

**Synthese und Charakterisierung teilfluorierter
Poly(aryl)-Ionomere als Polymerelektrolytmembranen
für Brennstoffzellen und
ESR-spektroskopische Untersuchung der
radikalinduzierten Degradation von Modellverbindungen**

von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Frank Schönberger
aus Saarlouis

Hauptberichter: Prof. Dr. E. Roduner
Mitberichter: Prof. Dr. U. Niekem
Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 2008

Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart
Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart
Stuttgart, 2008

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit unter Anleitung meiner wissenschaftlichen Lehrer Dr. Jochen Kerres und Prof. Dr. Emil Roduner und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt habe.

Stuttgart, im Februar 2008

INHALT

Inhaltsverzeichnis.....	2
1. Einleitung	6
<hr/>	
2. Stand der Technik und Forschung	8
<hr/>	
2.1 Funktionsweise und Typen von Brennstoffzellen.....	8
2.2 Stand der Forschung bei Membranentwicklungen für PEMFC.....	10
2.2.1 Anforderungen an das Membranmaterial.....	10
2.2.2 Membranmaterialien.....	10
2.2.2.1 Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäuren.....	11
2.2.2.2 Teilfluorierte Polymerelektrolytmembranen (außer Poly(aryl)e).....	13
2.2.2.3 Nichtfluorierte Polymerelektrolytmembranen (außer Poly(aryl)e).....	15
2.2.2.4 Teil- und nichtfluorierte Poly(aryl)-Ionomere.....	17
2.3 Alterung und Degradation von Polymerelektrolytmembranen.....	24
3. Motivation und Zielsetzung	30
<hr/>	
3.1 Motivation und Synthesestrategien zur Herstellung sulfonierter teilfluorierter (morphologisch kontrollierter) Poly(aryl)e.....	30
3.2 ESR-spektroskopische Untersuchungen an Modellverbindungen.....	38

4.1	Synthese sulfonierter teilfluorierter <i>homo</i> - und statistischer <i>co</i> -Poly(aryl)e	45
4.1.1	Synthese teilfluorierter Monomere	46
4.1.1.1	2,2-Bis(4-fluorophenyl)hexafluoropropan	46
4.1.1.2	4,4'-Dinitro-3,3'-bis(trifluoromethyl)biphenyl	47
4.1.1.3	4-Fluoro-3-trifluoromethylphenylboronsäure	47
4.1.1.4	4,4''-Difluoro-3,3''-bis(trifluoromethyl)- <i>p</i> -terphenyl	48
4.1.1.5	4,4''-Difluoro-2,3,3''-tris(trifluoromethyl)- <i>p</i> -terphenyl	49
4.1.2	Synthese teilfluorierter <i>homo</i> - und statistischer <i>co</i> -Poly(aryl)e	50
4.1.2.1	Polykondensation mit K ₂ CO ₃ (Methode 1)	50
4.1.2.2	Polykondensation mit K ₂ CO ₃ und Toluol (Methode 2)	55
4.1.2.3	Polykondensation mit CaH ₂ /CsF (Methode 3)	57
4.1.2.4	Ullmann'sche Biaryletherpolykondensation (Methode 4)	58
4.1.3	Sulfonierung teilfluorierter <i>homo</i> - und statistischer <i>co</i> -Poly(aryl)e	60
4.1.3.1	Heterogene Sulfonierung mit (rauchender) Schwefelsäure	60
4.1.3.2	Homogene Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure in Dichlormethan	63
4.1.4	Herstellung ionisch vernetzter Blendmembranen	64
4.2	Synthese sulfonierter teilfluorierter Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)e	65
4.2.1	Synthese von <i>di</i> -Natrium-4,4'-difluorodiphenyl-3,3'-disulfonat	67
4.2.2	Synthese der OH-(SH-)terminierten, hydrophilen telechelen Macromonomere	68
4.2.3	Synthese der F-terminierten, hydrophoben telechelen Macromonomere	71
4.2.4	Kopplung der telechelen Macromonomere	71
4.3	Polymer- und Membrancharakterisierung	74
4.3.1	NMR-Spektroskopie	74
4.3.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	75
4.3.3	Mechanische Stabilität und relative Membranbildungseigenschaften	76
4.3.4	Ionenaustauscherkapazität (IEC)	76
4.3.5	Spezifischer Widerstand	77
4.3.6	Wasseraufnahme und Quellung	77
4.3.7	Thermische Stabilität	78
4.3.8	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	78
4.3.9	Oxidative Stabilität	79

4.4	ESR-spektroskopische Untersuchungen der radikalinduzierten Degradation von Modellverbindungen	79
4.4.1	Materialien und Monomersynthesen	79
4.4.2	Experimenteller Aufbau	80
4.4.3	Auswertung der Spektren	82
5.	Ergebnisse und Diskussion	84
<hr/>		
5.1	Teilfluorierte sulfonierte <i>homo</i> -Poly(aryl)e mit C _{sp²} -F-Bindungen (Typ Ia)	84
5.1.1	Teilfluorierte <i>homo</i> -Poly(aryl)e des Typs Ia	84
5.1.1.1	Strukturvariationen im elektronenarmen, perfluorierten Teil	85
5.1.1.2	Strukturvariationen im Bisphenolteil	89
5.1.1.3	Variationen im Fluorgehalt	92
5.1.2	Teilfluorierte sulfonierte <i>homo</i> -Poly(aryl)e des Typs Ia	97
5.1.3	Ionisch vernetzte Blendmembranen des Typs Ia	109
5.2	Teilfluorierte sulfonierte <i>homo</i> -Poly(aryl)e mit C _{sp³} -F-Bindungen (Typ Ib)	112
5.2.1	Strukturaufklärung neuer Monomere mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie	112
5.2.2	Charakterisierung der teilfluorierten Poly(aryl)e des Typs Ia	114
5.2.3	Charakterisierung der teilfluorierten Poly(aryl)-Ionomere und Ionomermembranen des Typs Ia	117
5.3	Teilfluorierte sulfonierte statistische <i>co</i> -Poly(arylethersulfon)e mit C _{sp²} -F-Bindungen (Typ II)	124
5.3.1	Teilfluorierte statistische <i>co</i> -Poly(arylethersulfon)e des Typs II	125
5.3.2	Teilfluorierte statistische, sulfonierte <i>co</i> -Poly(arylethersulfon)e des Typs II	131
5.3.3	Ionisch vernetzte Blendmembranen des Typs II	135
5.4	Teilfluorierte Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomere (Typ III)	137
5.4.1	Charakterisierung der telechelen Macromonomere	139
5.4.2	Charakterisierung der Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomere	143
5.4.3	Charakterisierung der Multiblock- <i>co</i> -Poly(aryl)-Ionomermembranen	151
5.5	Vergleichende Diskussion der Vor- und Nachteile der verschiedenen Membrantypen	157

5.6	ESR-spektroskopische Untersuchungen der radikalinduzierten Degradation von Modellverbindungen.....	161
5.6.1	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan.....	161
5.6.2	<i>Tetra</i> -Natrium-3,3'(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2,2-diyl)bis(6-oxidobenzol-sulfonat).....	164
5.6.3	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluoro-4,4'-biphenol.....	172
5.6.4	4,4'-Thiodiphenol.....	179
5.6.5	Vergleichende Diskussion und Relevanz für Brennstoffzellenmembranen.....	189

6.	Zusammenfassung	193
-----------	------------------------	------------

7.	Summary	203
-----------	----------------	------------

Abkürzungen.....	212
Literaturverzeichnis.....	214
Danksagungen.....	230

1. Einleitung

Vor dem Hintergrund der endlichen natürlichen Ressourcen und der vorhandenen Importabhängigkeiten fossiler Brennstoffe sowie der weltweit stark anwachsenden Umweltprobleme gewinnen erneuerbare Energien zunehmend an Bedeutung.^[1] In diesem Zusammenhang wird auch die Brennstoffzelle als innovativer und emissionsarmer Energiewandler diskutiert.^[2 - 4] Brennstoffzellen sind elektrochemische Systeme, die die chemische Energie der kontinuierlich zugeführten Brennstoffe (z.B. Wasserstoff, Methanol) direkt in elektrische Energie umwandeln und somit potentiell effizienter sind als Wärmekraftmaschinen, da erstere nicht den Beschränkungen des Carnot-Prozesses unterworfen sind.^[5] Während das Grundprinzip der Brennstoffzelle seit nunmehr fast 170 Jahren bekannt ist und auf Forschungen von *Christian Friedrich Schönbein* (1799 – 1868) und *Sir William Grove* (1811 – 1896)^[6, 7] zurückgeht, erlebte die Brennstoffzelle erst in den frühen 1950er Jahren mit dem Beginn der Raumfahrt ihre Renaissance. Dass zwischen Entdeckung des Grundprinzips und der Nutzung als Energiewandler eine so lange Zeitspanne verging, dürfte neben unzureichenden Kenntnissen im Bereich der ablaufenden elektrochemischen Vorgänge insbesondere durch Materialprobleme und die Konkurrenz durch die Dampfmaschine (*Thomas Newcomen*, 1712), die Gasturbine (*John Barber*, 1791), den elektrodynamischen Generator (*Werner von Siemens*, 1866) sowie die Verbrennungsmotoren (*Nikolaus August Otto*, 1863 und *Rudolf Diesel*, 1892) begründet liegen. Die erste Brennstoffzelle auf Basis einer Protonenaustauschermembran (PEM) datiert auf den Beginn der 1960er Jahre und fand im Raumfahrtprogramm Gemini ihre Anwendung. Als Membranmaterial kam ein Copolymer aus sulfoniertem Polystyrol und Divinylbenzol zum Einsatz, das jedoch aufgrund oxidativer Degradation sehr kurzlebig und dessen Einsatz somit extrem kostspielig war.^[3, 8] Erst mit der Einführung der Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäuren (PFSA) durch Dupont de Nemours (Handelsname Nafion[®])^[9, 10] im Jahre 1962 stand ein Material zur Verfügung, das zwar ursprünglich für den Einsatz als permselektiver Separator in der Chlor-Alkali-Elektrolyse entwickelt wurde, aber auch als Elektrolytmembran in Polymer-elektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMFC) Anwendung fand. Dadurch erlangte die Brennstoffzellentechnologie enorme Fortschritte (besonders *in puncto* Langzeitstabilität) und neue Impulse, doch stehen bis heute einige inhärente Nachteile dieses Membranmaterials (Details: siehe Kapitel 2.2.2.1) sowie Materialprobleme im Bereich der Wasserstoffspeicherung^[11 - 14] und des Katalysators (z.B. Sintern der Platinpartikel, Korrosion des Kohleträgers)^[15] der kommerziellen Nutzung im Wege. Neben der Charakterisierung von Nafion[®] und den daraus

ableitbaren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen^[16 - 18] ist ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung die Entwicklung alternativer Membranmaterialien (zum Stand der Forschung: siehe Kapitel 2.2.2.2 bis 2.2.2.4).

Die vorliegende Arbeit versteht sich als Beitrag sowohl zur gezielten Entwicklung alternativer Membranmaterialien auf Basis sulfonierter teilfluorierter Poly(aryle) als auch zum weiteren Verständnis der während des Brennstoffzellenbetriebs stattfindenden Alterung bzw. Degradation des Membranmaterials durch radikalinduzierte chemische Reaktionen. Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem systematischen Aufbau von Ionomerstrukturen durch geeignete Synthesestrategien. Dabei soll besonders dem Einfluss der chemischen Natur der ([teil]fluorierten) Monomerbausteine als auch deren Anordnung, die für die Morphologie und damit die Eigenschaften der Membran von entscheidender Bedeutung ist, Rechnung getragen werden (Details: siehe Kapitel 3.1).

Obwohl die einzelnen Vorgänge, die zur chemischen Alterung und Degradation des Membranmaterials während des Brennstoffzellenbetriebs führen, im Detail noch wenig verstanden sind,^[19] wird in der Literatur davon ausgegangen, dass in erster Linie Hydroxyl- und Hydroperoxyl-Radikale dafür verantwortlich sind (Details: siehe Kapitel 2.3).^[20, 21] Um diese radikalinduzierten Prozesse auf molekularer Ebene besser verstehen zu können und somit Ansatzpunkte zur Verbesserung der Langzeitstabilität der Membranmaterialien zu ergründen, beschäftigt sich der zweite Teil dieser Arbeit mit der Untersuchung von Radikalreaktionen an Modellverbindungen mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR). Diese Modellverbindungen werden in einer Durchflusszelle Hydroxyl- und Hydroperoxylradikalen ausgesetzt, welche direkt im Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers durch Photolyse von Wasserstoffperoxid erzeugt werden.^[19] Mit diesem Aufbau können verschiedene Parameter (wie die Hydroxylradikalkonzentration, die Durchflussrate und der pH-Wert) gezielt variiert werden und so deren Einflüsse in Bezug auf das Ausmaß der Produktbildung der aromatischen Modellverbindungen mit den Hydroxylradikalen abgeschätzt werden.

2. Stand der Technik und Forschung

2.1 Funktionsweise und Typen von Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind galvanische Elemente, welche bei kontinuierlicher Zufuhr eines zu oxidierenden Stoffes (Brennstoff, z.B. Wasserstoff, Methanol) und eines Oxidationsmittels (Sauerstoff) sowie kontinuierlicher Abfuhr der entstehenden Oxidationsprodukte fortwährend und so lange elektrische Energie liefern, wie die Materialien nicht degradieren.^[22] Die ablaufenden Prozesse seien an einer mit Wasserstoff und Sauerstoff betriebenen PEMFC erläutert (Abbildung 1).

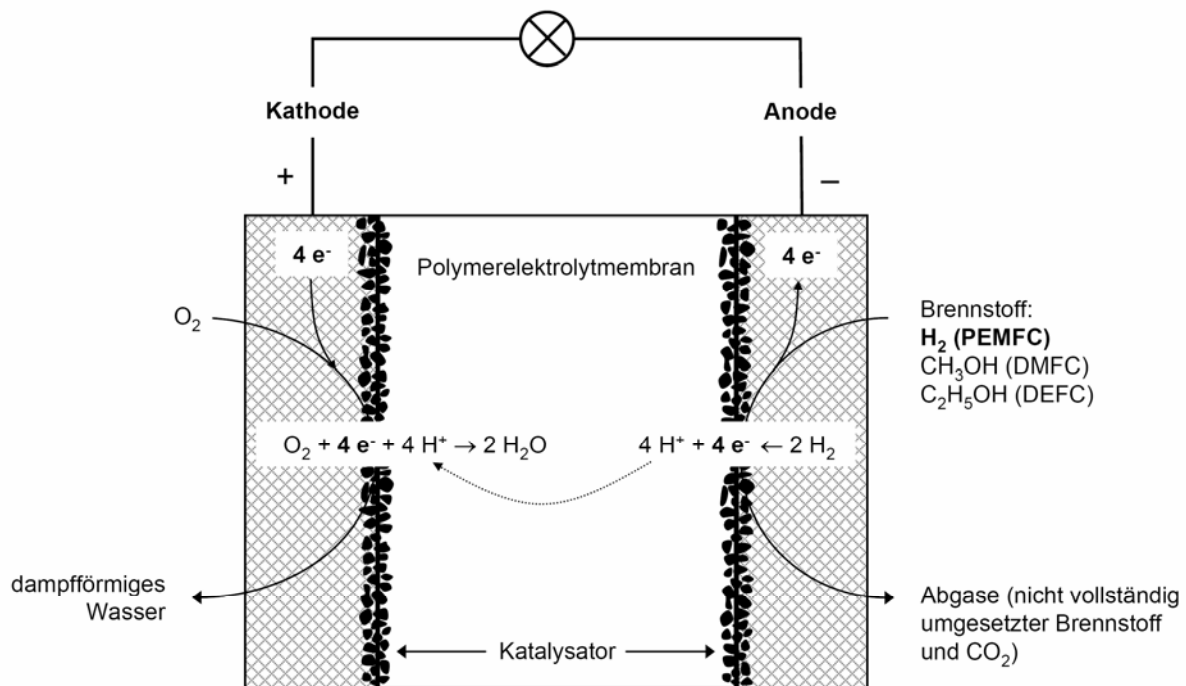
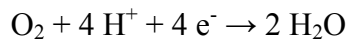


Abbildung 1: Aufbau und Funktionsweise einer PEMFC.

Wasserstoff wird an der Anode katalytisch oxidiert:



Die Protonen durchdringen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes die Membran, während die Elektronen durch einen äußeren Stromkreis fließen und dort elektrische Arbeit verrichten. Auf der Kathodenseite wird dann das Oxidationsmittel (in der Regel Sauerstoff aus der Luft) mit Hilfe dieser Elektronen und Protonen zu Wasser reduziert:



(2-2)

Neben Brennstoffzellen auf Basis einer Polymerelektrolytmembran (PEMFC) gibt es eine Vielzahl weiterer Typen, die sich in der Art des Elektrolyten unterscheiden und entsprechend klassifiziert werden (Abbildung 2):

- Alkaline Fuel Cell (AFC)
- Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cell (AAEMFC)^[23, 24]
- Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)
- Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)
- Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

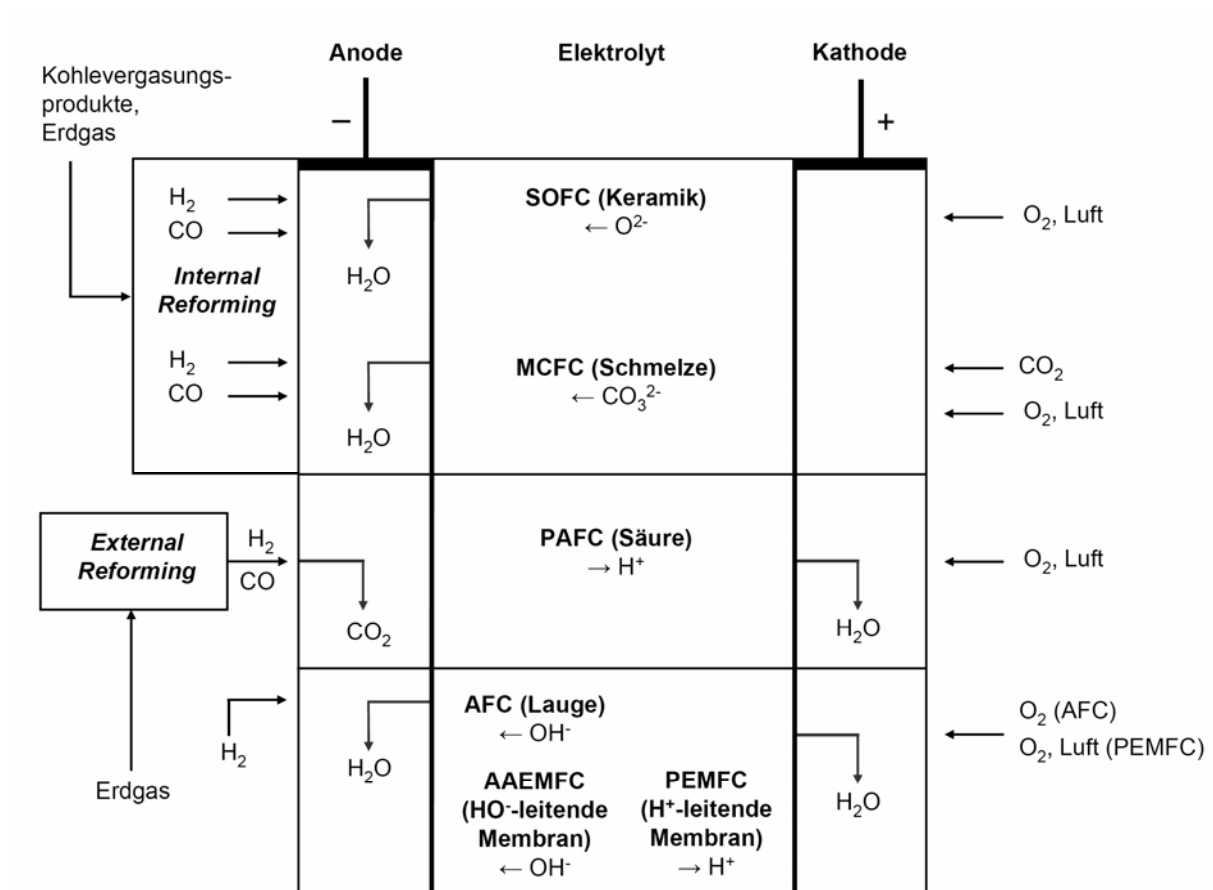


Abbildung 2: Typen von Brennstoffzellen.

Als Unterkategorie der Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMFC) sind an dieser Stelle noch Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) bzw. Direktethanolbrennstoffzellen (DEFC) zu nennen. Bei diesen wird Methanol bzw. Ethanol als Brennstoff zugeführt und dieser mit geeigneten Katalysatoren (z.B. PtRu/C für DMFC,^[25] PtSn/C für DEFC^[26, 27]) direkt elektrochemisch umgesetzt.

2.2 Stand der Forschung bei Membranentwicklungen für PEMFC

2.2.1 Anforderungen an das Membranmaterial

Neben der Funktion als Protonenleiter (und elektrischem Nichtleiter) obliegt der Polymerelektrolytmembran die Aufgabe der räumlichen Trennung von Anoden- und Kathodenraum. Dadurch ist sie auf einer Seite stark oxidierenden und auf der anderen Seite stark reduzierenden Bedingungen ausgesetzt. In Kombination mit Temperaturschwankungen (Außentemperaturen, aber auch Schwankungen in der Betriebstemperatur, lokale Inhomogenitäten) muss die Membran also chemisch äußerst widerstandsfähig sein.^[28] Darüber hinaus muss die mechanische Stabilität der Membran sowohl im hydratisierten als auch im trockenen Zustand garantiert sein.^[8] Desweiteren sollte die Permeabilität von Brennstoff und Oxidationsmittel durch die Membran möglichst gering sein, um den Transport auf die jeweilige Elektrodengegensseite und die dadurch entstehenden Mischpotentiale und somit Verluste im Zellpotential möglichst gering zu halten. Besonders im Betrieb mit flüssigen Brennstoffen (z.B. Methanol) stellt dieses, auch als *Crossover* bezeichnete, Phänomen ein ernsthaftes Problem dar.

Aus wirtschaftlicher Sicht sind auch die Kosten für das Membranmaterial sowie dessen Lebensdauer entscheidende Faktoren, da diese neben jenen für Edelmetallkatalysatoren und Bipolarplatten die Gesamtkosten eines PEMFC-Stacks wesentlich mitbestimmen.^[8]

2.2.2 Membranmaterialien

In diesem Kapitel wird zunächst eine Übersicht über die Vielzahl von Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Polymerelektrolytmembranen gegeben. Hierzu ist zunächst eine Systematisierung der verschiedenen Membranmaterialien erforderlich,^[3, 29, 30] welche an dieser Stelle zweckmäßigerweise in folgende Kategorien eingeteilt und in jeweils einem Unterkapitel näher beschrieben werden:

- Perfluorierte Polymerelektrolytmembranen
- Teilfluorierte Polymerelektrolytmembranen (außer Poly(aryl)e)
- Nichtfluorierte Polymerelektrolytmembranen (außer Poly(aryl)e)
- Teil- und nichtfluorierte Poly(aryl)-Ionomere

2.2.2.1 Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäuren

Im Bereich der für Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen geeigneten Ionenaustauscher-materialien stellen die Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäuren (PFSA) den Stand der Technik dar.^[3]
^{31]} Diese Materialien werden durch Copolymerisation eines perfluorierten Vinylethers, der in der Seitenkette über eine Sulfonylfluoridgruppe als Precursor für die Sulfonsäuregruppe ver-fügt,^[9] mit Tetrafluoroethylen (TFE) hergestellt und besitzen die in Abbildung 3 (oben, **1**) wiedergegebene chemische Struktur.

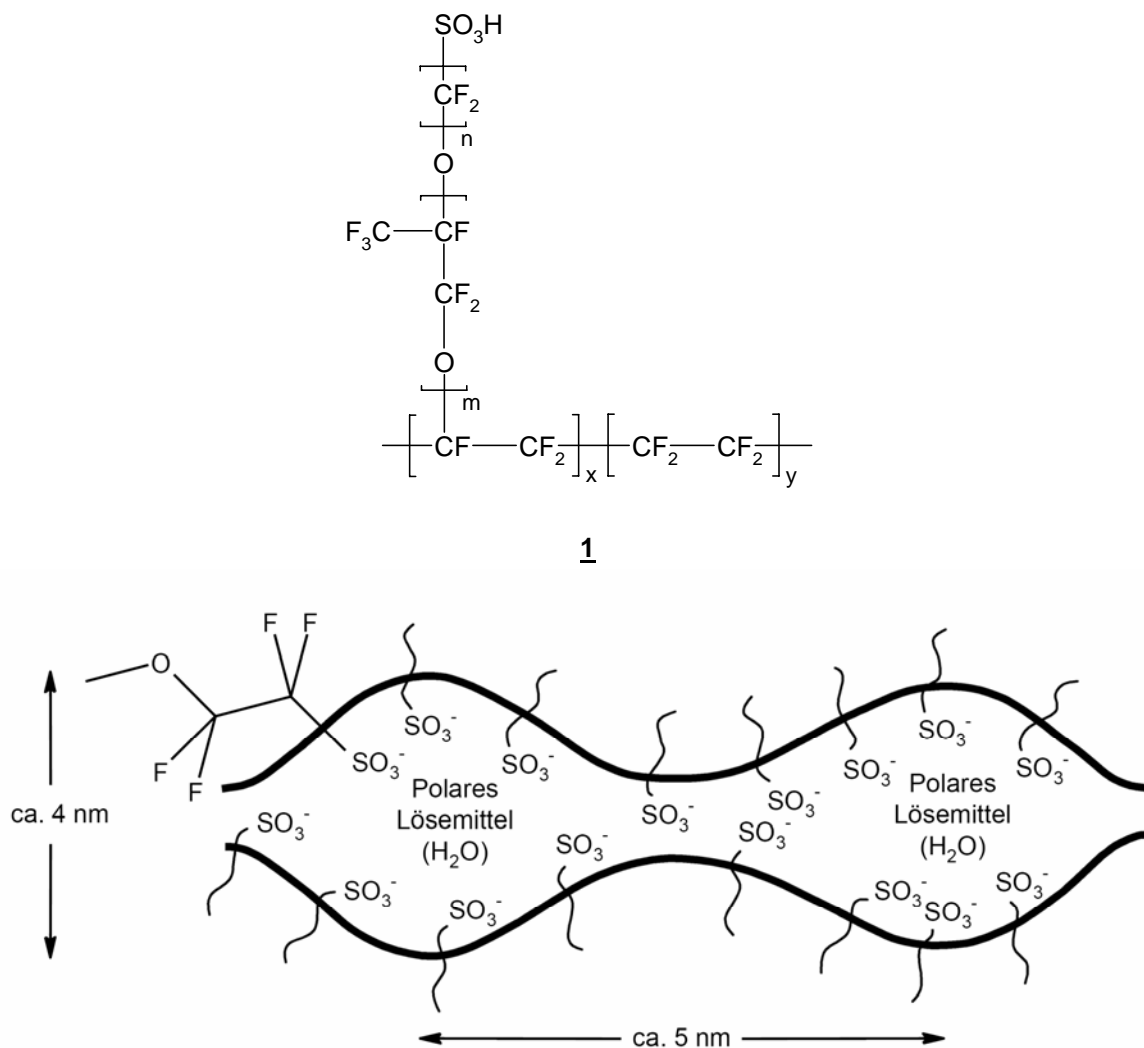


Abbildung 3: Chemische (oben) und morphologische (unten) Struktur der PFSA-Membranen.

Derartige PFSA sind in einer Vielzahl von Varianten mit unterschiedlicher Zahl an Wiederholungseinheiten (x, y, m, n) unter verschiedenen Handelsnamen kommerziell erhältlich^[31] (z.B. Nafion[®] von DuPont, Flemion[®] von Asahi Glass, Aciplex[®] von Asahi Chemicals, Dow[®] von Dow Chemicals, Fumion[®] von FumaTech, PFSA-Membranen von 3M), wobei erstgenanntes Beispiel das bekannteste und am häufigsten verwendete und untersuchte Material sein

dürfte. Seit Beginn der 1980er Jahren wurden verschiedene Modelle zur morphologischen Struktur von Nafion[®] veröffentlicht, wobei das erste Modell auf Arbeiten von *Gierke et al.* zurückgeht^[16] und in Abbildung 3 (unten) dargestellt ist. Nach diesem so genannten Cluster-Netzwerk-Modell besteht hydratisiertes Nafion[®] aus ionischen Clustern (mit einem ungefähren Durchmesser von 4 nm und einem mittleren Abstand untereinander von ca. 5 nm), die näherungsweise sphärisch und in einer inversen Mizellenstruktur, aggregiert in der perfluorierten Polymermatrix, vorliegen. Die ionischen Cluster sind untereinander durch enge (ca. 1 nm große) Kanäle miteinander verbunden. Durch diese Struktur werden sowohl die Quellung durch polare Lösungsmittel als auch die Transporteigenschaften (z.B. die hervorragende Protonenleitfähigkeit und sehr hohe Permselectivität) des Materials erklärt. Dieser prinzipielle Aufbau ist auch allen weiteren Strukturmodellen von Nafion[®] gemeinsam, wobei diese sich jedoch – teilweise deutlich – in der Geometrie und der räumlichen Verteilung der ionischen Cluster unterscheiden.^[32–38]

Obwohl solche PFSA-Membranen ausgezeichnete Langzeitleistungen in Brennstoffzellen bei mäßigen Temperaturen (< 90°C) und hoher relativer Befeuchtung im Betrieb mit reinem Wasserstoff^[17] erbringen können (bis zu 60.000 Betriebsstunden unter quasistationären Bedingungen^[29, 31]), stehen einige inhärente Nachteile dieser Materialien ihrem wirtschaftlichen Einsatz im Wege. Oft wird an dieser Stelle der hohe Preis des Materials Nafion[®] genannt. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Jahresproduktion von Nafion[®] mit etwa 65 Tonnen/Jahr im Vergleich zu anderen Hochleistungspolymeren wie PTFE mit 80.000 Tonnen/Jahr äußerst gering ist.^[39] Dieser Unterschied in den Jahrestonnagen ist für die Preisbildung ein wichtiger Faktor (5000 US \$/kg Nafion[®], 10 US \$/kg PTFE), womit sich die angegebenen Zahlen etwas relativieren. Limitierend für den wirtschaftlichen Einsatz wirken vielmehr die physikalischen Eigenschaften des Materials in Kombination mit der gehemmten, stark temperaturabhängigen Kinetik der Sauerstoffreduktion am Katalysator.^[8] Einer Erhöhung der Betriebstemperatur, die auch die Toleranz des Katalysators gegenüber CO-Verunreinigungen im Brenngas positiv beeinflusst und damit auch den Einsatz von Wasserstoff aus Reformergas (z. B. aus Methanol oder Erdgas) ermöglichen würde, sind jedoch Grenzen gesetzt.

Die Glasübergangstemperatur von Nafion[®] liegt bei etwa 110°C im trockenen Zustand (im hydratisierten Zustand noch darunter) und begrenzt damit die maximale Betriebstemperatur auf etwa 100°C.^[8, 40] Allerdings führt bereits bei 80°C die zunehmende Verdampfung von Wasser in der Membran zu einem deutlichen Rückgang der Protonenleitfähigkeit und damit zu stärkeren ohmschen Verlusten über die Membran, was eine aufwendige Befeuchtung die-

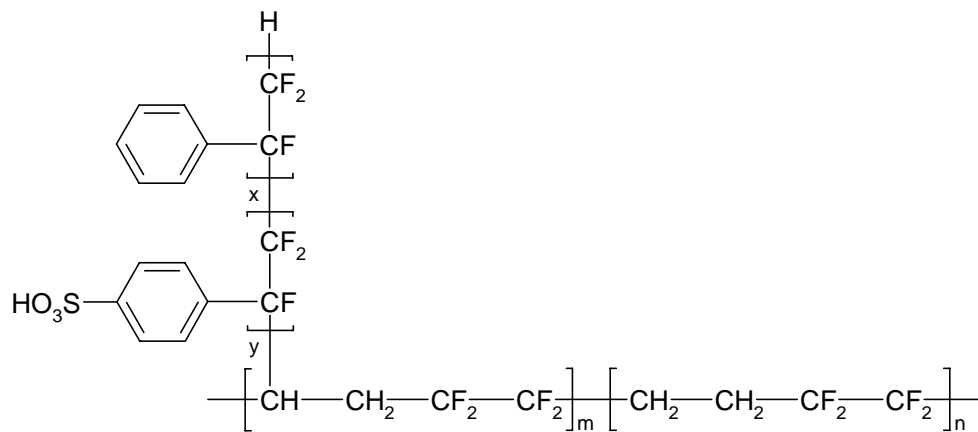
ser erforderlich macht. Ein weiterer Nachteil dieser PFSA-Membranen ist die hohe Permeabilität für Wasser und andere polare Substanzen, wie Methanol ($k_{\text{MeOH}} = 1.98 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).^[41] Ihrem Einsatz in DMFCs sind damit ebenso enge Grenzen gesetzt.

In gewissen Grenzen können die oben genannten Nachteile dieser PFSA-Materialien durch geeignete Maßnahmen minimiert werden. Beispielsweise wurden poröse PTFE-^[42, 43] oder Polypropylenmatrizen^[44, 45] genutzt, um so genannte mikroverstärkte PFSA-Membranen herzustellen. Diese, etwa nur 25 μm dicken, Membranen sind ebenfalls kommerziell erhältlich (z.B. Gore[®] und Asahi[®])^[46, 47] und weisen gegenüber den reinen PFSA-Membranen, deren Dicke zwischen 57 μm (Nafion[®] 112) und 183 μm (Nafion[®] 117) liegt,^[31] deutliche Vorteile auf. So ist der Spannungsabfall über die Membran deutlich niedriger und das Wassermanagement vereinfacht sich durch die effektivere Rückdiffusion von Wasser von der Kathode zur Anode. Durch das eingesparte Material entsteht außerdem ein Kostenvorteil.

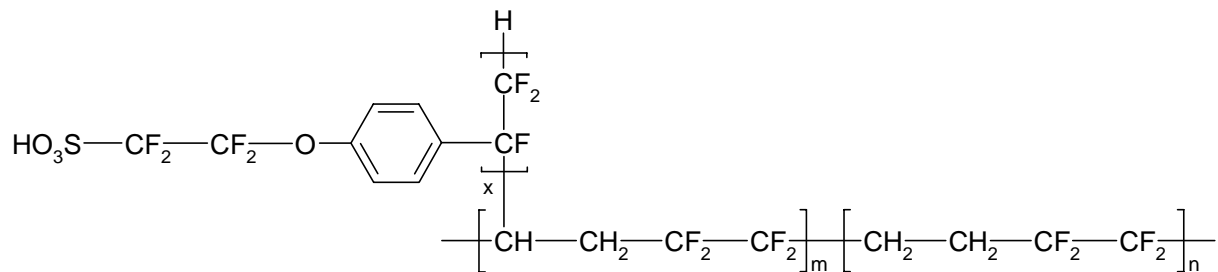
Als weitere Maßnahmen zur Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens von PFSA-Membranen bei Temperaturen über 80°C und damit der Leistungsfähigkeit der gesamten PEMFC bzw. DMFC sind in der Literatur die Einlagerung von hygroskopischen Oxiden (z.B. SiO_2)^[48] und anorganischer Protonenleiter (z.B. Zirkoniumphosphat oder Heteropolysäuren)^[49 - 51] beschrieben. Allen vorgestellten Konzepten zur Modifikation von Ionomermembranen und im speziellen von PFSA-Membranen ist gemeinsam, dass zwar Verbesserungen bewirkt werden können, die inhärenten Nachteile des Membrangrundmaterials aber nicht eliminiert werden können. Ein aktueller Forschungsschwerpunkt ist daher die konzeptionelle und synthetische Entwicklung neuartiger Membranmaterialien.^[3, 29 - 31]

2.2.2.2 Teilfluorierte Polymerelektrolytmembranen (außer Poly(aryle))

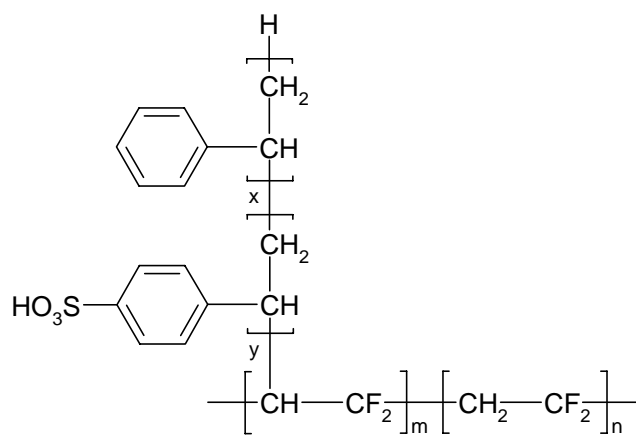
D'Agostino et al. patentierten Ende der 1970er Jahre eine Methode^[52 - 54] zur strahlungsinduzierten Pfropfcopolymerisation von α,β,β -Trifluorostyrol (TFS) auf verschiedene (teil)fluorierte Polymerfolien (z.B. Poly(tetrafluoroethylen-*co*-hexafluoropropylen) (FEP), Poly(ethylen-*alt*-tetrafluoroethylen) (ETFE, **2** in Abbildung 4) oder Poly(vinylidendifluorid) (PVDF)) und anschließende Sulfonierung der Phenylringe in der aufgepfropften Seitenkette.



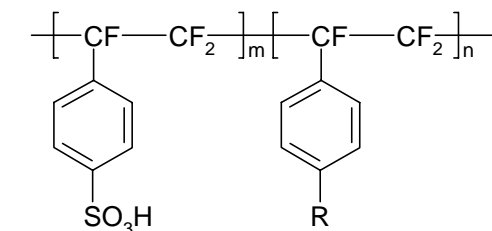
2



3



4



R = CH₃, OCH₃, OPh, ...

5

Abbildung 4: Chemische Struktur einiger teilfluorierter Polymerelektrolytmembranen: sulfoniertes ETFE-g-PTFS (2), ETFE-g-PTFS(*p*-O(CF₂)₂SO₃H) (3), sulfoniertes PVDF-g-PSSA (4), sulfoniertes Poly(α,β,β)trifluorostyrol (5).

Primär dienten diese und weitere Entwicklungen^[55, 56] allerdings als Membrane in der Chloralkalielektrolyse, bei der das Material neben thermischer eine erhebliche chemische Beständigkeit (gegen Chlor, Sauerstoff, Wasserstoff und Alkalilauge) aufweisen muss. Daher wurde bevorzugt auf fluorierte Materialien zurückgegriffen.^[56] In jüngerer Zeit wurden Untersu-

chungen zur Pfropfcopolymerisation von Styrol und Divinylbenzol auf (teil)fluorierte Polymerfolien durchgeführt und diese Systeme hinsichtlich Eignung als Polymerelektrolytmembran für Brennstoffzellen charakterisiert.^[57–60] Obwohl solche Membranen aufgrund der reichhaltigen Variationsmöglichkeiten und der relativ einfachen Chemie zum gezielten Aufbau verzweigter Polymerelektrolyte geeignet sind,^[61] steht die geringe chemische Stabilität der aufgepfropften Polystyrolsulfonsäure-Seitenkette ihrem Einsatz entgegen. So wurde beispielsweise die Lebensdauer einer auf PVDF-*g*-PSSA (**4** in Abbildung 4) basierenden MEA bei einer Betriebstemperatur von 60°C und potentiostatischer Betriebsführung bei 0,4 V zu etwa 150 Stunden bestimmt.^[59] Für diese kurze Lebensdauer wurden hauptsächlich die sukzessive Degradation der PSSA-Seitenketten und der daraus resultierende Rückgang der Leitfähigkeit verantwortlich gemacht. Besonders die benzyllischen C_α-H-Bindungen wurden als potentielle Angriffspunkte für Radikale identifiziert.^[19, 62] Scherer *et al.* berichteten kürzlich über die Herstellung eines TFS-Monomeren mit flexiblem –O(CF₂)₂SO₂F-Substituenten als Precursor für die ionogene Gruppe und dessen Pfropfcopolymerisation auf ETFE (**3**, Abbildung 4).^[63] Ein bei 60°C Betriebstemperatur durchgeführter Einzelzellentest lieferte auch nach ca. 500 Betriebsstunden eine mit Nafion® 112 vergleichbare Polarisationskurve. Als weitere teilfluorierte Polymerelektrolytmembranen sind an dieser Stelle die von Ballard Advanced Materials^[64] entwickelten, unterschiedlich substituierten (z.B. *para*-methyl-, methoxy- und phenoxy-substituierten) und sulfonierten Poly(α,β,β -trifluorostyrole) zu nennen, bei denen die besonders sensitiven benzyllischen C_α-H-Bindungen durch entsprechende C_α-F-Bindungen ersetzt sind (**5** in Abbildung 4). Limitierend wirkt hier weniger die Leistungsfähigkeit des Membranmaterials als vielmehr der komplizierte Herstellungsprozess der Monomere, deren langsame Polymerisationskinetik,^[56] die schwierige Sulfonierung^[29, 65] sowie mangelnde Kenntnisse im Bereich der morphologischen Strukturierung^[3] (z.B. durch Blockbildung verschieden substituerter, sulfonierter α,β,β -Trifluorostyrole [TFS]).

2.2.2.3 Nichtfluorierte Polymerelektrolytmembranen (außer Poly(aryl)e)

Obwohl den nichtfluorierten Polymerelektrolytmembranen mit Ausnahme der Poly(aryl)e eine eher untergeordnete Rolle zukommt, seien sie an dieser Stelle genannt, da aus der Kenntnis der verschiedenen Membrantypen und deren Eigenschaften bereits wichtige Schlussfolgerungen auf zukünftige Membranentwicklungen gezogen werden können. Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, basierten die ersten PEMFC auf Copolymeren aus sulfoniertem Styrol und Divinylbenzol. Die Kurzlebigkeit solcher Materialien^[66] lässt zwar keinen wirtschaftlichen Einsatz

zu, doch eignen sich derartige Systeme zur Untersuchung der Beziehungen zwischen Struktur, Morphologie und Leitfähigkeit. *Holdcroft et al.* berichteten über die Synthese von Poly(natriumstyrolsulfonat) (PSSNa) mit wohldefinierter Kettenlänge und äußerst schmaler Polydispersität durch Stable Free Radical Polymerization (SFRP) sowie dessen anschließende, ebenfalls gezielt kontrollierbare, Pfropfcopolymerisation auf hydrophobes Polystyrol (PS-*g-mac*PSSNa, **6** in Abbildung 5)^[67, 68] und Polyacrylnitril (PAN-*g-mac*PSSNa).^[69] So konnte an diesen Systemen der strukturelle Übergang von isolierten, ionischen Domänen in der Membran zu Netzwerken aus Ionenkanälen durch Variation der Länge und der Dichte der aufgefropften Seitenketten gezeigt und in Relation zu den Transporteigenschaften gesetzt werden. Nicht unerwähnt bleiben sollen die kommerziellen, sulfonierten Blockcopolymeren von Dais Analytic auf der Basis von Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol (SEBS, **9** in Abbildung 5),^[70] deren Einsatz aufgrund der geringen oxidativen Stabilität jedoch auf portable Anwendungen mit einer Leistung von maximal 1 kW und einer Betriebstemperatur von 60°C limitiert ist.^[3]

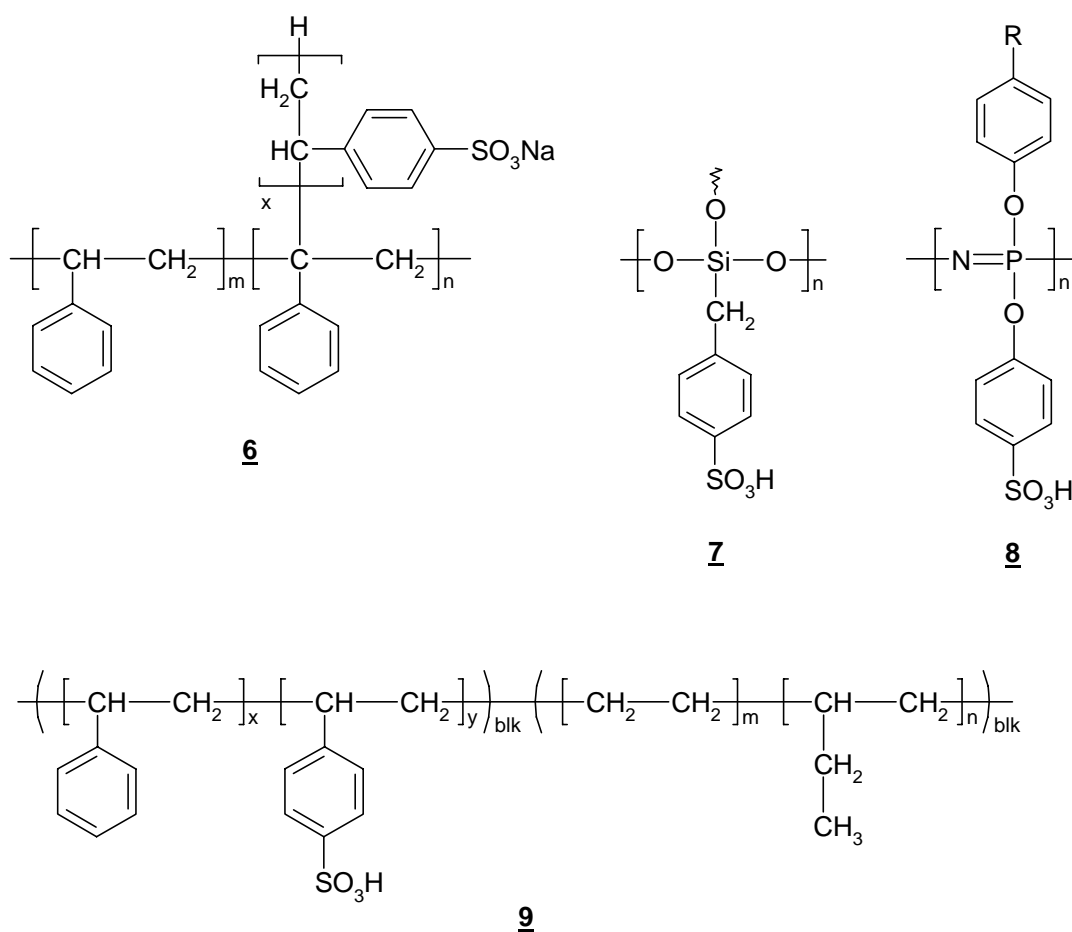


Abbildung 5: Chemische Struktur einiger nichtfluorierter Polymerelektrolytmembranen: PS-*g-mac*PSSNa (**6**), sulfoniertes Polyorganosiloxan-Netzwerke (**7**), sulfoniertes Polyphosphazen (**8**), sulfoniertes Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol-Blockcopolymer (SEBS).

