemethoden zur Herstellung von PEM-Materialien durch gezielte Funktionalisierung kommerziell erhältlicher hydrophober aromatischer Polymere. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass der Nachteil dieser Synthesestrategie 2 gegenüber der bereits vorgestellten Synthesestrategie 1 darin liegt, dass eine exakte Reproduktion des erhaltenen Sulfonierungsgrades der entsprechenden sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere, aufgrund der statistischen Einführung der Sulfonsäuregruppen entlang des Polymergerüsts, kaum möglich ist. Zudem können die sehr harschen Reaktionsbedingungen während der Postsulfonierung zu einer Degradation des Polymergerüsts, resultierend in geringeren mittleren Molmassen, führen. Aus diesem Grunde werden die bereits vorgestellten hydrophoben Poly(arylen)-Ionomere lediglich als Vergleichssubstanzen zur exakten Strukturanalyse der funktionalisierten Analoga synthetisiert. Aufgrund der möglichen Degradation im Zuge der Postsulfonierung werden mittlere Molmassen von $M_n > 20.000\text{ g mol}^{-1}$ angestrebt. Auch hier werden die Synthesevorschriften durch Variation der Reaktionsparameter (Reaktionstemperatur, Basenüberschuss) optimiert. Im Gegensatz zum **PAEPPPO-I** geht der Synthese von **sPASPPPO** eine Oxidation des entsprechenden Poly(arylenthioether)s (**PATEPPPO-I**) zum entsprechenden Poly(arylensulfon) (**PASPPPO**) voran. Die Sulfonbrückenbindung ($-\text{SO}_2-$) übt einen starken $-M$ -Effekt auf das umliegende aromatische System aus und induziert einen starken Elektronenmangel und eine starke Anbindung an den benachbarten Aromaten. Dies äußert sich in einer hohen oxidativen und thermischen Beständigkeit des Polymerrückgrats und kann den harschen Reaktionsbedingungen in Folge der Sulfonierung zum **sPASPPPO** standhalten. Die vollständige Oxidation des Poly(arylenthioether)s zum Poly(arylensulfon) kann lediglich mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da das **PASPPPO** in gängigen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Das anschließende Einführen von Sulfonsäuregruppen mit Oleum als Sulfonierungsreagenz soll die Hydrophilie des Poly(arylensulfon)s erhöhen. Da das resultierende sulfonierte **sPASPPPO** trotz einer Ionenaustauscherkapazität von $\text{IEC}_{\text{gesamt}} = 2,55\text{ mmol g}^{-1}$ nicht in für die Memb-

ranherstellung gängigen Lösungsmitteln löslich ist, kann es zur Herstellung von Basenüberschussblendmembranen nicht eingesetzt werden. Im Fall des Poly(arylenetherphenylphosphinoxid)s **PAEPPO-I** wird direkt mit Oleum sulfoniert. Untersuchungen des erreichten Sulfonierungsgrades in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur sowie der Reaktionszeit führen zu Synthesevorschriften, die nahezu reproduzierbare Sulfonierungsgrade ($\Delta\text{IEC}_{\text{gesamt}} = 4,35\text{-}4,54 \text{ mmol g}^{-1}$) des **sPAEPPO-I** bei kaum eintretender Degradation während der Postfunktionalisierung erlauben. Mit einer Abspaltungstemperatur von $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 287 \text{ }^\circ\text{C}$ ist das *di*-sulfonierte **DsPAEPPO-I** (in der Protonenform) für den Einsatz in einer MT-PEMFC sowie der HyS-Elektrolyse geeignet.

Der Fokus der Membranentwicklung liegt auf der Synthese von hochsulfonierten homo-Poly(arylenphenylphosphinoxid)en. Als Kriterien für die Auswahl der sauren Blendkomponenten sind vergleichbare Ionenaustauscherkapazitäten, ausreichende Molmassen und thermische Stabilitäten, Reproduzierbarkeit sowie eine vollständige Mischbarkeit mit den basischen Polybenzimidazolen (**PBIOO**[®], **F₆PB**) zu nennen, welche die Herstellung von homogenem Membranmaterial erlaubt. Diese Kriterien erfüllen **TsPAEPPO-I**, **TsPAEPPO-II**, **sPAEPPO-I**, **TsPATEPPO-I** und **TsPATEPPO-II**. Zur Herstellung der Basenüberschussblendmembranen werden die sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere in eine basische hochmolekulare Polybenzimidazol-Matrix in einem Verhältnis von 70:30 Gew.-% eingebettet. Die homogenen Basenüberschussblendmembranen werden sowohl *ex-situ* (FT) als auch *in-situ* in der MT-PEMFC sowie der HyS-Elektrolyse untersucht. Bereits Dotierungsvorversuche in *ortho*-Phosphorsäure (85 %) bestätigen die zuvor getroffene Annahme, dass die **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen aufgrund der höheren Hydrophilie des **PBIOO**[®] gegenüber den **F₆PBI**-Analoge unter gleichen Expositionsbedingungen eine stärkere und schnellere H₃PO₄-Aufnahme zeigen. Die ionische Vernetzung resultiert in einer deutlichen Verbesserung der mechanischen, chemischen sowie thermischen Stabilität der Basenüberschussblendmembranen gegenüber der reinen **PBIOO**[®]- bzw. **F₆PBI**-Membran. Im Rahmen des FT werden die binären Basenüberschussblendmembranen *ex-situ* im Hinblick auf ihre oxidative Stabilität untersucht. Somit kann eine Vorauswahl (Membran-Screening) geeigneter Materialien in Bezug auf einen Einsatz *in-situ* unter Realbedingungen in einer MT-PEMFC und im HyS-Elektrolyseur getroffen werden. Während der Massenverlust der **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen vergleichen mit einer reinen **PBIOO**[®]-Membran nach einer Expositionszeit von $t = 120 \text{ h}$ im Fenton Reagenz (FR) um nahezu 50 % reduziert werden kann, bleibt lediglich der Massenverlust von **TsPATEPPO-I-PBIOO** mit 25,6 Gew.-% vergleichbar. Die Untersuchung des Stickstoff- sowie Schwefelgehaltes vor und nach dem FT der Blendmembranen zeigt, dass beide Blendkomponenten in gleichem Maße degradieren, da die Elementzusammensetzung über den gesamten Untersuchungszeitraum in FR unverändert

bleibt. Lediglich im Fall von **sPAEPPPO-I-PBIOO** weist eine leichte Abnahme des Schwefelgehaltes darauf hin, dass die saure Blendkomponente **sPAEPPPO-I** der Degradation in FR in höherem Maße unterliegt als die **PBIOO**[®]-Blendkomponente. Zudem zeigen die Untersuchungen der Molmassenverteilung (MMV) mittels GPC vor und nach dem FT, dass die Degradation der Polymerketten bereits nach einer Expositionszeit von $t = 24$ h in geringem Maße abgeschlossen ist und die MMV bis $t = 144$ h im FR stabile Werte zeigen. REM-Aufnahmen der **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen jedoch zeigen eine poröse Membranoberfläche nach $t = 144$ h in FR. Dies weist darauf hin, dass das bereits nach $t = 24$ h in FR degradierte Membranmaterial im ionischen Netzwerk der Membran festgehalten wird und während des FT herausgewaschen wird. Zudem werden die Sulfonsäuregruppen über die Säure-Base-Wechselwirkungen mit dem **PBIOO**[®] (Polysalzbildung) stabilisiert, so dass die Abspaltungstemperatur des reinen **sPAEPPPO-I** (H^+ -Form) von $T_{SO_3H}^{onset} = 287$ °C auf $T_{SO_3H}^{onset} = 409$ °C erhöht wird. In Anlehnung an den Massenverlust nach $t = 144$ h in FR nimmt die Stabilität der **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen in folgender Reihenfolge ab:

TsPAEPPPO-I-PBIOO > **TsPAEPPPO-II-PBIOO** > **TsPATEPPPO-II-PBIOO** > **sPAEPPPO-I-PBIOO** > **TsPATEPPPO-I-PBIOO**.

Die Untersuchung der Massenabnahme der analogen **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen zeigt, dass diese gegenüber der Massenabnahme einer reinen **F₆PBI**-Membran nach einer Expositionszeit von $t = 120$ h in FR mit 7,7 Gew.-% eine vergleichbare oxidative Stabilität besitzen, ausgenommen von **TsPATEPPPO-I-F₆PBI**, das eine geringere Massenabnahme von 6,1 Gew.-% zeigt. Untersuchungen der Elementzusammensetzung mittels EA zeigen einen über den gesamten Untersuchungszeitraum im Rahmen des FT einen konstanten Stickstoff- sowie Schwefelgehalt. Somit degradieren beide Blendkomponenten in gleichem Maße. Aber ebenso wie beim **PBIOO**[®]-Äquivalent zeigt eine geringe Abnahme des Schwefelgehaltes beim **sPAEPPPO-F₆PBI** eine stärkere Degradation des **sPAEPPPO** gegenüber der **F₆PBI**-Blendkomponente. Eine analoge Beobachtung wird im Fall des **TsPATEPPPO-I-F₆PBI** gemacht. Die Untersuchungen der Molmassenverteilung (MMV) mittels GPC vor und nach dem FT zeigen ebenso wie bei den bereits diskutierten **PBIOO**[®]-Analoga, dass die Degradation der Polymerketten bereits nach einer Expositionszeit von $t = 24$ h in geringem Maße abgeschlossen ist und die MMV bis $t = 144$ h im FR stabile Werte zeigen. REM-Aufnahmen der **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-I-F₆PBI**, **sPAEPPPO-I-F₆PBI** und **TsPATEPPPO-I-F₆PBI** zeigen nach einer Expositionszeit von $t = 144$ h der Basenüberschussblendmembranen in FR eine gegenüber $t = 24$ h stärker ausgeprägte poröse Membranoberfläche. Diese Beobachtung korreliert mit den Ergebnissen aus der Untersuchung der Massenabnahme und bestätigt die Annahme, dass die bereits nach $t = 24$ h in FR degradierte Blendkomponenten durch die ionische Vernetzung in der Membran festgehalten

werden und während des FT herausgewaschen werden. REM-Aufnahmen der Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPO-I-F₆PBI** allerdings zeigen sogar nach einer Expositionszeit von $t = 144$ h in FR eine im geringen Maße ausgebildete poröse Membranoberfläche. Diese Beobachtung korreliert mit den Ergebnissen der bereits diskutierten Massenabnahme im Rahmen des FT. Im Rahmen der ionischen Vernetzung werden die Sulfonsäuregruppen der aciden Blendkomponente über die Bildung des Polysalzes mit der PBI-Blendkomponente stabilisiert. Die Abspaltungstemperatur des reinen **sPAEPPPO-I** (H⁺-Form) von $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 287$ °C wird auf $T_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{onset}} = 307$ °C erhöht. Im Vergleich zur den **PBIOO**[®]-Äquivalenten ist dieser Stabilisierungseffekt nicht so stark ausgeprägt. In Anlehnung an den Massenverlust nach $t = 144$ h in FR nimmt die Stabilität der **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen in folgender Reihenfolge ab:

TsPATEPPO-I-F₆PBI > **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** > **TsPATEPPO-II-F₆PBI** > **TsPAEPPPO-I-F₆PBI** > **sPAEPPPO-I-F₆PBI**.

Die **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen zeigen gegenüber den **F₆PBI**-Analoga eine viel größere Affinität zur Phosphorsäureaufnahme im Rahmen der Dotierung unter analogen Bedingungen. Da sämtliche Blendmembranen nach einem standardisierten Verfahren bis zur Gewichtskonstanz dotiert werden, weisen die **PBIOO**[®]-Blendmembranen eine unzureichende mechanische Stabilität auf und werden nicht in der H₂/Luft-PEMFC getestet. Obwohl **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPO-II-F₆PBI** die niedrigsten ADLs besitzen, zeigen sie im realen Brennstoffzellenbetrieb bessere Leistungen als die Referenzmembran **AB-PBI**. Somit kann die Hypothese, dass ein höherer Dotierungsgrad gleichzusetzen ist mit einer besseren Brennstoffzellenleistung des ternären Blendsystems, nicht allgemein bestätigt werden. Demzufolge kann eine Optimierung der Dotierung der ternären Basenüberschussblendmembranen die Leistung des Membranmaterials in einer H₂/Luft-PEMFC maßgeblich verbessern. **TsPAEPPPO-I-F₆PBI**, **sPAEPPPO-I-F₆PBI** und **TsPATEPPO-I** wiederum zeigen einen frühen Leistungseinbruch. Hierbei kann die Affinität der Blendmembran zur Phosphorsäureaufnahme auf die Stärke des hydrophilen Charakters des sauren Poly(arylen)-Ionomers zurückgeführt werden. Demzufolge weist ein früher Leistungseinbruch auf ein frühzeitiges Ausbluten der ternären Blendmembran hin, das zu einem Fluten der Elektroden mit Phosphorsäure führt. Dieser Problematik kann ein angepasster PTFE-Gehalt in den Elektroden entgegenwirken. Mit einer Platinbeladung des Katalysators von lediglich 1 mg cm^{-2} werden bei einer Stromdichte von 800 mA cm^{-2} bereits Zellspannungen $> 400 \text{ mV}$ erzielt. Durch eine an das Membranmaterial angepasste Dotierung, einer höheren Platinbeladung sowie einer angepassten Elektrodeneinheit kann die Leistung aller ternären **F₆PBI**-Basenüberschussblendmembranen wesentlich verbessert werden und einen Einsatz der **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen ermöglichen.