Die hohe Temperatur-, Sauerstoff- und Wasserbeständigkeit^[71] der Silicone aufgrund der hohen Bindungsenergie der Si–O-Bindung dürfte den Impuls zur Entwicklung sulfonierter Polyorganosiloxane (**7** in Abbildung 5) gegeben haben. Zwar zeigen solche Membranen einen mit Nafion[®] 117 vergleichbaren spezifischen (*ex situ*) Widerstand ($0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) und Temperaturstabilität bis 180°C ,^[72–74] allerdings sind in der Literatur bisher keine Daten über Brennstoffzellentests solcher Membranen verfügbar.^[31, 75] Ebenfalls auf einem anorganischen, chemisch sehr stabilen Polymerrückgrat basieren Polyphosphazene (**8** in Abbildung 5).^[76] Diese können sehr leicht modifiziert werden, was die Einführung der ionogenen Gruppe (z.B. Sulfonsäure,^[77] Sulfonimide,^[76] und Phosphonsäuren^[78, 79]) und von Vernetzungsstellen vereinfacht, allerdings sind sie mechanisch (besonders im hydratisierten Zustand) verhältnismäßig unbeständig. Zwar lässt sich letzterem durch Vernetzung oder Blenden entgegenwirken, doch dürfte besonders die sehr niedrige Glasübergangstemperatur (-28°C bis -10°C)^[3] einer Anwendung als Brennstoffzellenmembran entgegenstehen.

2.2.2.4 Teil- und nichtfluorierte Poly(aryl)-Ionomere

Poly([hetero]aryl)e werden aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit, Verarbeitbarkeit und Stabilität unter Brennstoffzellenbedingungen sowie der reichhaltigen Variationsbreite ihrer chemischen Struktur als aussichtsreichste Kandidaten zum Aufbau entsprechender Polymerelektrolyte angesehen, die die inhärenten Nachteile der in Kapitel 2.2.2.1 dargestellten Perfluoroalkylgrundstrukturen (z.B. Reduktion des elektroosmotischen Drags und der Methanolpermeabilität)^[17] überwinden könnten.^[3]

Poly(aryl)-Ionomere sind funktionalisierte (sulfonierte, arylsulfonierte, sulfonimidierte, carboxylierte oder phosphonierte) aromatische Kondensationspolymere (ACP),^[80] deren Polymerhauptkette aus miteinander verknüpften Phenylringen besteht. Dabei kann eine Verknüpfung durch eine chemische Bindung (Polyarylene, z.B. Poly-*p*-phenylen, **10** in Abbildung 6),^[81] ein Brückenatom (z.B. Polyphenylenoxid (**11** in Abbildung 6)),^[82, 83] Polyphenylensulfid (**12** in Abbildung 6)^[84], eine Brückengruppe (z.B. Polyphenylensulfon (**13** in Abbildung 6))^[85] und/oder annellierte (hetero)aromatische Ringsysteme erfolgen. Häufiger treten jedoch Kombinationen der verschiedenen Verknüpfungsarten auf. Als Beispiele hierfür seien sulfonierte Poly(arylether) (**14** in Abbildung 6),^[86, 87] Poly(aryletherketon)e (**15** in Abbildung 6),^[80, 88] Poly(aryletheretherketon)e (**16** in Abbildung 6),^[89–91] Poly(arylethersulfon)e (**17** und **20** in Abbildung 6),^[90, 92, 93] Poly(arylsulfidsulfon)e (**18** in Abbildung 6),^[94] Poly(arylethersulfonbenzonnitril)e (**19** in Abbildung 6),^[95, 96] Polyimide (z.B. Poly(aryl-co-

naphthalimide, **21** in Abbildung 7),^[97 - 103] Poly(aryletheroxadiazol-*co*-oxatriazole, **22** in Abbildung 7),^[104, 105] Poly(benzoxazoletherketone) (**23** in Abbildung 7),^[106] Poly(phthalazinonetherketone) (**24** in Abbildung 7)^[107] sowie arylsulfonierte Polybenzimidazole (PBI) (**25** in Abbildung 7)^[108 - 111] genannt.

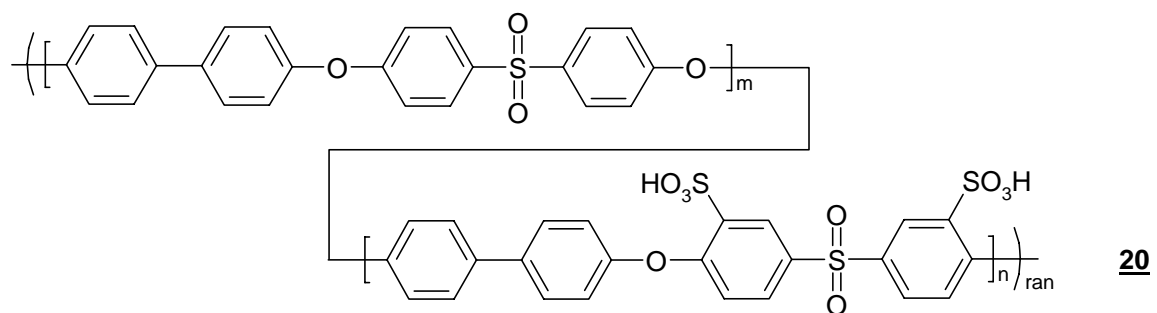
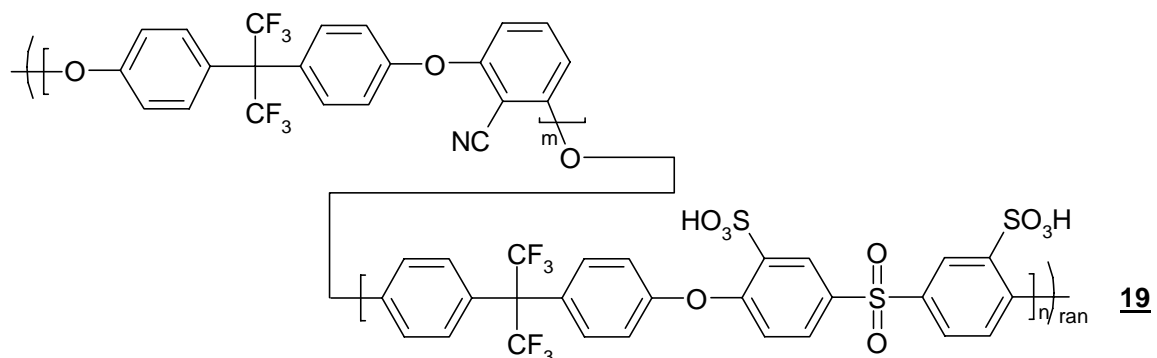
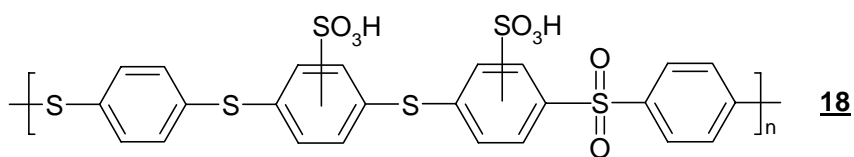
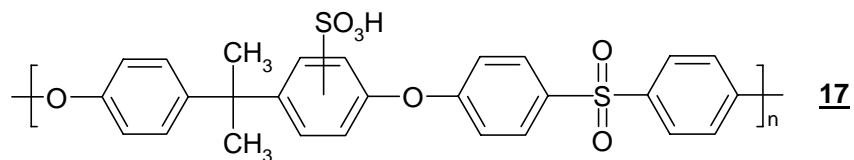
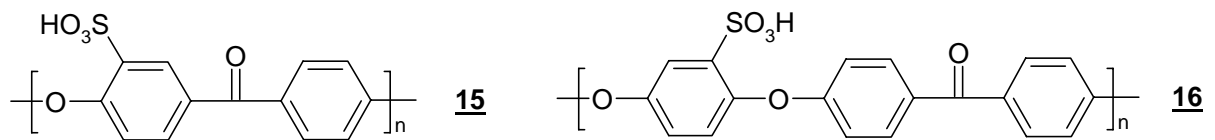
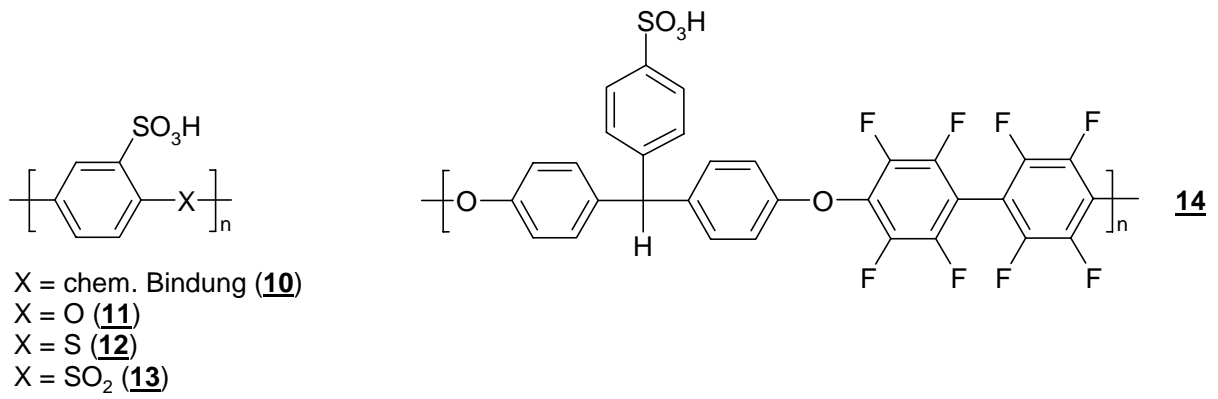
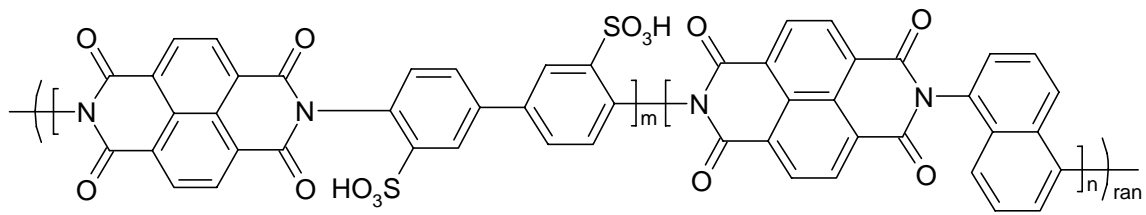
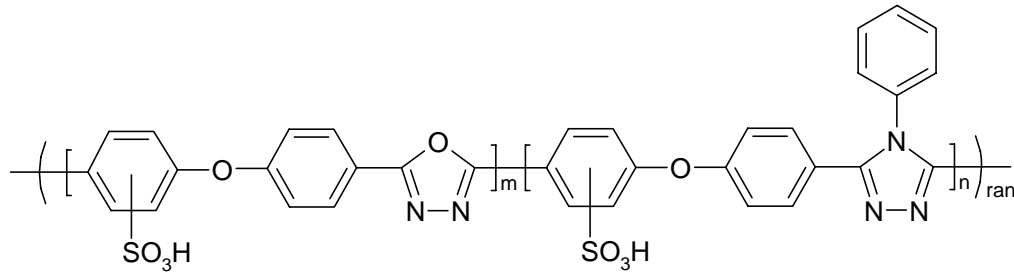


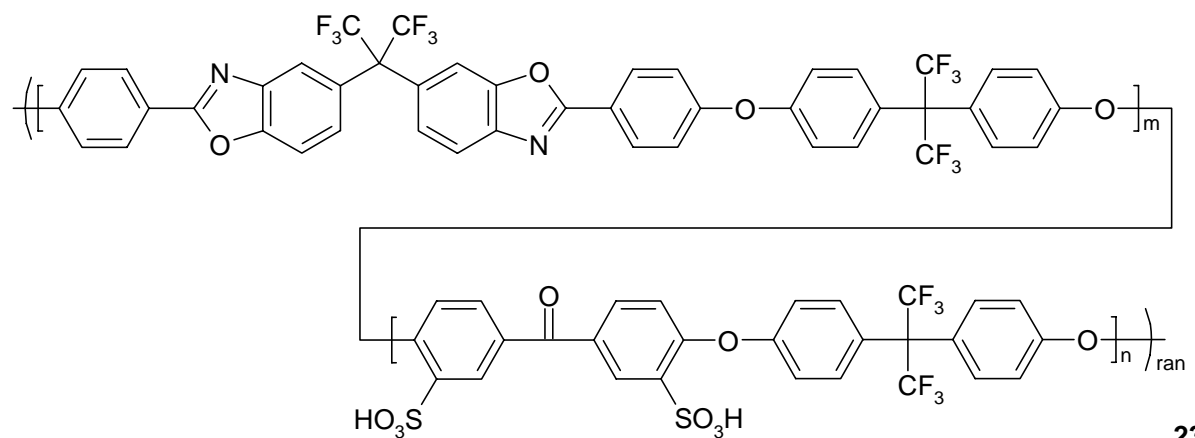
Abbildung 6: Überblick über Poly(aryl)-Iomere: sulfoniertes Poly-*p*-phenylen (10), Polyphenylenoxid (11), Poly(phenylensulfid) (12), Poly(arylsulfon) (13), sulfonierter Poly(arylether) (14), sulfoniertes Poly(etherketon) (15), Poly(aryletheretherketon) (16), Poly(arylethersulfon) (17), Poly(arylsulfidsulfon) (18) und Poly(arylethersulfonbenzotrionitril) (19), statistisches *co*-Poly(arylethersulfon) (20).



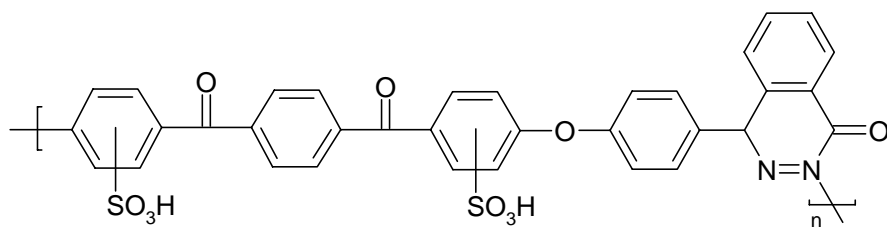
21



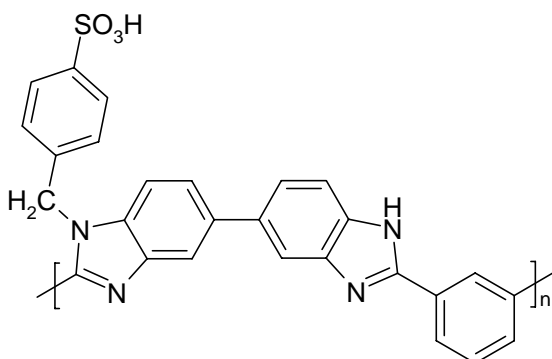
22



23



24



25

Abbildung 7: Überblick über Poly(heteroaryl)-Iomere: sulfoniertes Poly(aryl-co-naphthalimid) (21), Poly(aryletheroxadiazol-co-oxatriazol) (22), Poly(benzoxazoleetherketon) (23), Poly(phthalazinonetherketon) (24) und arylsulfoniertes Polybenzimidazol (25).

Als ionogene Gruppe fungiert in der Regel die Sulfonsäuregruppe, deren Einführung sowohl in die Polymerhauptkette als auch in die aromatische Seitenkette^[4, 112] synthetisch relativ einfach durch elektrophile aromatische Substitution möglich ist. In der Literatur finden sich neben diesen sulfonierten auch einige Beispiele für carboxylierte,^[113, 114] sulfonimidierte^[115] und phosphonierte^[116 – 119] Poly(aryl)-Ionomere, auf die jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

Die Sulfonsäuregruppe kann durch zwei verschiedene Verfahren eingebracht werden, zum einen durch Sulfonierung entsprechender Poly(aryl)e und zum anderen durch Polykondensation bereits sulfonierter Monomere. Zur Sulfonierung aromatischer Polykondensationspolymere stehen eine Reihe unterschiedlicher Reagenzien zur Verfügung, z. B. konzentrierte^[2] oder rauchende^[120, 121] Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure,^[122, 123] komplexiertes Schwefeltrioxid (z.B. $\text{SO}_3 \cdot \text{PO}(\text{OEt})_3$),^[124] Methansulfonsäure in Schwefelsäure,^[125] Acylsulfate (z.B. Acetylsulfat)^[126, 127] und Trimethylsilylchlorsulfonsäure.^[128] Außerdem wurden Methoden entwickelt, bei denen lithiierten Polymeren mit Elektrophilen (SO_2 , SO_2Cl) bei tiefen Temperaturen umgesetzt und die entstandenen Produkte nachfolgend zur Sulfonsäure oxidiert bzw. hydrolysiert werden.^[92] Auf dem Wege der nachträglichen Sulfonierung ist eine Kontrolle über Position der Sulfonsäuregruppe und Grad der Sulfonierung nur bedingt möglich. Außerdem können – je nach Substitutionsmuster – unerwünschte Nebenreaktionen auftreten, die auch einen Molekulargewichtsabbau zur Folge haben können.^[3] Das von *G. Wegner et al.* etablierte Verfahren zur Polykondensation bereits sulfonierter Monomere^[81] umgeht diese Probleme und kann darüber hinaus auch zum gezielten Aufbau sulfonierter Polymerstrukturen eingesetzt werden (z.B. zur Synthese statistischer oder Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere: siehe unten). Während bei der Sulfonierung von Poly(aryl)en (durch S_{EAr}) bevorzugt der elektronenreichste (aktivierte) Phenylring der Wiederholungseinheit funktionalisiert wird, lässt sich die Sulfonsäuregruppe bei direkter Polykondensation entsprechend sulfonierter Monomere auch an elektronenarme Phenylringe anknüpfen (zur Bedeutung der Position und chemischen Umgebung der Sulfonsäure: siehe Kapitel 3.1).

Als Nachteile der Poly(aryl)-Ionomere werden ihre Sprödigkeit im trockenen Zustand^[29] sowie hohes Quellungsvermögen und die daraus resultierenden mechanischen Unbeständigkeiten angesehen. Besonders die durch exzessive Wasseraufnahme bewirkten irreversiblen Änderungen in den hydrophilen Domänen führen zu merklicher Dekohäsion und Entknäuelung der Polymerketten, was die Membran erweicht und instabil macht.^[129] Um eine mit Poly(perfluoroalkylsulfonsäure)n vergleichbare Protonenleitfähigkeit zu erreichen, ist aufgrund der geringeren Säurestärke der Sulfonsäuregruppe in den Poly(aryl)-Ionomeren eine höhere Dichte

derselben (höhere Ionenaustauscherkapazität [IEC]) erforderlich, was jedoch zu stärkeren Interaktionen mit Wassermolekülen führt. Von entscheidender Bedeutung für die Transporteigenschaften und das Quellungsverhalten ist neben der Säurestärke auch die Mikrostruktur des Polymerelektrolyten. So zeigten vergleichende Untersuchungen an sulfonierten Polyetheretherketonen (sPEEK mit IEC = 1,43 mmol/g) und Nafion[®] (IEC = 0,91 mmol/g), dass die geringere Separation in hydrophile und hydrophobe Bereiche bei sPEEK engere Ionenkanäle mit geringerer Vernetzungsdichte, weiterem Abstand benachbarter Sulfonsäuregruppen und eine höhere Anzahl von *dead-end*-Kanälen bedingt. Im vollständig hydratisierten Zustand wird dadurch die elektroosmotische Mitführung und die Permeation von Wasser (und anderen Lösungsmittelmolekülen) bei gleichzeitig hoher Protonenleitfähigkeit erhöht.^[17]

An einer Serie aus statistischen *co*-Poly(arylethersulfone)n (**20** in Abbildung 6) mit unterschiedlichem Gehalt an nichtsulfonierten (*m*) und disulfonierten Wiederholungseinheiten ($n = 1 - m$) konnte der Übergang von isolierten, hydrophilen Domänen zu Netzwerken von Ionenkanälen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) beobachtet und zu ihren Wasseraufnahme- und Protonentransporteigenschaften in Relation gesetzt werden.^[130, 131] Durch Änderung der chemischen Struktur der *co*-Polymerhauptkette (z.B. durch die Art der Verknüpfung)^[86, 95, 132 - 135] oder durch Versatz der Sulfonsäuregruppe in eine aromatische Seitenkette^[112] lassen sich die Eigenschaften der statistischen *co*-Poly(aryl)-Ionomere (oder allgemein: der Poly(aryl)-Ionomere) in gewissen Grenzen maßschneidern. So konnte beispielsweise durch Einführung fluorhaltiger Verknüpfungsstellen (C(CF₃)₂-Brücke) eine stärkere Mikrophasenseparation zwischen hydrophoben und hydrophilen Segmenten erreicht werden, die zu erhöhter Protonenleitfähigkeit bei gleichzeitig verminderter Wasseraufnahme führt.^[136] Ferner wurden die bereits in Kapitel 2.2.2.1 diskutierten Maßnahmen wie Mikroverstärkung durch poröse Matrizen,^[137 - 139] Einlagerung von hygroskopischen Oxiden,^[140] Schicht-, Gerüstsilikaten^[141 - 143] oder anorganischen Protonenleitern (z.B. Zirkoniumphosphat,^[143] Wolframatophosphorsäure^[144, 145]) auch auf Poly(aryl)-Ionomere übertragen. Als besonders viel versprechende Ansatzpunkte zur effektiven Minimierung der Wasseraufnahme bei gleichzeitigem Erhalt einer ausreichenden Protonenleitfähigkeit werden in der Literatur die folgenden Konzepte diskutiert:

- Vernetzung (physikalisch, ionisch, kovalent, ionisch-kovalent)
- Molekulares Design morphologisch-kontrollierter (mikrophasenseparierter) Poly(aryl)-Ionomere

Das Konzept der Vernetzung von Polymerelektrolytmembranen wurde von *Kerres et al.* eingeführt^[146–148] und zielt insbesondere auf eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Poly(aryl)-Ionomeren (Reduktion von Sprödigkeit im trockenen Zustand und einer übermäßigen dimensionalen Quellung im hydratisierten Zustand) und Minimierung der Methanolpermeabilität. Hier soll dieses Konzept jedoch aufgrund seiner Vielfalt nicht in ganzer Ausführung diskutiert werden, sondern lediglich auf Übersichtsartikel dieses Autors verwiesen werden.^[29, 149] Die in der vorliegenden Arbeit ebenfalls angewandte Methode der ionischen Vernetzung durch Vermischen einer polymeren Säure mit einer polymeren Base (im Speziellen mit Polybenzimidazol PBI) wurde als wirksame Strategie zur Verbesserung der mechanischen, thermischen^[150] und oxidativen^[149] Stabilität in Bezug auf die reinen, polymeren Säuren sowie zur Reduktion der Methanolpermeabilität^[151] im Vergleich zu Nafion[®] beschrieben. Die Anzahl wissenschaftlicher Originalpublikationen im Bereich des molekularen Design morphologisch-kontrollierter Poly(aryl)-Iomere für Brennstoffzellen ist sehr übersichtlich, so dass im Folgenden ein Überblick über die Aktivitäten auf diesem Gebiet gegeben werden kann.

Holdcroft et al. beschrieben den synthetischen Zugang zu kammförmigen teilfluorierten Poly(aryl)-Ionomeren, dessen Rückgrat ein teilfluorierter Poly(arylether) bildet, dem sulfonierte Poly(α -methylstyrolsulfonsäure)-Seitenketten aufgepfropft sind.^[152] Konzeptionell wurde hier die bereits in Kapitel 2.2.2.2 und 2.2.2.3 beschriebene Methodik auf ein Poly(aryl)-Grundgerüst übertragen. Trotz des Ersatzes der besonders labilen C_{α} -H durch C_{α} -CH₃ dürfte eine ausreichende, oxidative Stabilität unter Brennstoffzellenbedingungen fraglich sein.

Im Folgenden soll ein Literaturüberblick über die Entwicklungen von Poly(aryl)-Ionomeren gegeben werden, die aus hydrophoben (nicht sulfonierten) und hydrophilen (sulfonierten) Blöcken bestehen.

Scherer et al. synthetisierten nichtfluorierte, sulfonierte Multiblock-*co*-Poly(aryletherketone),^[153] die gegenüber den entsprechenden statistischen *co*-Polymeren trotz höherer spezifischer Protonenleitfähigkeit eine verringerte Wasseraufnahme und damit eine deutlich höhere mechanische Stabilität aufweisen.^[154] Die präsentierten Ergebnisse der Einfachzellentests auf der Grundlage dieser Membranen wurden von den Autoren als optimierungsbedürftig eingestuft, vor allem die Anbindung der Elektrodenstruktur stellte sich als problematisch heraus.

Sulfonierte Block-*co*-Polyimide zeigen, besonders bei niedriger relativer Befeuchtung, eine achtfach höhere Protonenleitfähigkeit ($\sigma = 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 30% RH) bei gleichzeitig geringerer Wasseraufnahme als ihre analogen statistischen *co*-Polyimide.^[155, 156] Mit sulfonierten Block-*co*-Polyimiden wurden zwar bereits Einzelzellentests mit bis zu 5000 Betriebsstunden

(bei 0,2 A/cm², 80°C, 60% und 90% RH) durchgeführt, gleichzeitig wurde aber auch die hydrolytische Spaltung der Imidverknüpfung als Hauptdegradationsmechanismus identifiziert.^[157] *McGrath et al.* publizierten einen Syntheseweg zur Darstellung eines sulfonierten Block-*co*-Poly(arylethersulfon)s aus äußerst hydrophoben, teilfluorierten und hydrophilen Segmenten, um so eine besonders ausgeprägte Mikrophasenseparation der einzelnen Domänen zu erreichen.^[158 – 161]

2.3 Alterung und Degradation von Polymerelektrolytmembranen

Zur Entwicklung neuartiger, stabiler Polymerelektrolytmembranen sind Kenntnisse über mögliche Degradationen, deren Mechanismen und Abhängigkeiten von den Betriebsbedingungen (wie extremer Last, zyklischem Lastwechsel, Verunreinigungen, Inhomogenitäten in der Gasversorgung, der Katalyse, der Protonenleitung oder der relativen Feuchte) sowie von der Art des Elektrokatalysators von grundlegender Bedeutung.^[19, 129] In diesem Zusammenhang wurde in einigen Veröffentlichungen auf morphologische Veränderungen an den Grenzflächen zwischen Membran und den Elektroden hingewiesen, deren Ursprung in der Alterung oder Degradation des Katalysators bzw. Katalysatorträgers liegt. So werden, besonders unter zyklischem Lastwechsel, ein potentialabhängiges Auflösen von Platin (Gleichung (2-3)) oder Legierungsbestandteilen (z.B. Cr₃Pt),^[162, 163] ein chemisches Auflösen von Platinoxid (Gleichung (2-4)) und Ostwald-Reifung (Wachstum der größeren Partikel auf Kosten der kleineren, um das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen zu reduzieren) des nanokristallinen Platins^[164 – 166] beobachtet.

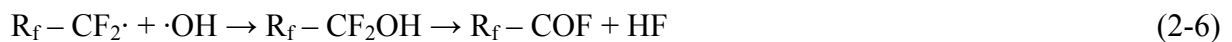
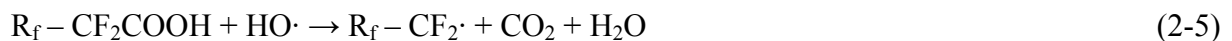


Daneben tragen aber auch der Austrag des Ionomernetzwerkes aus der Elektrodenstruktur^[162] sowie die Kohlenstoffkorrosion des Katalysatorträgers^[167] zu strukturellen Veränderungen in der Membrane Electrode Assembly (MEA) bei.^[168] *Post mortem* Analysen an MEAs zeigten, dass an der Kathode lösliche, oxidierte Platin-Spezies (wie Pt²⁺) gebildet werden, die unter dem Einfluss eines Konzentrationsgradienten (von Pt²⁺) durch die Grenzflächen zwischen Katalysator, Ionomernetzwerk und Membran in Richtung Anode diffundieren. Durch in Gegenrichtung permeierenden Wasserstoff werden sie in der Membran nahe der Grenzfläche Mem-

bran/Kathode erneut reduziert und abgelagert.^[164] Inwieweit solche Effekte Einfluss auf die Degradation der Membran selbst haben, ist bis heute relativ wenig untersucht und verstanden.^[129]

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erörtert, werden die Eigenschaften und somit auch die Lebensdauer einer MEA bzw. Membran auch durch ihre mechanische, thermische und thermohydrolytische (Langzeit-)Stabilität beeinflusst. Ihre strukturellen Abhängigkeiten sind bereits gut verstanden und Erkenntnisse aus diesem Bereich können für Neuentwicklungen von Membranen nutzbar gemacht werden (siehe Kapitel 3.1).

Weit weniger verstanden sind jedoch die äußerst komplexen, chemischen Prozesse auf mikroskopischer Ebene, die während des Brennstoffzellenbetriebs zur Degradation der Membran führen. Es ist allgemein anerkannt, dass in erster Linie während des Betriebs gebildete Hydroxylradikale ($\text{HO}\cdot$) und Hydroperoxyradikale ($\text{HOO}\cdot$) als Initiatoren für eine Degradation der Membran verantwortlich sind.^[20, 62, 129, 169 - 171] Hydroxylradikale initiieren beispielsweise an Carbonsäure-Endgruppen in Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäuren nach folgenden Reaktionsgleichungen eine radikalische Depolymerisation:^[59, 172]



Carbonsäure-Endgruppen bilden sich in Gegenwart von Wasser aus den durch den Polymerisationsinitiator ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) gebildeten Schwefelsäureester-Endgruppen über instabile Perfluorocarbonol-Zwischenstufen.^[173]

$\text{HO}\cdot$ und $\text{HOO}\cdot$ treten als reguläre Zwischenstufen bei der katalytischen Reduktion von Sauerstoff an der Kathode^[174] auf und könnten nach Desorption von der Katalysatoroberfläche für die Degradation des Polymerelektrolyten (mit)verantwortlich sein^[171] Ein weiterer, häufig diskutierter Mechanismus basiert auf der Bildung geringer Mengen Wasserstoffperoxid neben Wasser an den Elektroden,^[169] besonders an niedrig koordinierten Pt-Atomen (z.B. an Ecken oder Kanten):^[175, 176]





Die beschriebene Bildung von Wasserstoffperoxid findet hiernach hauptsächlich an der Kathode der MEA statt, kann aber prinzipiell auch an deren Anode erfolgen, wenn Sauerstoff durch Permeation durch die Membran gelangt.^[177] Ein Teil des gebildeten Wasserstoffperoxids wird zwar mit dem Produktwasser bzw. Gasströmen ausgetragen, ein anderer Teil diffundiert jedoch in die Membran und zerfällt dort unter Katalyse durch bivalente Metallionen bei den erhöhten Betriebstemperaturen in HO·.^[169] Neuere Studien stellen zwar die Beteiligung von H₂O₂ am Degradationsprozess in Frage, postulieren aber gleichzeitig eine hochreaktive Spezies (deren chemische Natur allerdings ungeklärt ist), die ausschließlich bei Zufuhr sowohl von Wasserstoff als auch von Sauerstoff unter Wirkung des Katalysators gebildet wird.^[176, 178, 179] Leider wurde bei diesen Untersuchungen bisher nur Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt, so dass keine Informationen bezüglich des Einflusses anderer Brennstoffe (wie Methanol) auf die Bildung dieser reaktiven Spezies bekannt sind. Dennoch ist auch nach dieser Hypothese leicht vorstellbar, dass diese reaktiven Spezies radikalischer Natur sind und die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

ESR-spektroskopische Untersuchungen zwischen Radikalen (im Besonderen von HO· und HOO·) und Modellverbindungen, die Struktureinheiten sulfonierter ungesättigter Polymere (wie sPEEK, sPES, sulfoniertes Polystyrol, FEP-g-PSSA) repräsentieren, lieferten Informationen über mögliche chemische Reaktionen während der radikalinduzierten Degradation der Membran. Auf diese Weise wurde die Addition von HO· an Aromaten als dominierende Reaktion beim Abbau ungesättigter Polymere identifiziert.^[20]

An der Modellverbindung Toluol-4-sulfonsäure konnte nachgewiesen werden, dass auf die Addition von HO· eine säurekatalysierte Wassereliminierung aus dem gebildeten Hydroxycyclohexadienyl-Radikal folgt (Abbildung 8).^[20, 62, 170] Bei Polymeren mit benzylicchen C_α-H-Bindungen (z.B. in FEP-g-PSSA) kann dies letztlich auch zur Spaltung der Polymerkette führen.^[180]

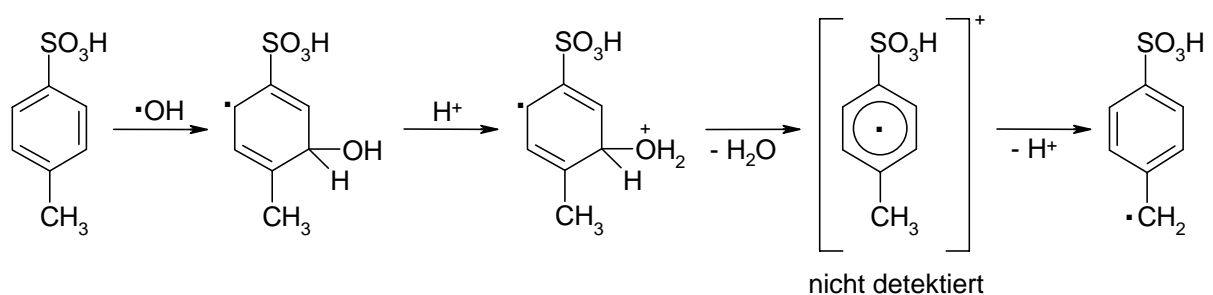


Abbildung 8: Säurekatalysierte Bildung von Benzylradikalen aus Hydroxycyclohexadienyl-Radikalen.^[20]

Als weitere mögliche Angriffsstelle für HO· werden die *ortho*-Positionen zu elektronenschiebenden Verknüpfungsstellen (Alkyl- oder Phenoxygruppen) bzw. die *meta*-Positionen zur Sulfonsäuregruppe (wie sie beispielsweise in sulfonierten Poly(aryl)en (z.B. sPEK, sPES vorkommen) angesehen.^[180] An *para*-Methoxybenzolsulfonsäure konnte ESR-spektroskopisch bei pH > 5 nachgewiesen werden, dass auf eine Addition von HO· in *ortho*-Position zur Methoxygruppe deren *ipso*-Substitution durch HO· folgt.^[20] Da im Brennstoffzellenbetrieb unter bestimmten Bedingungen (z.B. hohe Last) pH-Inhomogenitäten^[19] auftreten können, wiesen die Autoren bereits auf die Relevanz dieser Reaktion bei der Degradation etherverbrückter Poly(aryl)-Ionomere hin:

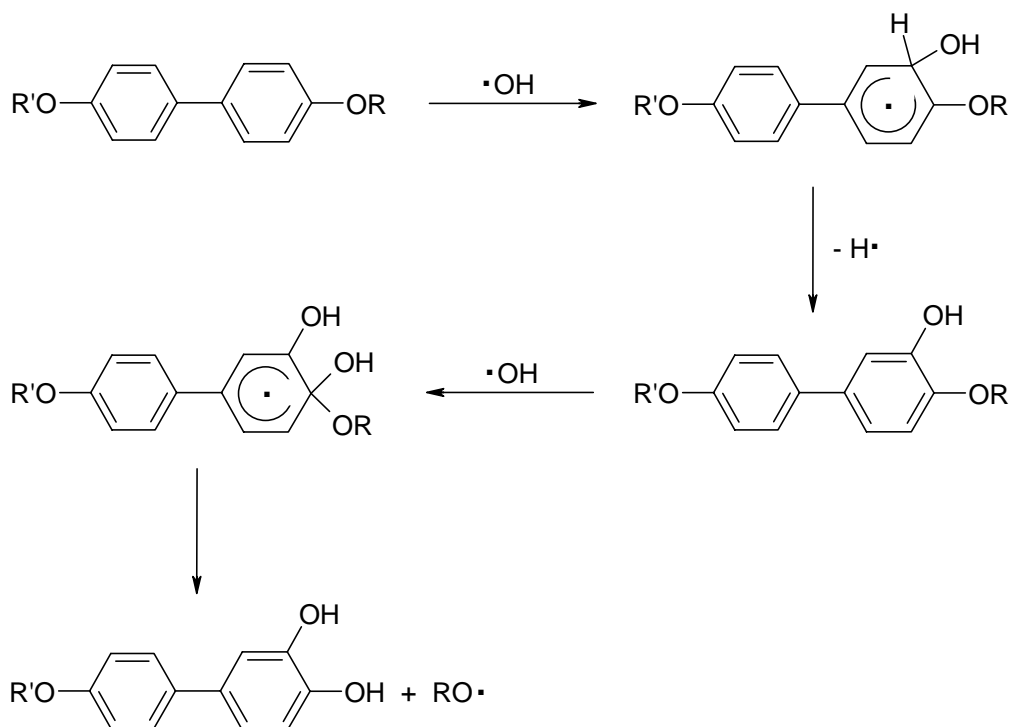


Abbildung 9: Radikalische Spaltung der Etherbrücke in Poly(aryl)en nach Addition von HO·.^[20, 129]

Mukerjee *et al.* beobachteten bei Degradationsuntersuchungen sulfonierter Poly(arylethersulfon)e auch bei pH < 5 einen deutlichen Rückgang der intrinsischen Viskosität und IR-Absorption bei 1010 cm⁻¹ (Absorption *para*-substituierter Arylether) und postulierten einen Abbaumechanismus nach Abbildung 10.^[129]

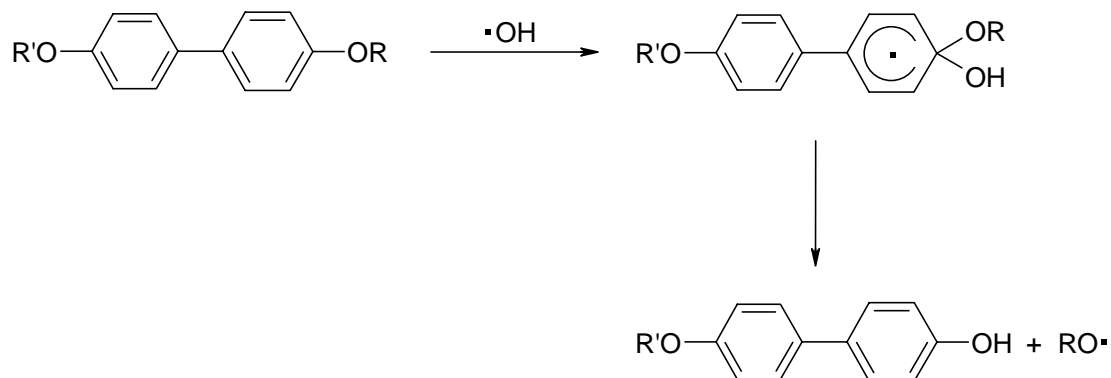


Abbildung 10: Vorgeschlagener Abbaumechanismus von Poly(aryl)en durch $\cdot\text{OH}$ bei $\text{pH} < 5$.^[129]

Hiernach sollte sich auch das in dieser Arbeit beschriebene Konzept der Einführung elektronenziehender (fluorierter) Substituenten (z.B. CF_3 in *ortho*-Position zur Etherbrücke) positiv auf die radikalische Stabilität der entsprechenden Polymere auswirken.

Auch molekularer Tripletsauerstoff ($^3\text{O}_2$) – im Brennstoffzellenbetrieb an der Kathode und als permeierende Spezies in der Membran vorhanden – reagiert unter Bildung von aromatischen Peroxyl-Radikalen; aus letzteren kann auch ein Bindungsbruch im aromatischen Systems erfolgen.^[20, 171, 177] In einer auf DFT-Rechnungen an Modellverbindungen für sPEEK und sPES basierenden Abhandlung^[170] wurde die Addition von $^3\text{O}_2$ an das die SO_3H -Gruppe tragende C-Atom eines Hydroxycyclohexadienyl-Radikals vorgeschlagen. Von diesem Addukt wurden mehrere prinzipielle Reaktionswege (Abspaltung von $\cdot\text{SO}_3\text{H}$, Bildung bicyclischer und epoxyhaltiger Radikale) betrachtet, wobei sich ersterer in wasserhaltiger Atmosphäre als energetisch besonders bevorzugt herausstellte (Abbildung 11) und daher als relevanter Alterungsprozess in Membranen angesehen wird.

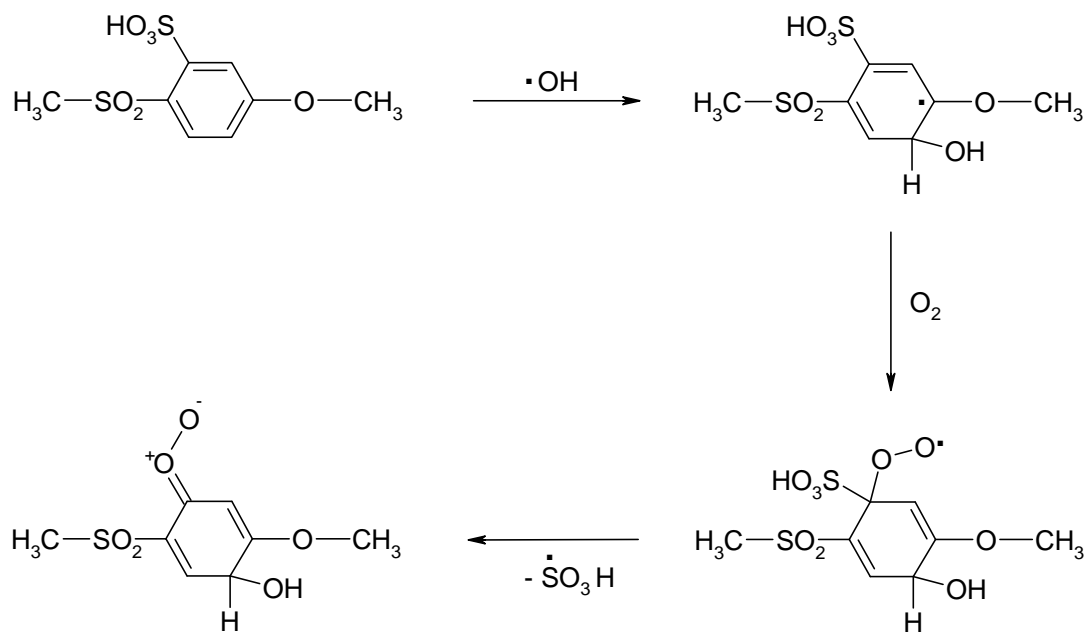


Abbildung 11: Vorgeschlagener Mechanismus zur $\cdot\text{OH}$ -induzierten Desulfonierung auf der Grundlage von DFT-Rechnungen.^[170]

3. Motivation und Zielsetzung

Nach diesem Überblick über aktuelle Membranentwicklungen und Mechanismen der Membrandegradationen mit Schwerpunkt auf radikalinduzierten Prozessen soll in den folgenden Kapiteln auf die Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit eingegangen werden.

3.1 Motivation und Synthesestrategien zur Herstellung sulfonierter teilfluorierter (morphologisch kontrollierter) Poly(aryl)e

Poly(aryl)-Ionomere im Allgemeinen zeichnen sich neben ihrer im Vergleich zu den PFSA-Membranen höheren Glasübergangstemperatur^[3] besonders durch ihre einfachere und reichhaltigere Chemie zur Herstellung, Modifikation und Vernetzung aus.^[29, 31] Das in dieser Arbeit verfolgte Konzept, gezielt teilfluorierte Poly(aryl)-Ionomere zu synthetisieren und zu charakterisieren, basiert auf den im Folgenden diskutierten erwarteten Vorteilen teilfluorierter Poly(aryl)e gegenüber ihren nichtfluorierten Analoga.

Teilfluorierte Poly(aryl)-Ionomere sind gegenüber nichtfluorierten aufgrund des -I-Effektes der Fluorsubstituenten durch eine erhöhte Acidität und eine stärkere Separation in hydrophile und hydrophobe Domänen gekennzeichnet, wodurch die Transporteigenschaften und das Quellungsverhalten entscheidend geprägt werden.^[17] Zwar erschweren solche elektronenziehende Substituenten die Sulfonierung durch elektrophile aromatische Substitution (S_EAr -Reaktion) teilweise erheblich, indem sie die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (Bildung des *Wheland*-Komplexes) erhöhen, reduzieren aber gleichzeitig auch die Tendenz zur Protodesulfonierung durch die als *ipso*-Reaktion bezeichnete Rückreaktion,^[85, 94, 181] die unter den typischen Bedingungen einer Brennstoffzelle (Protonen in hoher Konzentration, erhöhte Temperatur) als Degradationsmechanismus auftreten kann.^[182–184] Untersuchungen zur Stabilität der Sulfonsäuregruppe in Abhängigkeit von ihrer Position und des Substitutionsmuster am Arylenring wurden an den drei möglichen Konstitutionsisomeren von sulfoniertem Poly(arylethersulfon) (sPES) durchgeführt. Hiernach ist die zur Sulfongruppe *meta*-ständigen Sulfonsäuregruppe, d.h. diejenige am elektronenärmsten Kohlenstoffatom, die thermisch und chemisch (oxidativ) stabilste.^[185]

Die elektronenziehenden Fluorsubstituenten erhöhen darüber hinaus auch die Resistenz der häufig als Strukturelement anzutreffenden Etherbrücke. Durch die verminderte Elektronendichte am Sauerstoffatom ist die Tendenz zur Bildung von Oxoniumionen während des Sul-

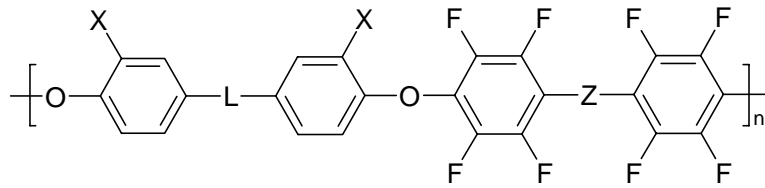
fonierungsprozesses reduziert und damit auch die Gefahr der säureinduzierten Etherspaltung geringer,^[181] die bei polymeren Strukturen zu einem Molekulargewichtsabbau führen kann. In gleicher Weise wird auch die Tendenz zum Angriff von Hydroxylradikalen durch elektrophile Addition an den aromatischen Kern und deren Folgereaktionen minimiert (Details: siehe Kapitel 2.3).^[20, 129]

Außerdem weisen (sulfonierte) teilfluorierte Poly(aryl)e höhere Bindungsdissoziationsenergien sowohl der C–F-Bindungen als auch der benachbarten C–H-Bindungen auf, womit ein Gewinn an radikalischer und somit chemischer und thermischer Stabilität einhergeht. Dies dürfte auch der Grund für die in der Literatur berichtete gute thermische Stabilität und Flammenresistenz teilfluorierter (besonders mit Trifluoromethylgruppen substituierter) Poly(aryl)e sein.^[186 – 190]

Aus der Literatur ist ferner bekannt, dass sich sulfonierte Poly(aryl)e sowie deren ionisch und/oder kovalent vernetzten Blends gegenüber PFSA-Membranen aufgrund des rigideren Polymerrückgrates durch eine deutlich geringere Methanolpermeabilität auszeichnen.^[95, 151, 191 – 193] Zudem dürfte aus ökonomischer Sicht der Aspekt interessant sein, dass bei nachträglicher Sulfonierung von Poly(aryl)en sowohl die Edukte als auch die Produkte einer Wertschöpfung unterliegen. So finden beispielsweise teilfluorierte Poly(arylether) Anwendung als Lichtwellenleiter,^[194 – 195] als Gasseparationsmembran^[197] oder zur Detektion von Fluoridionen.^[198] Durch Sulfonierung sind aus diesen Basispolymeren in einem einzigen, weiteren Schritt Polymerelektrolyte darstellbar, die nach Ausfällen aus der Reaktionslösung durch Filtration sehr leicht isolierbar sind.^[120, 121]

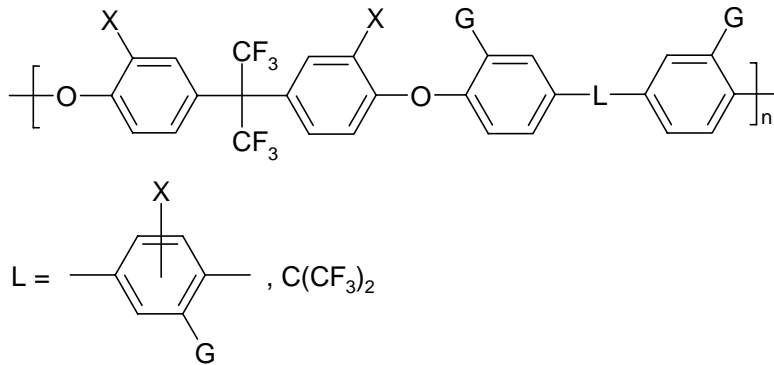
Auf Grundlage dieser Maßgabe werden zunächst teilfluorierte *homo*-Poly(aryl)-Ionomere aus den entsprechenden *homo*-Poly(aryl)en durch nachträgliche Sulfonierung synthetisiert und charakterisiert. Um den Einfluss der chemischen Struktur der jeweiligen Monomere auf die Polymerisierbarkeit, die Sulfonierbarkeit sowie die Stabilität und Eigenschaften der erhaltenen Ionomere zu untersuchen, werden zunächst aus zwei bifunktionellen Monomeren M₁ (z.B. Bisphenol) und M₃ (z.B. Difluoro- oder Dinitrobiphenylderivat) durch Polykondensation zugängliche *homo*-Poly(aryl)e untersucht. Im Folgenden werden dazu zwei Typen von *homo*-Poly(aryl)en unterschieden (Abbildung 12).