Im Rahmen der HyS-Elektrolyse wird das zunächst binäre Blendmaterial H_2SO_4 nachträglich mit H_2SO_4 dotiert. Daher spielt bei der Auswahl von geeignetem Membranmaterial die Stabilität in H_2SO_4 eine ausschlaggebende Rolle. Dieses *ex-situ*-Experiment zeigt, dass die ternären Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-II-PBIOO**, **TsPATEPPO-I-F₆PBIOO**, **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPO-I-F₆PBI** ausreichend hohe Stabilitäten zeigen und somit für den Einsatz im HyS-Elektrolyseur ausgewählt werden. Während die **PBIOO**[®]-Basenüberschussblendmembranen im Vergleich zur Referenz **Nafion**[®]**115** eine schlechtere Leistung zeigen, weisen das **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und das **TsPATEPPO-I-F₆PBI** eine um nahezu 30 % verbesserte Leistung. Insbesondere das **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** zeigt im Rahmen einer Zyklisierung, dass in einem Bereich der Stromdichte von $\Delta I = 0,03\text{-}0,27 \text{ A cm}^{-2}$ stabile und reproduzierbare Betriebsspannungen im Bereich von 0,55-1,0 V realisiert werden. Zudem ist das **TsPATEPPO-I-F₆PBI** im Rahmen einer Langzeitzyklisierung im Zeitraum von $\Delta t = 100 \text{ h}$ und einer konstanten Stromdichte von $I = 0,08 \text{ A cm}^{-2}$ im Vergleich zur Referenz **Nafion**[®]**115** stabil und das Potential nimmt im von $U = 650 \text{ mV}$ zu $U = 750 \text{ mV}$ zu. Aus diesem Grund sind die F₆PBI-Basenüberschussblendmembranen **TsPAEPPPO-II-F₆PBI** und **TsPATEPPO-I-F₆PBI** als vielversprechende Membranmaterialien für den Einsatz im SO_2 -Elektrolyseur zu betrachten.

Somit wurde das Ziel dieser Arbeit, hochsulfonierte, polare Phenylphosphinoxid-Einheiten enthaltende, *homo*-Poly(arylen)-Ionomere in einem effizienten sowie sehr gut reproduzierbaren Syntheseweg 1 zu synthetisieren und zu charakterisieren, erreicht. Die sulfonierten *homo*-Poly(arylenphenylphosphinoxide) können in zufriedenstellenden Molmassen sowie Ausbeuten hergestellt werden und weisen hohe thermische Stabilitäten auf. Infolge ihres Einsatzes als saure Vernetzter in Basenüberschussblendmembranen mit PBI als basische Blendkomponente und eines angepassten Herstellungsverfahrens können homogene Blendmembranen mit ausreichender mechanischer und sehr guter thermischer sowie chemischer Stabilität hergestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Phenylphosphinoxid-Einheiten den hydrophilen Charakter des entsprechenden Ionomers erhöhen, eine zu hohe Hydrophile zwar einerseits die Phosphorsäureaufnahme aber auch das Ausbluten im realen Brennstoffzellenbetrieb begünstigt. Durch Strukturvariationen im Biphenol- bzw. Bisbenzothiolteil des hydrophoben Co-Monomers konnte dies zufriedenstellend kompensiert werden. Das Fazit dieser Arbeit ist, dass im Fall der synthetisierten *homo*-Poly(arylen)-Ionomere die vorgestellte Synthesestrategie 1 gegenüber der Synthesestrategie 2 zu reproduzierbaren Produkten führt und daher vorzuziehen ist. Zudem ist ein hoher ADL der Basenüberschussblendmembranen nicht zwingend gleichbedeutend mit einer guten Leistung des dotierten Membranmaterials im realen Brennstoffzellenbetrieb. Daher ist ein an jedes System individuell angepasster ADL notwendig. Als abschließende Erkenntnis soll festgehalten werden, dass die

in dieser Arbeit vorgestellten Basenüberschussblendmembranen sowohl eine hohe Phosphorsäure- als auch Schwefelsäurestabilität besitzen und somit sowohl für den Einsatz in einer H₂/Luft-PEMFC als auch im HyS-Elektrolyseur mit sehr guten Leistungen geeignet sind. Somit konnte diese Arbeit einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung neuartiger Membranmaterialien im Rahmen des Säure-Base-Blendkonzepts und deren multiple Einsatzfähigkeit in Mitteltemperaturanwendungen beitragen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] A. Reichele, S. Haufe. *Chem. Unserer Zeit*. 2004, 38, S. 400-411.
- [2] <http://www.mercedes-benz.de>. [Online]
- [3] D. Oertel, T. Fleischer. *Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz: Technische, ökonomische und ökologische Aspekte ihres Einsatzes in Verkehr und Energiewirtschaft*. Berlin : Erich Schmidt Verlag, 2001.
- [4] Grimes, P. *IEEE Aerospace & Electronic Systems Magazine*. 2000, Bd. 12, 15, S. 41-45.
- [5] A. B. Stambouli, E. Traversa. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2002, Bd. 6, 3, S. 295-304.
- [6] J. M. Andujar, F. Segura. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2009, Bd. 13, 9, S. 2309-2322.
- [7] A. B. Stambouli, E. Traversa. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2002, Bd. 6, 5, S. 433-455.
- [8] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath. *Chem. Rev.* 2004, Bd. 104, 10, S. 4587-4612.
- [9] D. Dunwoody, J. Leddy. *J. Electrochem. Soc. Interf.* 2005, Bd. 3, 14, S. 37-39.
- [10] D. J. Connolly, W. F. Gresham. *US 3282875* 1996.
- [11] Heitner-Wirguin, C. *J. Membr. Sci.* 1996, Bd. 120, 1, S. 1-33.
- [12] M. Dornheim, N. Eigen, G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann. *Adv. Eng. Mater.* 2006, Bd. 5, 8, S. 377-385.
- [13] Fichtner, M. *Adv. Eng. Mater.* 2007, Bd. 7, 6, S. 443-455.
- [14] C. He, S. Desai, G. Brown, S. Bolleballi. *J. Electrochem. Soc. Interf.* 2005, Bd. 3, 14, S. 41-44.
- [15] P. Costamagna, S. Srinivasan. *J. Power Sources*. 2001, Bd. 102, 1-2, S. 253-269.
- [16] S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K. Lau, J. J. Lee. *Prog. Polym. Sci.* 2011, Bd. 36, 6, S. 813-843.
- [17] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson. *J. Electrochem. Soc.* 1996, Bd. 143, 4, S. 1254-1259.
- [18] J. J. Baschuk, X. Li. *Int. J. Energy Res.* 2001, Bd. 25, S. 695-713.
- [19] J. L. Zhang, Z. Xie, J. J. Zhang, Y. H. Tanga, C. J. Song, T. Navessin, Z. Q. Shi, D. T. Song, H. J. Wang, D. P. Wilkinson, Z. S. Liu, S. Holdcroft. *J. Power Sources*. 2006, Bd. 160, 2, S. 872-891.
- [20] Y. Y. Shao, G. P. Yin, Z. B. Wang, Y. Z. Gao. *J. Power Sources*. 2007, Bd. 167, 2, S. 235-242.
- [21] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum. *Chem. Mater.* 2003, Bd. 15, 26, S. 4896-4915.
- [22] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benzinger, A. B. Bocarsly. *J. Power Sources*. 2001, Bd. 103, 1, S. 1-9.
- [23] D. J. Jones, J. Rozière. *J. Membr. Sci.* 2001, Bd. 185, 1, S. 41-58.
- [24] W. L. Harrison, M. A. Hickner, Y. S. Kim, J. E. McGrath. *Fuel Cells*. 2005, Bd. 5, 2, S. 201-212.
- [25] Herring, A. M. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 2006, Bd. 46, 3, S. 245-296.
- [26] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum. *Fuel Cells*. 2004, Bd. 4, 3, S. 147-159.
- [27] J. A. Asensio, P. Gomez-Romero. *Fuel Cells*. 2005, Bd. 5, 3, S. 336-343.
- [28] Kerres, J. A. *Fuel Cells*. 2005, Bd. 5, 2, S. 230-247.
- [29] J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. Litt. *J. Electrochem. Soc.* 1995, Bd. 142, 7, S. L121-L123.
- [30] M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata. *Electrochim. Acta*. 2000, Bd. 45, 8-9, S. 1395-1398.
- [31] R. H. He, Q. F. Li, G. Xiao, N. J. Bjerrum. *J. Membr. Sci.* 2003, Bd. 226, 1-2, S. 169-184.

- [32] M. Litt, R. Ameri, Y. Wang, R. Savinell, J. S. Wainright. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999, 548, S. 313-323.
- [33] S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell. *J. Electrochem. Soc.* 1996, Bd. 143, 4, S. 1225-1232.
- [34] Q. F. Li, J. O. Jensen, C. Pan, V. Bandur, M. Nilsson, F. Schönberger, A. Chromik, J. Kerres, M. Hein, Th. Häring, N. J. Bjerrum. *Fuel Cells*. 2008, Bd. 8, 3-4, S. 188-199.
- [35] C. Hasiotis, Q. Li, V. Deimede, J. K. Kallitsis, C. G. Kontoyanis, N. J. Bjerrum. *J. Electrochem. Soc.* 2001, Bd. 148, 5, S. A513-A519.
- [36] S. Hashimoto, I. Furukawa, K. Ueyama. *J. Macromol. Sci. Part A: Chem.* 1977, Bd. 11, 12, S. 2167-2176.
- [37] S. Hirose, K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama. *Transaction*. 1988, Bd. 44, 11, S. 563-568.
- [38] D. Riley, A. Gungor, S. A. Srinivasan, J. E. McGrath. *Polym. Eng. Sci.* 1997, Bd. 37, 9, S. 1501-1511.
- [39] C. D. Smith, H. Grubbs, H. F. Webster, A. Gungör, J. P. Wightman, J. E. McGrath. *High Perform. Polym.* 1991, Bd. 3, 4, S. 211-229.
- [40] S. Wang, H. Zhuang, H. K. Shoba, T. E. Glass, M. Sankarapandian, Q. Ji, A. R. Schultz, J. E. McGrath. *Macromolecules*. 2001, Bd. 34, 23, S. 8051-8063.
- [41] D. Liu, H. Y. Liao, N. Tan, G. Y. Xiao, D. Y. Yan. *J. Membr. Sci.* 2011, Bd. 372, 1-2, S. 125-133.
- [42] L. Fu, G. Xiao, D. Yan. *J. Mater. Chem.* 2012, 27, S. 13714-13722.
- [43] X. H. Ma, C. J. Zhang, G. Y. Xiao, D. Y. Yan. *J. Power Sources*. 2009, Bd. 188, 1, S. 57-63.
- [44] Z. Zhang, S. Fang. *Electrochim. Acta*. 2000, Bd. 45, 13, S. 2131-2138.
- [45] H. Liao, G. Xiao, D. Yan. *Chem. Commun.* 2013, Bd. 49, 38, S. 3979-3981.
- [46] D. Xing, J. Kerres. *J. Mater. Electrochem. Syst.* 2006, Bd. 9, 1, S. 51-60.
- [47] S. Wang, Q. Ji, C. N. Tchatoua, A. R. Schultz, J. E. McGrath. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1999, Bd. 37, 15, S. 1849-1862.
- [48] S. Wang, J. Wang, Q. Ji, A. R. Schultz, T. C. Ward, J. E. McGrath. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2000, Bd. 38, 18, S. 2409-2421.
- [49] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010, Bd. 35, 17, S. 9349-9384.
- [50] P. Yu, M. Pemberton, P. Plasse. *J. Power Sources*. 2005, Bd. 144, 1, S. 11-20.
- [51] R. G. González-Huerta, J. A. Chavez-Carvayar, O. Solorza-Feria. *J. Power Sources*. 2006, Bd. 1563, 1, S. 11-17.
- [52] P. Pharkya, A. Alfantazi, Z. Farhat. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 2005, Bd. 2, S. 171-177.
- [53] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner. *Appl. Catal., B*. 2005, Bd. 56, 1-2, S. 9-35.
- [54] J. A. Asensio, E. M. Sanchez, P. Gomez-Romero. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, S. 3210-3239.
- [55] P. Waszczuk, G. Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, R. I. Masel. *Electrochim. Acta*. 2002, Bd. 47, 22-23, S. 3637-3652.
- [56] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003, Bd. 33, S. 183-213.
- [57] C. Pan, R. He, Q. Li, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum. *J. Power Sources*. 2005, Bd. 145, 2, S. 392-398.
- [58] Q. Li, R. He, J. Gao, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum. *J. Electrochem. Soc.* 2003, Bd. 150, 12, S. A1599-A1605.
- [59] J. S. Yi, T. V. Nguyen. *J. Electrochem. Soc.* 1998, Bd. 145, 4, S. 1149-1159.
- [60] M. Martinez, Y. Molmeret, L. Cionteaux, C. Iojoiu, J.-C. Lepretre, N. El Kissi, P. Judeinstein, J.-Y. Sanchez. *J. Power Sources*. 2010, Bd. 195, 18, S. 5829-5839.
- [61] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski. *J. Power Sources*. 2013, Bd. 231, S. 264-278.
- [62] P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly, S. Srinivasan. *Electrochim. Acta*. 2002, Bd. 47, 7, S. 1023-1033.