Typ Ia: 26 - 35



X = H (**a**), SO₃H (**b** - **f**)
 L = S, SO₂, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, 9-Fluorenylen
 Z = chem. Bindung, CO, SO₂

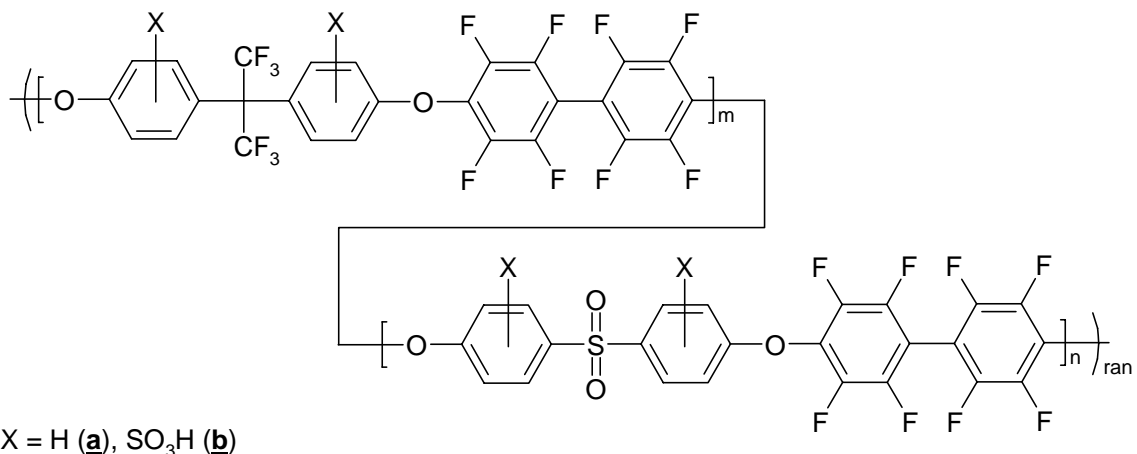
Typ Ib: 36 - 39



X = H (**a**), SO₃H (**b**, **c**)
 G = CF₃, H

Abbildung 12: Überblick über die prinzipielle Struktur der (sulfonierten) teilfluorierten *homo*-Poly(aryle) (Typ Ia und Ib), der statistischen *co*-Poly(aryle) (Typ II) und der Multiblock-*co*-Poly(aryle).

Typ II: 26, 40, 41, 42, 30



Typ III: 43b - 46b

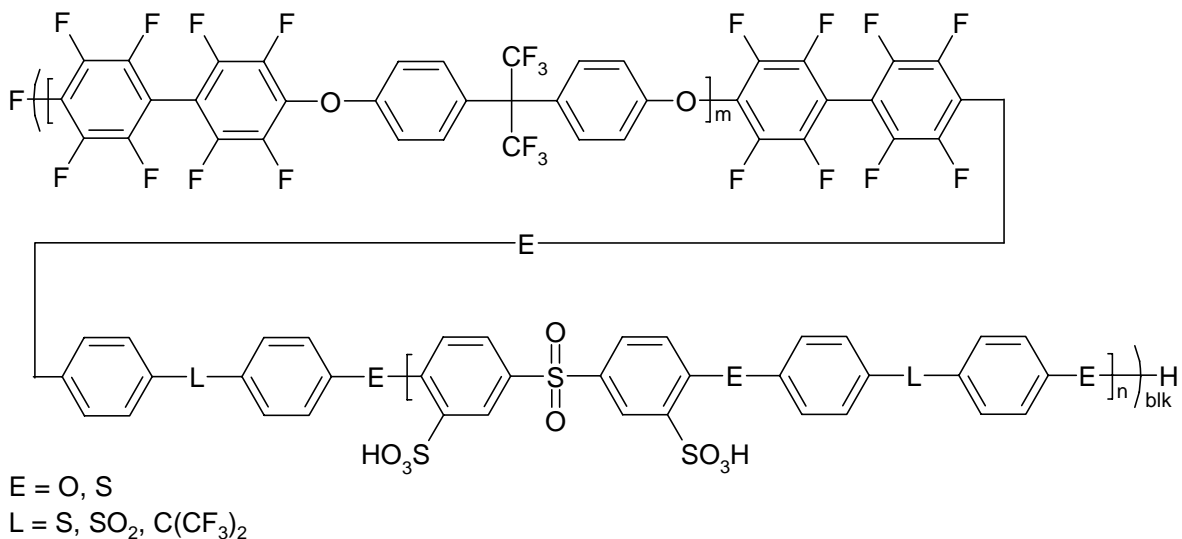
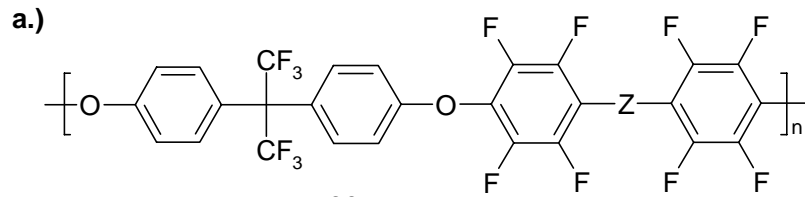


Abbildung 12 (Fortsetzung)

Die *homo*-Poly(aryl)e vom Typ Ia sind dadurch gekennzeichnet, dass sie über Fluoratome verfügen, die an ein sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom der Polymerhauptkette gebunden sind. Dagegen weisen die Poly(aryl)e des Typs Ib lediglich aliphatische C–F-Bindungen auf. Die Fluoratome sind also ausschließlich an sp³-hybridisierten Kohlenstoff gebunden (z.B. durch Trifluoromethylsubstituenten am Phenylring oder Hexafluoroisopropylidenbrücken). Ziel ist es zunächst, durch geeignete Variationen der Brückenatome (Brückengruppen) L und Z (bei Typ Ia) bzw. Brückengruppe L und des Substituenten G (bei Typ Ib), Struktureinheiten zu identifizieren, die (i) durch Polykondensation geeigneter Monomere in möglichst hohem Molekulargewicht (M_n > 10 kDa) ohne nennenswerte Verzweigung und Vernetzung als

membranbildende Materialien erhalten werden können, (ii) die Reaktionsbedingungen während der Sulfonierung ohne übermäßigen Molekulargewichtsabbau (d.h. ohne Verlust der Filmbildungseigenschaften) überstehen. Die so erhaltenen Ionomere bzw. ihre ionisch vernetzten Blendmembranen sollten (iii) für Brennstoffzellenmembranen möglichst optimale Eigenschaften besitzen (siehe Kapitel 2.2.1).

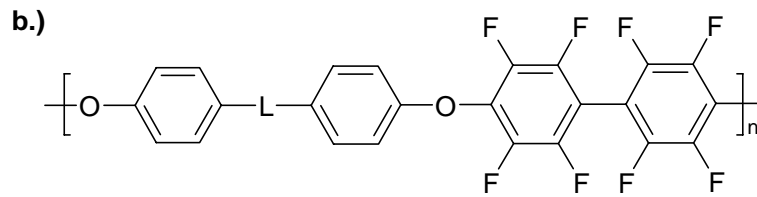
Im Speziellen werden bei den nichtsulfo­nierten Poly(aryl)en des Typs Ia (Abbildung 13 a.)) zunächst Strukturvariationen im elektronenarmen, perfluorierten Teil ($Z = \text{chem. Bindung, CO, S}$) durchgeführt, während im Bisphenolteil die Hexafluoroisopropyliden-Einheit ($L = \text{C}(\text{CF}_3)_2$) als Verknüpfungsbrücke dient. Die Evaluierung geeigneter Verknüpfungsbrücken L im Bisphenolteil erfolgt in analoger Weise bei fixierter Struktureinheit im perfluorierten Teil ($Z = \text{chem. Bindung, Abbildung 13 b.}$). Um den Einfluss des Fluorgehaltes abzuschätzen, werden zusätzlich die Strukturen **34a** und **35a** synthetisiert (Abbildung 13 c.)). Von den *homo*-Poly(aryl)en des Typs Ib werden im Einzelnen die in Abbildung 14 zusammengefassten Strukturen synthetisiert und vergleichend analysiert.



Z = chem. Bindung **26a**

Z = CO **27a**

Z = S **28a**



L = C(CF₃)₂ **26a**

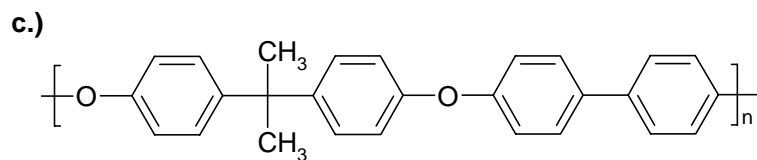
L = C(CH₃)₂ **29a**

L = SO₂ **30a**

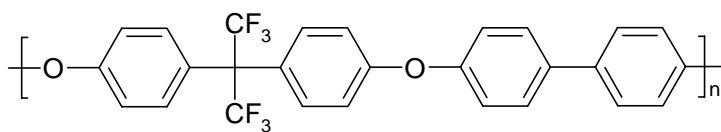
L = S **31a**

L = 9-Fluorenylen **32a**

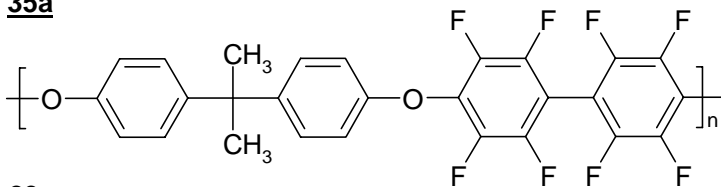
L = chem. Bindung **33a**



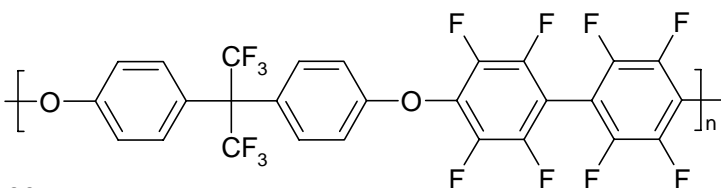
34a



35a



29a



26a

Abbildung 13: Übersicht über die unterschiedlichen Poly(aryle) des Typs Ia: a.) Strukturvariationen im elektronenarmen, perfluorierten Teil, b.) Strukturvariationen im Bisphenolteil und c.) Variationen im Fluorgehalt, wobei 34a und 35a lediglich als Vergleichspolymere dienen.

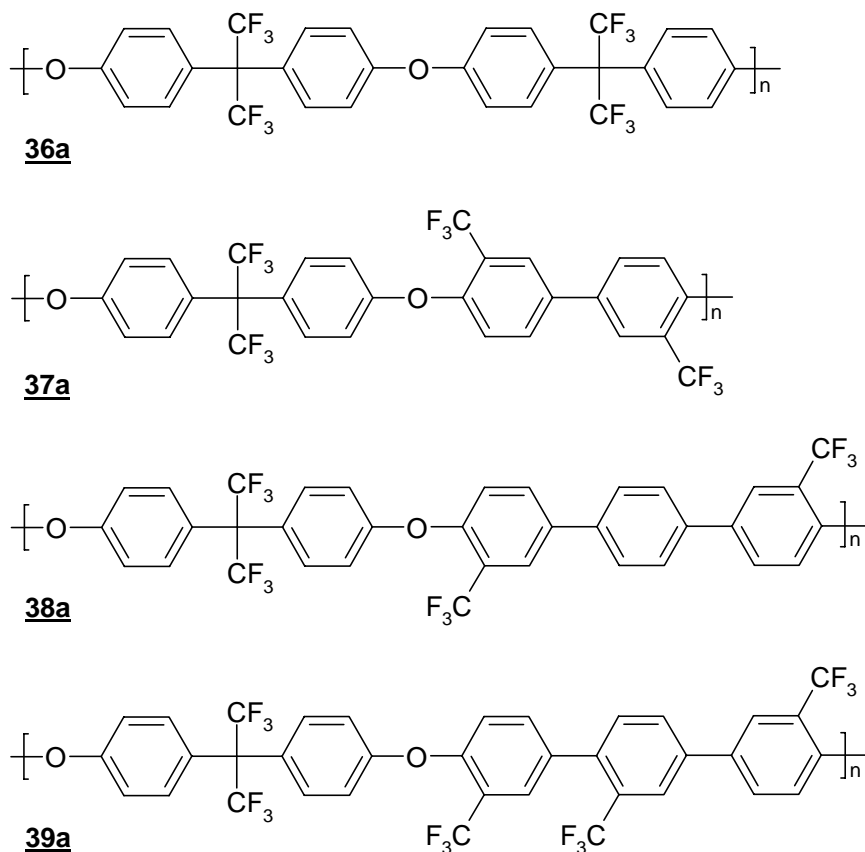


Abbildung 14: Übersicht über die unterschiedlichen Poly(aryl)e des Typs Ib.

Während bei *homo*-Poly(aryl)en des Typs I (Typ Ia und Ib) binäre Monomerkombinationen verwendet werden, um geeignete Struktureinheiten für die spezifizierten Eigenschaften (i) bis (iii) zu identifizieren, kommen bei den Strukturen des Typs II ternäre Monomerkombinationen (z.B. M₁, M₂, M₃) zur Anwendung. M₁ und M₂ entsprechen zwei unterschiedlichen Bisphenolkomponenten (d.h. mit verschiedenen Brücken L), die mit einem Difluoro- oder Dinisrophenylderivat M₃ zu statistischen *co*-Poly(aryl)en umgesetzt werden. Mit dieser strukturellen Variation sind Eigenschaftsänderungen zu erwarten, die vom Verhältnis M₁ : M₂ abhängen und sich in gewissen Grenzen beeinflussen bzw. steuern lassen.

Neben der chemischen Struktur des Grundpolymers und dem Gehalt ionogener Gruppen (ausgedrückt in seiner Ionenaustauscherkapazität (IEC)) spielt die Nanostruktur und Morphologie des protonenleitenden Polymers eine entscheidende Rolle für die Membraneigenschaften.^[199]

Während die Poly(aryl)-Ionomere des Typs I und II in erster Linie zur Evaluierung geeigneter teilfluorierter Struktureinheiten dienen, soll durch die Synthese von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren (Typ III, siehe Abbildung 12) eine funktionelle Trennung der beiden Hauptaufgaben der Polymerelektrolytmembran erfolgen. Dabei sollen hydrophobe (teilfluorierter) Segmente in der Polymerhauptkette die mechanische Stützfunktion übernehmen und hydrophile (sulfonierte) Segmente die Protonenleitung sicherstellen. Trotz eines geringeren Gehalts an

ionogenen Gruppen in den Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren im Vergleich zu den *homo*- und statistischen *co*-Poly(aryl)-Ionomeren soll durch Mikrophasenseparation der sulfonierten und nicht sulfonierten Segmente eine Morphologie generiert werden, die effektivere Protonenleitung bei gleichzeitig verringerter Wasseraufnahme zur Folge hat. Um eine möglichst hohe Hydrophobizität des nichtsulfonierten Blocks zu garantieren, kommt die in Abbildung 12 (Typ III) gezeigte, teilfluorierte Struktur zur Anwendung. Als besonders geeignete Struktureinheit im hydrophilen Block wird aufgrund der hohen Säurestärke die 3,3'-disulfonierte 4,4'-Sulfonyldiphenyl-Einheit angesehen,^[120, 158 – 160, 185, 200] die durch geeignete Brückenatome bzw. Brückengruppen E und L mit weiteren Phenylringen verknüpft ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Art der Verknüpfung einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der PEM hat. So wurde berichtet, dass sulfonierte (nichtfluorierte) Poly(arythioether) unter oxidativen Bedingungen (*ex-situ*) stabiler als die entsprechenden Poly(arylether) sind, da statt einer Degradation der Etherbrücke eine Oxidation zur Sulfonsäuregruppe eintritt.^[201] Inwieweit diese Effekte auf teilfluorierte, mikrophasenseparierte Poly(aryl)e übertragbar sind, ist ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

Die Art der Verknüpfung bestimmt jedoch nicht nur die Stabilität des Polymerelektrolyten, sondern auch die weiteren Eigenschaften in komplexer Weise (z.B. Glasübergangstemperatur, Morphologie, Wechselwirkungen mit Wassermolekülen), weshalb in dieser Arbeit Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit Brückenatomen, aber auch Brückengruppen (L = C(CF₃)₂, SO₂) untersucht werden. Letztere bewirken eine höhere Flexibilität des durch die Phenylringe rigiden Polymerrückgrats, was besonders *in puncto* Ionenkanalbildung und Glasübergangstemperatur von Bedeutung sein dürfte.

Alle in dieser Arbeit synthetisierten polymeren Strukturen werden fortlaufend nummeriert und zusätzlich mit einem nachgestellten ‚a‘ (für nichtsulfonierte Strukturen oder telechele Macromonomere) bzw. mit ‚b‘ (für sulfonierte Strukturen [‚c‘, ‚d‘, ... bei unterschiedlichem Sulfonierungsgrad] oder für Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere) gekennzeichnet. Membranen aus reinen sulfonierten Poly(arylen) werden durch das Präfix ‚mem‘, ionisch vernetzte Blendmembranen auf Basis von Polybenzimidazol (PBI) durch ‚M‘ kenntlich gemacht. Monomere werden mit Großbuchstaben (A, B, ...) markiert. Zur Spezifikation und Unterscheidung von Radikalen werden dem Symbol des jeweils zugrundeliegenden Monomers fortlaufende Nummern angehängt (A-1, A-2, ...).

3.2 ESR-spektroskopische Untersuchungen an Modellverbindungen

Wie bereits im einleitenden Kapitel erwähnt, werden im zweiten Teil dieser Arbeit Modellverbindungen in einer Durchflusszelle Hydroxyl- und Hydroperoxyradikalen ausgesetzt. Als Modellverbindungen dienen die in Abbildung 15 dargestellten Verbindungen **A**, **B**, **C** und **D**, die Struktureinheiten von in dieser Arbeit synthetisierten (sulfonierten) teilfluorierten Poly(arylether)n darstellen.

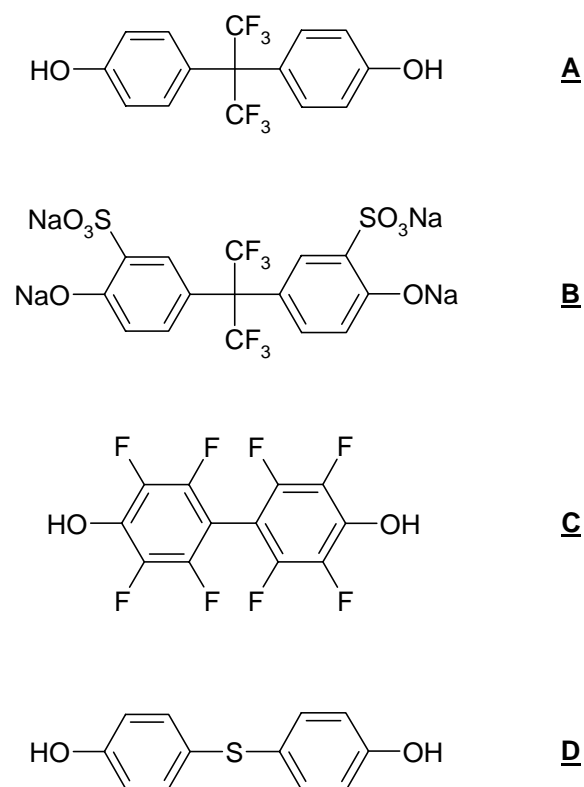
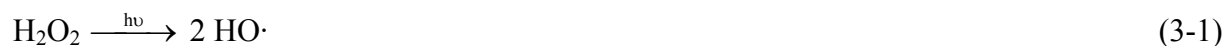


Abbildung 15: Überblick über die mittels ESR-Spektroskopie untersuchten Modellverbindungen.

Das Degradationsverhalten aromatischer Verbindungen mit Thioetherbrücken in radikalinduzierten Reaktionen wird am Beispiel von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid (**D**) untersucht und mit dem entsprechenden Reaktionsverhalten des in einer früheren Arbeit untersuchten 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)sulfons verglichen.^[171] Die Erzeugung der Hydroxyl- und Hydroperoxyradikale erfolgt direkt im Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers^[19] durch Photolyse von Wasserstoffperoxid,^[202, 203] welches der injizierten Lösung der Modellverbindung (Lösungsmittel: Wasser oder Wasser/Methanol) in definierter Menge zugesetzt wird (Details: Kapitel 4.4.2). Dabei werden zunächst durch homolytische Spaltung Hydroxylradikale erzeugt (3-1),^[204] die aufgrund ihrer hohen Reaktivität allerdings nur bei tiefen Temperaturen^[205] oder indirekt mittels Radikalfängern (sog. *Spinfallen* oder *spin traps*)^[206] nachweisbar sind (analoges gilt auch für O^{·-}, HOO[·] und O₂^{·-}).



Die hohe Reaktivität der primär gebildeten Hydroxylradikale bedingt deren unmittelbare Weiterreaktion, im vorliegenden Fall beispielsweise mit Wasserstoffperoxidmolekülen (H_2O_2), Lösungsmittelmolekülen (H_2O , evtl. CH_3OH) oder ihren Dissoziationsprodukten (HO^- , HOO^-) sowie den aromatischen Modellverbindungen. Zunächst sollen die möglichen Reaktionen von $\text{HO}\cdot$ mit H_2O_2 , HOO^- , HO^- und CH_3OH betrachtet werden (Tabelle 1, Reaktionen a bis d), die die Bildung weiterer radikalischer Spezies wie des Sauerstoffradikalanions ($\text{O}\cdot^-$), des Hydroperoxyradikals ($\text{HOO}\cdot$) und des Superoxidradikalanions ($\text{O}_2\cdot^-$) zur Folge haben. Der genaue Reaktionsverlauf ist stark abhängig vom pH-Wert der Lösung und lässt sich qualitativ mit Hilfe der Säurekonstanten der korrespondierenden Säure-Base-Paare $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOO}^-$ ($\text{pK}_a = 11,7$),^[171] $\text{HO}\cdot/\text{O}\cdot^-$ ($\text{pK}_a = 11,5$)^[207] und $\text{HOO}\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ ($\text{pK}_a = 4,7$)^[208] sowie den in Tabelle 1 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten abschätzen. In Gegenwart von Methanol als Cosolvens (welches im Falle der nichtsulfonylierten Bisphenole **A**, **C** und **D** erforderlich ist) können unter neutralen bis schwach sauren Bedingungen Hydroxymethylradikale ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) bzw. Methoxyradikale ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) gebildet werden. Bei Abwesenheit von Methanol reagieren Hydroxylradikale bevorzugt mit H_2O_2 zu $\text{HOO}\cdot$ bzw. mit HOO^- zu $\text{O}_2\cdot^-$, wobei die Reaktion in basischem Milieu deutlich schneller verläuft als bei niedrigen pH-Werten (Reaktionen a und b). In einer beinahe diffusionskontrollierten Reaktion ($k = 12 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[209] reagiert $\text{HO}\cdot$ bei $\text{pH} > 11$ mit HO^- zum Sauerstoffradikalanion ($\text{O}\cdot^-$) (Reaktion c). Bei sehr hohen pH-Werten ($\text{pH} > 13$) ist die Konzentration von $\text{O}\cdot^-$ größenordnungsmäßig höher als die ihrer korrespondierenden Säure ($\text{HO}\cdot$), so dass hier hauptsächlich $\text{O}\cdot^-$ die reaktive Spezies darstellt (Reaktionen e und f). Der Vollständigkeit halber seien auch Radikalrekombinationen (z.B. Reaktionen g bis j) genannt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei $\text{pH} < 10$ als reaktive Spezies $\text{HO}\cdot$ und $\text{HOO}\cdot$ dominieren, während bei $\text{pH} > 13$ in erster Linie $\text{O}\cdot^-$ und $\text{O}_2\cdot^-$ vorliegen^[20, 171]. Im Bereich $10 \leq \text{pH} \leq 13$ existiert eine komplexe Mischung der Spezies $\text{HO}\cdot$, $\text{O}\cdot^-$ und $\text{O}_2\cdot^-$ (die Konzentration von $\text{HOO}\cdot$ kann in diesem Bereich vernachlässigt werden ($\text{pK}_a(\text{HOO}\cdot/\text{O}_2\cdot^-) = 4,7$)).

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten für mögliche Reaktionen von HO· mit H₂O₂, H₂O und CH₃OH (und deren Dissoziationsprodukten) (Werte aus ^[180, 210, 211] sofern nicht anderweitig gekennzeichnet).

	pH	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante k [10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹]
a	2 – 4	HO· + H ₂ O ₂ → H ₂ O + HOO·	0,042 ^[212]
b	7,7 – 13	HO· + HOO· → H ₂ O + O ₂ · ⁻	7,5
c	11,0	HO· + HO· → H ₂ O + O· ⁻	12
d	6 – 7	HO· + CH ₃ OH → ·CH ₂ OH + H ₂ O (93%) HO· + CH ₃ OH → CH ₃ O· + H ₂ O (7%)	0,97 ^[213]
e	13	O· ⁻ + HOO· → HO· + O ₂ · ⁻	0,4
f	13,1 – 13,6	O· ⁻ + CH ₃ OH → H ₂ O + ·CH ₂ O ⁻	0,75
g	7,0	HO· + ·OH → H ₂ O ₂	5,5
h	2,74 – 6,75	HO· + O ₂ · ⁻ → HO· + ¹ O ₂	9,4
i	> 12	HO· + O· ⁻ → HOO·	≤ 20
j	13 – 14	O ₂ · ⁻ + O· ⁻ + H ₂ O → 2 HO· + ¹ O ₂	0,6

Neben der Existenz dieser vier reaktiven Spezies (HO·, O·⁻, HOO· und O₂·⁻) ist bei der Analyse und Interpretation der Ergebnisse zu beachten, dass die untersuchten aromatischen Modellverbindungen auch direkt in photophysikalische Prozesse und photochemische Reaktionen involviert sein können. So können angeregte elektronische Molekülzustände durch Energiedissipation in Wärme umgewandelt, als Lumineszenzstrahlung anderer Wellenlänge innerhalb von 10⁻¹⁰ s bis 10⁻⁷ s (Fluoreszenz) oder später (> 10⁻³ s, Phosphoreszenz) zurückgestrahlt werden. Die Anregungsenergie kann aber auch durch intra- oder intermolekularen Energietransfer dissipiert werden oder chemische Reaktionen (Dissoziationen, Reaktionen mit anderen Spezies, Isomerisationen und Ionisationen) initiieren.^[214]

Daraus ergeben sich im Wesentlichen zwei Konsequenzen: Um eine möglichst hohe Absorption des eingestrahlt Lichts durch H₂O₂ zu gewährleisten, ist das Konzentrationsverhältnis von H₂O₂ zur aromatischen Modellverbindung so zu wählen, dass folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg \epsilon_i \cdot c_i \quad (3-2)$$

In dieser Ungleichung beschreibt $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (ϵ_i) den molaren Extinktionskoeffizienten von H_2O_2 (der aromatischen Modellverbindung i) und $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (c_i) die jeweilige molare Konzentration.

Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass durch mögliche Absorption der aromatischen Modellverbindungen photophysikalisch oder photochemisch Strukturen generiert werden können, die ESR-spektroskopisch aktiv sind (z.B. Triplettzustände durch optische Anregung oder Radikale durch photolytische Dissoziation).

Das Interesse dieser Arbeit gilt Reaktionen zwischen $\text{HO}\cdot$, $\text{O}\cdot^-$, $\text{HOO}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$ und aromatischen Kohlenwasserstoffen, so dass an dieser Stelle zunächst ein prinzipieller Überblick über mögliche Grundreaktionen gegeben werden soll. Neben der Abstraktion eines H-Atom in einer aliphatischen Seitenkette (Tabelle 2, Reaktion k) sind vor allem die elektrophile Addition an den aromatischen Ring unter Ausbildung von Hydroxycyclohexadienylradikalen (Reaktionen l, p und q) bzw. Benzosemichinonradikalen (Reaktionen m und n) und die Ein-Elektronen-Oxidation (Reaktion o) von Phenolaten zu Phenoxyradikalen^[215] zu nennen.

Tabelle 2: Überblick über Reaktionen von HO• und O⁻ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.^[210]

	pH	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante k [10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹]
k	13	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}^{\cdot-} \longrightarrow \text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HO}^-$	2,1
l	7	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HO}^{\cdot} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{\cdot}$	7,8
m	7,4 – 7,7	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HO}^{\cdot} \longrightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{\cdot}$	14
n	10,7	$\text{O}^{\cdot-}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HO}^{\cdot} \longrightarrow \text{O}^{\cdot-}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{\cdot}$	9,6
o	13,7	$\text{O}^{\cdot-}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{HO}^-$	0,65 ^[216]
p	1	$\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HO}^{\cdot} \longrightarrow \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{\cdot}$	1,6
q	7	$\text{O}_3\text{S}^{\cdot-}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HO}^{\cdot} \longrightarrow \text{O}_3\text{S}^{\cdot-}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{\cdot}$	4,7

Monofluoroarene reagieren in neutraler Lösung ebenfalls unter Bildung entsprechend substituierter Hydroxycyclohexadienylradikale, können aber bei sehr niedrigen pH-Werten auch die Bildung von Radikalkationen bedingen.^[217]

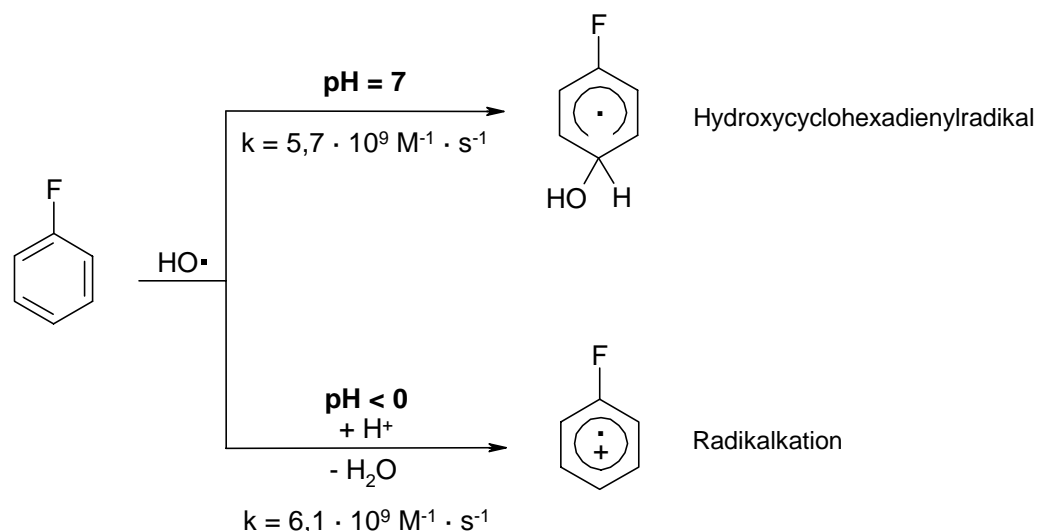


Abbildung 16: Mögliche Reaktionen zwischen $\text{HO}\cdot$ und Monofluorobenzol in Abhängigkeit vom pH-Wert.^[217]

Bei perfluorierten Arenen kann auf die Addition des Hydroxylradikals die Eliminierung von HF unter Bildung eines perfluorierten Phenoxyradikals erfolgen.^[217, 218]

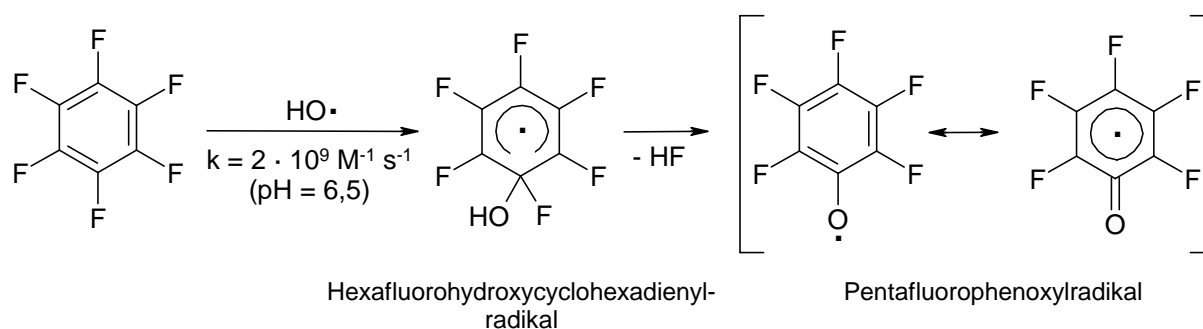


Abbildung 17: Addition von $\text{HO}\cdot$ an Hexafluorobenzol und nachfolgende Eliminierung von HF.^[217, 218]

Diese Reaktion kann in analoger Weise mit $\text{O}^{\cdot -}$ als reaktiver Spezies im Basischen erfolgen, verläuft in diesem Falle allerdings zwanzigmal langsamer ($k = 9,4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[219]

Eine ähnliche Chemie weisen auch perfluorierte Phenole auf, die nach Addition von $\text{HO}\cdot$ geminale Fluorohydrinradikale bilden, die unter Eliminierung von HF ($k > 10^5 \text{ s}^{-1}$) perfluorierte Benzosemichinonradikale bilden (Abbildung 18).^[220]

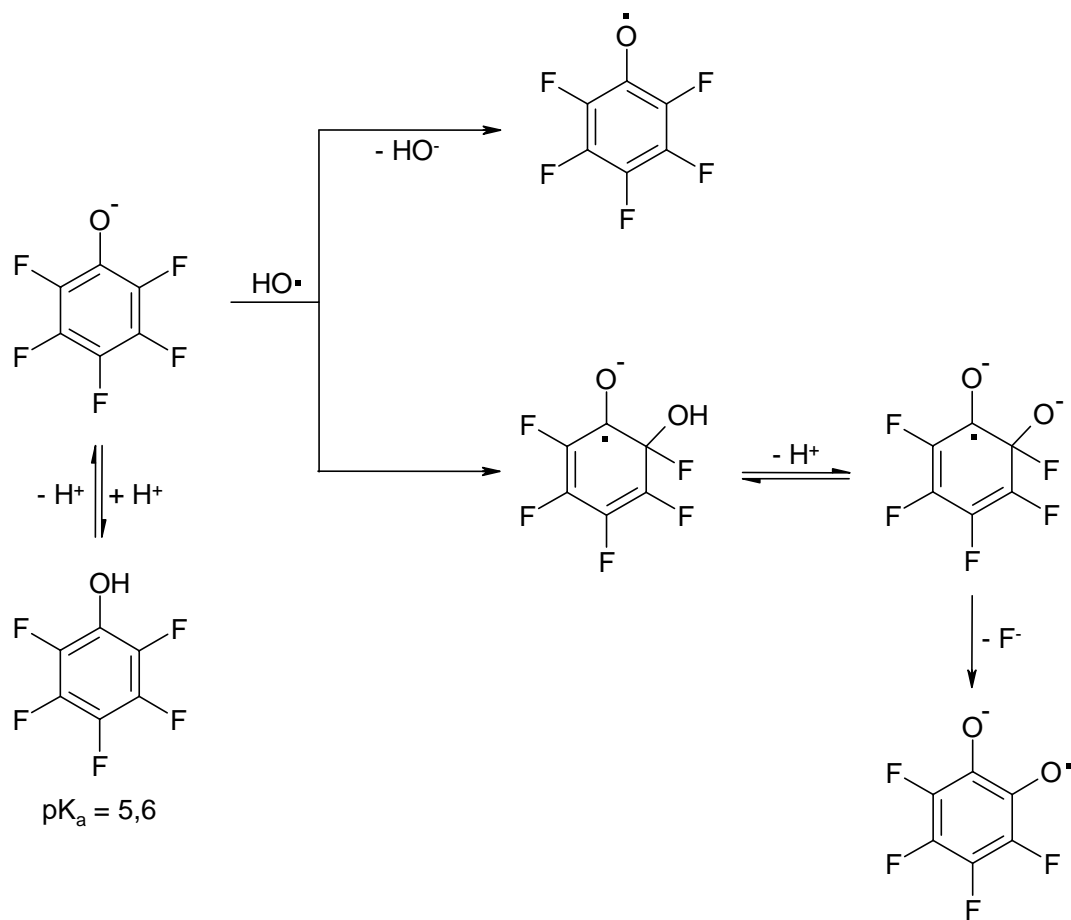


Abbildung 18: Mechanismus zur Bildung perfluorierter Benzosemichinonradikale aus Pentafluorophenol.^[220]

Die in diesem Kapitel zusammengefassten, radikalinduzierten Reaktionen bilden die Grundlage für die Analyse und Interpretation der in dieser Arbeit aufgenommenen ESR-Spektren (Kapitel 4.4.3 und Kapitel 6.3).

4. Experimentelle und theoretische Methoden

4.1 Synthese sulfonierter teilfluorierter *homo*- und statistischer *co*-Poly(aryl)e

Poly(aryl)e sind durch Polykondensation eines Dihalo- bzw. Dinitroarylmonomers mit einem entsprechenden Bisphenol unter der Wirkung einer Base (z.B. Kaliumcarbonat)^[187, 190, 221] oder unter Katalyse von CuCl (*Ullmann'sche Biaryletherpolykondensation*)^[222, 223] in stark alkalischem Medium (z.B. Natriumhydroxid) zugänglich. Hierbei treten mehrere Faktoren auf, die die Polymerisierbarkeit der jeweils gewählten Monomerkombination beeinflussen. Von entscheidender Bedeutung ist neben der Art des Nucleofugs (Nu, besonders geeignet sind die Abgangsgruppen F⁻ oder NO₂⁻) und Polarität des Reaktionsmediums^[224] die chemische Struktur der beiden Monomere. Die Polykondensation ist mechanistisch betrachtet eine nucleophile Substitutionsreaktion am Aromaten (S_NAr), die besonders günstig bei Kombination von Bisphenolatkomponenten mit hoher Elektronendichte am O-Atom und bifunktionellen Biphenylkomponenten mit möglichst niedriger Elektronendichte am C_{sp²}(-Nu)-Atom verläuft.^[181]

Auch die Gegenwart von Konkurrenz-nucleophilen (wie Wasser) beeinflusst die Reaktion wesentlich. Um eine potentielle Hydrolyse der wachsenden Polymerketten durch das im Laufe der Deprotonierung des Bisphenols (durch OH⁻ oder CO₃²⁻) gebildete Wasser zu verhindern, wird das Reaktionswasser durch Azeotropdestillation mit Toluol^[225] oder Benzol^[226] oder durch ein Molekularsieb entfernt.^[227] Verfügen die Monomere über weitere als die zur linearen Verknüpfung notwendigen beiden 4,4'-C_{sp²}-Nu-Bindungen (z.B. bei den Poly(aryl)en des Typs Ia und II), bedarf es milder Reaktionsbedingungen^[196, 225, 228] bzw. angepasster Polykondensationsverfahren^[224] (z.B. Deprotonierung mit CaH₂ und Katalyse durch CsF), um eine Verzweigung oder Vernetzung zu verhindern.

Zur Sulfonierung der durch die fluorhaltigen Substituenten gegenüber elektrophiler, aromatischer Substitution stark deaktivierten Poly(aryl)e kommen entsprechend modifizierte Verfahren zur Anwendung, die in Kapitel 2.2.2.4 als Stand der Technik und Forschung beschrieben wurden.

Zunächst soll im Folgenden auf die Synthese der teilfluorierten Monomere eingegangen werden, die für die Synthese der teilfluorierten Poly(aryl)e des Typs Ib erforderlich und kommerziell nicht erhältlich sind. Für die übrigen Poly(aryl)e des Typs Ia und II konnten kommerziell verfügbare Monomere verwendet werden (Sigma-Aldrich oder ABCR).

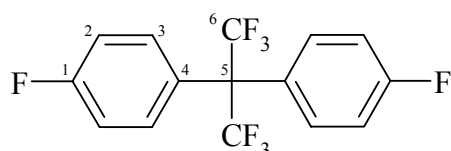
4.1.1 Synthese teilfluorierter Monomere

2,2-Bis(4-fluorophenyl)hexafluoropropan wird durch die *Balz-Schiemann-Reaktion* ausgehend von 2,2-Bis(4-aminophenyl)hexafluoropropan synthetisiert.^[188] Durch *Ullmann'sche Biarylethersynthese* wird aus 5-Bromo-2-nitrobenzotrifluorid unter Katalyse von Kupfer 4,4'-Dinitro-3,3'-bis(trifluoromethyl)biphenyl^[229] erhalten. Die Herstellung von 4,4''-Difluoro-3,3''-bis(trifluoromethyl)-*p*-terphenyl und 4,4''-Difluoro-2',3,3''-tris(trifluoromethyl)-*p*-terphenyl erfolgt mittels *Suzuki-Kupplung* aus 1,4-Dibromobenzol bzw. 2,5-Dibromobenzotrifluorid und 4-Fluoro-3-trifluoromethylphenylboronsäure.^[187] Letztere ist durch *Grignard-Reaktion* aus 5-Bromo-2-fluorobenzotrifluorid und Trimethylborat zugänglich.^[230]

4.1.1.1 2,2-Bis(4-fluorophenyl)hexafluoropropan (E)

46,86 g (0,140 mol) 2,2-Bis(4-aminophenyl)hexafluoropropan werden zu 180 g (0,984 mol) einer wässrigen Lösung von Tetrafluoroboronsäure (48 wt.%) bei 0°C unter intensivem Rühren gegeben. Zu dieser Lösung werden 19,32 g (0,280 mol) Natriumnitrit in 72 ml Wasser zutropft und nach vollendeter Zugabe weitere 30 Minuten gerührt. Das ausgefallene, gelbe Produkt wird abfiltriert, nacheinander mit 300 ml kaltem Wasser und 300 ml Diethylether gewaschen. Das Bisdiazoniumsalz wird bei Raumtemperatur im Exsikkator getrocknet.

Die gesamte Menge des Rohprodukts wird in 600 ml wasserfreies Toluol bei 50°C gegeben, langsam auf 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur für etwa 1 Stunde gehalten. Man erwärmt weiter auf 110°C, bis die Stickstoffentwicklung abgeschlossen ist. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung nacheinander mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen und schließlich über MgSO₄ getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel und erhält durch fraktionierte Vakuumdestillation das gewünschte Produkt, das in weißen Nadeln auskristallisiert (0,042 mbar, 55°C Dampftemperatur, Ausbeute: 48%).

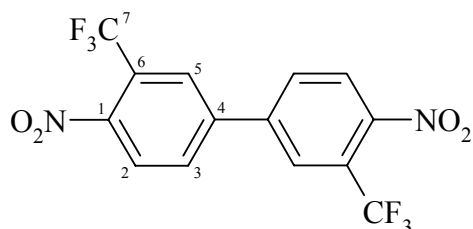


¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ): 7,37 (m, H-3, 1 H); 7,07 (m, H-2, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 162,88 (d, ¹J_{C-F} = 251 Hz, C-1); 132,14 (C-3); 124,07 (q, ¹J_{C-F} = 294 Hz, C-6);

119,14 (d, $^4J_{C-F} = 3,8$ Hz, C-4); 115,41 (d, $^2J_{C-F} = 21,8$ Hz, C-2); 63,79 (Septett, $^2J_{C-F} = 25,8$ Hz, C-5). ^{19}F -NMR (235 MHz, $CDCl_3$, δ): -64,44 (s, 3 F, F-6); -112,17 (m, 1 F, F-1).

4.1.1.2 4,4'-Dinitro-3,3'-bis(trifluoromethyl)biphenyl (F)

88,40 g (1,39 mol) aktiviertes Kupferpulver^[231] werden unter Argonatmosphäre zu einer Lösung von 94,13 g (0,35 mol) 5-Bromo-2-nitrobenzotrifluoride in 200 ml *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gegeben und für 72 Stunden auf 155°C erwärmt. Danach fällt man die Lösung in Wasser aus, filtriert den roten Niederschlag und wäscht nacheinander mit Wasser und 1 M HCl. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Chloroform und anschließendem Trocknen bei 65°C im Vakuum erhält man ein gelbes Produkt (Ausbeute: 78%).



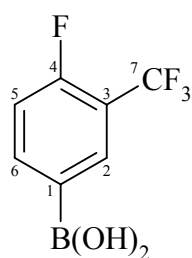
1H -NMR (250 MHz, Aceton-*d*6, δ): 8,46 (m, H-5, 1 H); 8,43 (dd, $^3J_{H-H} = 8,5$ Hz, $^5J_{H-H} = 2,2$ Hz, H-2, 1 H); 8,25 (d, $J = 8,25$ Hz, H-3, 2 H). ^{13}C -NMR (63 MHz, Aceton-*d*6, δ): 148,92 (C-1); 143,14 (C-4); 134,14 (C-3); 128,45 (q, $^3J_{C-F} = 5,1$ Hz, C-5); 124,13 (q, $^2J_{C-F} = 34,1$ Hz, C-6); 123,11 (q, $^1J_{C-F} = 273$ Hz, C-7). ^{19}F (235 MHz, Aceton-*d*6, δ): -55,58 (s, F-7, 3 F).