- [63] S. Reichmann, A. Ulus, E. Peled. *J. Electrochem. Soc.* 2007, Bd. 154, 3, S. B327-B333.
- [64] S. J. Hamrock, M. A. Yandrasits. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 2006, Bd. 46, 3, S. 219-244.
- [65] M. Rikukawa, K. Sanui. *Prog. Polym. Sci.* 2000, Bd. 25, 10, S. 1463-1502.
- [66] D. Villers, X. Jaques-Bedard, J. P. Dodelet. *J. Electrochem. Soc.* 2004, Bd. 151, 9, S. A1507-A1515.
- [67] H. S. Oh, J. G. Oh, B. Roh, I. Hwang, H. Kim. *Electrochem. Comm.* 2011, Bd. 13, 8, S. 879-881.
- [68] M. K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. Schlick. *J. Phys. Chem. B.* 2005, Bd. 109, 16, S. 7664-7670.
- [69] A. Bosnjakovic, S. Schlick. *J. Phys. Chem. B.* 2004, Bd. 108, 14, S. 4332-4337.
- [70] M. I. Ahmad, S. M. J. Zaidi, S. U. Rahman. *Desalination.* 2006, Bd. 193, 1-3, S. 387-397.
- [71] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher. *Appl. Energy.* 2011, Bd. 88, 4, S. 981-1007.
- [72] A. Collier, H. Wang, X. Z. Yuan, J. Zhang, D. P. Wilkinson. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2006, Bd. 31, 13, S. 1838-1854.
- [73] E. J. Carlson, P. Kopf, J. Sinha, S. Sriramulu, Y. Yang. *National Renewable Energy Laboratory.* 2005, December.
- [74] T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld. *J. Electrochem. Soc.* 1993, Bd. 140, 4, S. 1041-1047.
- [75] Y. Yang, A. Siu, T. J. Peckham, S. Holdcroft. *Adv. Polym. Sci.* 2008, Bd. 215, S. 55-126.
- [76] M. Elomaa, S. Hietala, M. Paronen, N. Walsby, K. Jokela, R. Serimaa, M. Torkkeli, T. Lehtinen, G. Sundholm, F. Sundholm. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, S. 2678-2684.
- [77] K. A. Mauritz, R. B. Moore. *Chem. Rev.* 2004, Bd. 104, 10, S. 4535-4585.
- [78] W. Y. Hsu, T. D. Gierke. *J. Membr. Sci.* 1983, Bd. 13, 3, S. 307-326.
- [79] Mauritz, K. A. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 1988, Bd. 28, 1, S. 65-98.
- [80] M. R. Tant, G. L. Wilkes. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 1988, Bd. 28, 1, S. 1-63.
- [81] Lundberg, R. D. *Ionic Polymers, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.* 2nd Ed. New York : Wiley-Interscience, 1988. S. 393. Bd. 17.
- [82] Kreuer, K. D. *J. Membr. Sci.* 2001, Bd. 185, 1, S. 29-39.
- [83] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Sphor, M. Schuster. *Chem. Rev.* 2004, Bd. 104, 10, S. 4637-4678.
- [84] N. Sivashinsky, G. B. Tanny. *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, Bd. 26, 8, S. 2625-2637.
- [85] Agmon, N. *Chem. Phys. Lett.* 1995, Bd. 244, 5-6, S. 456-462.
- [86] www.physikalische-wasserbehandlung.info/html/chemische_grundlagen.html, Stand 14.01.2014. [Online]
- [87] M. Pineri, G. Gebel, R. J. Davies, O. Diat. *J. Power Sources.* 2007, Bd. 172, 2, S. 587-596.
- [88] N. W. Deluca, Y. A. Elabd. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2006, Bd. 44, 16, S. 2201-2213.
- [89] Y. S. Kim, L. Dong, M. A. Hickner, T. E. Glass, V. Webb, J. E. McGrath. *Macromolecules.* 2003, Bd. 36, 17, S. 6281-6285.
- [90] Eikerling, M. *J. Electrochem. Soc.* 2006, Bd. 153, 3, S. E58-E70.
- [91] M. Pineri, F. Volino, M. Escoubes. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1985, Bd. 23, 10, S. 2009-2020.
- [92] Eisman, G. A. *J. Power Sources.* 1990, Bd. 29, 3-4, S. 389-398.
- [93] K. Miyatake, M. Watanabe. *J. Mater. Chem.* 2006, Bd. 16, 46, S. 4465-4467.
- [94] Z. Florjanczyk, E. Wielgus-Barry, Z. Poltarzewski. *Solid State Ionics.* 2001, Bd. 145, 1-4, S. 119-126.
- [95] G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri. *Polymer.* 1993, Bd. 34, 2, S. 333-339.