4.1.1.3 4-Fluoro-3-trifluoromethylphenylboronsäure (G)

2,399 g (98,74 mmol) aktivierte (durch Erwärmen in Gegenwart einiger Iodkristalle auf 60°C) Magnesiumspäne werden in 300 ml wasserfreiem Diethylether suspendiert. 21,9887 g (90,49 mmol) 5-Bromo-2-fluorobenzotrifluorid, gelöst in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF), werden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die so entstandene *Grignard-Verbindung* wird langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 49,18 g (0,473 mol) Trimethylborat in 400 ml wasserfreiem Diethylether gegeben. Nach vollendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und lässt noch 16 Stunden bei dieser Temperatur weiterreagieren. Nach Zugabe von 375 ml

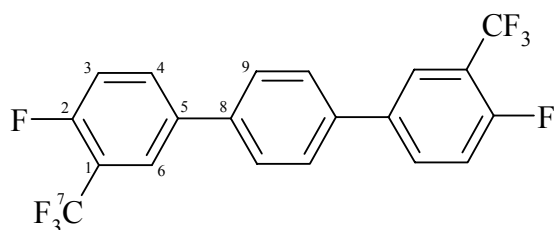
3 M HCl wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein weißes Produkt, das mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet wird (Ausbeute: 69%).



¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8,20 – 8,07 (m, H-2, H-5, 2 H); 7,46 – 7,36 (m, H-6, 1 H). ¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 160,25 (d, ¹J_{C-F} = 254,2 Hz, C-4); 140,20 (m, C-2); 135,52 (m, C-1); 131,52 (m, C-6); 123,07 (q, ¹J = 271,9 Hz, C-7); 116,49 (m, C-3); 116,10 (m, C-5). ¹⁹F-NMR (188 MHz, DMSO-*d*₆, δ): -110,29 (s, F-4, 1 F); -55,65 (s, F-7, 3 F).

4.1.1.4 4,4''-Difluoro-3,3''-bis(trifluoromethyl)-*p*-terphenyl (H)

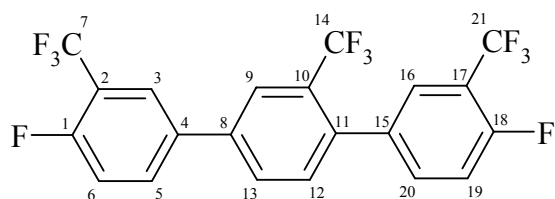
8,6366 g (41,54 mmol) 4-Fluoro-3-trifluoromethylphenylboronsäure und 4,8300 g (17,31 mmol) 1,4-Dibromobenzol, 130 ml Toluol, 130 ml wässrige 1 M Na₂CO₃-Lösung und 0,60 g (3 mol%) Pd(PPh₃)₄ werden 5 Tage lang intensiv bei 115°C gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit Toluol extrahiert und die vereinigten Phasen zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen der Lösung filtriert man über Al₂O₃ (Typ 100 – 125 mesh, Aktivität 1, Bettlänge: 20 cm, Bettdurchmesser: 2 cm) zur Entfernung von Pd(PPh₃)₄. Man wäscht mit 1 Liter Toluol nach, dampft das Filtrat ein, kristallisiert aus Toluol/*n*-Hexan (1/10) um und trocknet das Produkt schließlich bei 65°C im Vakuum.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Aceton-*d*6, δ): 7,78 – 7,87 (H-6, H-4, 2 H); 7,62 (s, H-9, 2 H); 7,29 (dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = ^3\text{J}_{\text{H-F}} = 9,5$ Hz, H-3, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, Aceton-*d*6, δ): 160,10 (dd, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 254,7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 2,1$ Hz, C-2); 139,04 (s, C-8); 138,00 (d, $^4\text{J}_{\text{C-F}} = 3,9$ Hz, C-5); 134,04 (d, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 8,66$ Hz, C-4); 128,61 (s, C-9); 126,33 (m, C-6); 123,64 (q, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 256,7$ Hz, C-7); 118,77 (dq, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 20,2$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 12,5$ Hz, C-1); 118,54 (d, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 20,8$ Hz, C-2). $^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, Aceton-*d*6, δ): -114,04 (m, F-2,1 F); -56,91 (d, $^4\text{J}_{\text{F-F}} = 12,9$ Hz, F-7,3 F).

4.1.1.5 4,4''-Difluoro-2',3,3''-tris(trifluoromethyl)-*p*-terphenyl (I)

6,6707 g (32,08 mmol) 4-Fluoro-3-trifluoromethylphenylboronsäure und 4,0629 g (13,367 mmol) 2,5-Dibromobenzotrifluorid, 130 ml Toluol, 130 ml wässrige 1 M Na_2CO_3 -Lösung und 0,4635 g (3 mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ werden 5 Tage lang intensiv bei 115°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog Kapitel 4.1.1.4.



^1H , $^{13}\text{C-HSQC-NMR}$ (250 MHz, 63 MHz, CDCl_3 , δ): 7,27 (m, 1,00 H)/116,65 (H-19/C-19); 7,34 (m, 1,07 H)/117,81 (H-6/C-6); 7,44 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,2$ Hz, 0,90 H)/132,87 (H-12/C-12); 7,55 (m, 0,90 H)/134,48 (H-20/C-20); 7,61 (m, 0,92 H)/127,80 (H-16/C-16); 7,78 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, 0,92 H)/130,07 (H-13/C-13); 7,80 (m, 1,11 H)/132,55 (H-5/C-5); 7,85 (m, 1,07 H)/125,95 (H-3/C-3); 7,93 (s, 1,00 H)/124,98 (H-9/C-9). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , δ): 159,87 (qd, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 259,0$ Hz (1 F), $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 2,0$ Hz (3 F), C-18); 159,57 (qd, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 258,5$ Hz (1 F), $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 2,0$ Hz (3 F), C-1); 139,17 (m, C-8); 138,33 (q, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 1,6$ Hz (3 F), C-11); 135,71 (d, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 4,0$ Hz, C-15); 135,32 (d, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 4,3$ Hz, C-4); 134,48 (qqd, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 8,9$ Hz (1 F), $^5\text{J}_{\text{C-F}} = 1,7$ Hz (3 F), $^5\text{J}_{\text{C-F}} = 0,7$ Hz, C-20); 132,87 (m, C-12); 132,55 (qd, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 8,5$ Hz (1 F), $^5\text{J}_{\text{C-F}} = 1,0$ Hz (3 F), C-5); 130,07 (m, C-13); 129,60 (q, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 30,1$ Hz, C-10); 127,80 (dq, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 4,6$ Hz (3 F), $^5\text{J}_{\text{C-F}} = 1,7$ Hz (3 F), $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 1,5$ Hz (1 F), C-16); 125,95 (dq, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 4,6$ Hz (3 F), $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 2,0$ Hz (1 F), C-3); 124,98 (q, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 5,0$ Hz, C-9); 123,71 (q, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 274$ Hz (3 F), C-14); 122,46 (q, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 274$ Hz, C-7); 122,44 (q, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 274$ Hz, C-21); 119,34 (dq, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 33,1$ Hz (3 F), $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 12,8$ Hz (1 F), C-2); 118,14 (dq, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 33,5$ Hz (3 F), $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 12,9$ Hz (1 F), C-17); 117,81 (d, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 21,1$ Hz, C-6); 116,65 (d, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 20,8$ Hz, C-19).

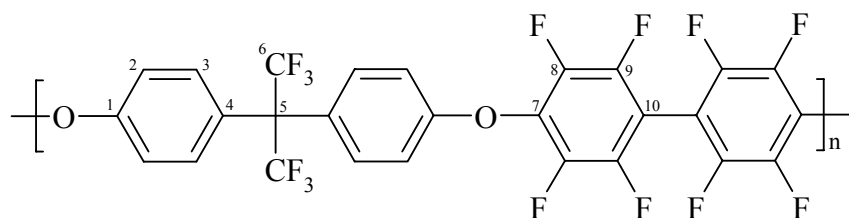
^{19}F -NMR (235 MHz, CDCl_3 , δ): -115,54 (m, F-1, 1 F); -115,33 (m, F-18, 1 F); -61,54 (d, $^4J_{\text{F-F}} = 7,8$ Hz, F-7, 3 F); -61,49 (d, $^4J_{\text{F-F}} = 7,8$ Hz, F-21, 3 F); -57,12 (s, F-14, 3 F).

4.1.2 Synthese teilfluorierter *homo*- und statistischer *co*-Poly(aryle)

Wie in Kapitel 4.1 bereits diskutiert, wird die Polymerisierbarkeit einer bestimmten Monomerkombination nicht nur durch ihre chemischen Strukturen bestimmt, sondern auch durch die Reaktionsbedingungen und angewandte Methode. In dieser Arbeit werden insgesamt vier verschiedene Methoden der Polykondensation angewandt, die in den folgenden Unterkapiteln an jeweils einer optimierten Synthese beschrieben werden. Ferner enthält jedes Unterkapitel eine Übersicht über die nach der jeweiligen Methode hergestellten Poly(aryle) mit den entsprechenden Reaktionsbedingungen und NMR-spektroskopischen Charakterisierungsdaten.

4.1.2.1 Polykondensation mit K_2CO_3 (Methode 1)

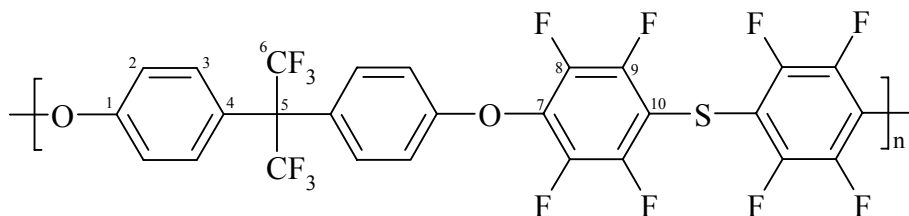
Polymer 26a: 15,0295 g (44,70 mmol) 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan und 15,3027 g (45,80 mmol) Decafluorobiphenyl, 254 ml *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) und 17,2763 g (0,125 mol) Kaliumcarbonat werden in einem mit Argoninlet und -outlet, Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk ausgestatteten 500ml-Dreihalskolben 23 Stunden auf 80°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man von überschüssigem Kaliumcarbonat und gebildeten Kaliumfluorid ab und gibt das Filtrat tropfenweise in Wasser. Das ausgefallene Produkt wird abgetrennt, zweimal mit Wasser und Methanol gewaschen und 16 Stunden bei 55°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 95%.



^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz, δ): 7,43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,71$ Hz, H-3, 1 H); 7,07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,52$ Hz, H-2, 1 H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz, δ): 157,04 (C-1); 144,88 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-8); 141,80 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-9); 134,78 (m, C-7); 132,02 (C-3); 128,95 (C-4); 124,07 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 287$ Hz, C-6); 115,50 (C-2); 103,17 (m, C-10); 63,26 (Septett, $^2J_{\text{C-F}} = 26$ Hz, C-5).

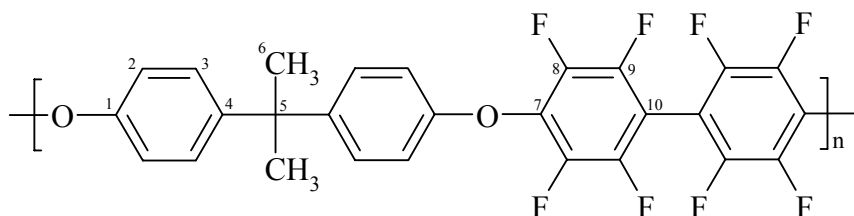
^{19}F -NMR (CDCl_3 , 188 MHz, δ): -152,69 (s, F-8, 4 F); -137,78 (s, F-9, 4 F); -64,33 (s, F-6, 6 F).

Polymer 28a: Reaktionsbedingungen: 80°C (7 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 0,947; Monomerkonzentration: 11,5 wt.%; Lösungsmittel: NMP; Ausbeute: 70%.



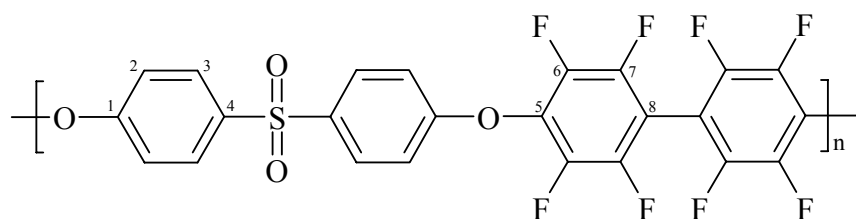
^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz, δ): 7,35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,31$ Hz, H-3, 1 H); 6,96 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,10$ Hz, H-2, 1 H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz, δ): 156,93 (C-1); 147,53 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-9); 141,66 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-8); 134,62 (m, C-7); 131,94 (C-3); 128,87 (C-4); 123,97 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 286$ Hz, C-6); 115,37 (C-2); 107,35 (m, C-10); 63,69 (Septett, $^2J_{\text{C-F}} = 25,6$ Hz, C-5).

Polymer 29a: Reaktionsbedingungen: 80°C (23 h), 90°C (2 h), 100°C (2 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 0,977; Monomerkonzentration: 10,6 wt.%; Lösungsmittel: DMAc; Ausbeute: 82%.



^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz, δ): 7,22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,54$ Hz, H-2, 4 H); 6,96 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,54$ Hz, H-3, 4 H); 1,68 (s, H-6, 6 H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz, δ): 154,98 (C-1); 146,31 (C-4); 144,81 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-8); 141,82 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-9); 135,58 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 13$ Hz, C-7); 128,22 (C-3); 115,41 (C-2); 102,55 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 13$ Hz, C-10); 42,21 (C-5); 30,94 (C-6). ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 188 MHz, δ): -152,73 (s, F-8, 4 F); -138,37 (s, F-9, 4 F).

Polymer 30a: Reaktionsbedingungen: 80°C (23 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 0,977; Monomerkonzentration: 11,2 wt.%; Lösungsmittel: DMAc; Ausbeute: 82%.

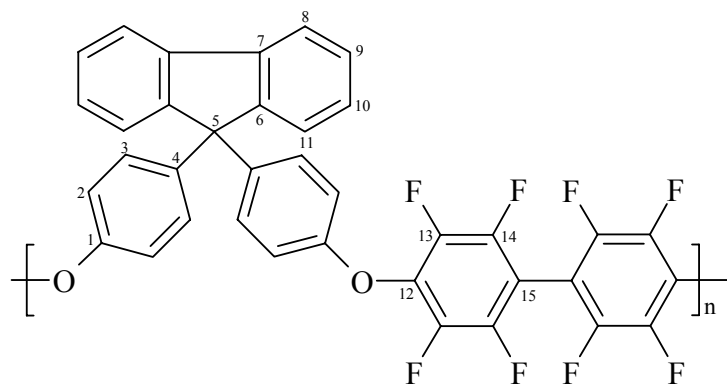


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, δ): 7,98 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,31$ Hz, H-3, 1 H); 7,16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,72$ Hz, H-2, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz, δ): 160,03 (C-1); 144,58 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-6); 141,58 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-7); 137,25 (C-4); 134,17 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 13$ Hz, C-5); 130,27 (C-3); 116,46 (C-2); 103,61 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 13$ Hz, C-8). $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 188 MHz, δ): -152,28 (s, F-6, 4 F); -137,07 (s, F-7, 4 F).

Polymer 31a: Reaktionsbedingungen: 80°C (23 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 0,977; Monomerkonzentration: 10,1 wt.%; Lösungsmittel: DMAc; Ausbeute: 92%.

Unlöslich in gängigen Lösungsmitteln. Elementaranalyse {experimentelle (theoretische) Werte in [%]}: C: 55,78 (56,26); H: 1,69 (1,57); S: 6,35 (6,26); F: 26,57 (29,66).

Polymer 32a: Reaktionsbedingungen: 75°C (16 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 0,997; Monomerkonzentration: 14,9 wt.%; Lösungsmittel: DMAc; Ausbeute: 89%.



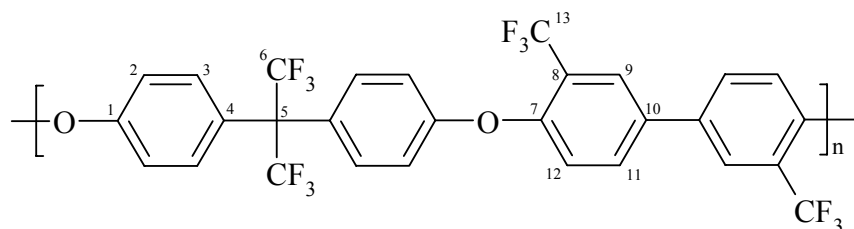
$^1\text{H},^{13}\text{C-HSQC-NMR}$ (250 MHz, 63 MHz, CDCl_3 , δ): 7,78/120,34 (H-8/C-8); 7,39/125,97 (H-11/C-11); 7,37/127,79 (H-9/C-9); 7,26/127,89 (H-10/C-10); 7,19/129,59 (H-3/C-3); 6,90/115,58 (H-2/C-2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7,78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,77$ Hz, H-8, 1 H); 7,39 – 7,30 (H-9, H-11, 2 H); 7,26 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,28$ Hz, H-10, 1 H); 7,19 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,21$ Hz, H-3, 2 H); 6,90 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,91$ Hz, H-2, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz, δ): 155,76 (C-1);

150,84 (C-6); 144,81 (d, $^1J_{C-F} = 253$ Hz, C-13); 142,00 (d, $^1J_{C-F} = 253$ Hz, C-14); 141,55 (C-7); 140,00 (C-4); 135,76 – 135,13 (C-12); 129,59 (C-3); 127,89 (C-10); 127,79 (C-9); 125,97 (C-11); 120,34 (C-8); 115,58 (C-2); 103,12 – 102,25 (C-15); 64,23 (C-5). ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 188 MHz, δ): -152,97 (s, F-13, 1 F); -138,22 (s, F-14, 1 F).

Polymer 33a: Reaktionsbedingungen: 80°C (23 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 0,977; Monomerkonzentration: 10,1 wt.%; Lösungsmittel: DMAc; Ausbeute: 86%.

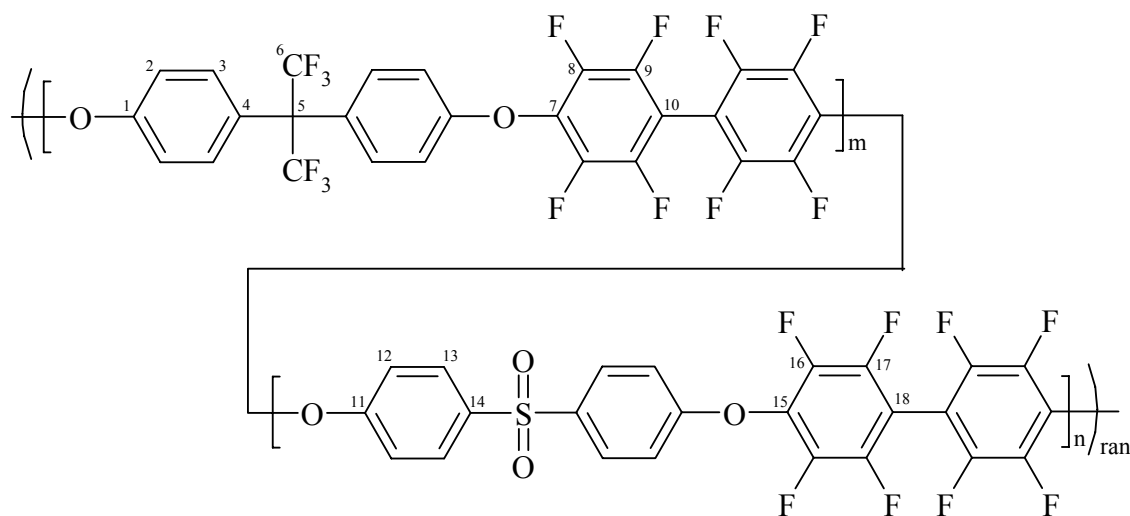
Unlöslich in gängigen Lösungsmitteln. Elementaranalyse {experimentelle (theoretische) Werte in [%]}: C: 58,09 (60,02); H: 1,86 (1,68); F: 28,32 (31,64).

Polymer 37a: Reaktionsbedingungen: 80°C (38 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 1,000; Monomerkonzentration: 22,5 wt.%; Lösungsmittel: NMP; Ausbeute: 76%.



^1H -NMR (200 MHz, THF-*d*8, δ): 8,04 (s, H-9, 1 H); 7,92 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, $^5J_{\text{H-H}} = 1,5$ Hz, H-12, 1 H); 7,50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, H-3, 2 H); 7,29 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, H-11, 1 H); 7,17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, H-2, 2 H). ^{13}C -NMR (63 MHz, THF-*d*8, δ): 159,41 (C-1); 155,98 (C-7); 137,09 (C-4); 134,26 (C-12); 133,96 (C-3); 130,53 (C-10); 127,77 (q, $^3J_{C-F} = 5,0$ Hz, C-9); 126,37 (q, $^1J_{C-F} = 288$ Hz, C-6); 125,35 (q, $^1J_{C-F} = 273$ Hz, C-13); 124,10 (q, $^2J_{C-F} = 31,4$ Hz, C-8); 122,87 (C-11); 120,36 (C-2); 65,93 (Septett, $^2J_{C-F} = 24,8$ Hz, C-5). ^{19}F -NMR (63 MHz, THF-*d*8, δ): -57,17 (F-13, 1 F); -59,33 (F-6, 1 F).

Statistische *co*-Poly(aryle) 40a (*m* = 0,25), 41a (*m* = 0,50) und 42a (*m* = 0,25) der allgemeinen Struktur:



Polymer 40a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, δ): 7,97 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,72$ Hz, H-13, 0,23 H); 7,42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,49$ Hz, H-3, 0,75 H); 7,15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,49$ Hz, H-12, 0,24 H); 7,06 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,72$ Hz, H-2, 0,71 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz, δ): 160,01 (C-11); 157,01 (C-1); 144,89 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-8, C-16); 141,60 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-9, C-17); 137,21 (C-14); 134,75 (m, C-7); 133,70 (m, C-15); 132,00 (C-3); 130,22 (C-13); 128,92 (C-4); 124,05 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 287$ Hz, C-5); 116,39 (C-12); 115,49 (C-2); 103,96 – 103,39 (C-10, C-18); 63,75 (Septett, $^2J_{\text{C-F}} = 26$ Hz, C-5). $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 235 MHz, δ): -64,32 (s, F-6, 4,50 F); -137,13 (m, F-9, 1,00 F), -137,77 (m, F-17, 3 F); -152,24 – -152,73 (F-8, F-16, 4 F).

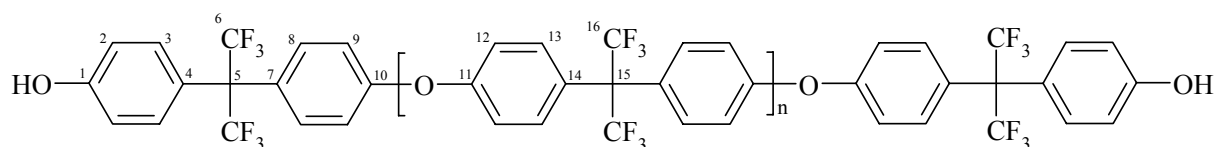
Polymer 41a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, δ): 7,97 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,51$ Hz, H-13, 0,50 H); 7,42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,30$ Hz, H-3, 0,52 H); 7,15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,51$ Hz, H-12, 0,48 H); 7,06 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,72$ Hz, H-2, 0,49 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz, δ): 159,99 (C-11); 156,99 (C-1); 144,48 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-8, C-16); 141,55 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-9, C-17); 137,27 (C-14); 134,84 (m, C-7); 134,10 (m, C-15); 131,99 (C-3); 130,21 (C-13); 128,94 (C-4); 124,05 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 288$ Hz, C-5); 116,41 (C-12); 115,48 (C-2); 103,68 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 19$ Hz, C-10); 103,02 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 19$ Hz, C-18); 63,78 (Septett, $^2J_{\text{C-F}} = 26$ Hz, C-5). $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 235 MHz, δ): -64,32 (s, F-6, 3 F); -137,09 (m, F-17, 2 F); -137,74 (s, F-9, 2 F); -152,24 – -152,73 (F-8, F-16, 4 F).

Polymer 42: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, δ): 7,96 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,72$ Hz, H-13, 0,75 H); 7,40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,26$ Hz, H-3, 0,25 H); 7,14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,49$ Hz, H-12, 0,72 H); 7,05 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,72$ Hz, H-2, 0,25 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz, δ): 159,96 (C-11); 156,96 (C-1); 144,80 (d, $J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-8, C-16); 141,59 (d, $J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-9, C-17); 137,17 (C-14); 134,81 (m, C-7); 134,00 (m, C-15); 131,97 (C-3); 130,20 (C-13); 128,90 (C-4); 124,01 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 288$ Hz, C-5);

116,38 (C-12); 115,47 (C-2); 104,05 – 102,60 (C-10, C-18); 63,71 (Septett, $^2J_{C-F} = 26$ Hz, C-5). ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 235 MHz, δ): -64,32 (s, F-6, 1,50 F); -137,08 (m, F-17, 3 F); -137,71 (m, F-9, 1 F); -152,24 – -152,73 (F-8, F-16, 4 F).

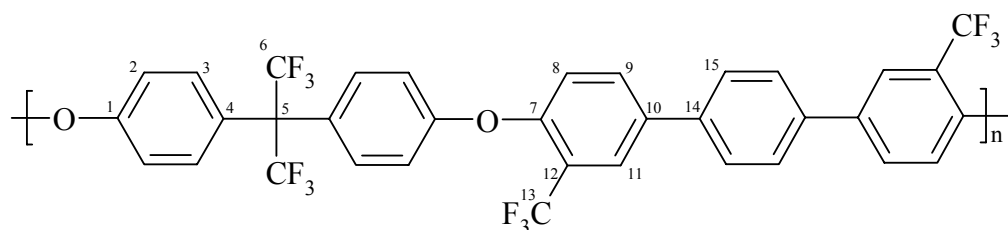
4.1.2.2 Polykondensation mit K_2CO_3 und Toluol (Methode 2)

Polymer 36a: 1,6812 g (5,000 mmol) 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphenol, 1,7005 g (5,000 mmol) 2,2-Bis(4-fluorophenyl)hexafluoropropan, 2,073 g (15,00 mmol) Kaliumcarbonat werden in einem 100ml-Dreihalskolben (ausgestattet mit Argoninlet, Wasserabscheider, Rückflusskühler und Quecksilberbubbler) in ein Lösungsmittelgemisch aus 22 ml wasserfreiem 1-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) und 40 ml wasserfreiem Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden auf 145°C erwärmt, um das entstehende Reaktionswasser zu entfernen. Die entwässerte Reaktionsmischung wird 16 Stunden bei 180°C gerührt und während dieser Zeit zweimal mit je 10 ml wasserfreiem NMP verdünnt. Schließlich fällt man das Polymer in 500 ml Wasser (versetzt mit 20 ml 10 M Salzsäure) aus, wäscht zweimal mit Wasser und zweimal mit Methanol. Das Polymer wird 16 Stunden lang bei 90°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 59%.



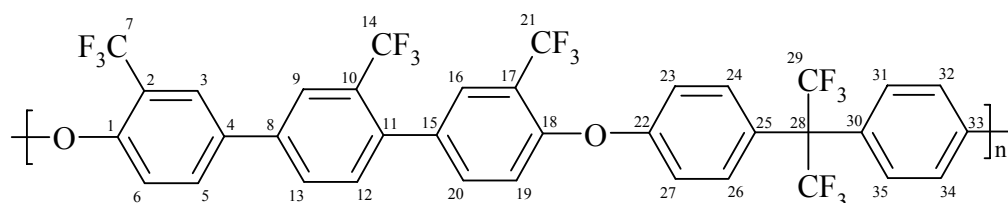
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , δ): 7,40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, H-8, H-13, 1 H); 7,26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, H-3, 0,06 H); 7,03 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, H-9, H-12, 1 H); 6,82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, H-2, 0,06 H). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , δ): 156,93 (C-11); 131,89 (C-13); 128,50 (C-14); 124,19 (q, $^1J_{C-F} = 286,6$ Hz, C-16); 118,53 (C-12); 63,85 (C-15, Septett, $^2J_{C-F} = 25,6$ Hz). Die C-Atome C-1 bis C-10 konnten wegen der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C im Vergleich zu ^1H nicht detektiert werden. ^{19}F -NMR (235 MHz, CDCl_3 , δ): -64,06 (s, F-16, 1 F); -64,13 (s, F-6, 0,12 F).

Polymer 38a: Reaktionsbedingungen: 180°C (5 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 1,000; Monomerkonzentration: 8,6 wt.%; Lösungsmittel: NMP; Ausbeute: 75%.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7,95 (s, H-9, 1 H); 7,76 (d, $^3J_{\text{H-F}} = 7,7$ Hz, H-11, 1 H); 7,68 (s, H-15, 2 H); 7,43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz, H-3, 2 H); 7,15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz, H-8, 1 H); 7,08 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz, H-2, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , δ): 157,30 (C-1); 153,76 (C-7); 138,63 (C-14); 136,25 (C-10); 131,97 (C-9); 128,66 (C-3); 127,60 (C-15); 125,92 (C-11); 122,56 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 31,8$ Hz, C-12); 120,77 (C-2); 118,33 (C-8). C-5, C-6 und C-13 wurden nicht gefunden. $^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3 , δ): -60,62 (s, F-13, 1 F); -62,79 (s, F-6, 1 F).

Polymer 39a: Reaktionsbedingungen: 180°C (3 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 1,000; Monomerkonzentration: 8,0 wt.% (bei $t = 0$ h) – 5,8 wt.% (ab $t = 2$ h); Lösungsmittel: NMP; Ausbeute: 87%.

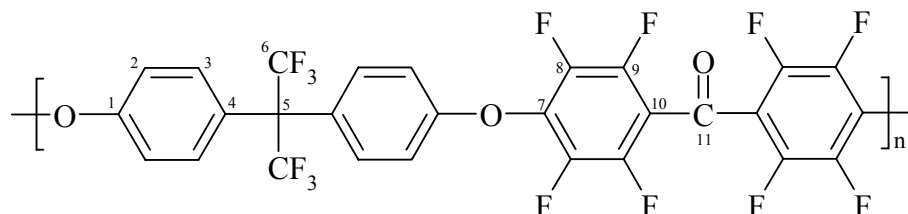


$^1\text{H}, ^{13}\text{C-HSQC-NMR}$ (250 MHz, 63 MHz, CDCl_3 , δ): 7,25 (m, 3,99 H)/119,77 (H-23/C-23, H-27/C-27, H-32/C-32, H-34/C-34); 7,28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9,2$ Hz, 1,00 H)/120,76 (H-6/C-6); 7,33 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,9$ Hz, 0,88 H)/121,97 (H-19/C-19); 7,55 (m, 3,92 H)/133,14 (H-24/C-24, H-26/C-26, H-31/C-31, H-35/C-35); 7,63 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz, 0,86 H)/134,22 (H-12/C-12); 7,70 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 9,2$ Hz, 0,82 H)/135,75 (H-20/C-20); 7,80 (s, 0,99)/128,84 (H-9/C-9); 8,11 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz, 0,91 H)/131,54 (H-13/C-13); 8,11 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz, 0,93 H)/133,87 (H-5/C-5); 8,18 (s, 0,94 H)/125,81 (H-3/C-3); 8,20 (s, 0,88 H)/127,13 (H-16/C-16). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, Aceton- d_6 , δ): 158,29 (C-22); 158,17 (C-33); 155,36 (q, $^3J_{\text{C-F}} = 1,6$ Hz, C-18); 155,12 (q, $^3J_{\text{C-F}} = 1,7$ Hz, C-1); 140,19 (C-8); 139,40 (q, $^3J_{\text{C-F}} = 1,89$ Hz, C-11); 136,08 (C-15); 135,94 (C-4); 135,75 (m, C-20); 134,22 (C-12); 133,87 (C-5); 133,14 (C-24, C-26, C-31, C-35); 131,54 (C-13); 129,75 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 30,1$ Hz, C-10); 129,68 (C-25); 129,62 (C-30),

128,84 (q, $^3J_{C-F} = 5,0$ Hz, C-9); 127,13 (q, $^3J_{C-F} = 5,0$ Hz, C-16); 125,81 (q, $^3J_{C-F} = 5,35$ Hz, C-3); 125,38 (q, $^1J_{C-F} = 287$ Hz, C-29); 125,22 (q, $^1J_{C-F} = 274$ Hz, C-14); 124,46 (q, $^1J_{C-F} = 273$ Hz, C-7); 124,40 (q, $^1J_{C-F} = 273$ Hz, C-21); 122,88 (q, $^2J_{C-F} = 31,6$ Hz, C-2); 121,97 (C-6); 121,71 (q, $^2J_{C-F} = 31,5$ Hz, C-17); 120,76 (C-19); 119,81 (C-23, C-27); 119,73 (C-32, C-34); 64,96 (Septett, $^2J_{C-F} = 25,8$ Hz, C-28). ^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$, δ): -59,53 (s, F-29, 2 F); -57,25 (s, F-21, 1 F); -57,18 (s, F-7, 1 F); -52,18 (s, F-14, 1 F).

4.1.2.3 Polykondensation mit CaH_2/CsF (Methode 3)

Polymer 27a: Zu einer Lösung von 2,2618 g (6,25 mmol) Decafluorobenzophenon und 2,1003 g (6,25 mmol) 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan in 40 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) werden unter Argonatmosphäre 94 mg (0,619 mmol) Cesiumfluorid (CsF) und 562 mg (13,55 mmol) Calciumhydrid (CaH_2) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 19 Stunden auf $75^\circ C$ erwärmt. Danach werden die anorganischen Bestandteile abgetrennt, das Polymer in Wasser (versetzt mit 20 ml 10 M Salzsäure) ausgefällt, zweimal mit Wasser und zweimal mit Methanol gewaschen. Schließlich trocknet man das erhaltene Polymer 16 Stunden bei $60^\circ C$ im Vakuum.



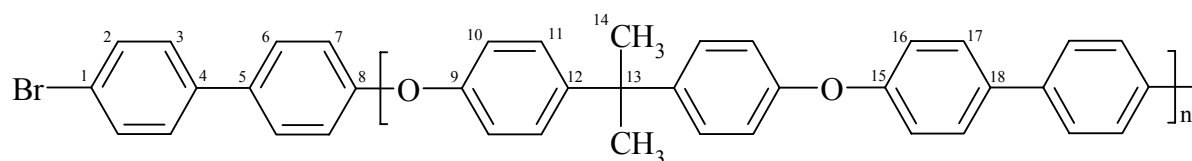
1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz, δ): 7,40 (d, $^3J_{H-H} = 8,31$ Hz, H-3, 4 H); 7,02 (d, $^3J_{H-H} = 8,51$ Hz, H-2, 4 H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50 MHz, δ): 176,36 (C-11); 156,71 (C-1); 145,36 (d, $^1J_{C-F} = 258$ Hz, C-9); 141,46 (d, $^1J_{C-F} = 258$ Hz, C-8); 136,91 (m, C-7); 132,03 (C-3); 129,21 (C-4); 123,98 (q, $^1J_{C-F} = 287$ Hz, C-6); 115,60 (C-2); 115,08 (m, C-10); 63,50 (Septett, $^2J_{C-F} = 25,6$ Hz, C-5). ^{19}F -NMR ($CDCl_3$, 188 MHz, δ): -151,76 (s, F-8, 2 F); -141,49 (s, F-9, 2 F); -64,35 (s, F-6, 3 F).

4.1.2.4 Ullmann'sche Biaryletherpolykondensation (Methode 4)

Polymer 34a: 22,829 g (100,00 mmol) 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 75 ml Toluol und 120 g Benzophenon werden in einen 500 ml-Dreihalskolben (ausgestattet mit Argoninlet, Wasserabscheider, Rückflusskühler, Innenthermometer und mechanischem Rührer) gegeben. Die Mischung wird unter ständigem Rühren auf 60°C erwärmt. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, werden 16,00 g einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid (50 wt.% NaOH, 0,20 mol) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 140°C erwärmt und das Wasserazeotrop abgetrennt. Danach wird die Lösung auf 80°C abkühlen gelassen und 31,200 g (0,10 mol) 4,4'-Dibromobiphenyl werden zugegeben. Die Mischung wird erneut auf 200°C erhitzt. 10 ml Katalysatorlösung (siehe unten) werden nun zur Reaktionsmischung gegeben und diese für 17 Stunden bei 200°C gehalten. Schließlich werden 10 g Brombenzol hinzugeben. Nach einer Stunde Rühren bei 200°C wird die Mischung auf 100°C abkühlen gelassen und es werden 200 g Toluol hinzugefügt. Das Polymer wird nun in Essigsäure/Methanol (25 g CH₃COOH, 1000 g Methanol) ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und für 8 Stunden in 2 Litern siedendem Wasser belassen. Das Produkt wird abfiltriert und bei 100°C getrocknet. Anschließend wird das Polymer in 300 g THF gelöst. Nach dem Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen wird das Polymer erneut in Methanol ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 42%.

Herstellung der Katalysatorlösung:

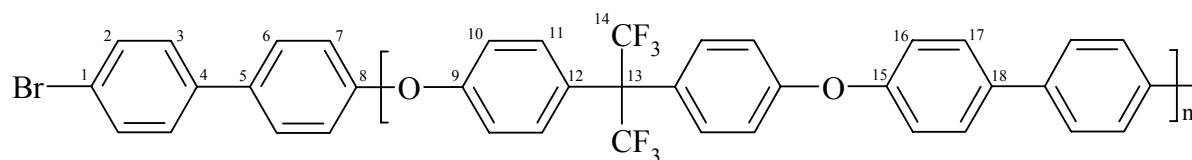
3,00 g (0,223 mol) Kupfer(I)chlorid CuCl werden unter Argonatmosphäre zu 20 g einer frisch destillierten Chinolinlösung gegeben. Die Mischung wird 48 Stunden bei 25°C gerührt. 10 ml der dekantierten Lösung werden als Katalysator eingesetzt.



^1H , ^{13}C -HSQC-NMR (250 MHz, 63 MHz, CDCl_3 , δ): 7,54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, 0,60 H)/131,79 (H-2/C-2); 7,50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, 1,02 H)/128,19 (H-17/C-17; H-6/H-6); 7,42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz, 0,60 H)/128,35 (H-3/C-3); 7,25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz, 1,00 H)/128,07 (H-11/C-11); 7,08 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, 1,01 H)/118,94 (H-16/C-16; H-7/C-7); 6,98 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 0,99 H)/118,47 (H-10/C-10). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , δ): 157,28 (C-8, C-15); 154,71 (C-9); 145,80 (C-12); 139,43 (C-4, C-5); 134,77 (C-18); 131,79 (C-2); 128,35 (C-3); 128,19 (C-6, C-17); 128,07 (C-11); 121,18 (C-1); 118,94 (C-7, C-16); 118,47 (C-10); 42,15 (C-13); 31,02 (C-14).

Polymer 35a: Reaktionsbedingungen: 205°C (9 h); stöchiometrisches Verhältnis der Monomere: 1,000; Monomerkonzentration: 31,0 wt.%; Lösungsmittel: Benzophenon; Ausbeute: 56%.

Elementaranalyse für **35a** {experimentelle (theoretische) Werte in [%]}: C: 65,91 (65,31); H: 3,53 (3,27); Br: 3,50 (3,41). Die theoretischen Werte beziehen sich auf die Formeleinheit $\text{BrC}_{12}\text{H}_8(\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{F}_6)_9\text{Br}$.



^1H , ^{13}C -HSQC-NMR (250 MHz, 63 MHz, CDCl_3 , δ): 7,57 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, 1,00 H)/128,35 (H-6/C-6; H-17/C-17); 7,56 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,90$ Hz, 0,11 H)/131,94 (H-2/C-2); 7,43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,0$ Hz, 0,11 H)/128,51 (H-3/C-3); 7,40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 1,01 H)/131,69 (H-11/C-11); 7,15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 1,00 H)/120,07 (H-7/C-7; H-16/C-16); 7,04 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz, 1,00 H)/117,48 (H-10/C-10). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3 , δ): 158,05 (C-8, C-15); 155,39 (C-9); 139,24 (C-4, C-5), 136,42 (C-18); 131,94 (C-2); 131,94 (C-11); 128,51 (C-3); 128,35

(C-6, C-17); 127,62 (C-12); 124,28 (q, $^1J_{C-F} = 287$ Hz, C-14); 120,07 (C-7, C-16); 117,48 (C-10); 63,75 (Septett, $^2J_{C-F} = 22,70$ Hz).

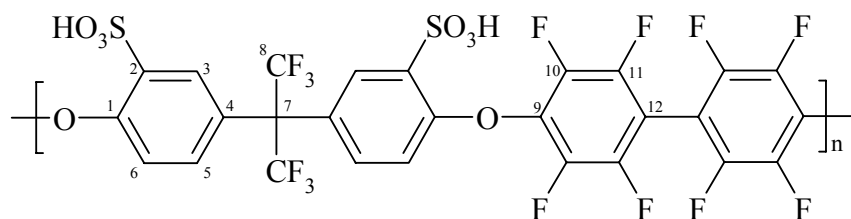
4.1.3 Sulfonierung teilfluorierter *homo*- und statistischer *co*-Poly(aryl)e

Sofern die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Poly(aryl)e über ein ausreichend hohes Molekulargewicht sowie gute Membranbildungseigenschaften verfügen, werden sie mittels der im Folgenden ausgearbeiteten Verfahren sulfoniert.^[120, 121, 232]

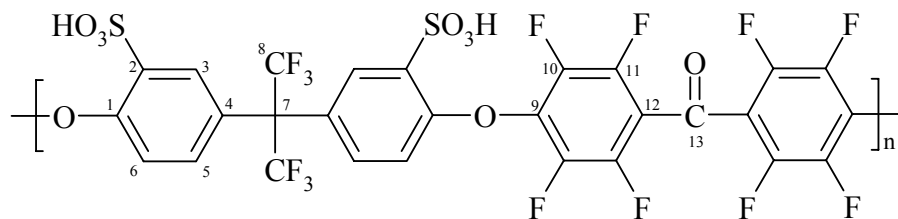
4.1.3.1 Heterogene Sulfonierung mit (rauchender) Schwefelsäure

12,000 g des getrockneten Poly(aryl)s werden in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit mechanischem Rührwerk, Rückflusskühler und Trockenrohr (P_2O_5) mit einer entsprechenden Menge (rauchender) Schwefelsäure entsprechender Konzentration versetzt und für die im jeweiligen Kapitel angegebene Zeiten gerührt. Danach gießt man die Reaktionsmischung langsam auf Eis und dialysiert die erhaltene Suspension/Lösung 4 Tage lang (Visking Dialyseschlauch MWCO 12 – 14000 Da). Schließlich dampft man die Lösung ein und trocknet das Poly(aryl)-Ionomer 16 Stunden bei 110°C im Vakuum.

Ionomer 26b: Sulfonierungsreagenz: 220 ml H_2SO_4 (65% SO_3); Reaktionszeit: 2 h; Ausbeute: 78%.

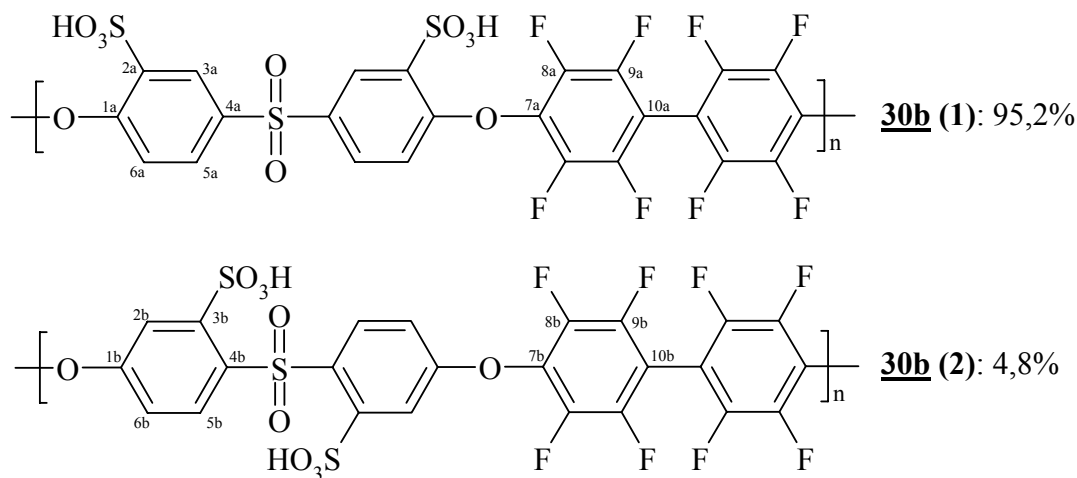


1H , ^{13}C -HSQC-NMR (250 MHz, 63 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 7,99/130,36 (1 H, H-3/C-3); 7,30/117,25 (1,02 H, H-6/C-6); 7,24/132,25 (0,98 H, H-5/C-5). Kopplungsmuster sind auch im 2D-NMR-Spektrum nicht zweifelsfrei erkennbar. ^{13}C -NMR (DMSO-*d*₆, 63 MHz, δ): 153,29 (C-1); 144,37 (d, $^1J_{C-F} = 255$ Hz, C-10); 140,72 (d, $^1J_{C-F} = 255$ Hz, C-11); 137,23 (C-2); 135,25 (m, C-9); 132,25 (C-5); 130,36 (C-3); 127,18 (C-4); 124,03 (q, $^1J_{C-F} = 293$ Hz, C-8); 117,25 (C-6); 101,28 (C-12); 63,41 (Septett, $^2J_{C-F} = 25,8$ Hz, C-7). ^{19}F -NMR (DMSO-*d*₆, 188 MHz, δ): -58,83 (F-8, 3 F); -134,34 (d, $^3J_{C-F} = 15,3$ Hz, F-11, 2 F) 149,42 (d, $^3J_{C-F} = 17,1$ Hz, F-10, 2 F).

Ionomer 27c:

^1H , ^{13}C -HSQC-NMR (250 MHz, 63 MHz, CDCl_3 , δ): 7,95/130,15 (s, H-3/C-3); 7,27/117,79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$ Hz, H-6/C-6); 7,21/132,18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, H-5/C-5). ^{13}C -NMR (DMSO-*d*6, 63 MHz, δ): 176,70 (C-13); 152,93 (C-1); 145,09 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-11); 142,13 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-10); 137,49 (C-2); 137,81 (C-9); 132,18 (C-5); 130,15 (C-3); 127,60 (C-4); 123,93 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 285$ Hz, C-8); 117,79 (C-6); 113,12 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 14,8$ Hz, C-12). C-7 nicht gefunden. ^{19}F -NMR (188 MHz, DMSO-*d*6, δ): -58,86 (s, F-8, 6 F); -138,17 (s, F-11); 149,08 (s, F-10).

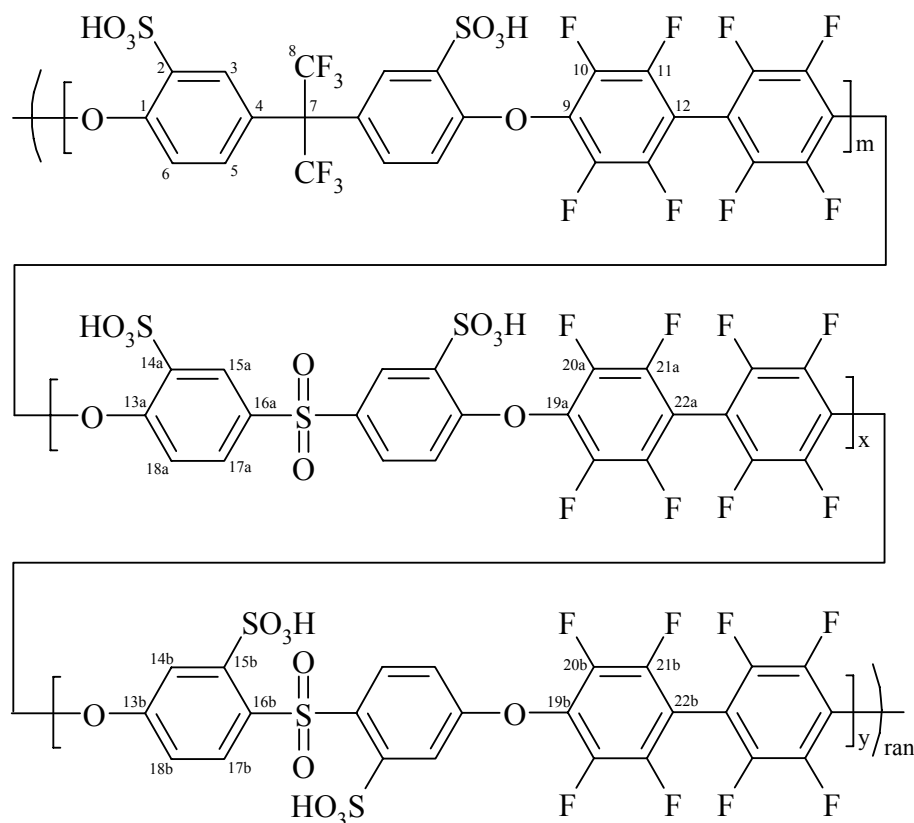
Ionomer 30b: Sulfonierungsreagenz: 220 ml H_2SO_4 (65% SO_3); Reaktionszeit: 2 h; Ausbeute: 98%.



^1H , ^{13}C -HSQC-NMR (250 MHz, 63 MHz, DMSO-*d*6, δ): 8,32 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 2,1$ Hz, 1 H)/128,43 (H-3a/C-3a); 8,12 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 2,1$ Hz, 0,05 H)/126,98 (H-2b/C-2b); 7,91 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2,0$ Hz, 1 H)/130,44 (H-5a/C-5a); 7,58 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, 0,05 H)/128,05 (H-5b/C-5b); 7,44 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, 1 H)/118,04 (H-6a/C-6a); 7,15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, 0,05 H)/116,65 (H-6b/C-6b). ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-*d*6, δ): 156,39 (C-1a); 152,83 (C-1b); 144,51 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-8a, C-8b); 143,50 (C-4b); 140,73 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-9a, C-9b); 138,21 (C-4a); 136,42 (C-3b); 135,98 (C-2a); 134,71 (m, C-7a, C-7b); 130,44 (5a); 128,43 (C-3a); 128,05 (C-5b); 126,98 (C-2b); 118,04 (C-6a); 116,65

(C-6b); 101,92 (m, C-10a, C-10b). ^{19}F -NMR (188 MHz, DMSO-*d*6, δ): -133,81 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 17,1$ Hz, F-9a); -134,65 (m, F-9b); -148,99 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 16,2$ Hz, F-8a); 149,83 (m, F-8b).

Ionomere 40b, 41b und 42b: Sulfonierungsreagenz: 220 ml H_2SO_4 (65% SO_3); Reaktionszeit: 2 h; Ausbeuten: 86% (**40b**), 88% (**41b**), 82% (**42b**).



Ionomer 40b: ^1H -NMR (400 MHz, DMSO-*d*6, δ): 8,32 (s, H-15a, 1 H); 8,12 (s, H-14b, 0,05 H); 7,98 (s, H-3, 3,15 H); 7,92 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,7$ Hz, H-17a, 1 H); 7,58 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz, H-17b, 0,05 H); 7,44 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$ Hz, H-18a, 1 H); 7,31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, H-6, 3,15 H); 7,25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, H-5, 3,15 H); 7,15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,9$ Hz, H-18b, 0,05 H): $x = 0,24$ und $y = 0,01$. ^{13}C -NMR (63 MHz, DMSO-*d*6, δ): 156,36 (C-13a); 153,34 (C-1); 144,50 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-10, C-20a); 140,69 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-11, C-21a); 138,17 (C-16a); 137,16 (C-2); 135,91 (C-14a); 135,30 (C-9); 134,67 (C-19a); 132,24 (C-5); 130,35 (C-17a); 130,26 (C-3); 128,39 (C-15a); 127,22 (C-4); 124,03 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 278$ Hz, C-8); 117,97 (C-18a); 117,11 (C-6); 101,97 (C-22a); 101,22 (C-12); 63,44 (Septett, $^2J_{\text{C-F}} = 24,9$ Hz, C-7). ^{13}C -Signale der Einheit y aufgrund der geringeren natürlichen Häufigkeit von ^{13}C im Vergleich zu ^1H nicht erkennbar. ^{19}F -NMR (188 MHz, DMSO-*d*6, δ): -64,32 (s, F-8, 4,50 F); -137,13 (m, F-21a, 1 F); -137,77 (m, F-11, 3 F); -152,24 – -152,73 (F-10, F-20a, 4 F).

Ionomer 41b: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8,31 (s, H-15a, 1 H); 8,11 (s, H-14b, 0,06 H); 7,98 (s, H-3, 1,06 H); 7,92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 10,0$ Hz, H-17a, 1 H); 7,58 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, H-17b, 0,06 H); 7,43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, H-18a, 1 H); 7,27 (Signalhaufen, H-5, H-6, 2,10 H); 7,14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, H-18b, 0,06 H): $x = 0,03$ und $y = 0,47$. $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 156,40 (C-13a); 153,38 (C-1); 144,48 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 280$ Hz, C-10, C-20a); 140,63 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 280$ Hz, C-11, C-21a); 138,16 (C-16a); 137,14 (C-2); 135,95 (C-14a); 135,25 (C-9); 134,55 (C-19a); 132,23 (C-5); 130,44 (C-17a); 130,27 (C-3); 128,43 (C-15a); 127,26 (C-4); 124,09 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 279$ Hz, C-8); 118,04 (C-18a); 117,10 (C-6); 102,03 (C-22a); 101,30 (C-12); C-7 wurde nicht gefunden. ^{13}C -Signale der Einheit y aufgrund der geringeren natürlichen Häufigkeit von ^{13}C im Vergleich zu ^1H nicht erkennbar. $^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, DMSO-*d*₆, δ): -58,84 (s, F-8, 3 F); -133,84 (F-21a, 2 F); -133,23 (F-11, 2 F); -149,00 (F-20a, 2 F); -149,36 (F-10, 2 F).

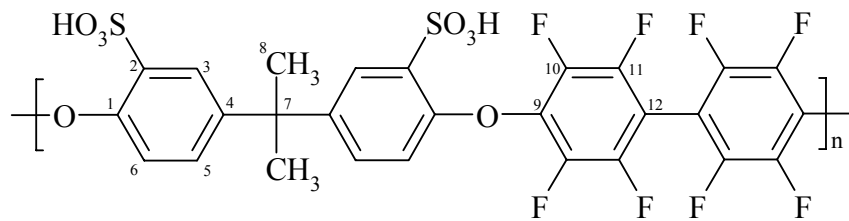
Ionomer 42b: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8,33 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 1,5$ Hz, H-15a, 2,84 H); 8,13 (s, H-14b, 0,16 H); 8,00 (s, H-3, 1 H); 7,93 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz, H-17a, 2,84 H); 7,59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz, H-17b, 0,16 H); 7,46 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, H-18a, 2,84 H); 7,32 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, H-6, 1 H); 7,25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, H-5, 1 H); 7,16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, H-18b, 0,16 H): $x = 0,71$ und $y = 0,04$. $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 156,31 (C-13a); 153,30 (C-1); 144,49 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-10, C-20a); 140,63 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-11, C-21a); 138,17 (C-16a); 137,21 (C-2); 135,89 (C-14a); 134,93 (C-9); 134,71 (C-19a); 132,15 (C-5); 130,32 (C-17a); 130,20 (C-3); 128,35 (C-15a); 127,19 (C-4); 117,95 (C-18a); 117,16 (C-6); 102,06 (C-22a); 101,44 (C-12); C-7 und C-8 wurden nicht gefunden. ^{13}C -Signale der Einheit y aufgrund der geringeren natürlichen Häufigkeit von ^{13}C im Vergleich zu ^1H nicht erkennbar.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, DMSO-*d*₆, δ): -58,83 (s, F-8, 1,5 F); -133,19 (F-21a, 3 F); -134,30 (F-11, 1 F); -149,01 (F-20a, 3 F); -149,42 (F-10, 1 F).

4.1.3.2 Homogene Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure in Dichlormethan

Ionomer 29c: Zu einer Lösung von 11,00 g (21,06 mmol) **29a** in 100 ml Dichlormethan werden langsam 19,6313 g Chlorsulfonsäure (gelöst in 175 ml Dichlormethan) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird dann noch 3 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt, bis das hellbraune Produkt ausgefallen ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit *n*-Pentan gewaschen und in 200 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst, 830 ml Kaliumhydroxidlösung (3 wt.%) zugegeben und 12 Stunden gerührt. Schließlich fügt man 200 ml konzentrierte Salz-

säure hinzu. Man dialysiert die Lösung, verdampft das Lösungsmittel und trocknet das Produkt bei 110°C im Vakuum-Trockenschrank.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 7,72 (s, H-3, 1 H); 7,16 – 7,12 (H-5, H-6, 2 H); 1,64 (s, H-8, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 150,81 (C-1); 145,62 (C-4); 144,32 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-10); 140,50 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 254$ Hz, C-11); 136,37 (C-2); 136,20 (C-9); 128,97 (C-5); 126,86 (C-3); 116,87 (C-6); 100,43 (t, $^3J_{\text{C-F}} = 16,3$ Hz, C-12); 42,10 (C-7); 30,76 (C-8).

4.1.4 Herstellung ionisch vernetzter Blendmembranen

Von den in Kapitel 4.1.3 synthetisierten sulfonierten Poly(arylen)en werden nach folgendem Verfahren ionisch vernetzte Blendmembranen auf der Basis von Polybenzimidazol (PBI) hergestellt. Zunächst wird eine Lösung aus saurem Polymer in NMP (10 wt.%) angesetzt, die mit 1,5 Äquivalenten *n*-Propylamin titriert und anschließend mit der für die gewünschte Ionenaustauscherkapazität (IEC) erforderliche Menge an PBI (m_{PBI} , als Lösung in DMAc) versetzt wird. Letztere ergibt sich nach folgender Gleichung zu:

$$m_{\text{PBI}} = m_{\text{A}} \cdot \frac{\text{IEC}_{\text{A}} - \text{IEC}_0}{\text{IEC}_{\text{PBI}} + \text{IEC}_0} \quad (4-1)$$

Dabei bezeichnet IEC_0 die gewünschte Ionenaustauscherkapazität der Blendmembran, IEC_{A} die der polymeren Säure und IEC_{PBI} die der polymeren Base PBI, m_{A} ist die Masse der polymeren Säure.

Die Lösung wird in eine Aluminiumschale (12 cm · 12 cm) gegossen und das Lösungsmittelgemisch bei 130°C unter Atmosphärendruck abgedampft. Vor der Charakterisierung werden die Membranen 48 Stunden in Salzsäure (10 wt.% HCl) bei 90°C und anschließend zur Entfernung überschüssiger Säure 48 Stunden in deionisiertem Wasser bei 60°C nachbehandelt.

4.2 Synthese sulfonierter teilfluorierter Multiblock-co-Poly(aryle)

Die gezielte Synthese und Charakterisierung einer Multiblock-co-Poly(aryl)-Struktur, die aus alternierenden hydrophilen (sulfonierten) und stark hydrophoben (teilfluorierten) Domänen definierter Länge besteht, ist in der Literatur bisher nur wenig dokumentiert. Dagegen steht zur Herstellung so genannter telecheler Macromonomere, die Precursoren definierter Länge des jeweiligen Blocks mit zwei reaktiven Endgruppen darstellen,^[233] ein etabliertes Verfahren auf der Grundlage der *Carothers' Gleichung* (4-4) bzw. (4-6)^[234] zur Verfügung.^[235 – 237] Zum Verständnis dieser Gleichung sei im Folgenden die Polykondensation zweier bifunktioneller Monomere A–A und B–B näher betrachtet.^[238, 239] N_A sei die Zahl der funktionellen Gruppen A und N_B entsprechend die Zahl der funktionellen Gruppen B, die zu Reaktionsbeginn t_0 in der Mischung enthalten sind. Die Gesamtzahl funktioneller Gruppen ergibt sich zu $N_A + N_B$, die Zahl der Monomere entspricht dann der Hälfte dieser Summe ($\frac{1}{2} \cdot (N_A + N_B)$). Unter dem stöchiometrischen Verhältnis der funktionellen Gruppen r sei der Quotient von N_A/N_B verstanden, wobei dieser so gewählt wird, dass $r < 1$ gilt. Beschreibt man mit p den Umsatz der A-Gruppen, die zur Zeit t bereits reagiert haben, ergibt sich für den analog definierten Umsatz der B-Gruppen rp . Entsprechend gilt für den Anteil nicht umgesetzter A-Gruppen $1 - p$ bzw. nicht umgesetzter B-Gruppen $1 - rp$.

Die Gesamtzahl der zur Zeit t gebildeten Endgruppen entspricht der Summe nicht umgesetzter A- und B-Gruppen:

$$N_A(1 - p) + N_B(1 - rp) \quad (4-2)$$

Da jede Polymerkette über zwei Endgruppen verfügt, folgt für die Gesamtzahl vorhandener Polymermoleküle:

$$\frac{N_A(1 - p) + N_B(1 - rp)}{2} \quad (4-3)$$

Als zahlengemittelter Polymerisationsgrad $\langle X_n \rangle$ wird das Verhältnis der Gesamtzahl der zur Zeit t_0 vorhandenen Moleküle A–A und B–B zur Gesamtzahl der Polymermoleküle zur Zeit t definiert:

$$\langle X_n \rangle = \frac{N_A + N_B}{N_A(1 - p) + N_B(1 - rp)} \quad (4-4)$$

Drückt man den zahlengemittelten Polymerisationsgrad $\langle X_n \rangle$ in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis der funktionellen Gruppen r aus, gelangt man zu *Carothers' Gleichung*:

$$\langle X_n \rangle = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (4-5)$$

Geht man vereinfachend von einer mehr oder weniger vollständigen Umsetzung ($p \rightarrow 1$) aus, erhält man:

$$\langle X_n \rangle = \frac{1+r}{1-r} \quad (4-6)$$

Hiernach ist der in Gleichung (4-4) definierte, zahlengemittelte Polymerisationsgrad $\langle X_n \rangle$ mit dem stöchiometrischen Verhältnis r der beiden bifunktionellen Gruppen A–A und B–B verknüpft. In der synthetischen Polymerchemie wird der Polymerisationsgrad DP üblicherweise auf die Wiederholungseinheit des Zielpolymers (A–A–B–B) und nicht auf die zugrunde liegenden Monomermoleküle (A–A und B–B) bezogen. Im vorliegenden Fall ergibt sich so folgende Beziehung:

$$DP = \frac{1}{2} \cdot \langle X_n \rangle \quad (4-7)$$

Über die Gleichungen (4-6) und (4-7) kann also das stöchiometrische Verhältnis der funktionellen Gruppen bzw. Monomere r zueinander ermittelt werden, das zum Aufbau telecheler Macromonomere mit entsprechender, mittlerer Molekularmasse erforderlich ist.

Bei der Kopplung zweier unterschiedlich (z.B. F- und OH-) terminierter telecheler Macromonomere, deren Hydrophilie bzw. Hydrophobie sich wie im vorliegenden Fall derart unterscheiden, schränken Löslichkeitseigenschaften die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels stark ein.^[153] Ein in der Literatur angegebenes Verfahren^[158] zur Polykondensation erwies sich entgegen der dort gemachten Angaben aufgrund unzureichender Löslichkeit des teilfluorierten telechelen Macromonomers **47a** in Dimethylsulfoxid (DMSO) als nicht durchführbar, so dass die Kopplung der hydrophilen mit den hydrophoben Blöcken mit dem in Kapitel 4.2.4 erarbeiteten Verfahren durchgeführt werden musste. Im Folgenden wird zunächst die Synthese des zum Aufbau der (OH-terminierten) hydrophilen, telechelen Macromonomere benötigten, sulfonierten Monomers (Kapitel 4.2.1) beschrieben. Dessen molekulargewichtskontrol-

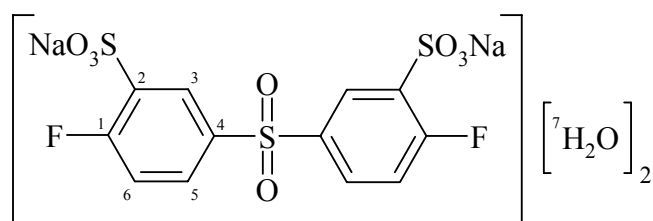
lierte Polykondensation mit verschiedenen Bis(thio)phenol-Monomeren ist Gegenstand von Kapitel 4.2.2. Kapitel 4.2.3 beschreibt daran anschließend die Herstellung des (F-terminierten) hydrophoben, telechelen Macromonomers **47a**, das mit den verschiedenen (OH-terminierten) hydrophilen, telechelen Macromonomere **43a** bis **46a** zu entsprechenden Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere **43b** bis **46b** umgesetzt wird (Kapitel 4.2.4). Um eine mit Nafion[®] 117 vergleichbare Ionenaustauscherkapazität zu erreichen, wird der mittlere Polymerisationsgrad des hydrophilen Blocks auf $n = 4$ und der des hydrophoben Blocks auf $m = 8$ eingestellt.

4.2.1 Synthese von *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (F)

Die Synthese von *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat zum Aufbau der hydrophilen, telechelen Macromonomere **43a** bis **46a** erfolgt nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren,^[86, 154] das bezüglich der Aufreinigungsbedingungen optimiert wurde.^[200]

25,71 g (98,33 mmol) 4,4'-Difluorodiphenylsulfon (ABCR) werden in 60 ml rauchender Schwefelsäure (30% SO₂) gelöst und 6 Stunden bei 110°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man die Reaktionslösung auf Eis und salzt das Rohprodukt durch Zugabe von 180 g NaCl aus. Der getrocknete Niederschlag wird in 600 ml Wasser aufgelöst und der pH der Lösung durch Zugabe von 2 M NaOH auf pH = 8 eingestellt. Erneutes Aussalzen mit 180 g NaCl liefert das Rohprodukt, das zunächst aus Ethanol/Wasser (8/1) und dann aus Ethanol/Wasser (8/2) umkristallisiert wird. Das Produkt wird vor der Charakterisierung und Polykondensation bei 90°C im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 82%).

Elementaranalyse für C₁₂H₆O₈S₃F₂Na₂ · 2 H₂O {experimentelle (theoretische) Werte in [%]}: C: 29,33 (29,15); H: 2,38 (2,04); S: 19,10 (19,46); Cl: 0,44 (0,00).



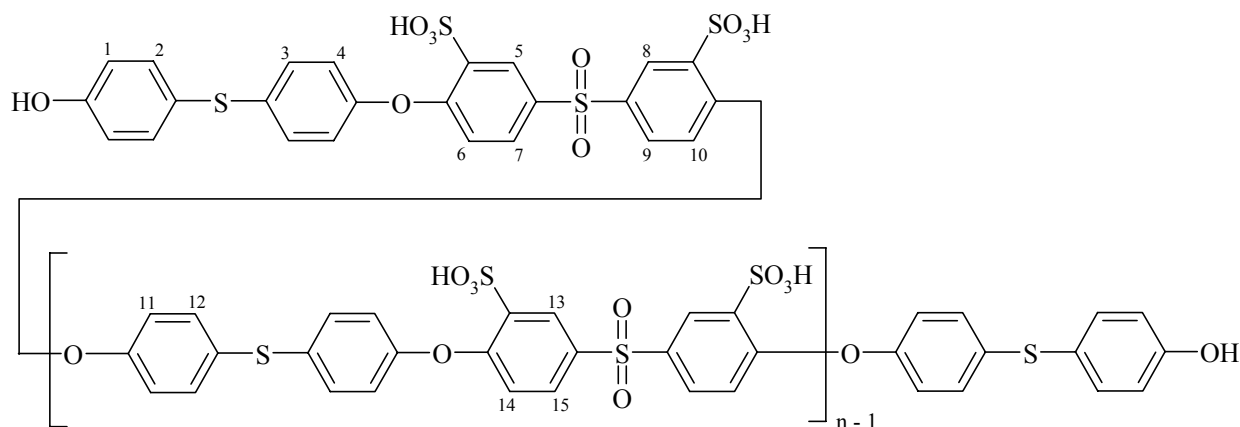
¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8,19 (dd, $J_1 = 2,5$ Hz, $J_2 = 8,5$ Hz, H-3, 1 H); 8,00 – 8,04 (m, H-5, 1 H); 7,46 – 7,50 (m, H-6, 1 H); 3,44 (s, H-7, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 161,25 (d, $^1J_{C-F} = 259,5$ Hz, C-1); 136,48 (d, $^4J_{C-F} = 18,6$ Hz, C-4); 136,25 (d,

$^2J_{C-F} = 3,3$ Hz, C-5); 131,29 (d, $^2J_{C-F} = 9,9$ Hz, C-2); 128,46 (d, $^3J_{C-F} = 4,6$ Hz, C-3); 118,61 (d, $^3J_{C-F} = 24,3$ Hz, C-6).

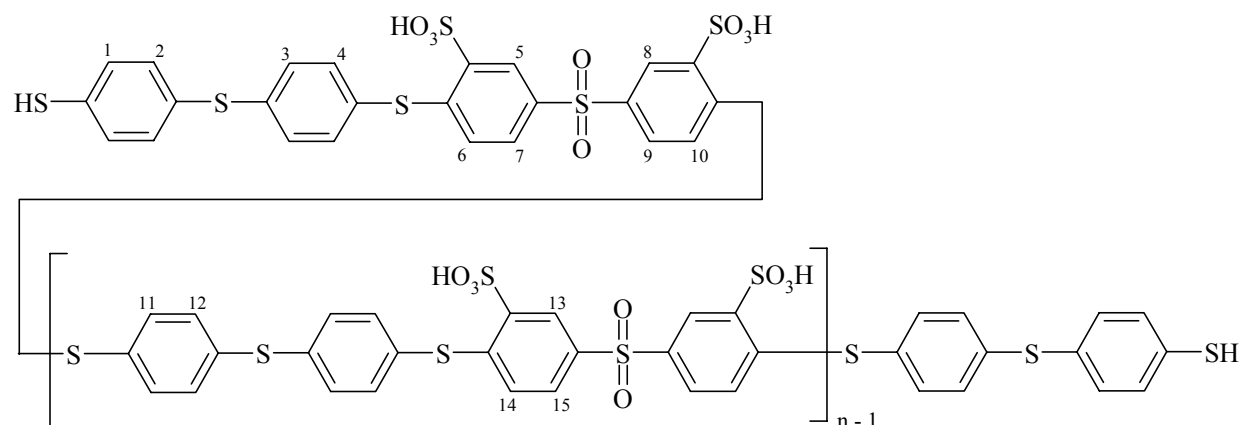
4.2.2 Synthese der OH-(SH-)terminierten, hydrophilen telechelen Macromonomere

Die OH- bzw. SH-terminierten, hydrophilen telechelen Macromonomere **43a** bis **46a** mit einer berechneten mittleren Kettenlänge von $n = 4$ werden aus *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat und dem entsprechenden Bis(thio)phenol im stöchiometrischen Verhältnis $r = 0,778$ nach folgendem Verfahren hergestellt:

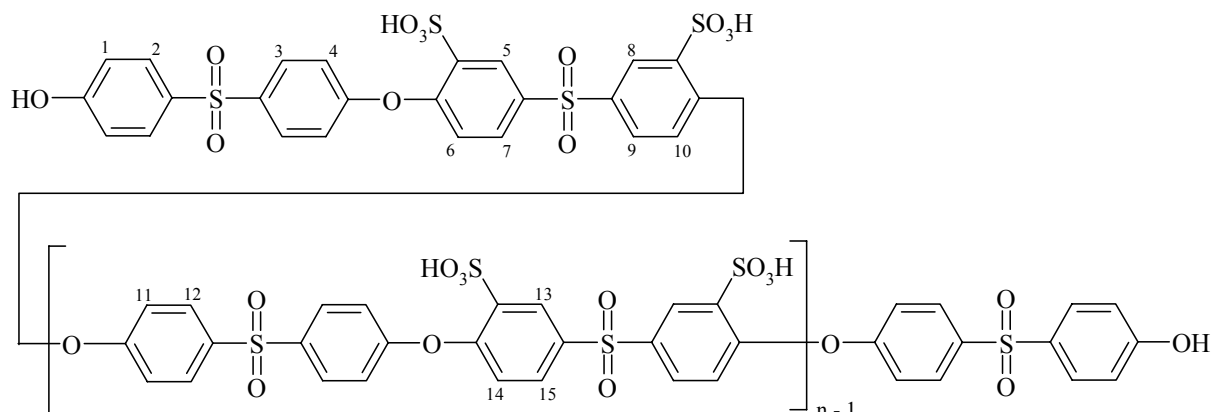
33,653 mmol der Bis(thio)phenol-Komponente (7,3454 g 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid für **43a**; 8,4267 g 4,4'-Thiobisbenzenethiol für **44a**; 8,4223 g 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon für **45a** und 11,3151 g 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan für **46a**) werden unter Argonatmosphäre in *N*-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) gelöst (62,5 ml für **43a**, 66 ml für **44a** und **45a**, 72,5 ml für **46a**). Nach Auflösen des Monomers werden 13,82 g (0,10 mol) Kaliumcarbonat zugegeben und die Mischung für 7 Stunden auf 80°C erwärmt. Eine Lösung von 12,0000 g (26,182 mmol) *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat in NMP (Mengen: wie oben) wird langsam zu der vorgelegten Bis(thio)phenolat-Lösung getropft und die Temperatur der Reaktionslösung für 24 Stunden auf 130°C erhöht. Anschließend fällt man das Produkt in 1 Liter *iso*-Propanol aus, filtriert die mit Kaliumfluorid und überschüssigem Kaliumcarbonat verunreinigte Substanz ab und löst es in der Wärme (60°C, 4 Stunden) in Salzsäure (10 wt.%) auf. Danach dialysiert man die Lösung 72 Stunden lang, dampft das Wasser ab und trocknet das Produkt bei 110°C im Vakuum für 16 Stunden.

Telechel 43a:

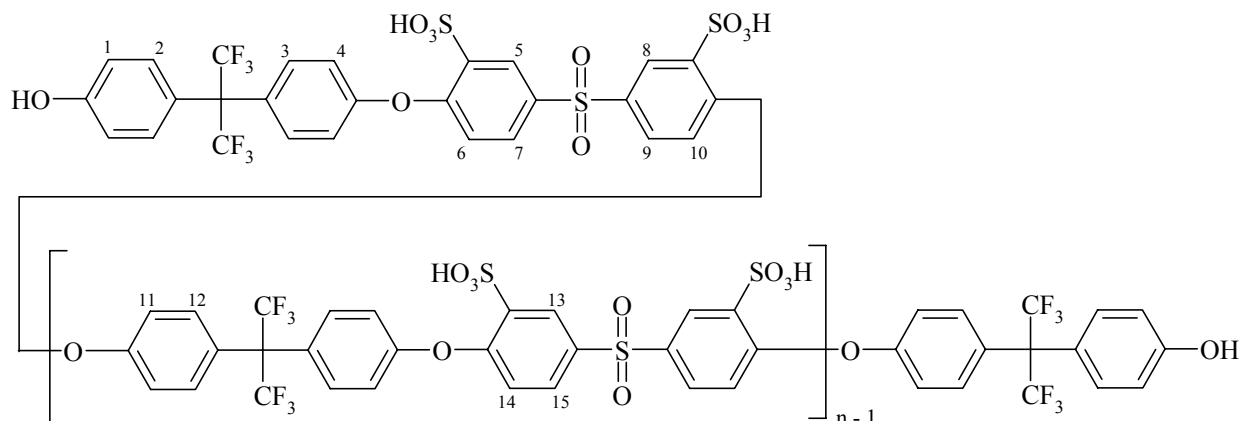
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ): 8,29 (s, H-5, H-8, H-13); 7,86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, H-9, H-15); 7,83 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz, H-7); 7,36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz, H-12); 7,29 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, H-3); 7,15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$ Hz, H-1); 7,04 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz, H-11); 7,01 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, H-10, H-14); 6,97 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$ Hz, H-4); 6,91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, H-6); 6,82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, H-2).

Telechel 44a:

$^1\text{H}, ^{13}\text{C-HSQC-NMR}$ (250 MHz, 63 MHz, DMSO- d_6 , δ): 8,19 (s, H-5, H-8, H-13, 1,02 H)/129,42 (C-5, C-8, C-13); 7,63 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$ Hz, H-7, H-9, H-15, 0,97 H)/127,91 (C-7, C-9, C-15); 7,56 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Hz, H-2, 0,44 H)/128,70 (C-2); 7,50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, H-3, H-12, 2,28 H)/136,50 (C-3, C-12); 7,44 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, H-4, H-11, 2,35 H)/132,29 (C-4, C-11); 7,31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$ Hz, H-1, 0,43)/131,07 (C-1); 6,87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,9$ Hz, H-6, H-10, H-14, 1,00 H)/127,65 (C-6, C-10, C-14).

Telechel 45a:

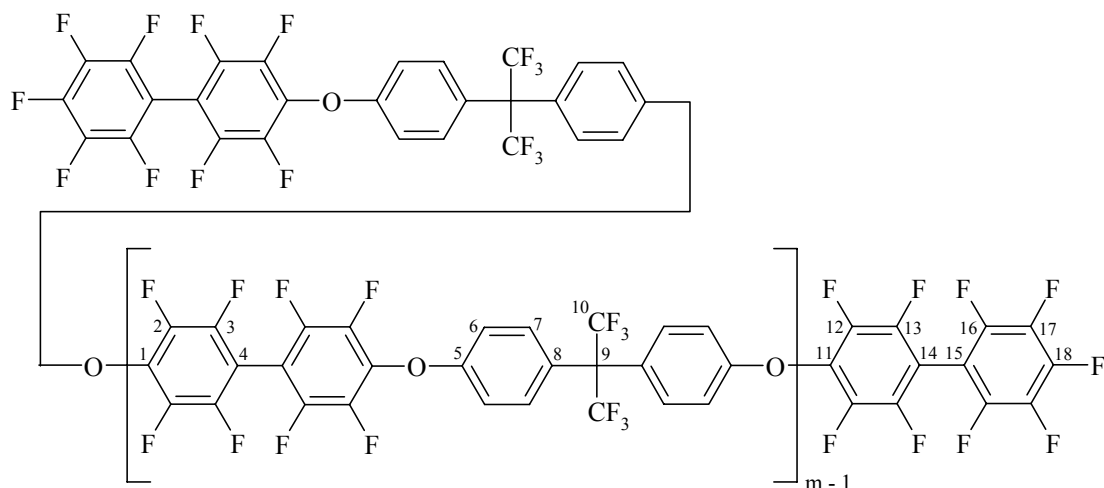
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ): 8,32 (s, H-5, H-8, H-13, 1,00 H); 7,97 – 7,83 (H-3, H-7, H-9, H-12, H-15, 3,30 H); 7,73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, H-2, 0,34 H); 7,23 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, H-6, H-10, H-14, 1,00 H); 7,16 – 7,01 (H-4, H-11, 2,36 H); 6,91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, H-1, 0,36 H).

Telechel 46a:

$^1\text{H}, ^{13}\text{C-HSQC}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz, δ): 8,32 (s, H-5, H-8, H-13, 1,00 H)/128,64 (C-5, C-8, C-13); 7,90 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$ Hz, H-7, H-9, H-15, 0,97 H)/130,57 (C-7, C-9, C-15); 7,35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, H-3, H-12, 2,26)/131,73 (C-3, C-12); 7,11 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, H-4, H-11, 2,27 H)/119,53 (C-4, C-11); 7,10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, H-6, H-10, H-14, 0,99 H)/120,94 (C-6, C-10, C-14); 7,10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Hz, H-2, 0,57 H)/131,61 (C-2); 6,82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, H-1, 0,55 H).

4.2.3 Synthese des F-terminierten, hydrophoben telechelen Macromonomers

Das hydrophobe telechele Macromonomer **47a** wird unter ähnlichen Bedingungen synthetisiert wie das entsprechende *homo*-Poly(aryl) **26a** (siehe Kapitel 4.1.2.1), wobei abweichend ein stöchiometrisches Verhältnis von $r = 0,882$ ($m = 8$) von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan zu Decafluorobiphenyl bei reduzierter Reaktionsdauer (3 Stunden) verwendet werden.



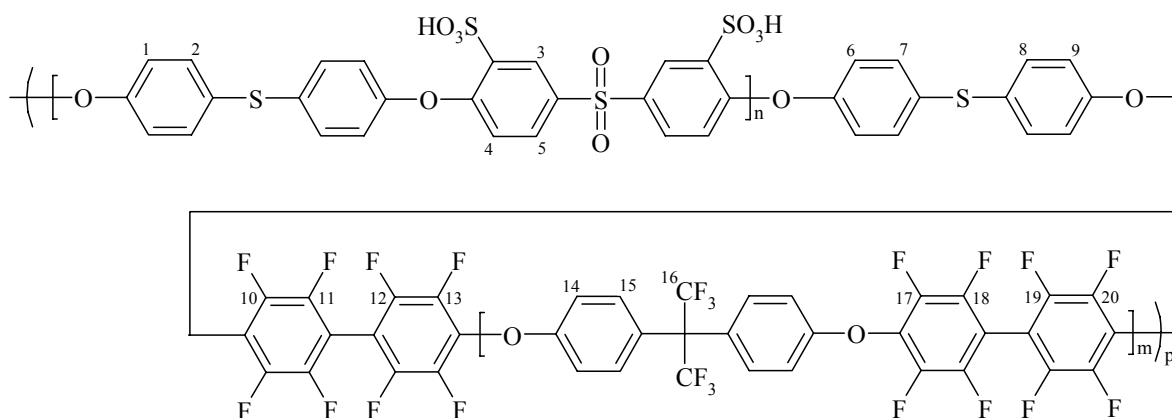
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , δ): 7,43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, H-7, 1 H); 7,07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, H-6, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , δ): 157,60 (C-5); 145,03 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-2, C-12, C-17); 141,80 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253$ Hz, C-3, C-13, C-16); 134,72 (C-1, C-11, C-18); 132,04 (C-7); 128,97 (C-8); 115,51 (C-6); 103,24 (m, C-4, C-14, C-15). $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Hexafluoroisopropylidenbrücke C-9 und C-10 sind aufgrund der geringen Intensität ihrer Feinstruktur (Quartett, Septett) nicht erkennbar. $^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3 , δ): -64,35 (F-10, 6,00 F); -137,74 (F-3, F-13, F-16, 4,46 F), -150,19 (F-18, 0,25 F); -152,65 (F-2, F-12, 4,06 F); 160,64 (F-17, 0,50 F).

4.2.4 Kopplung der telechelen Macromonomere

Die nucleophile Polykondensation der verschiedenen OH-terminierten, telechelen Macromonomere **43a** bis **46a** mit dem F-terminierten, telechelen Macromonomer **47a** werden mit der jeweils gleichen Anfangskonzentration der Macromonomere (13 wt.% in *N*-Methylpyrrolidion (NMP)), dem gleichen dreifachen Überschuss Kaliumcarbonat und der gleichen Anfangstemperatur durchgeführt. Aufgrund verschieden stark ausgeprägter Zunahmen der Viskosität, die aus den unterschiedlichen Reaktivitäten der Bis(thio)phenole resultieren, müssen die Be-

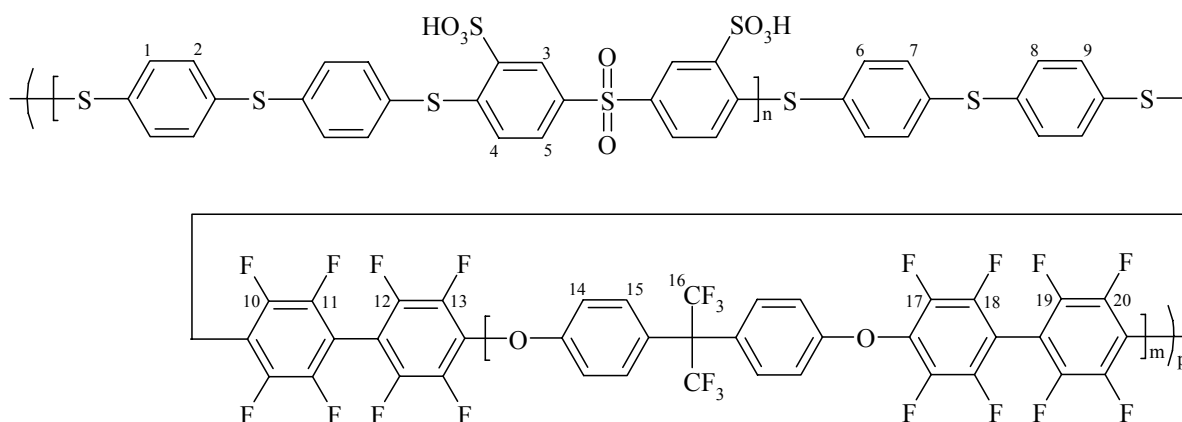
dingungen mit fortschreitender Reaktionsdauer für die vier verschiedenen Polymere durch Verdünnung individuell angepasst werden.^[200] Stellvertretend ist an dieser Stelle die Koppelungsreaktion von **43a** mit **47a** beschrieben.

Polymer 43b: Zunächst werden 8,5090 g (13,499 mmol) des telechelen Macromonomers **47a** und 8,0000 g (13,499 mmol) des telechelen Macromonomers **43a** in 108 ml NMP bei 80°C gelöst. Nach dem vollständigen Auflösen werden 5,5971 g (40,497 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben, die Reaktionsmischung 3 Stunden lang bei 80°C gehalten und anschließend mit insgesamt 180 ml NMP (Verdünnungsfaktor [\equiv zugegebenes Volumen/Anfangsvolumen] = 1,67) verdünnt. Schließlich wird die hochviskose Reaktionsmischung in 2 Litern Wasser ausgefällt, das Produkt abfiltriert und in 500 ml Salzsäure (10 wt.%) für 4 Stunden bei 60°C suspendiert. Danach filtriert man erneut ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und trocknet das Produkt 16 Stunden bei 90°C im Vakuum. Ausbeute: 97%.



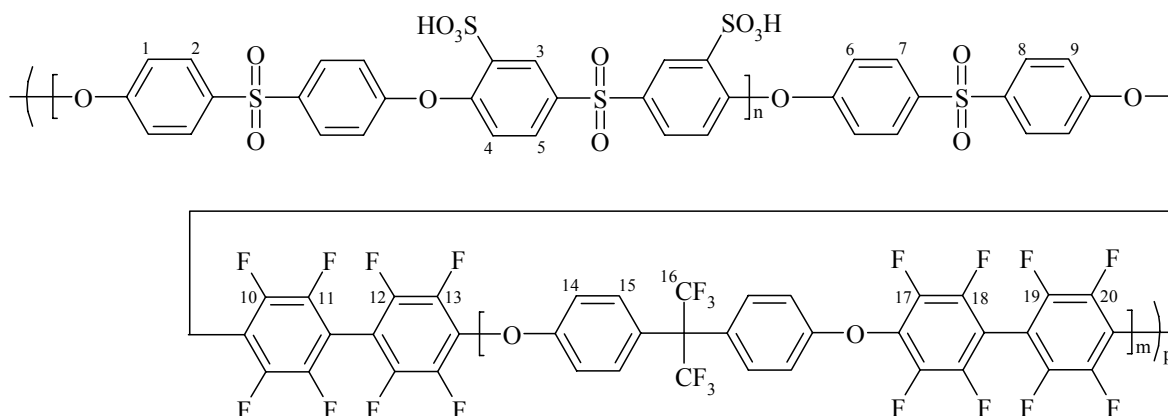
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 8,26 (s, H-3, 1 H); 7,83 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz, H-5, 1 H); 7,37 – 7,34 (H-2, H-4, H-7, H-8, H-15, 6,13 H (berechnet für $n = 4$ und $m = 8$: 7,50 H)); 7,04 – 6,97 (H-1, H-6, H-9, H-14, 3,50 H (berechnet für $n = 4$ und $m = 8$: 6,50 H)). $^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): -149,05 (F-10, F-13, F-17, F-20, 4,53 F (berechnet für $m = 8$: 4,50 F)); -133,59 (F-11, F-12, F-18, F-19, 4,53 F (berechnet für $m = 8$: 4,50 F)); -59,01 (F-16, 6 F).

Polymer 44b: Verdünnungsfaktor = 0; Temperaturverlauf: 80°C (18 h), 110°C (3 h), 120°C (2 h). Ausbeute: 81%.



¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8,17 (s, H-3, 1 H); 7,65 – 7,37 (H-1, H-2, H-5 bis H-9, H-14, H-15, 10,02 H (berechnet für n = 4 und m = 8: 14,00 H)); 6,89 – 6,83 (d, ³J_{H-H} = 7,90 Hz, H-4, 1 H).

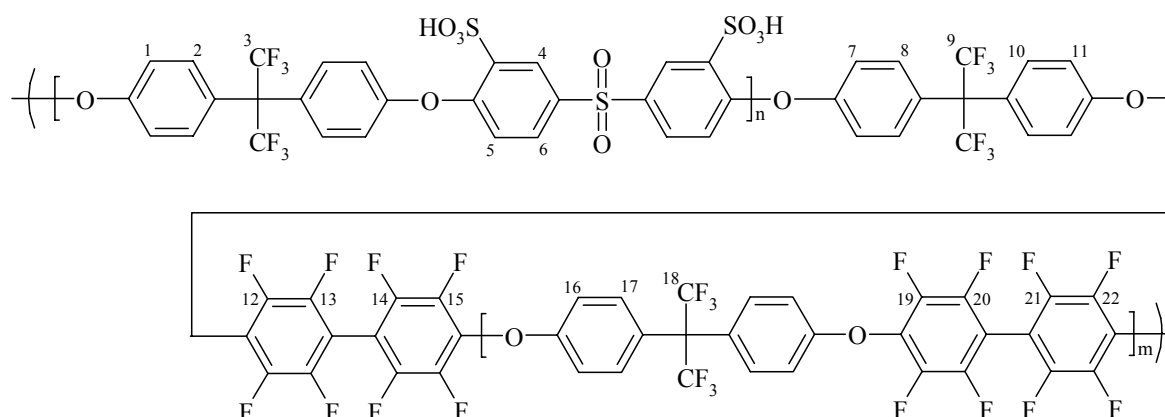
Polymer 45b: Verdünnungsfaktor = 0,94; Temperaturverlauf: 80°C (21 h). Ausbeute: 96%.



¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8,33 (s, H-3, 1 H); 7,93 (H-2, H-5, H-7, H-8, 3,19 H (berechnet für n = 4 und m = 8: 3,50 H)); 7,38 – 7,10 (H-1, H-4, H-6, H-9, H-14, H-15, 5,91 H (berechnet für n = 4 und m = 8: 11,50 H)).

¹⁹F-NMR (188 MHz, DMSO-*d*₆, δ): -148,97 (F-10, F-13, F-17, F-20, 4,63 F (berechnet für m = 8: 4,50 F)); -133,47 (F-11, F-12, F-18, F-19, 4,57 F (berechnet für m = 8: 4,50 F)); -59,00 (F-16, 6 F).

Polymer 46b: Verdünnungsfaktor = 3,20; Temperaturverlauf: 80°C (4 h). Ausbeute: 67%.



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 8,30 (s, H-4, 1 H); 7,89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz, H-6, 1 H); 7,38 – 7,34 (H-2, H-5, H-8, H-10, H-17, 5,86 H (berechnet für $n = 4$ und $m = 8$: 7,50 H)); 7,04 – 6,97 (H-1, H-7, H-11, H-16, 3,53 H (berechnet für $n = 4$ und $m = 8$: 6,50 H)).
 $^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): -149,03 (F-12, F-15, F-19, F-22, 0,45 F (berechnet für $n = 4$ und $m = 8$: 0,46 F)); -133,59 (F-13, F-14, F-20, F-21, 0,44 F (berechnet für $n = 4$ und $m = 8$: 0,46 F)); -59,02 – -58,80 (F-3, F-9, F-18, 1 F).

4.3 Polymer- und Membrancharakterisierung

4.3.1 NMR-Spektroskopie

Zur strukturellen Aufklärung der Polymergrundstrukturen und Bestimmung des zahlengemittelten Molekulargewichts (M_n) telecheler Macromonomere dient in dieser Arbeit die 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie. Während in vielen Fällen aus der chemischen Verschiebung δ , des Intensitätsverhältnisses der Signale sowie der durch Spin-Spin-Wechselwirkungen (hier hauptsächlich durch ^{13}C - ^{19}F -Kopplung) verursachten Multiplettaufspaltungen eine Spektrinterpretation durch 1D-NMR-Spektroskopie möglich ist, ist in anderen Fällen aufgrund der Komplexität der Spektren ergänzend eine 2D-NMR-Analyse notwendig. In der vorliegenden Arbeit wird hierzu das so genannte HSQC-Experiment (Heteronuclear Single Quantum Coherence) eingesetzt, das ein doppelt inverses INEPT-Experiment (Intensive Nuclear Enhancement by Polarization Transfer) darstellt, die in Abbildung 19 gezeigte Pulssequenzen aufweist und ^1H -Kerne mit ihren direkt verbundenen ^{13}C -Kernen korreliert.^[239] Die NMR-Spektren werden an einem Bruker Avance 400 Spektrometer aufgenommen.