- [96] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, C. Rogers. *J. Electrochem. Soc.* 1994, Bd. 141, 4, S. L46-L48.
- [97] S. Wasmus, A. Valeriu, G. D. Mateescu, D. A. Tryk, R. F. Savinell. *Solid State Ionics*. 1995, Bd. 80, 1-2, S. 87-92.
- [98] Q. Li, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum. *Electrochim. Acta*. 2000, Bd. 45, 25-26, S. 4219-4226.
- [99] S. Malhotra, R. Datta. *J. Electrochem. Soc.* 1997, Bd. 144, 2, S. L23-L26.
- [100] M. Doyle, S. K. Choi, G. Proulx. *J. Electrochem. Soc.* 2000, Bd. 147, 1, S. 38-42.
- [101] J. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth, D. R. MacFarlane. *Electrochim. Acta*. 2001, Bd. 46, 10-11, S. 1703-1708.
- [102] Dhar, H. *US 5,242,764* 1993.
- [103] B. Bahar, A. R. Hobson, J. A. Kolde, D. Zuckerbrod. *US 5,547,551* 1996.
- [104] Y. Higuchi, N. Terada, H. Shimoda, S. Hommura. *EP 1139472* 2001.
- [105] B. Bae, B. H. Chun, H. Y. Ha, I. H. Oh, D. Kim. *J. Membr. Sci.* 2002, Bd. 202, 1-2, S. 245-252.
- [106] J. Shim, H. Y. Ha, S. A. Hong, I. H. Oh. *J. Power Sources*. 2002, Bd. 109, 2, S. 412-417.
- [107] S. Haufe, U. Stimming. *J. Membr. Sci.* 2001, Bd. 185, 1, S. 95-103.
- [108] K. M. Nouel, P. S. Fedkiw. *Electrochim. Acta*. 1998, Bd. 43, 16-17, S. 2381-2387.
- [109] P. Stonehart, M. Watanabe. *US 5,523,181* 1996.
- [110] Mauritz, K. A. *Mater. Sci. Eng., C*. 1998, Bd. 6, 2-3, S. 121-133.
- [111] G. Alberti, M. Casciola. *Solid State Ionics*. 2001, Bd. 145, 1-4, S. 3-16.
- [112] Kreuer, K. D. *Chem. Mater.* 1996, Bd. 8, 3, S. 610-641.
- [113] Kreuer, K. D. *Solid State Ionics*. 1997, Bd. 97, 1-4, S. 1-15.
- [114] G. Alberti, M. Casciola, U. Constantino, R. Vivani. *Adv. Mater.* 1996, Bd. 8, 4, S. 291-303.
- [115] C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Aricó, P. Creti, V. Baglio, V. Antonucci. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001, 4, S. A31-A34.
- [116] P. Staiti, A. S. Aricó, V. Baglio, F. Lufrano, E. Passalacqua, V. Antonucci. *Solid State Ionics*. 2001, Bd. 145, 1-4, S. 101-107.
- [117] P. Dimitrova, K. A. Friedrich, U. Stimming, B. Vogt. *Solid State Ionics*. 2002, Bd. 150, 1-2, S. 115-122.
- [118] K. T. Adjemian, S. Srinivasan, J. Benzinger, A. B. Bocarsly. *J. Power Sources*. 2002, Bd. 109, 2, S. 356-364.
119. Kerres, J. A. *J. Membr. Sci.* 2001, Bd. 185, 1, S. 3-27.
- [120] Savadogo, O. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 1998, Bd. 1, S. 47-66.
- [121] N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni. *J. Membr. Sci.* 2000, Bd. 166, 2, S. 189-197.
- [122] L. Hong, N. Chen. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2000, Bd. 38, 11, S. 1530-1538.
- [123] B. Gupta, G. G. Scherer. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, Bd. 50, 12, S. 2129-2134.
- [124] B. Gupta, G. G. Scherer. *Chimia*. 1994, 48, S. 127.
- [125] S. Hietala, M. Koel, E. Skou, M. Elmomaa, F. Sundholm. *J. Mater. Chem.* 1998, Bd. 8, S. 1127-1132.
- [126] S. Holmberg, J. H. Nasman, F. Sundholm. *Polym. Adv. Technol.* 1998, Bd. 9, 2, S. 121-127.
- [127] M. Shibata, T. Kobayashi, R. Yosomiya, M. Seki. *Eur. Polym. J.* 2000, Bd. 36, 3, S. 485-490.
- [128] R. Hooper, L. J. Lyons, M. K. Mapes, D. Schumacher, D. A. Moline, R. West. *Macromolecules*. 2001, Bd. 34, 4, S. 931-936.
- [129] X. Jin, M. T. Bishop, T. S. Ellis, F. E. Karasz. *Br. Polym. J.* 1985, Bd. 17, 1, S. 4-10.
- [130.] J. Lee, C. S. Marvel. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1984, Bd. 22, 2, S. 295-301.
- [131] R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Mülhaupt. *J. Membr. Sci.* 1993, Bd. 83, 2, S. 211-220.

- [132] B. C. Johnson, I. Yilgör, C. Tran, M. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd, J. E. McGrath. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1984, Bd. 22, 3, S. 721-737.
- [133] M. I. Litter, C. S. Marvel. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1985, Bd. 23, 8, S. 2205-2223.
- [134] D. Kerres, W. Cui, S. Reichle. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1996, Bd. 34, 12, S. 2421-2438.
- [135] X. Glipa, M. E. Haddad, D. J. Jones, J. Rozière. *Solid State Ionics.* 1997, Bd. 97, 1-4, S. 323-331.
- [136] B. Gupta, F. N. Buechi, G. G. Scherer, A. Chapiro. *Polym. Adv. Technol.* 1994, Bd. 5, 9, S. 493-498.
- [137] C. Genies, R. Mercier, B. Silinon, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri. *Polymer.* 2001, Bd. 42, 2, S. 359-373.
- [138] H. Nakajima, I. Honma. *Solid State Ionics.* 2002, Bd. 148, 3-4, S. 607-610.
- [139] H. Nakajima, S. Nomura, T. Sugimoto, S. Nishikawa, I. Homna. *J. Electrochem. Soc.* 2002, Bd. 149, 8, S. A953-A959.
- [140] P. Taiti, M. Minutoli, S. Hocevar. *J. Power Sources.* 2000, Bd. 90, 2, S. 231-235.
- [141] Staiti, P. und Minutoli, M. *J. Power Sources.* 2001, Bd. 94, 1, S. 9-13.
- [142] Staiti, P. *Mater. Lett.* 2001, Bd. 47, 4-5, S. 241-246.
- [143] J. M. Amarilla, R. M. Rojas, J. M. Rojo, M. J. Cubillo, A. Linares, J. L. Acosta. *Solid State Ionics.* 2000, Bd. 127, 1-2, S. 133-139.
- [144] P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez. *J. Membr. Sci.* 2001, Bd. 185, 1, S. 59-71.
- [145] B. Bonnet, D. J. Jones, J. Rozère, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Baner, A. Peraio, E. Rammunni. *J. Mater. Electrochem. Syst.* 2000, Bd. 3, 4, S. 87-92.
- [146] Chung, T. S. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* 1997, Bd. 37, 2, S. 277-301.
- [147] Y. M. F. Marikar, M. M. Besso. *US 5,017,420* 1991.
- [148] Y. M. F. Marikar, M. M. Besso. *US 4,759,986* 1988.
- [149] D. R. Pesiri, B. Jorgensen, R. C. Dye. *J. Membr. Sci.* 2003, Bd. 218, 1-2, S. 11-18.
- [150] S. C. Kumbharkar, P. B. Karadkar, U. K. Kharul. *J. Membr. Sci.* 2006, Bd. 286, 1-2, S. 161-169.
- [151] Lasségues, J. C. Mixed inorganic-organic systems: the acid/polymer blends. [Buchverf.] Philippe Colombar. *Proton conductors - Solids, membranes and gels - materials and devices.* Cambridge, Great Britain : Cambridge University Press, 1992, S. 311-328.
- [152] R. Bouchet, E. Siebert. *Solid State Ionics.* 1999, Bd. 118, 3-4, S. 287-299.
- [153] X. Glipa, B. Bonnet, B. Mula, D. J. Jones, J. Rozière. *J. Mater. Chem.* 1999, Bd. 9, S. 3045-3049.
- [154] B. Z. Xing, O. Savogado. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 1999, Bd. 2, 2, S. 95-101.
- [155] J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, J. S. Wainright, R. F. Savinell, M. Litt. *Electrochim. Acta.* 1998, Bd. 43, 10-11, S. 1289-1294.
- [156] Y. L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell. *J. Electrochem. Soc.* 2004, Bd. 151, 1, S. A8-A16.
- [157] H. T. Pu, W. H. Meyer, G. Wegner. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2002, Bd. 40, 7, S. 663-669.
- [158] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple, B. C. Benicewicz. *Chem. Mater.* 2005, Bd. 17, 21, S. 5328-5333.
- [159] J. R. P. Jayakody, S. H. Chung, L. Durantino, H. Zhang, L. Xiao, B. C. Benicewicz, S. G. Greenbaum. *J. Electrochem. Soc.* 2007, Bd. 154, 2, S. B242-B246.
- [160] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier. *Fuel Cells.* 2005, Bd. 5, 3, S. 355-365.
- [161] S. J. Paddison, K. D. Kreuer, J. Maier. *Phy. Chem. Chem. Phys.* 2006, Bd. 8, S. 4530-4542.
- [162] H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingol, W. H. Meyer. *Phy. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, S. 1764-1773.