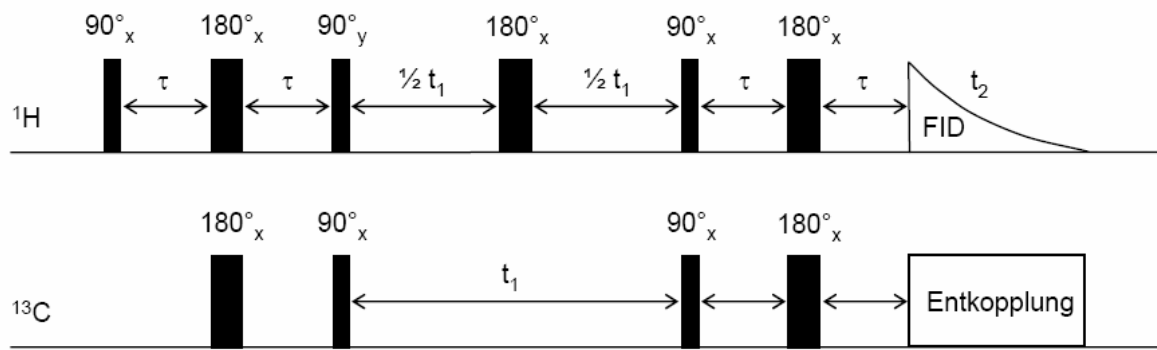


Abbildung 19: Pulssequenzen des HSQC-Experiments.

4.3.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Polymere weisen in der Regel keine exakte Molmasse auf, sondern eine Molekulargewichtsverteilung, zu deren Beschreibung verschiedene Mittelwertbildungen gebräuchlich sind.^[240] Am häufigsten werden dabei das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts benutzt, die wie folgt definiert sind:

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad (4-8)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (4-9)$$

Hierin bedeutet N_i die Anzahl von Polymerketten, die das Molekulargewicht M_i aufweisen. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung wird häufig durch den so genannten Polydispersitätsindex (PDI) beschrieben:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (4-10)$$

Zur Bestimmung der mittleren Molekulargewichte M_n und M_w der synthetisierten Poly(aryl)e wird die Gelpermeationschromatographie (GPC) auf Basis der universellen Kalibration mit Polystyrol eingesetzt. Die Messungen werden an einem Agilent Technologies 1200 Series in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) mit 5 g/l LiBr und einer Probenkonzentration von 3 g/l bei

60°C durchgeführt. Als Detektoren dienen ein Differentialrefraktometer (Shodex RI 71), ein Viskosimeter (PSS ETA-2010) und ein Mehrwinkel-Lichtstreu-Photometer (PSS SLD 7000). Bei Polymer Standards Service GmbH wurde das Säulensystem für die vorliegende Analysenproblematik optimiert und besteht aus einer Kombination einer Vorsäule (PSS GRAM, 10 µm, 30 Å) und drei weiteren Säulen unterschiedlicher Porosität auf Basis eines Polyesterco-polymer-Netzwerks (PSS GRAM, 10 µm, 30 Å, PSS GRAM, 10 µm, 100 Å und PSS GRAM, 10 µm, 3000 Å).

4.3.3 Mechanische Stabilität und relative Membranbildungseigenschaften

Die mechanische Stabilität kann in dieser Arbeit lediglich qualitativ angegeben werden, da für Zugversuche (unter definierten Feuchte- und Temperaturbedingungen) keine entsprechenden Messgeräte zur Verfügung standen. Daher werden die Membranmaterialien nach folgenden Kriterien klassifiziert und ihre relativen Membranbildungseigenschaften (RME) werden mit entsprechenden Symbolen abgekürzt:

- Membran spröde (keine Membrancharakterisierung möglich): (–)
- Membran zerreißt bei stärkerer Beanspruchung (Membrancharakterisierung lediglich eingeschränkt, d.h. ohne die temperaturabhängigen Eigenschaften, möglich): (+/–)
- Membran flexibel (Membrancharakterisierung inkl. temperaturabhängiger Eigenschaften möglich): (+)
- Membran sehr flexibel und mechanisch belastbar: (++)

Die genannten Eigenschaften beziehen sich auf den vollständig hydratisierten Zustand der Membran bei 25°C.

4.3.4 Ionenaustauscherkapazität (IEC)

Die Ionenaustauscherkapazitäten (IEC_{direkt} und IEC_{total}) der sulfonierten Poly(aryl)e werden durch Neutralisationstitrations bestimmt. Hierzu wird zunächst eine genau abgewogene Membran (in H^+ -Form) 24 Stunden lang in gesättigter Natriumchloridlösung eingelegt. Die freigesetzten Protonen werden dann mit 0,1 M NaOH titriert und die so bestimmte Stoffmenge an Sulfonatgruppen zur eingewogenen Masse der Membran in Relation gesetzt (IEC_{direkt} in [mmol/g]). Schließlich wird ein definierter Überschuss an 0,1 M NaOH zugefügt und die entstandene Lösung mit 0,1 M HCl rücktitriert (IEC_{total} in [mmol/g]).

Die direkte Ionenaustauscherkapazität (IEC_{direkt}) dient zur Erfassung der Sulfonsäuregruppen des Ionomers oder der ionisch vernetzten Blendmembran, die zur Ausbildung der Ionenkanäle zur Verfügung stehen und somit einen Beitrag zur Protonenleitfähigkeit leisten. Demgegenüber schließt die gesamte Ionenaustauscherkapazität (IEC_{total}) auch die Sulfonatgruppen ein, die durch Wechselwirkungen (z.B. Säure-Base-Wechselwirkungen) bei $pH \leq 7$ geblockt sind und nicht für den Protonentransport in der Membran zur Verfügung stehen.

4.3.5 Spezifischer Widerstand

Der spezifische Widerstand der Membranen wird durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) in einem Frequenzbereich von 1 kHz bis 4 MHz mit einem Impedanzspektrometer IM6 von Zahner Elektrik bestimmt. Die Messung erfolgt in 1 M HCl bei 25°C zwischen zwei kommerziellen Membranen (Nafion[®] 120). Zur Auswertung wird im *Bode-Diagramm* die Frequenz bzw. Impedanz ermittelt, bei der die Phase ihren Nulldurchgang hat, d.h. der Widerstand rein ohmscher Natur ist.

4.3.6 Wasseraufnahme und Quellung

Die Wasseraufnahme (WU) der Membranen wird durch Äquilibrierung in Wasser definierter Temperaturen (25°C, 40°C, 60°C, 90°C) bestimmt. Nach 48 Stunden wird die Membran aus dem Wasser entnommen, oberflächlich anhaftendes Wasser durch kurzes Abwischen entfernt und sofort gewogen ($m_i(T)$) bzw. ihre Länge ($l_i(T)$) ermittelt. Anschließend wird die Membran bei 90°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und erneut gewogen (m_0) bzw. ihre Länge bestimmt (l_0). Die Wasseraufnahme ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$WU = \frac{m_i(T) - m_0}{m_0} \cdot 100 \text{ [\%]} \quad (4-11)$$

Die Wasseraufnahme nach Gleichung (4-11) bezieht sich auf das gesamte Membrangewicht, häufig wird jedoch auch die Größe λ verwendet, die besonders beim Vergleich von Membranen mit unterschiedlichen IEC-Werten nützlich ist und die Anzahl der Wassermoleküle, bezogen auf die Anzahl der Sulfonsäuregruppen, angibt.^[85]

$$\lambda = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{SO}_3\text{H})} = \frac{\text{WU}[\%]}{M(\text{H}_2\text{O})[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot \text{IEC}[\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}]} \cdot 10 \quad (4-12)$$

Für die Quellung oder dimensionale Zunahme der Membran gilt analog:

$$\text{Quellung} = \frac{l_i(T) - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (4-13)$$

4.3.7 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der Grundpolymere wird mittels Thermogravimetrie (TGA) mit einer Heizrate von 20°C/min in sauerstoffreicher Atmosphäre (65 – 70% O₂, 35 – 30% N₂) bestimmt (Netzsch STA 449C Jupiter). Hierbei wird die Temperatur, bei der die Probe 5% ihres ursprünglichen Gewichts verloren hat, als Referenz für ihre thermische Stabilität verwendet und als T_{5wt.% loss} bezeichnet. Bei sulfonierten Polymeren werden zusätzlich die Zersetzungsgase in einem gekoppelten FTIR-Spektrometer (Nicolet Nexus) untersucht, um durch das Auftreten der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung (1352 – 1342 cm⁻¹) die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe (T_{SO₃H, onset}) zu identifizieren. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) dient zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g) und wird in Stickstoffatmosphäre mit einem Netzsch DSC 204 F1 durchgeführt.

4.3.8 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Der Nachweis der Mikrophasenseparation bei den Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren erfolgt mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an einem Philips CM10 TEM. Zur Verbesserung des Kontrastes werden die Sulfonsäuregruppen durch Einlegen in 1 M Pb(NO₃)₂ bei 90°C (24 Stunden) und anschließendem Auswaschen überschüssigen Bleinitrats in deionisiertem Wasser (60°C für 24 Stunden) in die entsprechenden Bleisalze überführt. Die TEM-Aufnahmen wurden von Dr. L. Tiedt an der University of Potchefstroom in Südafrika durchgeführt.

4.3.9 Oxidative Stabilität

Zur Evaluierung der oxidativen Stabilität bei der Entwicklung neuartiger Membranen hat sich der *Fenton-Test*^[129, 185, 241] oder verwandte Verfahren^[120, 185] durchgesetzt, bei denen die Membran *ex situ* Hydroxylradikalen ausgesetzt wird und der Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Zeit detektiert wird. Zwar werden durch diese einfachen Vergleichstests die Einflüsse der Elektroden und Variationen in der Betriebsführung einer Brennstoffzelle nicht berücksichtigt, doch stellen sie nach wie vor die einzige Alternative zur vergleichenden Evaluierung neuartiger Membranen dar.

In der vorliegenden Arbeit werden zur Bestimmung der oxidativen Stabilität definierte Mengen (m_0) getrockneter Membranen (90°C für 16 Stunden) in Wasserstoffperoxidlösung (5 wt.% H₂O₂) bei 60°C eingelegt und nach verschiedenen Zeiten t entnommen. Die entnommenen Proben werden 48 Stunden in 60°C warmem Wasser gewaschen, bei 90°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen ($m_i(t)$). Der Gewichtsverlust ergibt sich dann nach folgender Gleichung und ist umgekehrt proportional zur oxidativen Stabilität, so dass er zu deren Abschätzung dienen kann:

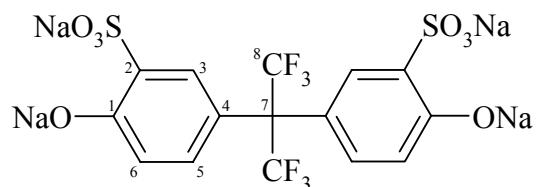
$$\Delta m = \frac{m_0 - m_i(t)}{m_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (4-14)$$

4.4 ESR-spektroskopische Untersuchungen der radikalinduzierten Degradation von Modellverbindungen

4.4.1 Materialien und Monomersynthesen

2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan (BHPHFP, **A**), 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluoro-4,4'-biphenol (OFB, **C**) und Thiodiphenol (TDP, **D**) sind kommerziell erhältlich, die übrigen, sulfonierten Verbindungen werden selbst synthetisiert. *Tetra*-Natrium-3,3'(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2,2-diyl)bis(6-oxidobenzolsulfonat) (**B**) wird nach folgender Vorschrift synthetisiert:

40,000 g (118,97 mmol) 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan und 80 ml Schwefelsäure (98%) werden 18 Stunden bei 40°C gerührt. Schließlich wird die Reaktionsmischung auf 200 ml Eis gegossen, unlösliche Bestandteile abgetrennt und das Produkt durch Zugabe von 300 g Natriumchlorid ausgefällt. Man kristallisiert mehrmals aus Methanol/Wasser (9/1, v/v) um und trocknet das Produkt bei 75°C im Vakuum.



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, D_2O , δ): 7,83 (s, H-3, 1 H); 7,41 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,22$ Hz, H-5, 1 H); 7,06 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,80$ Hz, H-6, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, D_2O , δ): 156,87 (C-1); 137,51 (C-5); 132,09 (C-2); 130,47 (C-3); 126,60 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 287$ Hz, C-8); 126,28 (C-4); 120,10 (C-6); 65,75 (Septett, $^2J_{\text{C-F}} = 25,70$ Hz, C-7). Elementaranalyse für $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_8\text{F}_6\text{S}_2\text{Na}_4$ {experimentelle (theoretische) Werte in [%]}: C: 31,23 (30,83); H: 2,04 (1,04); Cl: 0,85 (0,00).

4.4.2 Experimenteller Aufbau

Die in Abbildung 15 (siehe Kapitel 3.2) spezifizierten Modellverbindungen werden in einer Durchflusszelle aus Quarzglas (0,4 mm · 10 mm · 50 mm) im Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers (Varian E-Line X-Band Spektrometer) Hydroxyl- ($\text{HO}\cdot$) und Hydroperoxyldikalen ($\text{HOO}\cdot$) ausgesetzt (Abbildung 20).

Dazu werden methanolisch-wässrige (im Falle der nichtsulfonylierten Modellverbindungen **A**, **C** und **D**) oder wässrige Lösungen (im Falle der Modellverbindung **B**) eines Gemisches aus der jeweiligen Modellverbindung und Wasserstoffperoxid mit einer Spritzenpumpe durch die Durchflusszelle gefördert. Eine auf die Durchflusszelle fokussierte Quecksilber(Xenon)-Bogenlampe (Oriol 66142, 500 W) induziert die photochemische Zersetzung des Wasserstoffperoxids. Wellenlängen unterhalb 210 nm und oberhalb 400 nm werden durch eine geeignete Filterlösung (1,14 mol/l NiSO_4 ; 0,21 mol/l CoSO_4 ; 0,01 mol/l H_2SO_4)^[20] absorbiert, um Wechselwirkungen kürzerwelliger Strahlungsanteile und ein Aufheizen des Hohlraumresonators sowie der Probenzelle zu vermeiden. Die Spritzenpumpe kann in Flussraten von 8 ml/min bis 150 ml/min reguliert werden, wodurch sich die Verweildauer der Reaktionslösung und der darin gebildeten Radikale im Hohlraumresonator von 90 s (8 ml/h) auf 5 s (150 ml/h) variieren lässt. Primärradikale sollten demnach bei hohen Flussraten detektiert werden können, während Folgeradikale erst bei niedrigerem Fluss auszumachen sind.

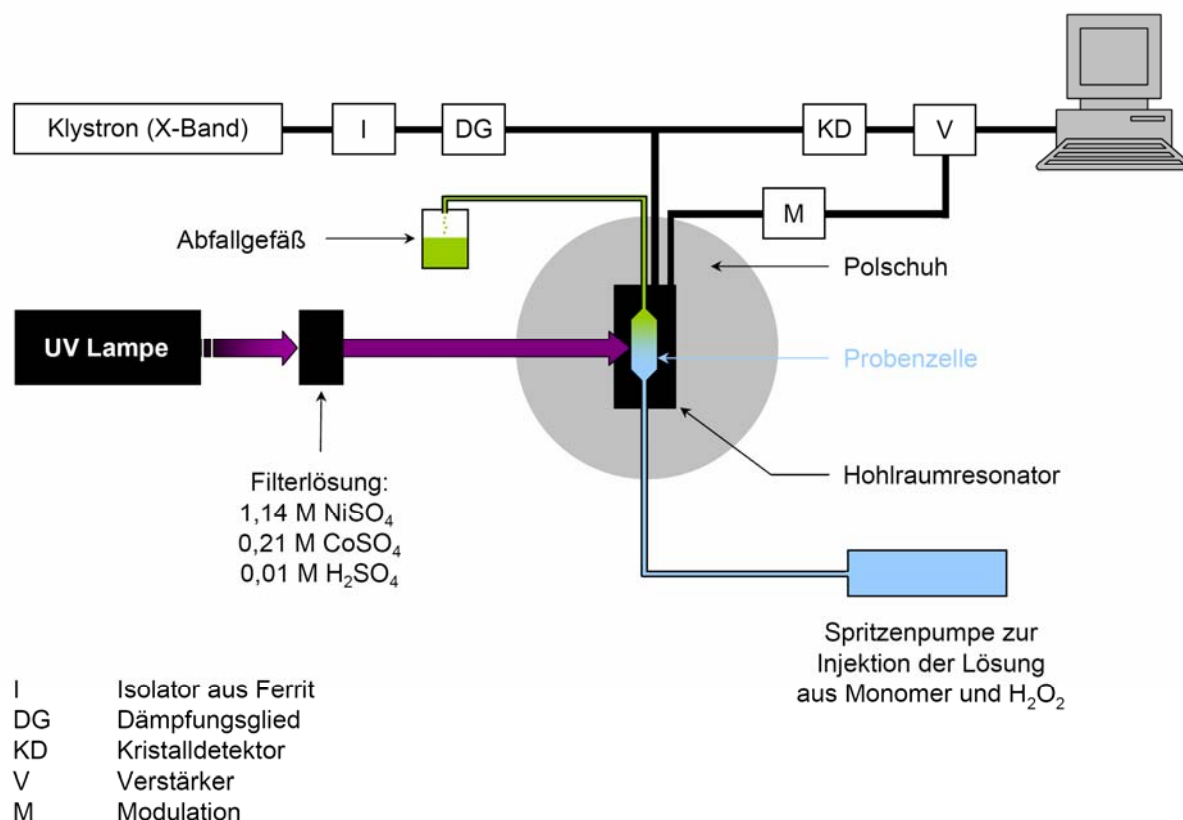


Abbildung 20: Schematischer Aufbau des ESR-Spektrometers mit Photolyseeinheit und Durchflusszelle.

Die Herstellung der Reaktionslösungen aus den Modellverbindungen **A** bis **D** und H₂O₂ (30%, Merck) erfolgt aus zweifach destilliertem Wasser (und Methanol als Cosolvens (Sigma-Aldrich, spektrophotometrisch, $\geq 99,9\%$). Der Zusatz von Methanol ist bei den nichtsulfonylierten Modellverbindungen **A**, **C** und **D** aus Löslichkeitsgründen unabdingbar. Wie in Kapitel 3.2 bereits ausgeführt (Tabelle 1, Reaktion d), können Hydroxylradikale jedoch auch von Methanol abgefangen werden, so dass Methanol unter Umständen als Konkurrenzsubstrat zu den aromatischen Modellverbindungen **A**, **C** und **D** fungieren kann.

Die Konzentration der Monomere wird zunächst so gewählt, dass nach Möglichkeit Ungleichung (3-2) (Kapitel 3.2) erfüllt ist, d.h. der Hauptteil der Photonen der Photolyse des Wasserstoffperoxidmoleküls dienen kann. Die Extinktionskoeffizienten der Modellverbindungen liegen im Vergleich zu demjenigen des Wasserstoffperoxids ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 98 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei pH = 12) jedoch relativ hoch (zwischen $\epsilon_{\text{C}}^{230 \text{ nm}} = 3904 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{A}}^{230 \text{ nm}} = 30088 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, beide bei pH = 12), so dass letztendlich die Wahl der Konzentration durch ESR-spektroskopische Untersuchungen von Probelösungen verschiedener Konzentrationsverhältnisse sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von H₂O₂ durchgeführt werden mussten. Für die in dieser Arbeit gezeigten ESR-Spektren wurde dasjenige Konzentrationsverhältnis ausgewählt, bei dem in Anwesenheit von H₂O₂ ein möglichst optimales Signal-Rausch-Verhältnis detektiert

werden konnte und in Abwesenheit von H₂O₂ kein bzw. ein möglichst schwaches Signal zum Vorschein kommt. So kann davon ausgegangen werden, dass in Anwesenheit von H₂O₂ in erster Linie Reaktionen von HO· und seinen Folgeprodukten mit den zu untersuchenden Modellverbindungen beobachtet werden.

Der pH-Wert der zu untersuchenden Lösungen wird durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure bzw. Kalilauge mit Hilfe eines Schott pH-Meters (CG 817) eingestellt. Vor den Messungen werden die Reaktionslösungen durch Durchleiten von Stickstoff deoxygeniert. Die g-Faktoren der beobachteten Radikale werden durch Vergleich mit einem internen Standard (g = 2,0028) ermittelt.^[180, 242]

4.4.3 Auswertung der ESR-Spektren

Die Auswertung der Spektren und die Berechnung der g-Faktoren erfolgte über Microcal Origin[®] Version 7.0. Spektrensimulationen wurden mit dem EPR-Softwaretool WINSIM[®] durchgeführt.^[243] Die so ermittelten g-Faktoren und isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten (hfcc) wurden zur Identifikation der zugrunde liegenden Radikalstrukturen mit verfügbaren Literaturwerten^[244] bzw. den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen (mittels *Gaussian 03*) verglichen. Zur Berechnungen von Hyperfeinkopplungskonstanten eignet sich insbesondere die Dichtefunktionaltheorie (DFT),^[245 – 249] basierend auf der *Unrestricted Kohn-Sham (UKS)-Methode*.^[250]

Die hierbei zu berechnende Größe ist die Spinpopulation $\rho(\mathbf{r}_X)$ am betrachteten Kern X, welche durch die *Fermi-Kontaktwechselwirkung* (welche ihrerseits die magnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Elektronen am Kernort und dem Kernmoment beschreibt)^[250] die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten a_X über einen Proportionalitätsfaktor bestimmt:^[251]

$$a_X = \frac{8\pi}{3} \cdot \left(\frac{g_e}{g} \right) \cdot g_X \beta_X \rho(\vec{r}_X) \quad (4-15)$$

Hierbei beschreibt g_e/g das Verhältnis der isotropen g-Faktoren des Radikals und des freien Elektrons (was bei den DFT-Rechnungen näherungsweise als 1 gesetzt wird), g_X der Kern-g-Faktor des Kerns X und β_X sein Kernmagneton. Die Spinpopulation $\rho(\vec{r}_X)$ ergibt sich als Erwartungswert des Spinoperators \hat{S}_z über die elektronischen Wellenfunktionen nach folgender Gleichung:

$$\rho(\vec{r}_X) = S_z^{-1} \left\langle \psi \left| \sum_{v=1} \delta(\vec{r}_v - \vec{r}_X) \hat{S}_z(v) \right| \psi \right\rangle = \rho^\alpha(\vec{r}_X) - \rho^\beta(\vec{r}_X) \quad (4-16)$$

Der Index v läuft über alle Elektronen und S_z ist die Quantenzahl, die zur Projektion des Gesamtelektronenspins auf die z -Achse gehört ($1/2$ für Radikale). Aus der Vielzahl der verfügbaren Funktionale wurde das b3lyp-Hybridfunktional^[252 – 257] zur Berechnung isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten als am besten geeignet identifiziert^[258] und kommt daher auch in den durchgeführten Punktrechnungen in dieser Arbeit zur Anwendung. Als Basissatz wird epr-iii,^[248, 249] ein speziell zur Berechnung von isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten entwickelter Basissatz angewendet, sofern lediglich Elemente der 1. und 2. Periode in der Radikalstruktur vorkommen. Für die übrigen Fälle (z.B. bei vorhandenen Schwefelsubstituenten) wird auf die Basissätze 6-31G(d) oder tzvp zurückgegriffen.^[246] Vor dieser Punktrechnung ist jedoch zunächst eine Geometrieoptimierung der Radikalstruktur erforderlich, die in dieser Arbeit mit den Basissätzen 6-31G(d) oder tzvp durchgeführt werden.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Teilfluorierte sulfonierte *homo*-Poly(aryle) mit C_{sp²}-F-Bindungen (Typs Ia)

5.1.1 Teilfluorierte *homo*-Poly(aryle) des Typs Ia

Die Identifikation geeigneter teilfluorierter Poly(aryl)-Grundstrukturen mit aromatischen C_{sp²}-F-Bindungen, die nach Kapitel 3.1 über ein möglichst hohes Molekulargewicht und gute Membranbildungseigenschaften verfügen sollen, erfolgt durch Synthese und Charakterisierung der in Abbildung 13 gezeigten Zielstrukturen.

Dabei liegt der Schwerpunkt in diesem Kapitel auf der strukturellen Charakterisierung der synthetisierten Strukturen mittels NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie (GPC) sowie der Ermittlung ihrer thermischen Eigenschaften (T_g, T_{5 wt.% loss}).

Tabelle 3 fasst die wichtigsten Ergebnisse zur Synthese der teilfluorierten Basispolymere zusammen, die in den Kapitel 5.1.1.1 bis 5.1.1.3 im Detail diskutiert und ausgewertet werden.

Tabelle 3: Überblick über die Molekulargewichtsverteilung, Membranbildungseigenschaften, Glasübergangstemperaturen (T_g) und thermischen Stabilitäten (T_{5 wt.% loss}) der synthetisierten *homo*-Poly(aryle) des Typs Ia.

Poly(aryl)	Z	L	M _n [Da]	PDI	RME [*]	T _g [°C]	T _{5 wt.% loss} [°C]
26a	–	C(CF ₃) ₂	17200	3,44	++	175	507
27a	CO	C(CF ₃) ₂	16000	4,11	+	163	490
28a	S	C(CF ₃) ₂	12600	10,41	+	159	487
29a	–	C(CH ₃) ₂	19400	3,04	++	165	444
30a	–	SO ₂	19200	5,14	++	212	476
31a [#]	–	S	n.a.	n.a.	n.a.	145	538
32a	–	9-Fluorenylen	13400	2,74	++	255	529
33a [#]	–	–	n. a.	n. a.	n.a.	n. a.	514
34a			n.a.	n.a.	--	n. a.	408
35a			3800	1,67	--	137	499

* RME = Relative Membranbildungseigenschaften

Probe nicht löslich in CHCl₃, CH₂Cl₂, NMP, DMAc, DMSO

5.1.1.1 Strukturvariationen im elektronenarmen, perfluorierten Teil

Die Polykondensation von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan (BHPHFP) mit Decafluorobiphenyl ($Z = \text{chem. Bindung}$) unter schwach basischen Bedingungen (K_2CO_3) in DMAc führt zu hochmolekularen Strukturen (**26a**) mit einer leicht asymmetrischen, monomodalen Molekulargewichtsverteilung, der eine relativ breite Schulter vorgelagert ist und der ein prozentualer (integraler) Anteil von etwa 1,3% entspricht (Abbildung 21). Im Gegensatz zu **26a** zeigen die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Poly(aryl)-Strukturen **27a** und **28a** einen bimodalen Verlauf (ausführliche Diskussion: weiter unten in diesem Kapitel).

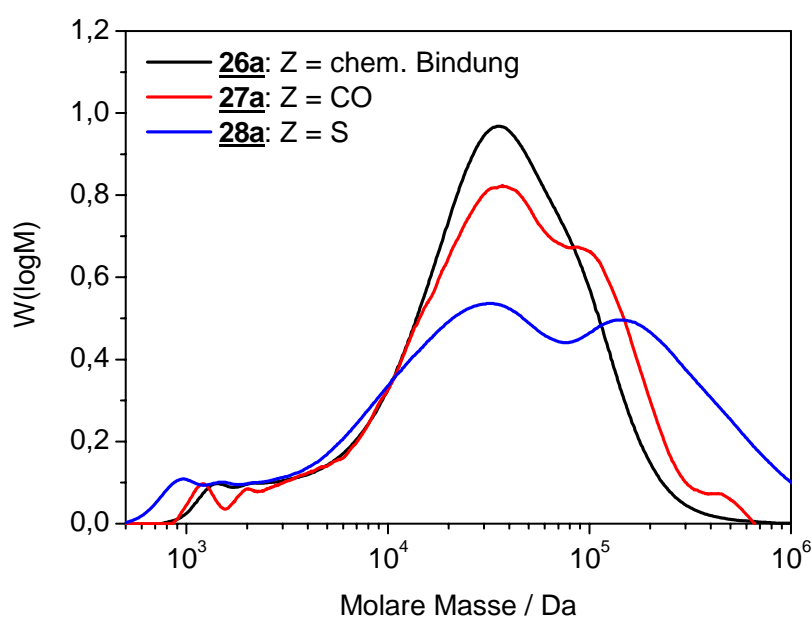


Abbildung 21: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen der drei Poly(aryle) **26a**, **27a** und **28a** mit verschiedenen Brücken Z im elektronenarmen, perfluorierten Teil.

Ursächlich für das Auftreten der vorgelagerten Schulter in der Molekulargewichtsverteilung von **26a** dürften in erster Linie cyclische Oligomere (Dimere bis Octamere) sein.^[224, 227, 259 – 261] Weder im ^1H - noch im ^{19}F -NMR-Spektrum von **26a** (siehe Abbildungen 22 und 23) finden sich Signale, die von den möglichen Endgruppen (*para*-Hydroxyphenyl, Pentafluorophenyl) linearer, oligomerer Spezies herrühren und deren chemische Verschiebungen sich von denen cyclischer Oligomere oder langkettiger Poly(aryl)-Strukturen unterscheiden würden. Aus dem Fehlen solcher Signale kann geschlossen werden, dass entweder die Konzentration der linearen Oligomere unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie liegt oder cyclische Oligomere als niedermolekulare Verunreinigungen dominieren. Die zweifelsfreie Aufklärung dieser Strukturen würde allerdings eine Analyse mittels MALDI-TOF-Massenspektroskopie^[260 – 262] erfordern, die für diese Arbeit nicht zur Verfügung stand.

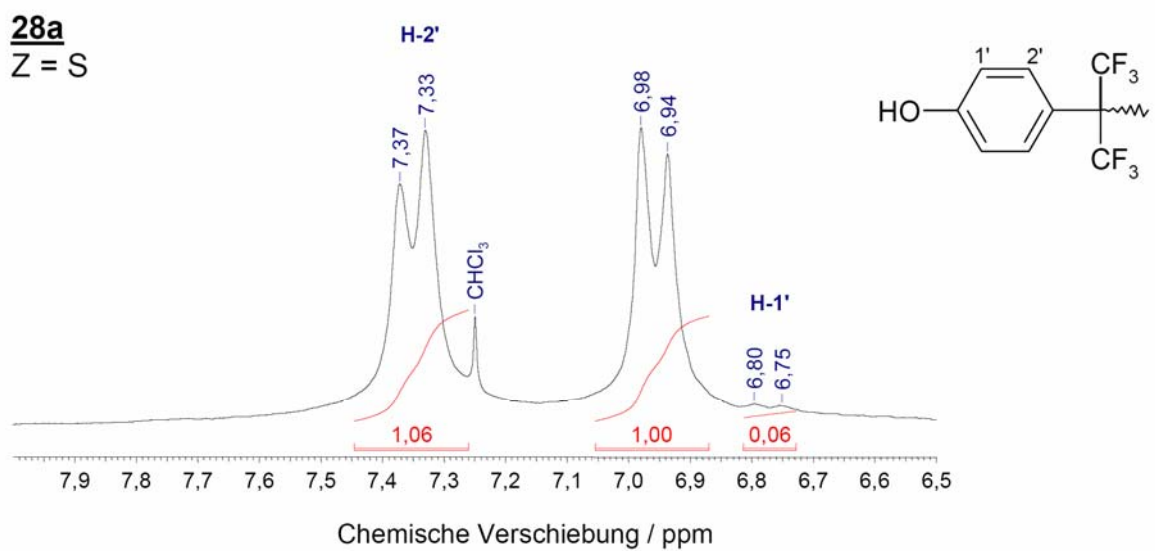
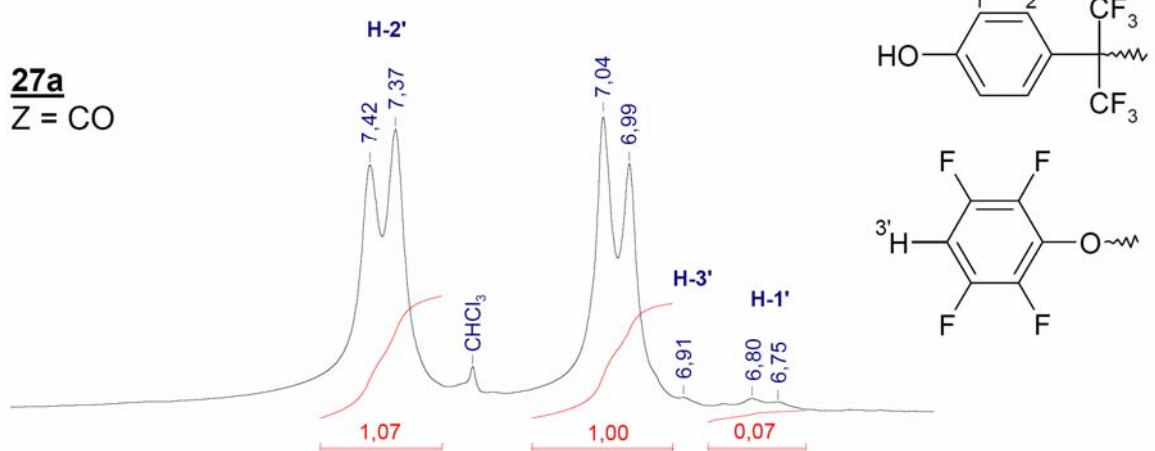
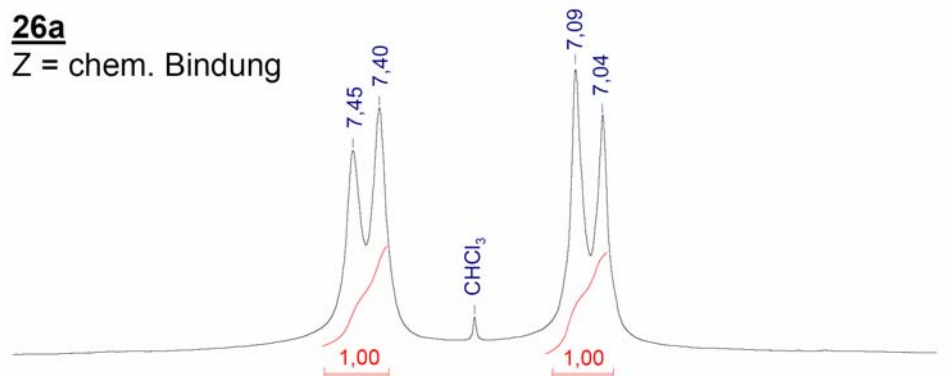


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektren der Poly(aryl)e 26a, 27a und 28a mit verschiedenen Brücken Z im elektronenarmen, perfluorierten Teil (zur Zuordnung der Hauptsignale: siehe Kapitel 4.1.2.1 und 4.1.2.3).

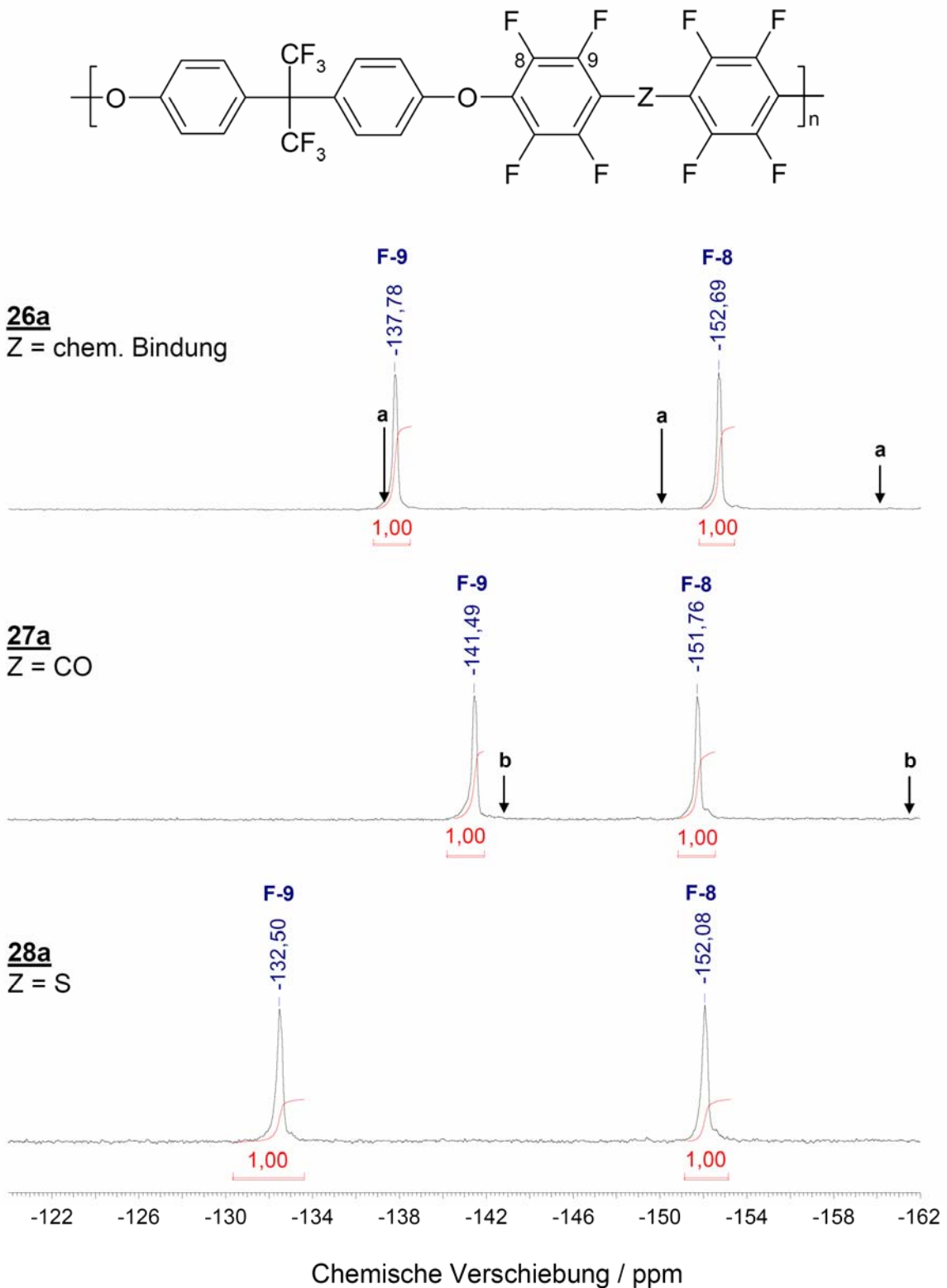


Abbildung 23: ^{19}F -NMR-Spektren der Poly(aryle) 26a, 27a und 28a mit verschiedenen Brücken Z im elektronenarmen, perfluorierten Teil. Die für lineare Oligomere erwarteten chemischen Verschiebungen der Pentafluorophenyl-Endgruppe (wie sie beispielsweise in entsprechenden Telechelen beobachtet werden (vgl. 47a, Kapitel 4.2.3) sind mit ‚a‘ gekennzeichnet, die der 2,3,5,6-Tetrafluorophenoxy-Endgruppe im Falle von 27a mit ‚b‘ (siehe auch Text).

Im ^1H -NMR-Spektrum von **27a** ($Z = \text{CO}$) und **28a** ($Z = \text{S}$) sind dagegen Signale erkennbar, die von linearen, oligomeren Strukturen stammen. In beiden Poly(arylen) ist die *para*-Hydroxyphenylgruppe (H-1' in Abbildung 22, H-2' fällt mit den weitaus intensiveren Signalen der analogen Protonen aus cyclischen Oligomeren und langkettigen Poly(arylen) zusammen). Desweiteren befindet sich im ^1H -NMR-Spektrum von **27a** ein Signal bei $\delta = 6,91$ ppm (H-3'), welches durch das Proton von 2,3,5,6-Tetrafluorophenoxy-Endgruppen verursacht wird (Abbildung 22). Diese Endgruppe entsteht unter den basischen Bedingungen der Polykondensation (bei Anwesenheit von Spuren von Wasser) durch nucleophile Addition von OH^- an die aktivierte Ketobrücke und nachfolgende Decarboxylierung nach Abbildung 24.^[224] Das Fehlen der entsprechenden Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 23) erklärt sich mit der geringeren Nachweisempfindlichkeit der ^{19}F - im Vergleich zu den ^1H -Kernen.^[239]

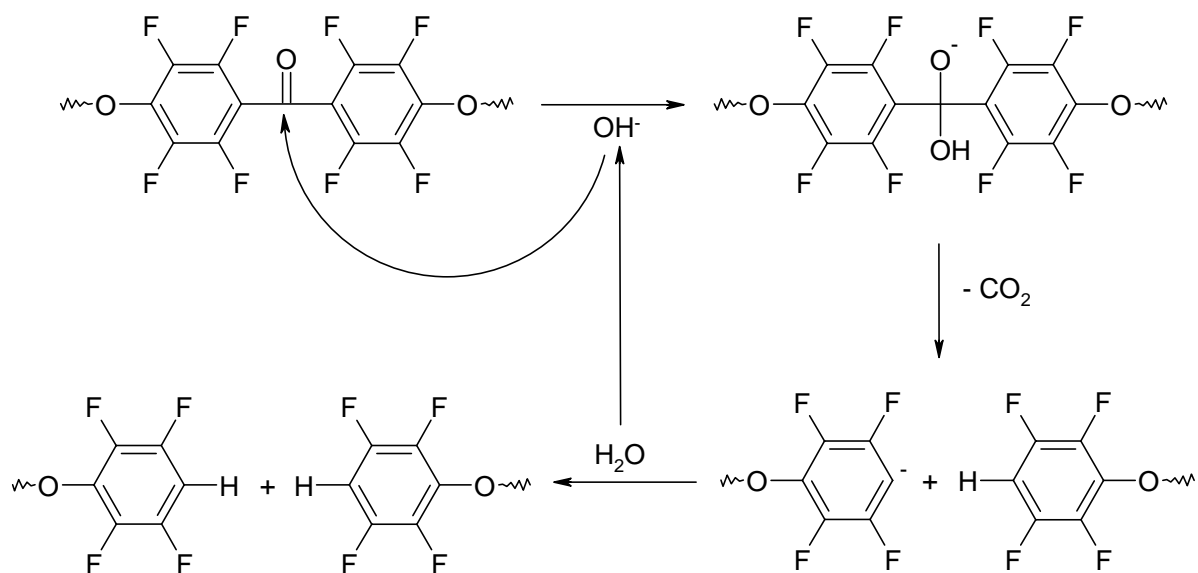


Abbildung 24: Mechanismus zur Bildung der 2,3,5,6-Tetrafluorophenoxy-Endgruppen bei **27a**.

Neben diesen Unterschieden in der Zusammensetzung der oligomeren Spezies unterscheiden sich die Poly(aryl)e **27a** und **28a** aber noch in weiterer Hinsicht von **26a**. Während die Molekulargewichtsverteilung von **26a** weitgehend monomodal verläuft, tritt bei **27a** eine ausgeprägte Schulter auf hochmolekularer Seite auf, die bei **28a** in eine bimodale Verteilung übergeht. Bei **27a** ($\text{PDI} = 4,11$) und besonders bei **28a** ($\text{PDI} = 10,41$) ist die jeweilige Molekulargewichtsverteilung darüber hinaus sehr breit, was letztendlich auch einen negativen Einfluss auf die makroskopischen (z.B. mechanischen) Eigenschaften hat.^[240, 263]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass unter den untersuchten Strukturen mit variablem Z ($Z = \text{chem. Bindung, CO, S}$) sowohl in Hinblick auf Polymerisierbarkeit, Einheitlichkeit der Molekulargewichtsverteilung und Degradationsreaktionen (unter den basischen Polykonden-

sationsbedingungen) als auch in Bezug auf die thermischen Eigenschaften (vgl. Tabelle 3) eine direkte chemische Bindung ($Z = \text{chem. Bindung}$) besonders bevorzugt ist.

Die Untersuchung des Einflusses von Strukturvariationen im Bisphenolteil ($L = \text{variabel}$, Typ Ia aus Abbildung 12) auf die Polymerisierbarkeit wurde daher an Systemen mit konstantem Z ($Z = \text{chem. Bindung}$) durchgeführt und wird im nächsten Kapitel beschrieben.

5.1.1.2 Strukturvariationen im Bisphenolteil

Zur Identifikation geeigneter Brücken L werden insgesamt 6 verschiedene Monomere mit Decafluorobiphenyl zur Reaktion gebracht und die erhaltenen Strukturen des Typs Ia hinsichtlich Polymerisierbarkeit und thermischer Stabilität charakterisiert und verglichen (Tabelle 3 und Abbildung 25).

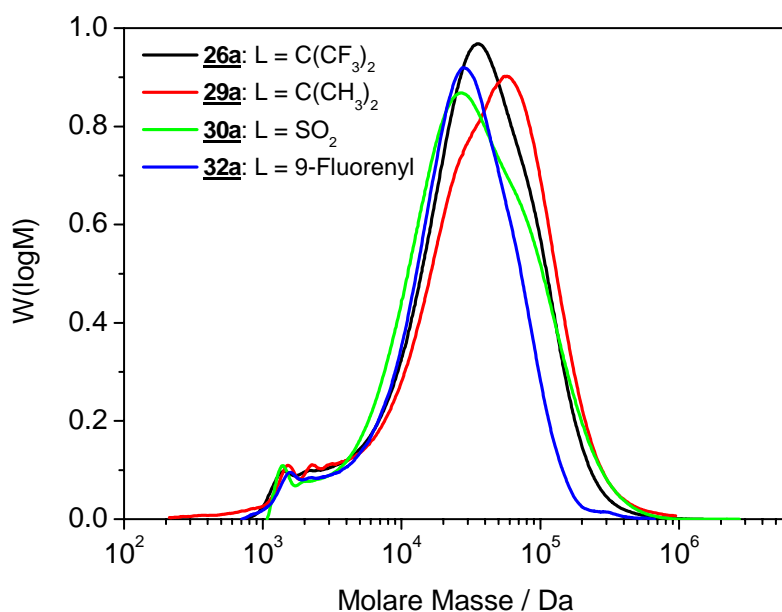


Abbildung 25: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen der Poly(aryle) 26a, 29a, 30a und 32a mit verschiedenen Brücken L im Bisphenolteil bei konstanter Brücke Z (= chem. Bindung).

Während die Zielmoleküle **31a** ($Z = S$) und **33a** ($Z = \text{chem. Bindung}$) nicht als lösliche Strukturen zugänglich sind und daher lediglich eingeschränkt charakterisiert werden können, sind alle übrigen Strukturen mit Variationen im Bisphenolteil der allgemeinen Struktur aus Abbildung 13 b.) in gängigen Lösungsmitteln löslich und somit strukturell analysierbar (NMR-Spektroskopie, GPC). Offensichtlich findet also bei **31a** und **33a** Verzweigung und (partielle) Vernetzung der Polymerketten (durch Reaktion der 2,2'- bzw. 3,3'-Fluoratome der Octafluorobiphenylen-Einheiten) statt, was auch mit dem bei der Elementaranalyse gefunde-

nen niedrigeren Fluorgehalt (siehe Kapitel 4.1.2.1) in Einklang steht und auf eine höhere Reaktivität der entsprechenden Bisphenolate von TDP und DHBP im Vergleich zu der der übrigen Monomere (Tabelle 4) hindeutet. Die Reaktivität während der nucleophilen aromatischen Polykondensation wird im Wesentlichen durch das Deprotonierungsgleichgewicht zwischen Bisphenol und Kaliumcarbonat sowie durch die Löslichkeit und die Nucleophilie des Bisphenolats in DMAc bestimmt.^[264] Besonders die Nucleophilie des gelösten Bisphenolats und der während der Polykondensation gebildeten oligomeren Phenolaten ist für den Reaktionsablauf entscheidend. Als Maß für die relative Nucleophilie (bzw. Reaktivität) von Bis(thio)phenolaten wird üblicherweise ihre Basizität herangezogen.^[265]

Tabelle 4: Übersicht über die Säurekonstanten (pK_a -Werte) der verwendeten Bisphenol-Monomere (in Ethanol/Wasser (50/50, w/w) bei 25°C) und die für die Polykondensation verwendeten Massenkonzentrationen der Monomere (c_m), Reaktionstemperaturen (ϑ) und Reaktionszeiten (t).

Monomer (Abkürzung)	L (Poly(aryl))	pK_{a_1}	pK_{a_2}	c_m [wt.%]	ϑ [°C] (t [h])
2,2-Bis(4-hydroxy-phenyl)hexafluoropropan (BHPHFP)	C(CF ₃) ₂ (26a)	8,31 [266]	–	10,1	80 (23)
2,2-Bis(4-hydroxy-phenyl)propan (BHPP)	C(CH ₃) ₃ (29a)	9,46 [266]	–	10,6	80 (23) 90 (2) 100 (2)
2,2-Bis(4-hydroxy-phenyl)sulfon (BHPS)	SO ₂ (30a)	8,52	9,42 [267]	11,2	80 (23)
4,4'-Thiodiphenol (TDP)	S (31a)	10,28	11,10 [267]	10,1	80 (23)
9,9-Bis(4-hydroxy-phenyl)fluoren (BHPPF)	9-Fluorenyl (32a)	9,58 [268]	10,19 [268]	14,9	75 (16)
4,4'-Dihydroxybiphenyl (DHBP)	– (33a)	10,40* [269]	11,10* [269]	10,1	80 (23)

* in Methanol/Wasser (50/50, w/w) bei 25°C

Wie aus den in Tabelle 4 zusammenfassten Säurekonstanten der verschiedenen Bisphenole ersichtlich ist, weisen die Bisphenolate von 4,4'-Thiodiphenol (TDP) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DHBP) die höchste Basizität und damit Nucleophilie auf, was in Einklang mit deren höheren Reaktivitäten steht. Direkte Vergleichbarkeit auf dieser Basis besteht allerdings nur für die Poly(aryl)e **26a**, **31a** und **33a**, da hier alle weiteren, die Polykondensation beeinflussenden Parameter (Konzentration der Monomere, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer) konstant gehalten werden konnten, während diese bei den übrigen Polykondensationen individuell angepasst werden mussten, um einerseits ausreichende und vergleichbare Molekularmassen zu erhalten, andererseits aber auch der Bildung unlöslicher (verzweigter oder vernetzter) Bestandteile vorzubeugen.

Die thermischen Eigenschaften der verschiedenen Poly(aryl)e unterscheiden sich teilweise deutlich. So ist aus einem Vergleich der thermischen Stabilitäten ($T_{5 \text{ wt.}\% \text{ loss}}$) des $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -verbrückten Poly(aryl)s **26a** mit dem analogen $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -verbrückten Poly(aryl) **29a** (Tabelle 3) ein deutlicher Stabilisierungseffekt durch die $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -Brücke erkennbar, was auf die höhere Bindungsenergie der C–F-Bindung im Vergleich zur C–H-Bindung zurückzuführen ist.^[31, 187] Die verschiedenen Gruppen L haben daneben aber auch signifikanten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Bei **32a** bedingt die voluminöse und starre Fluorenyleinheit eine sehr hohe Glasübergangstemperatur (255°C), in der Reihe zunehmend polarer Brückengruppen $\text{L} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{L} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{L} = \text{SO}_2$ steigt die Glasübergangstemperatur in entsprechender Weise an.^[240]

Der Einfluss dieser verschiedenen Brückengruppen L auf die Sulfonierbarkeit und die Eigenschaften der entsprechenden Ionomere wird Gegenstand der Kapitel 5.1.2 und 5.1.3 sein.

5.1.1.3 Variationen des Fluorgehalts

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses von Fluorsubstituenten auf die Polymerisierbarkeit und die Polymereigenschaften wird im Folgenden eine Serie von Poly(arylen) miteinander verglichen, die sich im Fluorgehalt und in der Art der C–F-Bindungen (C_{sp^2} –F, C_{sp^3} –F) unterscheiden (siehe Abbildung 13 c.)). Neben den bereits in den Kapiteln 5.1.1.1 und 5.1.1.2 beschriebenen Strukturen **26a** und **29a**, deren gemeinsames Merkmal die Octafluorobiphenylen-Einheit ist und die sich in der Brücke L ($L = C(CF_3)_2$ in **26a** und $L = C(CH_3)_2$ in **29a**) unterscheiden, wurden Strukturen synthetisiert, die statt der aromatischen C_{sp^2} –F-Bindungen über entsprechende C_{sp^2} –H-Bindungen verfügen (**34a** und **35a**).

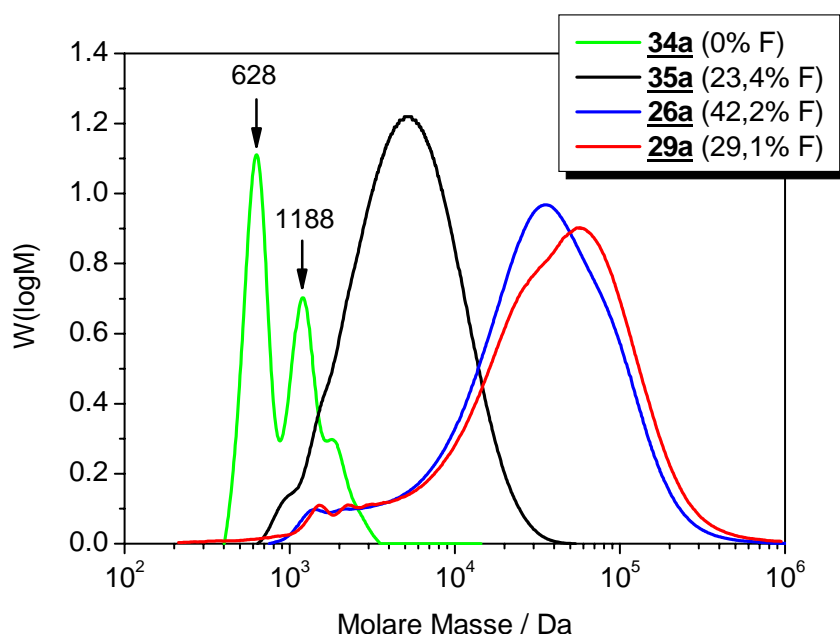


Abbildung 26: Molekulargewichtsverteilungen der Poly(aryle) **34a**, **35a**, **29a** und **26a** mit unterschiedlichem Fluorgehalt und unterschiedlichen C–F-Bindungsarten.

Während die Strukturen **26a** und **29a** durch Polykondensation des entsprechenden Bisphenolats mit Decafluorobiphenyl in hohen Molekulargewichten und mit guten Membranbildungseigenschaften synthetisiert werden können (siehe Kapitel 5.1.1.1 und 5.1.1.2), sind die Strukturen **34a** und **35a** aufgrund der deutlich geringeren Aktivierung der C_{sp^2} -F-Bindungen des 4,4'-Difluorobiphenyls für S_NAr -Reaktionen auf diesem Wege nicht darstellbar. Deren Herstellung erfolgt durch CuCl-katalysierte *Ullmann'sche Biaryletherpolykondensation* bei hohen Temperaturen aus 4,4'-Dibromobiphenyl. Trotz dieser drastischen Polykondensationsbedingungen sind sowohl **34a** als auch **35a** lediglich als Oligomere darstellbar (Abbildung 26), die über keine Membranbildungseigenschaften verfügen (Tabelle 3). Im Falle von **34a** ist außerdem keine Glasübergangstemperatur T_g bestimmbar und bei **35a** liegt diese mit $T_g = 137^\circ C$

für aromatische Kondensationspolymere verhältnismäßig niedrig, was jedoch eine Folge der niedrigen Molmassen sein dürfte.^[270]

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse von **34a**, zusammen mit den Molmassen und prozentualen Elementgehalten der ersten linearen Oligomere dieser Struktur. Wie aus Abbildung 26 ersichtlich ist, besteht **34a** im Wesentlichen aus Oligomeren, wobei diese bimodal verteilt sind. Das erste Maximum befindet sich bei 628 Da und dürfte hauptsächlich auf Dimere und Trimere zurückzuführen sein (28,9%), während das zweite Maximum bei 1188 Da aus einer komplexen Mischung von Tetrameren, Pentameren und Hexameren (41,4%) besteht. Die restlichen 30,2% verteilen sich auf oligomere Strukturen zwischen Heptameren und Pentadecameren.

Aus dem ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (Abbildung 27) geht hervor, dass offensichtlich keine OH-terminierten Endgruppen vorliegen, sondern lediglich *para*-Bromophenyl-Endgruppen, die für die teilweise Signalüberlagerung im Bereich $\delta^{\text{H}} = 7,42 - 7,55$ ppm verantwortlich sind (Signale (2) und (3) stammen von *para*-Bromophenyl-Endgruppen). Etwaige H-Atome der *para*-Phenyl-Endgruppe, die durch Reaktion einer phenolischen Endgruppe mit monofunktionellem Brombenzol (siehe auch experimentelle Details in Kapitel 4.1.2.4) entstehen könnten, wurden NMR-spektroskopisch nicht detektiert. Dies könnte jedoch auch eine Folge vergleichsweise niedriger Konzentrationen sein und der Tatsache, dass die Intensität der *para*-H-Atome einer Phenyl-Endgruppe lediglich halb so hoch ist wie die der entsprechenden *meta*- und *ortho*-H-Atome der *para*-Bromophenyl-Endgruppen. Aus diesem Grund könnten sich die Strukturen der geradzahigen Oligomeren ($\text{Br}-[\text{AB}]_n-\text{C}_6\text{H}_5$) von denen ungeradzahiger unterscheiden. Letztere könnten zudem in zwei Varianten auftreten ($\text{Br}-[\text{AB}]_n-\text{A}-\text{Br}$, $\text{H}_5\text{C}_6-\text{B}-[\text{AB}]_n-\text{C}_6\text{H}_5$, zur Definition von A und B: siehe Erklärung zu Tabelle 5), was bei der Berechnung der mittleren Molekularmassen durch den hohen Anteil kurzkettiger Oligomere zu einer weiten Streuung führen würde. Aus diesem Grunde und wegen der durch Gelpermeationschromatographie gefundenen bimodalen Molekulargewichtsverteilung wird an dieser Stelle auf die Berechnung einer mittleren Molekularmasse aus den NMR-Daten von **34a** verzichtet.

Tabelle 5: Ergebnisse der Elementaranalyse von 34a (experimentell) und Überblick über die Molmassen und prozentualen Elementgehalte linearer Oligomere aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und 4,4'-Dibromobiphenyl (berechnet).

	Struktur*	M [Da]	Gehalt [%]		
			C	H	Br
34a			71,05	4,66	17,94
Dimer	Br – [AB] – C ₆ H ₅	535	74,02	5,08	14,92
Trimere	Br – [AB] – A – Br	690	67,84	4,38	23,15
	H ₅ C ₆ – B – [AB] – C ₆ H ₅	765	84,78	6,85	0
Tetramer	Br – [AB] ₂ – C ₆ H ₅	914	78,85	5,40	8,74
Pentamere	Br – [AB] ₂ – A – Br	1069	74,16	4,90	14,95
	H ₅ C ₆ – B – [AB] ₂ – C ₆ H ₅	1137	85,53	6,03	0
Hexamer	Br – [AB] ₃ – C ₆ H ₅	1292	80,86	5,54	6,18
Pentadecamere	Br – [AB] ₇ – A – Br	2961	81,53	5,51	5,40
	H ₅ C ₆ – B – [AB] ₇ – C ₆ H ₅	3030	85,63	5,92	0

* A: – C₆H₄– C₆H₄– (4,4'-Biphenylen), B: – O – C₆H₄ – C(CH₃)₂ – C₆H₄ – O –

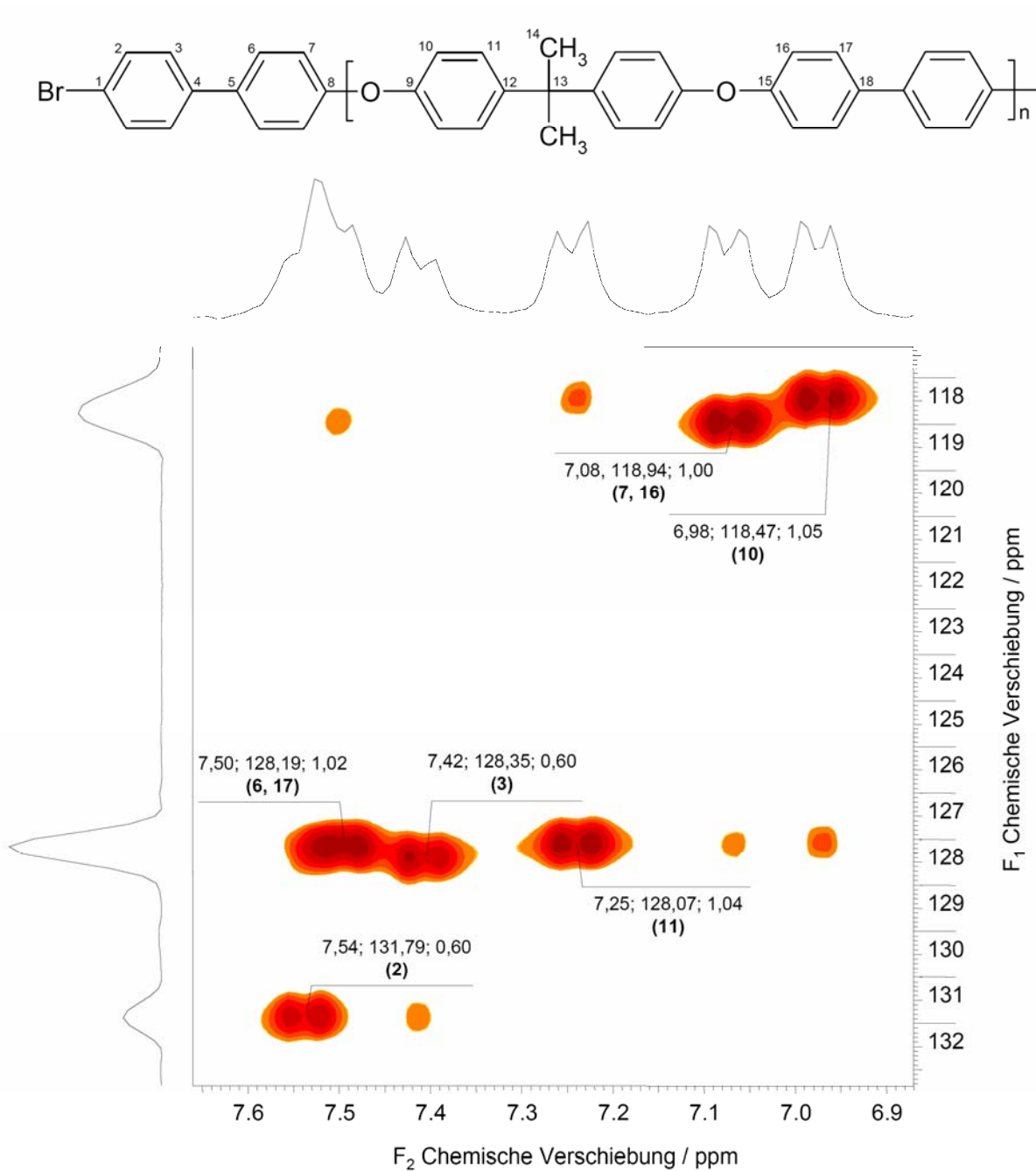


Abbildung 27: ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von **34a** (aromatischer Bereich).

Der Anteil kurzketziger Oligomere und somit der Anteil von *para*-Bromophenyl-Endgruppen in **35a** ist deutlich geringer als in **34a**, so dass in diesem Fall das entsprechende ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum auch zur Berechnung von M_n herangezogen und mit den Ergebnissen aus Gelpermeationschromatographie und Elementaranalyse verglichen werden kann (Abbildung 28). Außer den probenspezifischen Signalen ist bei $\delta^{\text{H}} = 7,82$ ppm und $\delta^{\text{C}} = 129,94$ ppm ein weiteres Signal erkennbar, welches Benzophenon zugeordnet werden

kann. Dieses verursacht zwei weitere Signale, die aber aufgrund ihrer äußerst geringen Intensität und der Überlagerung mit den Hauptsignalen nicht separierbar sind ($\delta^H/\delta^C = 7,46/128,21$ und $\delta^H/\delta^C = 7,57/132,33$ [ppm]).^[271, 272] Benzophenon wurde als Lösungsmittel verwendet und konnte während der Aufarbeitung nicht restlos entfernt werden, was auf Einschlüsse dieses Moleküls in das Oligomerknäuel von **35a** hindeutet.

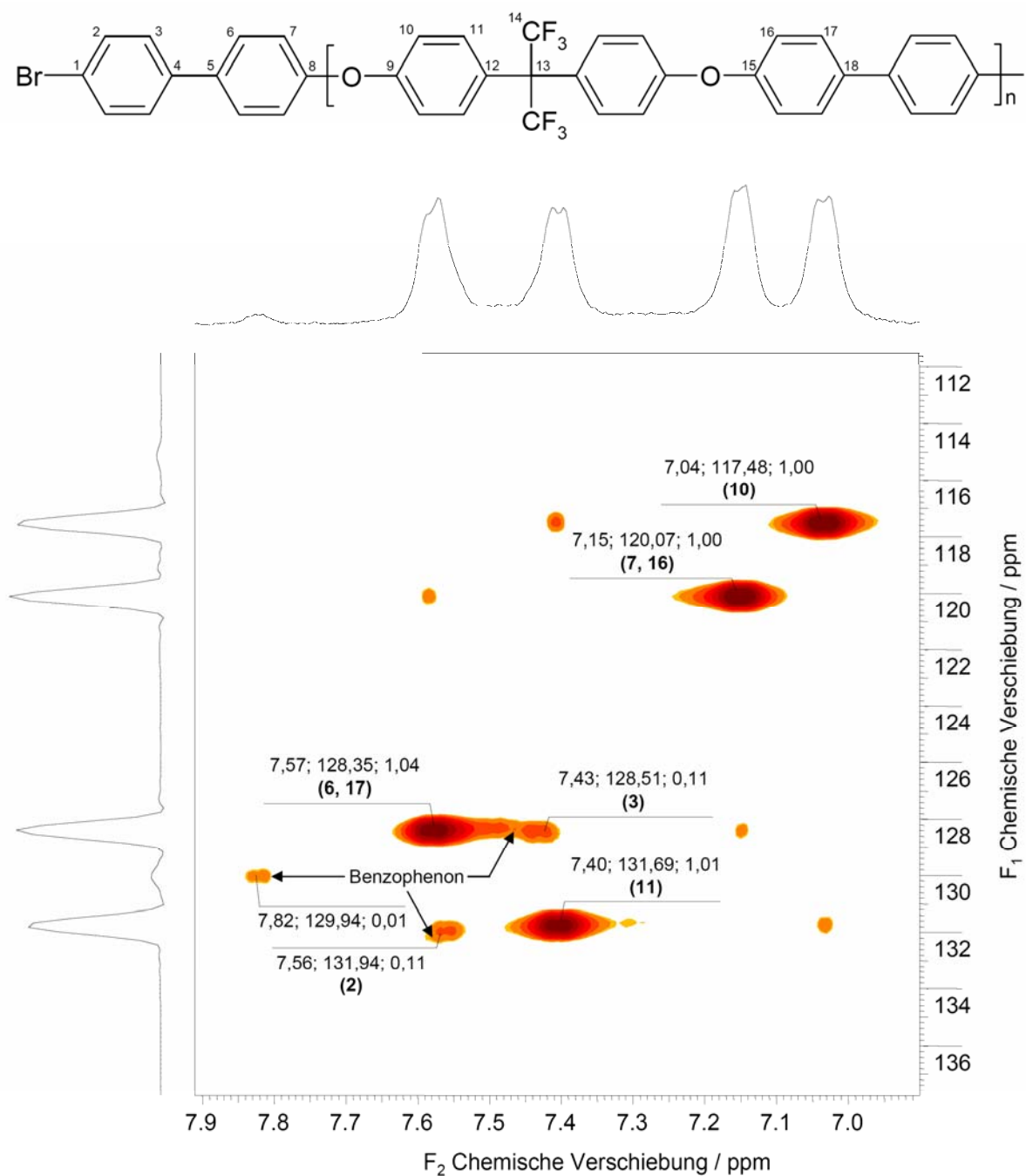


Abbildung 28: ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von **35a**.

Aus dem Signalverhältnis der Ketten- zu den Endgruppenatomen ergibt sich folgender Polymerisationsgrad m :

$$n = \frac{I(H-10)}{I(H-2)} = \frac{1}{0,11} = 9,09 \approx 9 \quad (5-1)$$

Dies entspricht einer mittleren Molmasse von $M_n^{\text{NMR}} = 4690$ Da und einem theoretischen Bromgehalt von 3,41% (in Elementaranalyse gefunden: 3,50%). Da einerseits cyclische Oligomere bei der Endgruppenanalyse mittels NMR-Spektroskopie unberücksichtigt bleiben, andererseits die Gelpermeationschromatographie mit einem methodenbedingten Fehler von etwa 10 bis 15% behaftet ist,^[273] kann von einer guter Übereinstimmung beider Methoden gesprochen werden.

Die geringen Molmassen der Strukturen **34a** und **35a** dürften in erster Linie eine Folge der geringeren Reaktivität des 4,4'-Dibromobiphenyls im Vergleich zu Monomeren, die statt der direkten Bindung zwischen den aromatischen Ringen, über eine elektronenziehende Gruppe (z.B. SO₂-Gruppe) verfügen, sein.^[264, 274]

Aufgrund ihrer geringen Molmassen und fehlenden Membranbildungseigenschaften werden sowohl **34a** als auch **35a** für weitere, chemische Modifikationen in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

5.1.2 Teilfluorierte sulfonierte *homo*-Poly(aryl)e des Typs Ia

In den Kapiteln 5.1.1.1 bis 5.1.1.3 wurden teilfluorierte Poly(aryl)e vom Typ Ia mit dem Ziel synthetisiert und charakterisiert, Strukturen zu identifizieren, die durch Polykondensation geeigneter Monomere in möglichst hohem Molekulargewicht ($M_n > 10$ kDa) ohne nennenswerte Verzweigung und Vernetzung als membranbildende Materialien erhalten werden können. Unter der Vielzahl untersuchter Strukturen (siehe Abbildung 13 und Tabelle 3) wird dieses Kriterium aber nicht von allen Poly(aryl)en erfüllt, die in der Folge auch nicht für eine Sulfonierung geeignet sind. So werden **34a** und **35a** aufgrund ihres niedrigen Molekulargewichts und **31a** und **33a** aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit und der daraus zu folgernden (partiellen) Vernetzung im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 6: Übersicht über die Sulfonierungsbedingungen und Eigenschaften der Poly(aryl)-Ionomere.

Poly(aryl)	Sulfonierungsmittel (Poly(aryl)Ionomer)	IEC _{total} [mmol/g]	SD [*]	RME [#]	M _n [†] [g/mol]	PDI [†]
26a	H ₂ SO ₄ (65% SO ₃) (26b)	2,35	1,82	+	30900	3,28
	H ₂ SO ₄ (50% SO ₃) (26c)	2,42	1,89	+	29900	2,02
	H ₂ SO ₄ (40% SO ₃) (26d)	2,35	1,82	+	32700	2,66
	H ₂ SO ₄ (30% SO ₃) (26e)	0,94	0,64	+	35900	2,30
	H ₂ SO ₄ (20% SO ₃) (26f)	0,75	0,50	+	27800	1,93
27a	H ₂ SO ₄ (60% SO ₃) (27b)	2,66	2,22	–	23300	5,66
	H ₂ SO ₄ (20% SO ₃) (27c)	2,22	1,78	–	20400	6,69
	H ₂ SO ₄ (5% SO ₃) (27d)	1,02	0,73	–	30000	7,44
	HSO ₃ Cl (27f)			Gelbildung		
28a	HSO ₃ Cl (28c)			Gelbildung		
29a	H ₂ SO ₄ (20% SO ₃) (29b)	5,02	4,38	–	6500	1,71
	HSO ₃ Cl (29c)	3,21	2,26	– / +	14100	1,67

* SD = Sulfonierungsgrad

RME = Relative Membranbildungseigenschaften

† bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mittels universeller Kalibration gegen Polystyrol

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Poly(aryl)	Sulfonierungsmittel (Poly(aryl)Ionomer)	IEC _{total} [mmol/g]	SD [*]	RME [#]	M _n [†] [g/mol]	PDI [†]
30a	H ₂ SO ₄ (65% SO ₃) (30b)	2,78	1,94	+	12600	1,74
	H ₂ SO ₄ (20% SO ₃) (30c)	2,83	1,99	+	13300	1,74
	H ₂ SO ₄ (10% SO ₃) (30d)	2,59	1,78	+	12800	1,50
32a	H ₂ SO ₄ (20% SO ₃) (32b)	4,40	4,38	–	n. a.	n. a.
	H ₂ SO ₄ (98%) (32c)	3,43	3,05	– / +	11300	2,83
	(CH ₃) ₃ SiSO ₃ Cl (32d)	0,89	0,62	– / +	12900	4,00

* SD = Sulfonierungsgrad

† RME = Relative Membranbildungseigenschaften

bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mittels universeller Kalibration gegen Polystyrol

In diesem Kapitel sollen diejenigen Strukturen identifiziert werden, welche die Bedingungen der Sulfonierung ohne übermäßigen Molekulargewichtsabbau (d.h. ohne Verlust ihrer Membranbildungseigenschaften) überstehen. Die direkte, vergleichende Analyse der stark polaren Ionomere mit ihren nichtsulfoierten (neutralen) Ausgangspolymeren ist mittels Gelpermeationschromatographie allerdings nur bedingt möglich. Besonders bei der Analyse von Ionomen können Phänomene auftreten, die das Elutionsvolumen und damit die auf Polystyrolstandards basierende universelle Kalibration beeinflussen (sulfoierte Polystyrolstandards sind für die nichtwässrige GPC nicht erhältlich^[275]). Beispielsweise ist aus der Literatur die Bildung von Assoziation der Ionomere untereinander^[273, 276 – 279] und mit Lösungsmittelmolekülen bekannt. Desweiteren können inter- und intramolekulare elektrostatische Wechselwirkungen (Ionenaustausch, Ionenausschluss, Ioneneinschluss, Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Wechselwirkungen) das Elutionsvolumen beeinflussen.^[280, 281] Außerdem ist das Elutionsverhalten abhängig von der Konformation und Dynamik der flexiblen Polymere innerhalb der Poren des Säulenmaterials, die wiederum mit der Polymerkonzentration^[282 – 284] und der Flussrate des Eluenten^[285] in Wechselbeziehung stehen und besonders bei hohen Molekulargewichten auftreten können.

Zur Abschätzung des Einflusses der beschriebenen Effekte auf die jeweilige Molekulargewichtsverteilung wurden die Parameter Konzentration und Sulfonierungsgrad am Beispiel der Struktur **26** systematisch variiert. Die Ergebnisse werden im Folgenden vergleichend analysiert. In Abbildung 29 (oben) sind die Molekulargewichtsverteilungen bei verschiedenen Probenkonzentrationen des Poly(aryl)s **26a** gezeigt, in Abbildung 29 (unten) die entsprechenden des sulfonierten Poly(aryl)s **26b**. Abbildung 30 vergleicht die zahlengemittelten Molekulargewichte (M_n) und Polydispersitätsindizes (PDI) in Abhängigkeit von der jeweiligen Probenkonzentration. Während für **26a** keine nennenswerte Konzentrationsabhängigkeit von M_n und PDI detektierbar ist, zeigen die Molekulargewichtsverteilungen des sulfonierten Poly(aryl)s **26b** eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit.

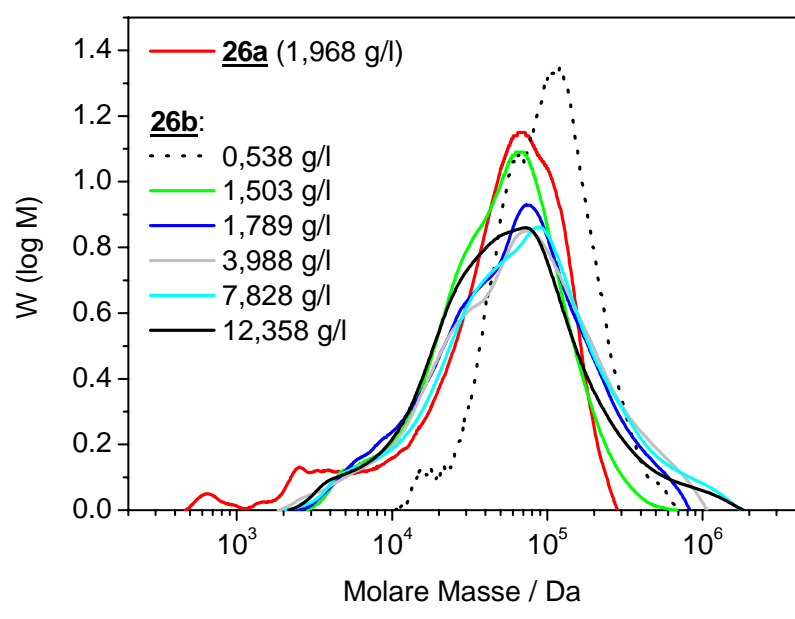
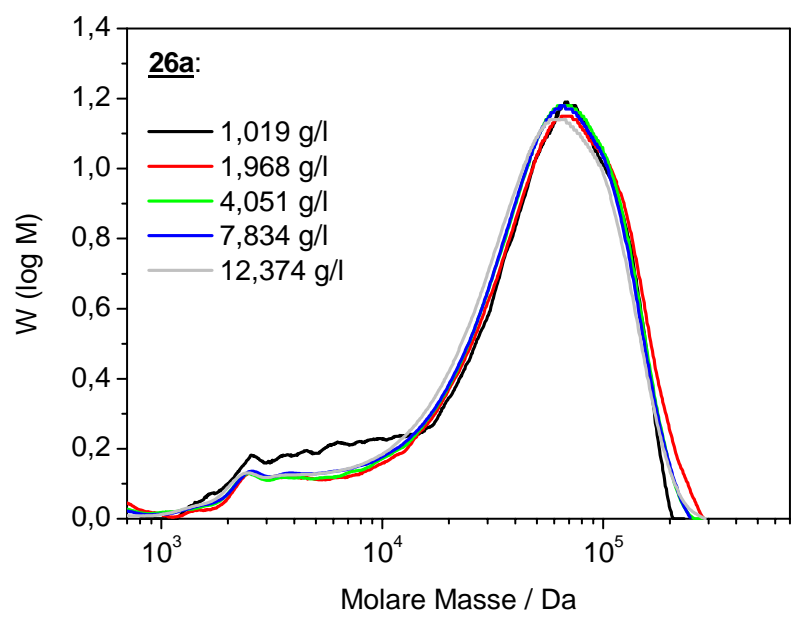


Abbildung 29: Einfluss der Probenkonzentration auf die Molekularmassenverteilungen von 26a und 26b .

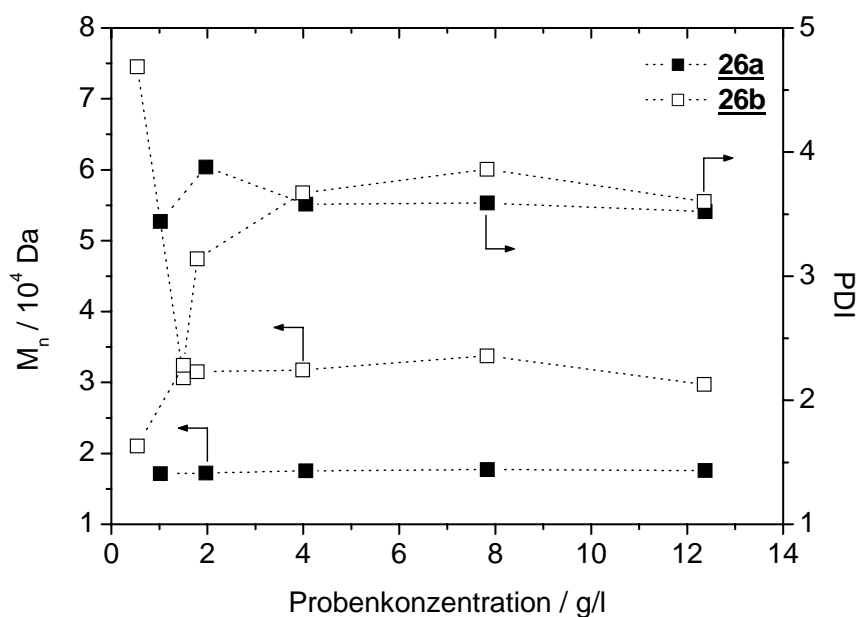


Abbildung 30: Einfluss der Probenkonzentration auf M_n und PDI von 26a und 26b.

Bei geringer Konzentration von **26b** werden offensichtlich die Fraktionen mit niedrigem Molekulargewicht nicht vollständig detektiert, so dass die entsprechende Verteilung schmaler und zu höheren Molekulargewichten hin verschoben ist. Bei den übrigen Konzentrationen besteht zwischen den zugehörigen Molekulargewichtsverteilungen eine mehr oder weniger gute Übereinstimmung, wenn auch graduelle (konzentrationsabhängige) Unterschiede erkennbar sind (z.B. die Schulter der Verteilung im Bereich von $2 - 4 \cdot 10^4 \text{ Da}$). Um einerseits die vollständige Erfassung aller Probenbestandteile zu garantieren, andererseits aber den Einfluss konzentrationsabhängiger Effekte möglichst gering zu halten, werden GPC-Messungen in dieser Arbeit bei einer Probenkonzentration von $c_m = 2 \text{ g/l}$ durchgeführt.

Beim Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen der sulfonierten Spezies **26b** und dem Basispolymer **26a** (Abbildung 29) fällt weiter auf, dass der Anteil oligomerer Spezies in **26b** deutlich geringer ist als in **26a** (vorgelagertes Plateau bei **26a** (etwa 1,3%) bzw. Peakfronting bei **26b** (etwa 0,4%)). Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die oligomeren sulfonierten Poly(aryl)e wasserlöslich sind und so bei der Aufreinigung weitestgehend entfernt werden können, während die oligomeren nicht-sulfonierten Spezies mittlerer Kettenlänge in Methanol wesentlich schlechter löslich sind und daher unter den Aufreinigungsbedingungen der Polykondensation weniger effektiv entfernt werden können. Hierdurch wird jedoch auch die Molekulargewichtsverteilung beeinflusst und das zahlenmittlere Molekulargewicht verschiebt sich zu höheren Werten (vgl. Tabelle 3 und Tabelle 6).

In ähnlicher Weise dürfte auch der beobachtete Verlauf der Molekulargewichtsverteilung vom Sulfonierungsgrad zu interpretieren sein (Abbildung 31).

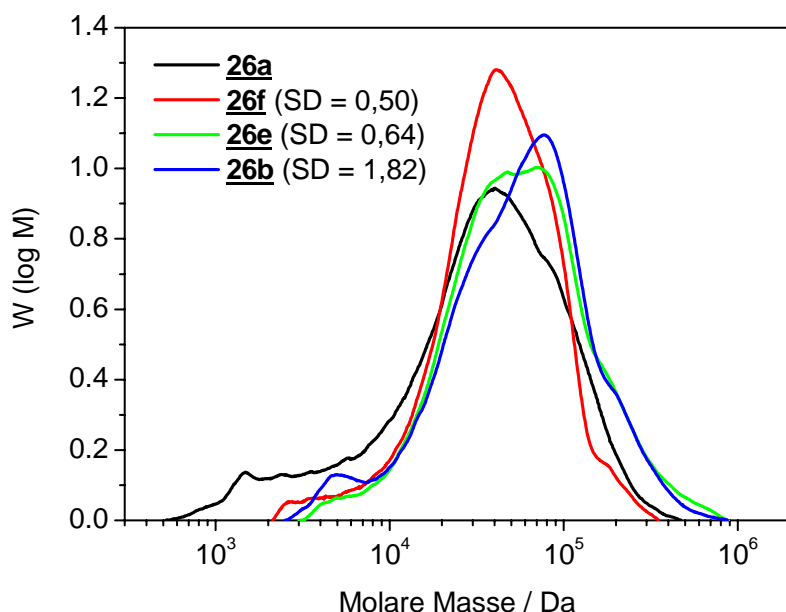


Abbildung 31: Molekulargewichtsverteilungen der verschiedenen, sulfonierter Poly(aryl)-Ionomere **26a**, **26b**, **26e** und **26f** (Probenkonzentration $c_m = 2$ g/l).

Zu der beschriebenen Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung dürften aber auch die bereits erwähnten Wechselwirkungen der zu trennenden Makromoleküle untereinander und mit dem Säulenmaterial beitragen, so dass im Falle der Ionomere die Trennung nicht ausschließlich nach der Molekülgröße erfolgt.

In der Literatur werden Molekulargewichtsverteilungen sulfonierter Polymere ebenfalls gegen Polystyrol^[85, 105, 159, 160] oder Poly(vinylpyrrolidon)^[184] angegeben, was auf den bereits erwähnten Mangel geeigneter sulfonierter Polymerstandards zurückzuführen sein dürfte. Dieser Umstand erschwert jedoch einen direkten Vergleich zwischen nicht-sulfonierten und sulfonierten Polymeren. Im Folgenden werden daher die gegen Polystyrol gemessenen Molekulargewichtsverteilungen der sulfonierten Poly(aryl)e **26b** ($L = C(CF_3)_2$), **29b** und **29c** ($L = C(CH_3)_2$) miteinander verglichen (Abbildung 32).

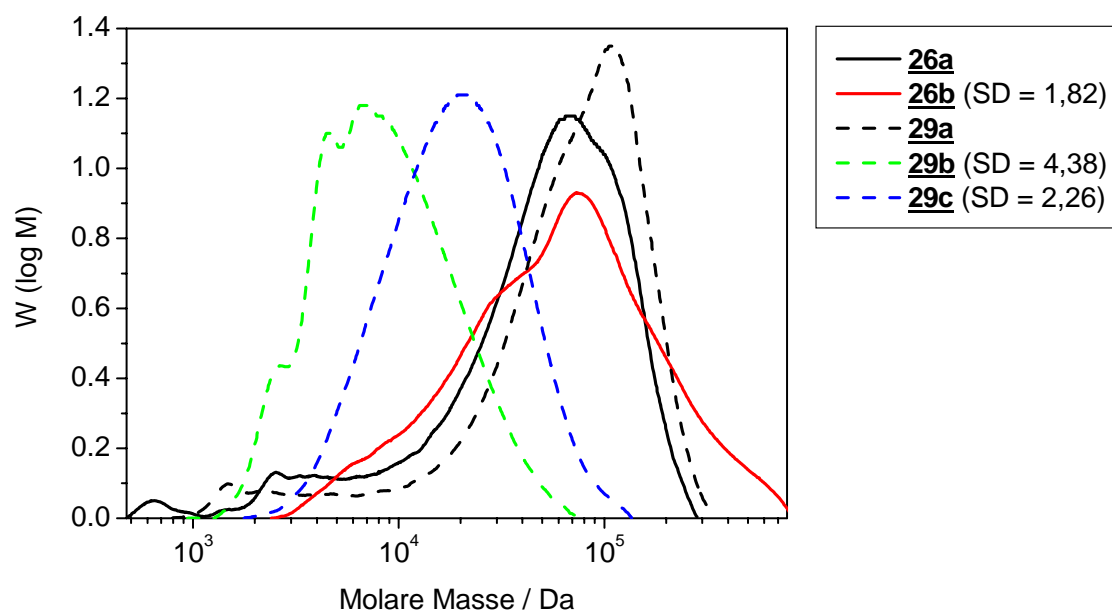


Abbildung 32: Molekulargewichtsverteilungen der sulfonierten Poly(aryle) **26b, **29b** und **29c** sowie ihrer Basispolymere **26a** und **29a** (gegen Polystyrol).**

Da die jeweiligen Grundpolymere **26a** und **29a** durchaus vergleichbare Molekulargewichtsverteilungen (bei ähnlicher chemischer Struktur) aufweisen, liegt ein Molekulargewichtsabbau als Nebenreaktion während der Sulfonierung von **29b** bzw. **29c** nahe. Diese Hypothese wird auch durch die deutlich schlechteren Membranbildungseigenschaften von **29b** bzw. **29c** im Vergleich zu **26b** gestützt (Tabelle 6) und findet eine Erklärung in der stärkeren Sensibilität sowohl der Ether- als auch der Isopropylidenbrücke in **29b** bzw. **29c** gegenüber säureinduzierter Spaltung im Vergleich zu den entsprechenden Brücken in **26b**. Besonders die leichte Bildung von Carbokationen^[286] dürfte ein breites Spektrum möglicher säurekatalysierter Degradationsreaktionen eröffnen (Abbildung 33). Aufgrund dieser Vielzahl potentieller Reaktionen in Kombination mit der geringen Häufigkeit der jeweiligen Endgruppe und der durch die hohe Viskosität der Lösung bedingten Signalverbreiterung war ein direkter (NMR-spektroskopischer) Nachweis der Abbauprodukte aus Abbildung 33 jedoch nicht möglich.

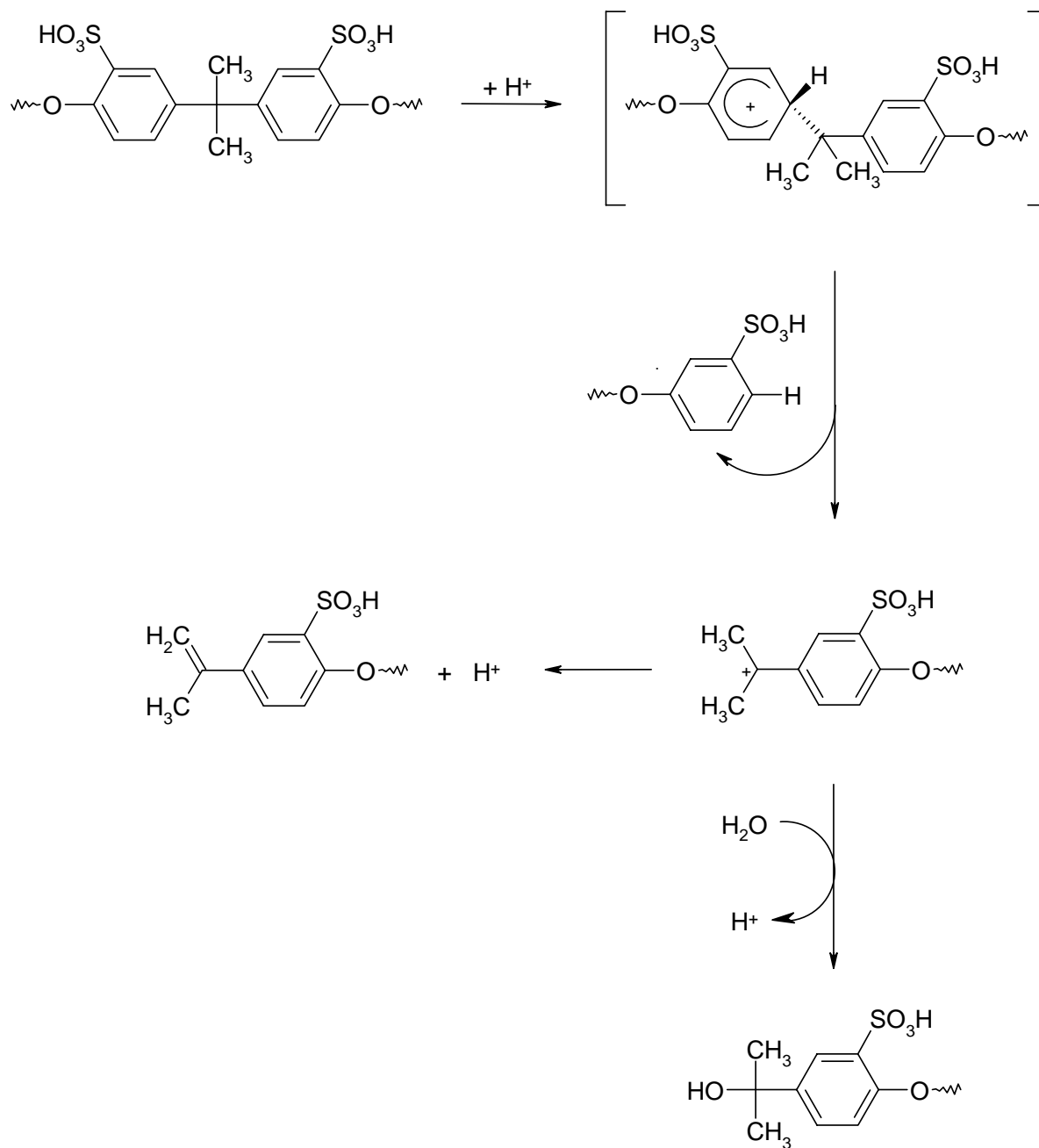


Abbildung 33: Mögliche Degradationsmechanismen der sulfonierten Poly(arylene) 29b und 29c unter den sauren Bedingungen während der Sulfonierung.

Ein qualitativ ähnliches Verhalten der Molekulargewichtsverteilungen wird auch für die übrigen sulfonierten Poly(arylene) gefunden, die sich in der Art der Brücke L unterscheiden (Tabelle 3 und Tabelle 6).

In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Molekulargewichtsverteilungen der sulfonierten Poly(arylene) **27b**, **27c** und **27d** (Abbildung 34) mit der zusätzlichen Brücke $Z = \text{CO}$ im perfluorierten Teil. Obwohl auch hier Wechselwirkungen der Iomere untereinander oder mit dem Säulenmaterial und somit Abweichungen der Absolutwerte der Molekulargewichtsverteilung

nicht ausgeschlossen werden können, ist eine deutliche Verbreiterung ($PDI \approx 6$) gegenüber dem Grundpolymer **27a** und im Vergleich zum Poly(aryl)-Ionomer **26b** (mit der direkten Bindung im perfluorierten Teil, $Z = \text{chem. Bindung}$) erkennbar. Beim Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen der Poly(aryl)-Ionomere **27b**, **27c** und **27d** mit **26b** ist allerdings die bereits breitere Verteilung des Basispolymers **27a** ($PDI = 4,11$) im Vergleich zu **26a** ($PDI = 3,44$; siehe auch Tabelle 3 und Abbildung 21) zu beachten, so dass sowohl Effekte während der Polykondensation des Grundpolymers als auch während seiner Sulfonierung die Verbreiterung bedingen. Die sulfonierten Spezies **27b**, **27c** und **27d** zeigen darüber hinaus zwei – mehr oder weniger stark ausgeprägte – Maxima in ihren Molekulargewichtsverteilungen, deren Intensitäten sich gerade umgekehrt verhalten als die Schulter in **27a** zunächst vermuten lässt. Ursache hierfür dürfte die bevorzugte Entfernung der kürzerkettigen Reaktionsbestandteile während der Dialyse sein. Sowohl die Breite der Verteilung als auch ihre Uneinheitlichkeit dürften ursächlich für die beobachtete Sprödigkeit von **27b**, **27c** und **27d** sein.