- [163] R. He, Q. Li, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2007, Bd. 45, 14, S. 2989-2997.
- [164] Q. Li, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum. *J. Appl. Electrochem.* 2001, Bd. 31, 7, S. 773-779.
- [165] R. F. Savinell, M. H. Litt. *US 5,525,436* 1996.
- [166] R. F. Savinell, M. H. Litt. *US 6,099,988* 2000.
- [167] M. J. Sansone, F. J. Onorato, N. Ogata. *US 5,599,639* 1997.
- [168] H. Akita, M. Ichikawa, K. Nosaki, H. Oyanagi, M. Iguchi. *US 6,124,060* 2000.
- [169] T. Okamoto, K. Okazaki, S. Sato. *US 6,815,109* 2004.
- [170] C. Li, K. K. Lian, F. O. Eschbach. *US 5,688,613* 1997.
- [171] H. Wu, C. Li, K. K. Lian. *US 5,723,231* 1998.
- [172] N. J. Bjerrum, Q. Li, H. A. Hjuler. *US 6,946,211* 2005.
- [173] Huang, W.W. *US 6,753,107* 2004.
- [174] J. E. Ingraham, R. H. Cutright. *US 6,913,846* 2005.
- [175] A. Carollo, E. Quartarone, C. Tomasi, P. Mustarelli, F. Belotti, A. Magistris. *J. Power Sources.* 2006, Bd. 160, 1, S. 175-180.
- [176] C. E. Hughes, S. Haufe, B. Angerstein, R. Kalim, U. Mahr, A. Reiche. *J. Phys. Chem. B.* 2004, Bd. 108, 36, S. 13626-1331.
- [177] T. H. Kim, T. W. Lim, J. C. Lee. *J. Power Sources.* 2007, Bd. 172, 1, S. 172-179.
- [178] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, Th. Häring. *Solid State Ionics.* 1999, Bd. 125, 1-4, S. 243-249.
- [179] J. Kerres, M. Hein, M. Zhang, S. Graf, N. Nicoloso. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2003, Bd. 6, 4, S. 223-230.
- [180] J. Kerres, A. Ullrich, Th. Häring, M. Baldauf, U. Gebhardt, W. Preidel. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2000, Bd. 3, 3, S. 229-239.
- [181] J. Kerres, W. Zhang, L. Jörissen, V. Gogel. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2002, Bd. 5, 2, S. 97-107.
- [182] J. Kerres, A. Ullrich, M. Hein, V. Gogel, K. A. Friedrich, L. Jörissen. *Fuel Cells.* 2004, Bd. 4, 1-2, S. 105-112.
- [183] L. Jörissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche. *J. Power Sources.* 2002, Bd. 105, 2, S. 267-273.
- [184] M. D. Guiver, G. P. Robertson. *Macromolecules.* 1995, Bd. 28, 23, S. 7612-7621.
- [185] J. Kerres, A. Ullrich, M. Hein. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, Bd. 39, 17, S. 2874-2888.
- [186] C. M. Tang, W. Zhang, J. Kerres. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2004, Bd. 7, 4, S. 287-298.
- [187] M. K. Daletou, N. Gourdoupi, J. K. Kallistis. *J. Membr. Sci.* 2005, Bd. 252, 1-2, S. 115-122.
- [188] Xing, D. und Kerres, J. *Polym. Adv. Technol.* 2006, Bd. 17, 7-8, S. 591-597.
- [189] J. Kerres, A. Ullrich. *Sep. Purif. Technol.* 2001, Bde. 22-23, S. 1-15.
- [190] B. Kosmala, J. Schauer. *Appl. Polym. Sci.* 2002, Bd. 85, 5, S. 1118-1127.
- [191] J. Lee, J. Kerres. *J. Membr. Sci.* 2007, Bd. 294, 1-2, S. 75-83.
- [192] R. Wycisk, J. K. Kee, P. N. Pintauro. *J. Electrochem. Soc.* 2005, Bd. 152, 5, S. A892-A898.
- [193] L. J. Hobson, Y. Nakano, H. Ozu, S. Hayase. *J. Power Sources.* 2002, Bd. 104, 1, S. 79-84.
- [194] Hasiotis, C., Deimede, V. und Kontoyannis, C. *Electrochim. Acta.* 2001, Bd. 46, 15, S. 2401-2406.
- [195] W. Cui, J. Kerres, G. Eigenberger. *Sep. Purif. Technol.* 1998, Bd. 14, 1-3, S. 145-154.
- [196] J. Kerres, C. M. Tang, C. Graf. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, Bd. 43, 16, S. 4571-4579.
- [197] J. Kerres, D. Xing, F. Schönberger. *J. Poly. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2006, Bd. 44, 16, S. 2311-2326.
- [198] J. Kerres, F. Schönberger, A. Chromik, Th. Häring, Q. Li, J. O. Jensen, C. Pan, P. Noyé, N. J. Bjerrum. *Fuel Cells.* 2008, Bd. 8, 3-4, S. 175-187.
- [199] Q. F. Li, H. C. Rudbeck, A. Chromik, J. O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, M. Calvery, N. J. Bjerrum, J. Kerres. *J. Membr. Sci.* 2010, Bd. 347, 1-2, S. 260-270.

- [200] A. Chromik, J. A. Kerres. *Solid State Ionics*. 2013, Bd. 252, S. 140-151.
- [201] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2006, Bd. 44, 16, S. 2346-2357.
- [202] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida. *J. Power Sources*. 2008, Bd. 184, 1, S. 104-119.
- [203] C. Yang, A. B. Srinivasan, S. Bocarsly, J. B. Tulyani, J. Benzinger. *J. Membr. Sci.* 2004, Bd. 237, 1-2, S. 145-161.
- [204] C. Ma, L. Zhang, S. Mukerjee, D. Ofer, B. Nair. *J. Membr. Sci.* 2003, Bd. 219, 1-2, S. 123-136.
- [205] C. A. Wilkie, J. R. Thomsen, M. L. Mittelman. *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, Bd. 42, 4, S. 901-909.
- [206] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, Bd. 7, 7, S. A209-A211.
- [207] A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi. *Electrochim. Acta*. 2003, Bd. 48, 11, S. 1543-1549.
- [208] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishik. *Chem. Rev.* 2007, Bd. 107, 10, S. 3904-3951.
- [209] L. A. Linden, J. F. Rabek, H. Kaczmarek, H. Kaminska, M. Scoconi. *Coord. Chem. Rev.* 1993, Bd. 125, 1-2, S. 195-217.
- [210] A. Panchenko, H. Dilger, E. Möller, T. Sixt, E. Roduner. *J. Power Sources*. 2004, Bd. 127, 1-2, S. 325-330.
- [211] G. Hübner, E. Roduner. *J. Mater. Chem.* 1999, 9, S. 409-418.
- [212] L. Zhang, S. Mukerjee. *J. Electrochem. Soc.* 2006, Bd. 153, 6, S. A1062-A1072.
- [213] Z. Chang, H. Pu, D. Wan, L. Liu, J. Yuan, Z. Yang. *Polym. Degrad. Stab.* 2009, Bd. 94, 8, S. 1206-1212.
- [214] J. H. Liao, Q. F. Li, H. C. Rudbeck, J. O. Jensen, A. Chromik, N. J. Bjerrum, J. Kerres, W. Xing. *Fuel Cells*. 2011, Bd. 11, 6, S. 745-755.
- [215] L. E. Brecher, C. K. Wu. *US 3,888,750* 1975.
- [216] M. B. Gorensk, W. A. Summers. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009, Bd. 34, 9, S. 4097-4114.
- [217] H. Schoeman, H. M. Krieg, A. J. Krüger, A. Chromik, K. Krajinovic, J. Kerres. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012, Bd. 37, 1, S. 603-614.
- [218] Gorenssek, M. B. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011, Bd. 36, 20, S. 12725-12741.
- [219] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. *Standard potentials in aqueous solutions*. New York : Marcel-Dekker, 1985.
- [220] Bratsch, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1989, Bd. 18, 1, S. 1-21.
- [221] P. W. T. Lu, E. R. Garcia, R. L. Ammon. *J. Appl. Electrochem.* 1981, Bd. 11, 3, S. 347-355.
- [222] R. Peach, H. M. Krieg, A. J. Krüger, A. Chromik, K. Krajinovic, J. Kerres. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012, Bd. 37, 1, S. 603-614.
- [223] A. G. V. J. Jai, A. J. Straser, C.-H. Kim, B. C. Benicewicz, J. W. Weidner. *Electrochem. Lett.* 2012, Bd. 1, 6, S. F44-F48.
- [224] P. J. Cichon, A. J. Krüger, H. M. Krieg, D. Bessarabov, K. Aniol, J. Kerres. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016, Bd. 41, 8, S. 4521-4537.
- [225] J. A. Straser, W. Weidner. *J. Electrochem. Soc.* 2009, Bd. 1, 156, S. B16-B21.
- [226] R. Peach, H. M. Krieg, A. J. Krüger, D. van der Westhuizen, D. Bessarabov, J. Kerres. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014, Bd. 39, 1, S. 28-40.
- [227] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 6. Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2002.
- [228] Tiede, B. *Makromolekulare Chemie*. 2. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [229] DIN EN ISO 1628-1. *Kunststoffe - Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung durch ein Kapillarviskosimeter - Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. 2009.

- [230] H. Liao, K. Zhang, G. Tong, G. Xiao, D. Yan. *Polym. Chem.* 2014, 5, S. 412-422.
- [231] F. Kucera, J. Jancar. *Polym. Eng. Sci.* 1998, Bd. 38, 5, S. 783-792.
- [232] R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1967, Bd. 5, 9, S. 2375-2398.
- [233] H. B. Robinson, D. J. Valley. *US 3,264,536* 1966.
- [234] Schönberger, F. *Dissertation*. Stuttgart : s.n., 2008.
- [235] R. Viswanathan, B. C. Johnson, J. E. McGrath. *Polymer*. 1984, Bd. 25, 12, S. 1827-1836.
- [236] Rose, J. B. *Polymer*. 1974, Bd. 15, 7, S. 456-465.
- [237] J. L. Hedrick, D. K. Mohanty, B. C. Johnson, R. Viswanathan, J. A. Hinkley, J. E. McGrath. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1986, Bd. 24, 2, S. 287-300.
- [238] Neufingerl, F. *Allgemeine und anorganische Chemie*. Wien : Jugend und Volk, 2009.
- [239] F.-M. Hsu, C.-H. Chien, P.-I. Shih, C.-F. Shu. *Chem. Mater.* 2009, Bd. 21, 6, S. 1017-1022.
- [240] Y. Delaviz, A. Gungor, J. E. McGrath, H. W. Gibson. *Polymer*. 1992, Bd. 33, 24, S. 5346-5347.
- [241] K. Miyatake, A. S. Hay. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, Bd. 39, 11, S. 1854-1859.
- [242] E. Breitmaier, G. Jung. *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2005.
- [243] L. Fu, G. Xiao, D. Yan. *Appl. Mater. & Interf.* 2010, Bd. 2, 6, S. 1601-1607.
- [244] G. Maier, J. Meier-Haack. Sulfonated Aromatic Polymers for Fuel Cell Membranes. [Buchverf.] G. G. Scherer. *Advances in Polymer Science: Fuel Cells II*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008, Bd. 216, S. 1-62.
- [245] M. Walker, K.-M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, E. Rühle. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, Bd. 74, 1, S. 67-73.
- [246] D. R. Coffin, G. A. Serad, H. L. Hicks, R. T. Montgomery. *Textile Res. J.* 1982, Bd. 52, 7, S. 466-472.
- [247] Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, N. J. Bjerrum. *Prog. Polym. Sci.* 2009, Bd. 34, 5, S. 449-477.
- [248] M. K. Daletou, N. Gourdoupi, J. K. Kallitsis. *J. Membr. Sci.* 2005, Bd. 252, 1-2, S. 115-122.
- [249] Y. Oono, A. Sounai, M. Hori. *J. Power Sources*. 2009, Bd. 189, 2, S. 943-949.
- [250] F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, G. G. Scherer. *Electrochim. Acta.* 1995, Bd. 40, 3, S. 345-353.
- [251] H. Wang, G. A. Capuano. *J. Electrochem. Soc.* 1998, Bd. 145, 3, S. 780-784.
- [252] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umabayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi. *Electrochim. Acta.* 2006, Bd. 51, 26, S. 5746-5753.
- [253] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton. *J. Electrochem. Soc.* 2007, Bd. 154, 7, S. B652-B655.
- [254] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006, Bd. 9, 6, S. A299-A302.
- [255] J. Lawrence, T. Yamaguchi. *J. Membr. Sci.* 2008, Bd. 325, 2, S. 633-640.
- [256] A. Kammeyer, T.A. Eggelte, J. D. Bos, M. B. M. Teunissen. *Biochim. Biophys. Acta.* 1999, Bd. 1428, 1, S. 117-120.
- [257] Q. Li, C. Pan, J. O. Jensen, P. Noyé, N. J. Bjerrum. *Chem. Mater.* 2007, Bd. 19, 3, S. 350-352.
- [258] F. Mack, K. Aniol, C. Ellwein, J. Kerres, R. Zeis. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3, S. 10864-10874.