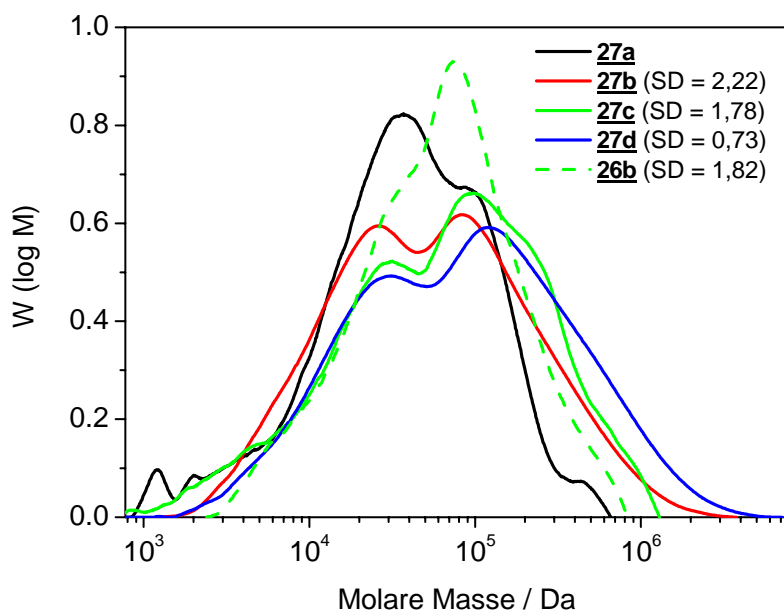


Abbildung 34: Molekulargewichtsverteilungen des Poly(aryls) **27a** und seiner sulfonierten Analoga **27b** bis **27d**.

Aus diesen Gründen kann eine chemische Bindung im perfluorierten Teil des Poly(aryls) gegenüber einer Carbonylgruppe als deutlich bevorzugt angesehen werden. Ebenfalls ungeeignet ist eine Thioetherbrücke (**28b**) im elektronenarmen Teil, da hier während der Sulfonierung Gelbildung eintritt und unlösliche Strukturen resultieren (Tabelle 6). Als Schwachpunkt einer Polymerarchitektur mit chemischen Brückenatomen oder -gruppen Z im perfluorierten Teil kann also deren potentielle Reaktivität angesehen werden, so dass solche Strukturbausteine

vermieden werden müssen, sofern sie nicht zur gezielten Modifikation (z.B. Vernetzung) nutzbar gemacht werden. Eine mögliche Reaktionsstelle ist bei $Z = \text{CO}$ das elektrophile Carbonyl-Kohlenstoffatom, welches im zugrundeliegenden Monomer beispielsweise mit geeigneten Carbanionen (z.B. Phenyllithium) in einer nucleophilen Addition reagieren kann.^[287] Das Monomer Bis(pentafluorophenyl)sulfid reagiert ebenfalls mit metallorganischen Verbindungen unter Spaltung der C–S-Bindung,^[288] lässt sich aber auch unter geeigneten Bedingungen zum entsprechenden Sulfon ($Z = \text{SO}_2$) oxidieren.^[289, 290] Da diese jedoch über die Sulfoxid-Zwischenstufe ($Z = \text{SO}$) verläuft, sind weitere Nebenreaktionen möglich. So wurde Bis(pentafluorophenyl)sulfoxid *in situ* als reaktive Zwischenstufe zur Herstellung von Pentafluorophenylaminosäureestern aus der entsprechenden (N-geschützten) Aminosäure eingesetzt.^[291]

Ähnliche Reaktionen dürften auch die Ursache für die beobachtete Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung von **27b** bis **27d** sein. Die detaillierte Aufklärung möglicher Reaktionsmechanismen während der Polykondensation und Sulfonierung dieser Strukturen wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht angestrebt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass unter den untersuchten fluorierten Poly(aryl)-Ionomeren lediglich die Strukturen mit den Brücken $L = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ (**26b** – **26f**) bzw. $L = \text{SO}_2$ (**30b** – **30d**) im Bisphenolteil bei konstanter struktureller Zusammensetzung des perfluorierten Teils ($Z = \text{chem. Bindung}$) die in Kapitel 3.1 definierte Bedingung (ii) erfüllen. Da die Struktur mit $L = \text{C}(\text{CF}_3)_3$ auch bei hohem Sulfonierungsgrad ($\text{SD} = 1,82$) im Gegensatz zu allen übrigen Strukturen aus Tabelle 6 nicht wasserlöslich ist, soll diese im Folgenden näher untersucht werden.

Tabelle 7 fasst die spezifischen Widerstände und das thermische Verhalten ($T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$, T_g) dreier Membranen der Struktur **26** mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden zusammen. In Abbildung 35 sind die zugehörigen Wasseraufnahmen bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben.

Tabelle 7: Überblick über die Membraneigenschaften der Poly(aryl)-Ionomere der Struktur 26 mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden.

	SD	R _{sp} [Ω · cm]	T _{SO₃H onset} [°C]	T _g [°C]
Nafion® 117		6,59	229	110 ^[8, 40, 287]
mem26b	1,82	3,16	241	252,3
mem26e	0,64	188,36	248	187,8
mem26f	0,50	720,03	261	183,3

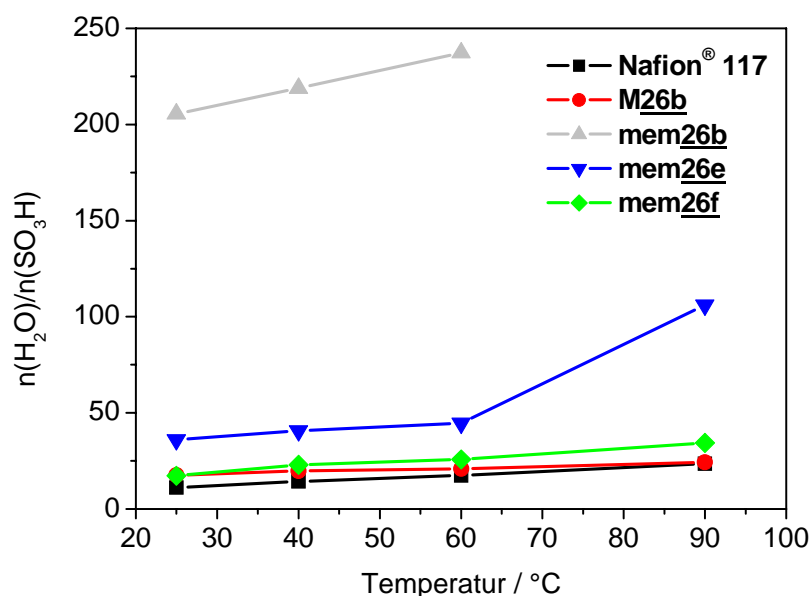


Abbildung 35: Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe der Membranen mem26b, mem26e und mem26f mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden im Vergleich zu Nafion® 117 (M26b: siehe Kapitel 5.1.3).

Trotz der relativ geringen Sulfonierungsgrade und der daraus resultierenden hohen spezifischen Widerstände der Membranen **mem26e** und **mem26f** besitzen diese bereits eine hohe Tendenz zur Wasseraufnahme, die besonders in Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften problematisch ist. Dies dürfte in erster Linie auf die höhere Zahl von *dead-end*-Kanälen bei niedrig sulfonierten Poly(arylen) zurückzuführen sein.^[123, 292] Mit steigendem Sulfonierungsgrad (**mem26b**) verkleinert sich zwar der spezifische Widerstand der Membran beachtlich und untertrifft sogar den von Nafion® 117, allerdings unter exzessiver Zunahme der Wasseraufnahme (besonders bei erhöhten Temperaturen). Zur Reduktion der Wasseraufnahme (und damit insbesondere zur mechanischen Stabilisierung) bei gleichzeitigem Erhalt einer ausreichenden Protonenleitfähigkeit werden im folgenden Kapitel ionisch vernetzte Iono-

merblendmembranen von **26b** sowie weiterer hochsulfonierter Poly(aryl)-Ionomere aus Tabelle 6 hergestellt und charakterisiert.

5.1.3 Ionisch vernetzte Blendmembranen des Typs Ia

Von den im vorigen Kapitel vorgestellten Poly(aryl)-Ionomeren besitzen lediglich **26b – 26f** sowie **30b – 30d** ausreichende Membranbildungseigenschaften zur Herstellung reiner Membranen, wobei besonders ihre starke Wechselwirkung mit Wasser (die im Falle von **30b – 30d** sogar Wasserlöslichkeit bedingt) einer Anwendbarkeit im Wege steht. Zur Reduktion dieser Wechselwirkungen und gleichzeitigen Stabilisierung der Membran wird in diesem Kapitel das Konzept der ionischen Vernetzung^[29, 146 – 149] auf Basis von Polybenzimidazol angewandt und Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen mit einer berechneten Ionenaustauscherkapazität (IEC_0) von 1,35 mmol/g hergestellt und vergleichend analysiert (Tabelle 8).

Während von den Poly(aryl)-Ionomeren **26b** und **30b** Blendmembranen hoher Flexibilität und Stabilität erhältlich sind, sind jene auf Basis von **29c** und **32c** weit weniger stabil und lassen sich lediglich bei Raumtemperatur charakterisieren, so dass von letzteren Membranen die Bestimmung eines temperaturabhängigen Wasseraufnahmeverhaltens nicht möglich ist (zur Wasseraufnahme der Membranen **M26b** und **M30b**: siehe Kapitel 5.3.3).

Ursache hierfür dürften insbesondere niedrigere Rückstellkräfte der Blendmembranen **M29c** und **M32c** sein, deren Ursprung zwar in einer komplexen Abhängigkeit verschiedener Parameter liegt (z.B. der Molekulargewichtsverteilung des Basispolymers sowie des sulfonierten Polymers, dem Sulfonierungsgrad, dem Anteil basischen Polymers im Blend oder der Morphologie der Blendmembran), letztendlich aber großteils durch die chemische Natur der Brücken L bestimmt werden dürften. Trotz niedrigerer spezifischer Widerstände dieser Membranen (**M29c** und **M32c**) sind sie aufgrund ihrer Sprödigkeit als Membranmaterialien nicht geeignet und werden daher im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 8: Ionenaustauscherkapazität, spezifischer Widerstand und Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe der hergestellten ionisch vernetzten Blendmembranen mit $IEC_0 = 1,35$ mmol/g.

Blendmembran (L)	Gehalt PBI [wt.%]	IEC_{direkt} [mmol/g]	IEC_{total} [mmol/g]	R_{sp} [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$ [$^{\circ}\text{C}$]	RME^*
M26b (C(CF ₃) ₂)	11,3	1,34	2,07	10,53	263	++
M29c (C(CH ₃) ₂)	19,2	1,29	2,63	13,66	256	-/+
M30b (SO ₂)	15,5	1,36	2,22	3,82	271	++
M32c (9-Fluorenyl)	21,0	1,48	2,21	5,03	263	-/+

* RME = Relative Membranbildungseigenschaften

Anders liegen die Verhältnisse bei den Membranen **M26b** und **M30b**. Während bei ersterer bereits eine signifikante Verbesserung der Wasseraufnahme durch PBI erreicht wird (Abbildung 35), ist zwar der spezifische Widerstand der Membran **M30b** sehr gering, ihre Wasseraufnahme jedoch für reale Anwendungen deutlich zu hoch (siehe Abbildung 52, Kapitel 5.3.3).

In Kapitel 5.3 dieser Arbeit wird daher die Synthese statistischer *co*-Poly(aryl)e und *co*-Poly(aryl)-Ionomere auf Basis der beiden Brücken $L = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ und $L = \text{SO}_2$ (in unterschiedlichen Verhältnissen) sowie deren Einfluss auf die Eigenschaften der entsprechenden statistischen *co*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen untersucht.

Abschließend seien noch die U-i-Kennlinien und der Methanolcrossover der Membran **M26b** (150 μm) mit Nafion[®] 105 (160 – 165 μm)^[293] bei verschiedenen Temperaturen in einer Einzelzellen-DMFC miteinander verglichen (Abbildung 36 und Abbildung 37). Bei allen Temperaturen (25 $^{\circ}\text{C}$ – 60 $^{\circ}\text{C}$) und Stromdichten zeigt die MEA auf Basis von **M26b** die bessere Leistungscharakteristik. Während der Methanolcrossover von **M26b** bei 25 $^{\circ}\text{C}$ und kleinen Stromdichten (bis etwa 40 mA/cm^2) etwas höher liegt als der von Nafion[®] 105 und erst bei höheren Stromdichten die Werte von Nafion[®] 105 unterschreitet, sind die Unterschiede im Methanolcrossover zwischen **M26b** und Nafion[®] 105 bei höheren Temperaturen deutlicher ausgeprägt. Da die U-i-Kennlinien einen ähnlichen Trend zeigen, dürfte trotz des experimentell bedingten Dickenunterschieds der beiden Membranen von 10 – 15 μm der reduzierte Methanolcrossover von **M26b** der Hauptgrund für deren bessere Leistungscharakteristik sein.^[294]

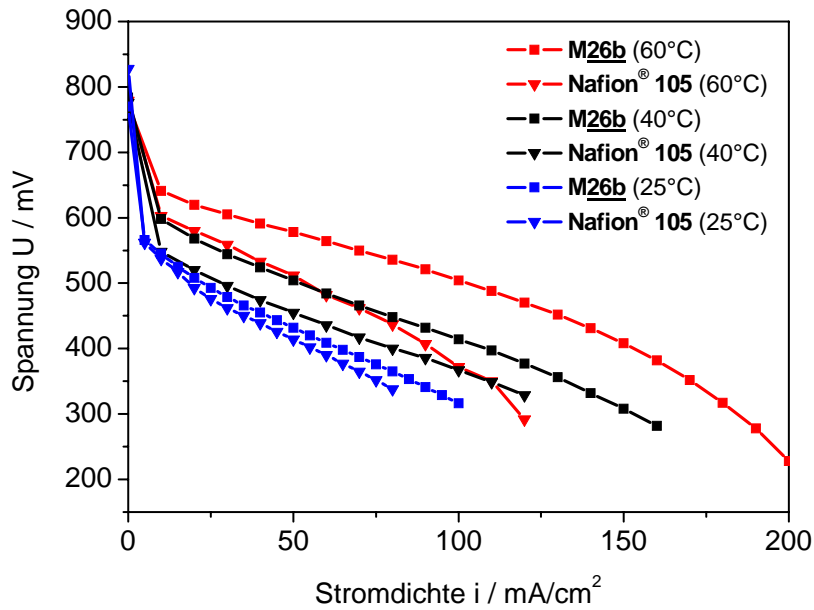


Abbildung 36: U-i-Kennlinie der Poly(aryl)-Ionomerblendmembran M26b im DMFC-Einzelzellentest im Vergleich zu Nafion® 105 (Beladung Anode: 6 mg/cm² PtRu, Beladung Kathode: 6 mg/cm² Pt, c(MeOH) = 1 M, Fluss (Methanol) = 4 ml/min, selbstatmend auf Kathodenseite).

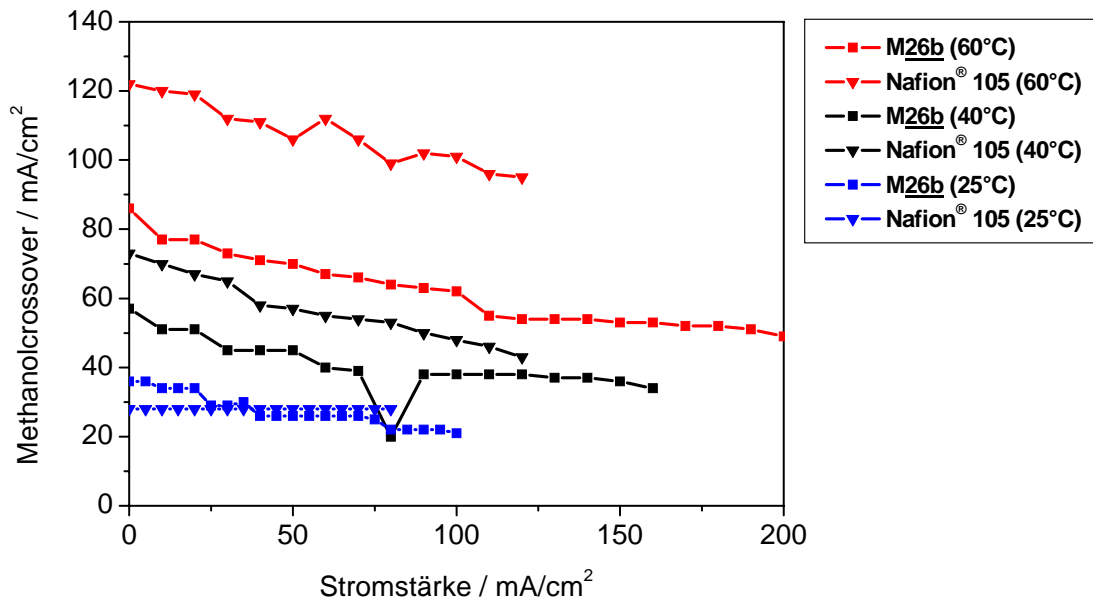


Abbildung 37: Methanalcrossover der Poly(aryl)-Ionomerblendmembran M26b im DMFC-Einzelzellentest im Vergleich zu Nafion® 105, bestimmt durch Messung der CO₂-Konzentration des Abgases der Kathodenseite mittels IR-Spektroskopie.

5.2 Teilfluorierte (sulfonierte) *homo*-Poly(aryle) mit C_{sp³}-F-Bindungen (Typ Ib)

In diesem Kapitel werden Synthesewege zur Herstellung teilfluorierter (sulfonierter) Poly(arylether), deren kennzeichnendes Merkmal C_{sp³}-F-Bindungen (in Form von Hexafluoroisopropylidenbrücken und Trifluoromethylsubstituenten) sind, erarbeitet und die Materialien strukturell und in Hinblick auf mögliche Anwendungen als Brennstoffzellenmembran charakterisiert.

5.2.1 Strukturaufklärung neuer Monomere mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie

Die Monomerbausteine **E**, **F**, **H** und **I** zur Synthese der Modellpolymere **36a** bis **39a** werden mittels bekannter organischer Verfahren (siehe Kapitel 4.1.1) hergestellt. Der NMR-spektroskopischen Charakterisierung dieser Monomere kommt eine besondere Bedeutung zu, da das Verständnis ihrer Spektren die Basis zur strukturellen Identifikation der entsprechenden Poly(arylether) darstellt. Während die Monomere **E**, **F** und **H** ohne weiteres charakterisiert werden können, liefert das Monomer **I** aufgrund der hohen Zahl nicht äquivalenter Kerne und der relativ niedrigen Symmetrie sehr komplizierte Spektren, deren Analyse Gegenstand dieses Kapitels sein wird.

Die typische Multipletstruktur aufgrund von ¹⁹F, ¹³C-Spin-Spin-Kopplungen liefert die Basis für die Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums. Durch ¹H, ¹³C-HSQC-NMR-Spektroskopie lassen sich die einzelnen Signale der verschiedenen ¹H-Kerne eindeutig zuordnen.

Abbildung 38 zeigt einen Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von Monomer **I**, anhand dessen das prinzipielle Vorgehen zur Strukturaufklärung am Beispiel der Kerne C-3, C-9 und C-16 skizziert sei. Durch Spin-Spin-Kopplung zwischen C-9 und F-14 kommt das Quartett bei $\delta^C = 124,98$ ppm zustande. Da die chemischen Verschiebungen der C-Kerne C-3 und C-16 sehr ähnlich sind, ist eine zweifelsfreie Unterscheidung nur anhand der Kopplungsstruktur möglich. Der Kernspin von C-3 wechselwirkt mit dem der Kerne F-1 (1 F) und F-7 (3 F) und verursacht so das Dublett des Quartetts bei $\delta^C = 125,95$ ppm. Die langreichweitige Kopplung (⁶J_{C-F}) mit den drei F-14-Kernen ist nicht mehr auflösbar. Diese Situation unterscheidet sich von C-16 dadurch, dass die drei F-14-Kerne lediglich fünf Bindungen entfernt sind und im ¹³C-NMR-Spektrum noch erkannt werden können. Das Signal bei $\delta^C = 127,80$ ppm kann in guter Übereinstimmung mit einer Simulation der Multipletstruktur mit Hilfe der Software ACD/SpecManager (Version 10.02) als Dublett eines Quartetts eines Quartetts identifiziert werden.

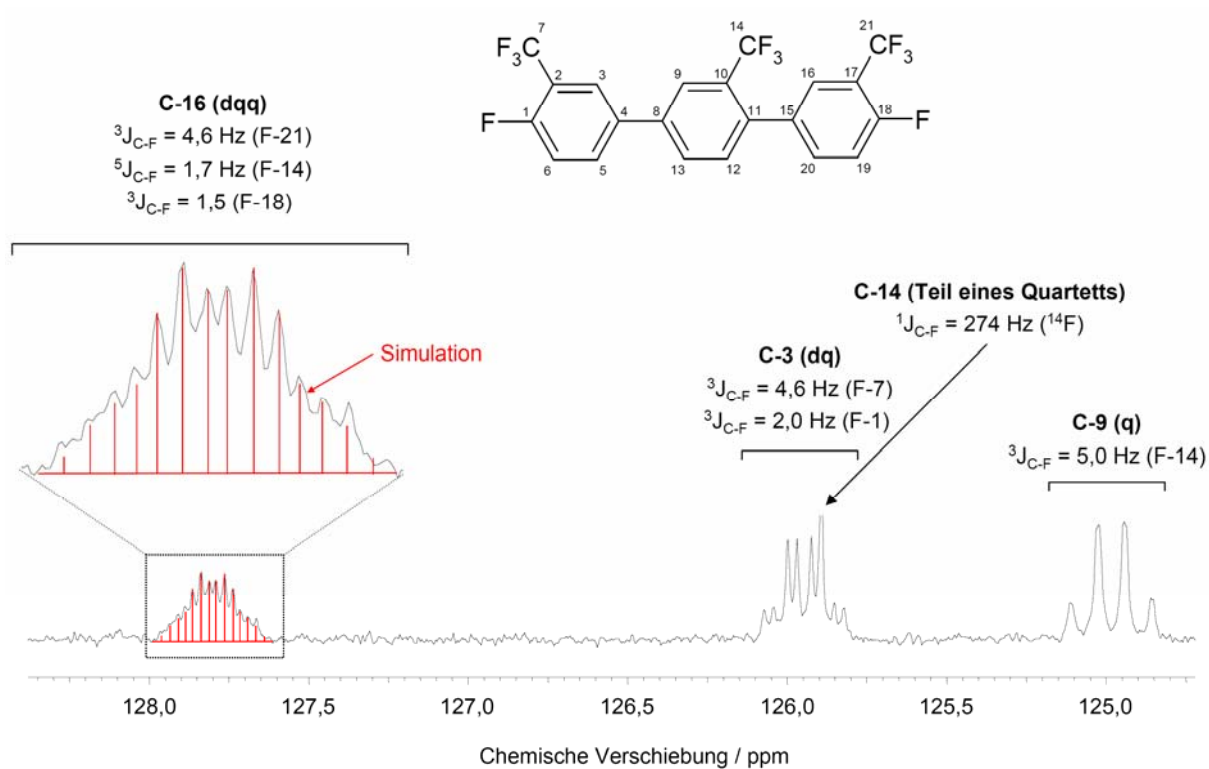


Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Monomers I.

In ähnlicher Weise lassen sich die übrigen Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums zuordnen (siehe Kapitel 4.1.1.1). Auf dieser Grundlage lässt sich das ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum entsprechend Abbildung 39 und Kapitel 4.1.1.1 eindeutig analysieren und dient so als Grundlage zur Auswertung der Spektren der (sulfonierten) Poly(aryl)e (siehe Kapitel 5.2.2 und 5.2.3).

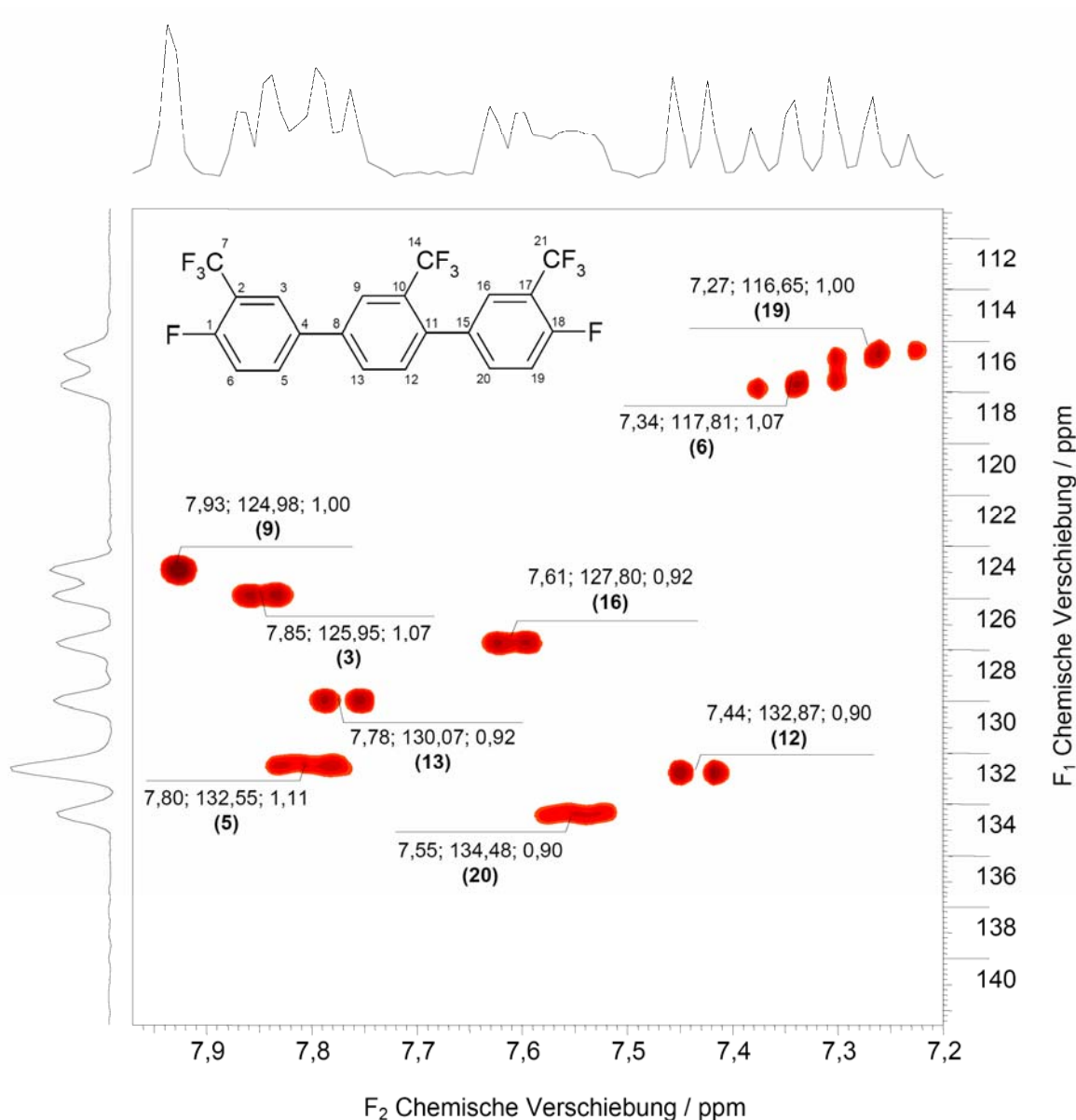


Abbildung 39: ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum des Monomers **E**.

5.2.2 Charakterisierung der teilfluorierten Poly(aryle) des Typs Ib

Aus einem Vergleich der mittleren Molekulargewichte (M_n^{GPC}) aus Tabelle 9 lässt sich entnehmen, dass die Terphenylmonomere (**H**, **I**) gegenüber den Biphenylmonomeren (**E**, **F**) eine erhöhte Reaktivität bezüglich nucleophiler Polykondensation zeigen. Dieser Reaktivitätsunterschied kann dem zusätzlichen Phenylen- bzw. Arylenring mit seiner Fähigkeit zur Stabilisierung der negativen Ladung in 4- bzw. 4''-Position des benachbarten Arylenrings im Meisenheimer-Komplex zugeschrieben werden.^[295] Durch die zusätzliche CF_3 -Gruppe in **I** ist dieses Monomer gegenüber **H** nochmals stärker aktiviert, was die besonders hohen Molekularmassen erklärt, die mit diesem Monomer zugänglich sind.

Tabelle 9: Überblick über die Molekulargewichtsverteilung und die thermischen Eigenschaften der Poly(aryl)e 36a bis 39a.

Poly(aryl)	M_n [g · mol ⁻¹]	PDI	RME [*]	$T_{5 \text{ wt.\% loss}}$ [°C]	T_g [°C]
36a	5000	2,14	–	493,0	134,9
37a	7200	10,63	– / +	495,8	169,4 (167,0) ^[190]
38a	18200	1,70	++	508,1	187,2 (197,0) ^[187]
39a	60400	2,87	++	501,2	179,7

* RME = Relative Membranbildungseigenschaften

Thermogravimetrische Analyse (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) der Strukturen aus Tabelle 9 beweisen ihre hohe thermische Stabilität, wie sie auch für fluorierte Poly(arylether) zu erwarten bzw. in der Literatur bereits beschrieben ist.^[187, 190] Hinsichtlich Glasübergangstemperatur bildet **36a** eine Ausnahme, die jedoch größtenteils auf das geringere Molekulargewicht und die dadurch erhöhte Kettenbeweglichkeit zurückzuführen ist.^[240] Den Erwartungen entsprechend sind die Glasübergangstemperaturen der Poly(aryl)e auf Terphenylenbasis (**38a** und **39a**) aufgrund ihrer stärkeren Steifigkeit höher als diejenigen auf Biphenylenbasis (**36a** und **37a**). Vergleicht man die thermischen Stabilitäten und insbesondere die Glasübergangstemperaturen der beiden Poly(aryl)e auf Terphenylenbasis (**38a** und **39a**) miteinander, fällt eine Stabilitätsabnahme mit Einführung der zusätzlichen Trifluoromethylgruppe auf (Abnahme von $T_{5 \text{ wt.\% loss}}$ und T_g). Der Grund hierfür liegt möglicherweise in repulsiven Wechselwirkungen zwischen den drei sterisch anspruchsvollen CF₃-Substituenten in **39a**.

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung werden die Strukturen **36a** bis **39a** NMR-spektroskopisch untersucht. Lediglich bei **36a** sind Signale erkennbar, die durch entsprechende Kerne der Endgruppen verursacht werden (siehe Kapitel 4.1.2.1 und 4.1.2.2) und so zur Bestimmung eines mittleren Molekulargewichts (M_n^{NMR}) ausgenutzt werden können. Auf Grundlage des ¹H-NMR-Spektrums ergibt sich $M_n^{\text{H-NMR}} = 6018$ Da, aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum erhält man $M_n^{\text{F-NMR}} = 6352$ Da. Berücksichtigt man die getroffenen Annahmen (lediglich OH-Endgruppen, Vernachlässigung cyclischer Oligomere), ergibt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung zu dem mittels Gelpermeationschromatographie bestimmten Wert (siehe Tabelle 9). Im Gegensatz zu **36a** sind bei den übrigen Strukturen NMR-spektroskopisch keine Endgruppensignale erkennbar, was auf deren geringere Häufigkeit und somit eine höhere mittlere Kettenlänge hindeutet und auch von den tabellierten GPC-Ergebnissen und relativen Membranbildungseigenschaften bestätigt wird.

Aufgrund starker Überlappungen in **39a** ist ähnlich wie im Falle des entsprechenden Monomers **I** zur detaillierten Strukturaufklärung eine $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Analyse erforderlich (Abbildung 40).

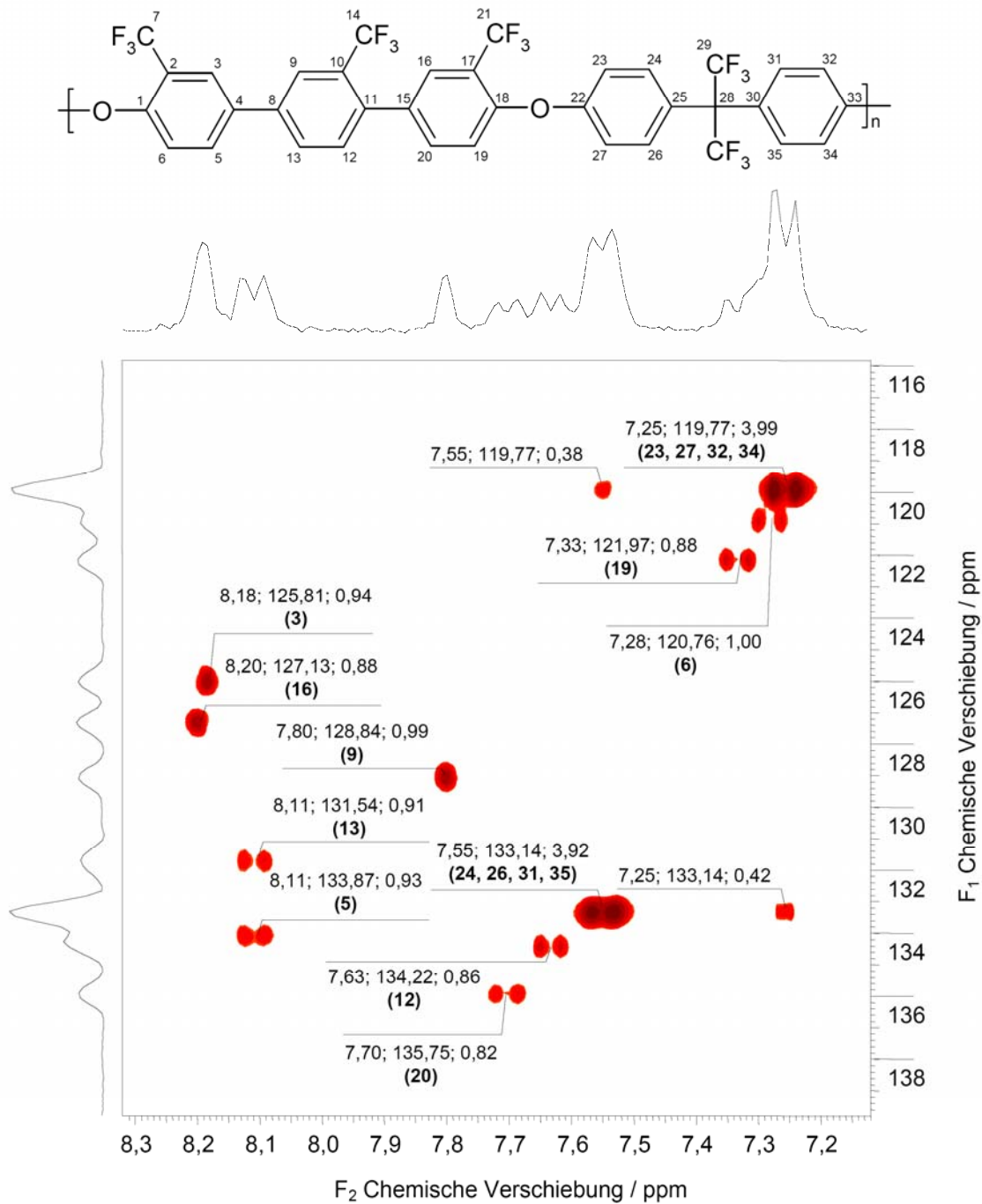


Abbildung 40: $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum des Poly(aryl)s **39a**.

Im Vergleich zu Monomer **I** sind alle Signale erwartungsgemäß tieffeldverschoben, wobei der stärkste Effekt für H-3/C-3 bzw. H-16/C-16 beobachtet werden kann. Das $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR und die zugrunde liegende Analyse aus Abbildung 40 stellen auch die Basis für die Auswertung des in Kapitel 5.2.3 beschriebenen sulfonierten Poly(aryl)s **39c** dar.

5.2.3 Charakterisierung der teilfluorierten Poly(aryl)-Ionomere und -Ionomermembranen des Typs **Ib**

Der Fokus der Sulfonierungsreaktionen liegt aufgrund der exzellenten Membranbildungseigenschaften der Poly(aryl)e **38a** und **39a** gegenüber ihren Vertretern auf Biphenylenbasis (**36a** und **37a**) auf ersteren. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Während Polymer **38a** in heterogener Reaktion mit einem Sulfonierungsgrad von $\text{SD} = 0,92$ (**mem38b**) synthetisiert werden konnte, liefert Polymer **39a** unter ähnlichen Bedingungen trotz höherer Konzentration der elektrophilen Spezies im Sulfonierungsreagenz lediglich ein relativ niedrig sulfoniertes Produkt (**mem39b**), dessen spezifischer Widerstand entsprechend hoch ist. Erst durch homogene Sulfonierung lässt sich dieses äußerst elektronenarme Poly(aryl) in ein entsprechendes Ionomer mit ausreichendem Sulfonierungsgrad und entsprechend niedrigen spezifischen Widerstand umwandeln (**mem39c**).

Tabelle 10: Vergleich der Sulfonierungsbedingungen und der Sulfonierungsgrade sowie Überblick über die thermischen Eigenschaften und die spezifischen Widerstände der Poly(aryl)-Ionomermembranen mem38b, mem39b und mem39c.

Poly(aryl)- Ionomer	Reagenz/ Zeit	IEC _{total} [mmol/g] (SD [*])	RME [#]	T _{SO₃H onset} [°C]	T _g [°C]	R _{sp} [Ω · cm]
mem38b	H ₂ SO ₄ (20% SO ₃)/0,5 h	1,19 (0,92)	+	198	245,3	11,17
mem39b	H ₂ SO ₄ (30% SO ₃)/0,5 h	0,83 (0,64)	++	260	252,9	27,52
mem39c	H ₂ SO ₃ Cl in CH ₂ Cl ₂ /6 h	1,48 (1,30)	++	214	–	5,15
Nafion[®] 117	–	0,90 (0,91) [3, 17]	++	229	≈ 110 [8, 40, 296]	6,59

* SD = Sulfonierungsgrad

RME = Relative Membranbildungseigenschaften

Die in Tabelle 10 aufgelisteten Charakterisierungsdaten der Poly(aryl)-Ionomermembranen **mem38b**, **mem39b** und **mem39c** zeigen den günstigen Einfluss der Trifluoromethylsubstituenten auf die thermische Stabilität und den spezifischen Widerstand der Membran. Trotz des deutlich höheren Sulfonierungsgrads von **mem39c** im Vergleich zu **mem38b** ist die thermische Stabilität ihrer Sulfonsäuregruppe um 16°C höher – ein Effekt, der größtenteils auf die niedrigere Tendenz zur (Proto)Desulfonierung durch die CF₃-Substituenten zurückzuführen sein dürfte.^[181] Die Ursache für die hervorragende spezifische Leitfähigkeit der Membran **mem39c** dürfte in einer Kombination der Wirkung der CF₃-Substituenten, dem Sulfonierungsgrad und der sich daraus ergebenden, günstigen Separation in hydrophile und hydrophobe Domänen begründet liegen.^[17] Die besonders günstige Struktur von **mem39c** lässt sich auch aus einem Vergleich der Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe mit der von Nafion[®] 117 und **mem38b** ersehen. Im Bereich von 40°C bis 90°C besitzt **mem39c** eine durchaus mit Nafion[®] 117 vergleichbare Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe, während bei **mem38b** trotz ihres etwa doppelt so hohen spezifischen Widerstands bis 60°C eine deutlich stärkere Wechselwirkung mit Wasser zu verzeichnen ist (Abbildung 41 (oben)). Die höhere Anzahl ionogener Gruppen in **mem39c** im Vergleich zu Nafion[®] 117 bedingt die generell bei sulfonierten Poly(arylen) beobachtete, stärkere Quellung aufgrund schwächerer Relaxationskräfte des Polymergrundgerüsts (Abbildung 41 (unten)),^[107, 297] deren weitere Reduktion durch geeignete Vernetzung^[29, 149] prinzipiell möglich sein sollte. Vergleicht man die Wasser-

aufnahme pro Sulfonsäuregruppe, die Quellung und die spezifischen Widerstände der Membranen **mem39b** und **mem39c** miteinander, eröffnet sich indes ein breites Spektrum möglicher Variationen dieser vielversprechenden Entwicklungslinie durch weitere Optimierung des Sulfonierungsgrades. Da das Ziel dieser Arbeit die vergleichende Analyse verschiedener Polymergrundstrukturen und deren Eignung in Brennstoffzellenmembranen ist, wird die weitere Charakterisierung an der Membran **mem39c** durchgeführt, welche als Richtvorlage hinsichtlich Sulfonierungsgrad und den sich daraus ergebenden Eigenschaften angesehen werden kann.

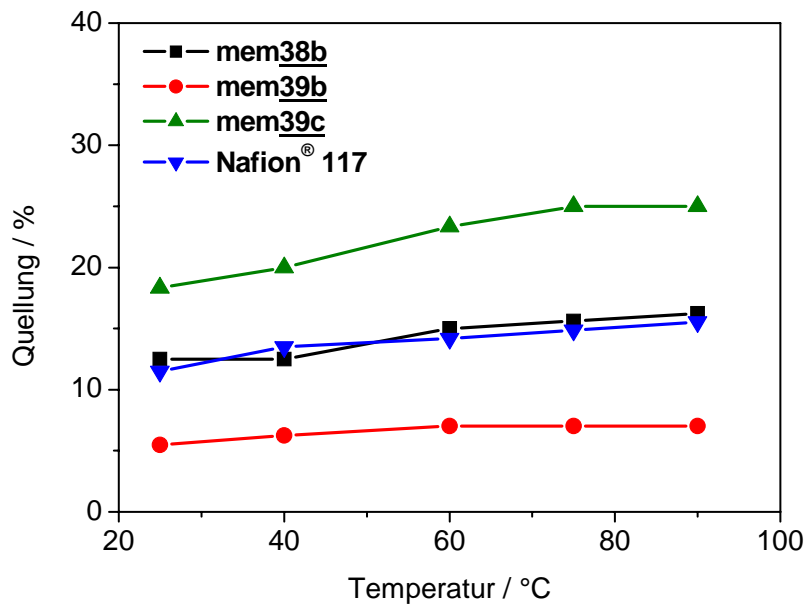
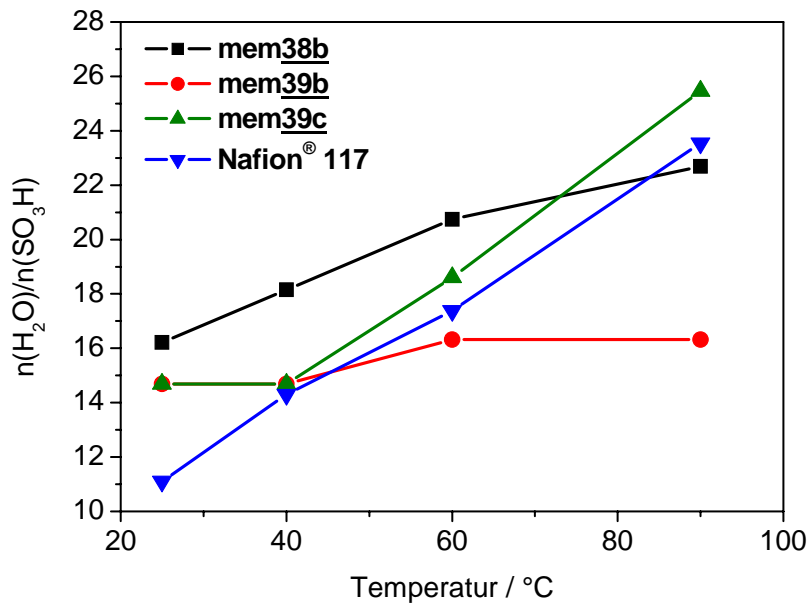


Abbildung 41: Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe (oben) und Quellung (unten) für die Poly(aryl)-Ionomermembranen mem38b, mem39b und mem39c im Vergleich zu den entsprechenden Werten von Nafion® 117.

Als weiterer Effekt der zusätzlichen CF_3 -Gruppe in der Terphenyleneinheit ist die erhöhte oxidative Stabilität der Membran **mem39c** gegenüber **mem38b** zu erwähnen (Abbildung 42). Während **mem38b** bereits nach 6 Stunden Expositionsdauer in H_2O_2 -Lösung etwa 35% ihres ursprünglichen Gewichts verloren hat, erfährt **mem39b** bis zu 24 Stunden keinen merklichen Gewichtsverlust und erst bei einer Expositionsdauer von über 24 Stunden setzt die Zersetzung

der Membran ein und führt zu deren Abbau, eine für Poly(aryl)-Ionomermembranen bemerkenswerte Eigenschaft. [120, 298]

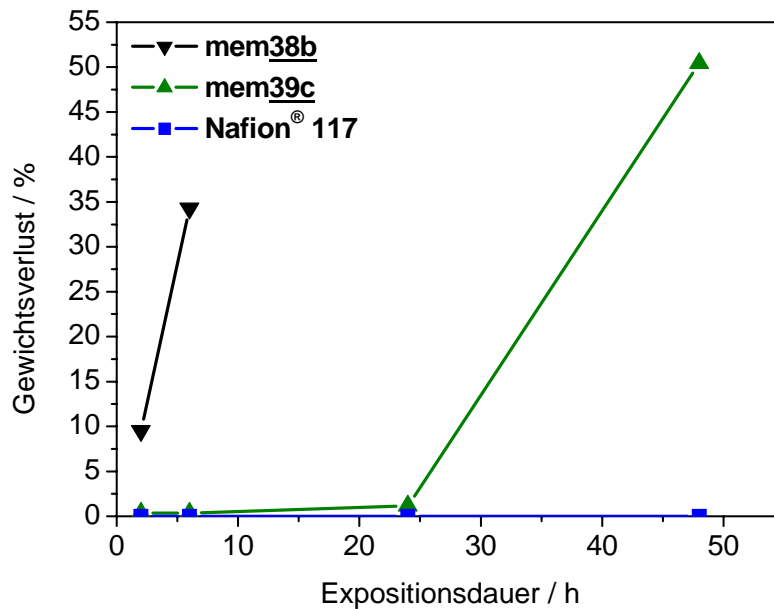


Abbildung 42: Gewichtsverlust der Membranen mem38b, mem39c und Nafion® 117 in H₂O₂-Lösung in Abhängigkeit von der Expositionsdauer (bei 60°C).

Aufgrund der vielversprechenden Charakterisierungsdaten der Poly(aryl)-Ionomermembran **mem39c** wird die zugrundeliegende Struktur mittels ¹H, ¹³C-HSQC-NMR weiter untersucht (Abbildung 43).

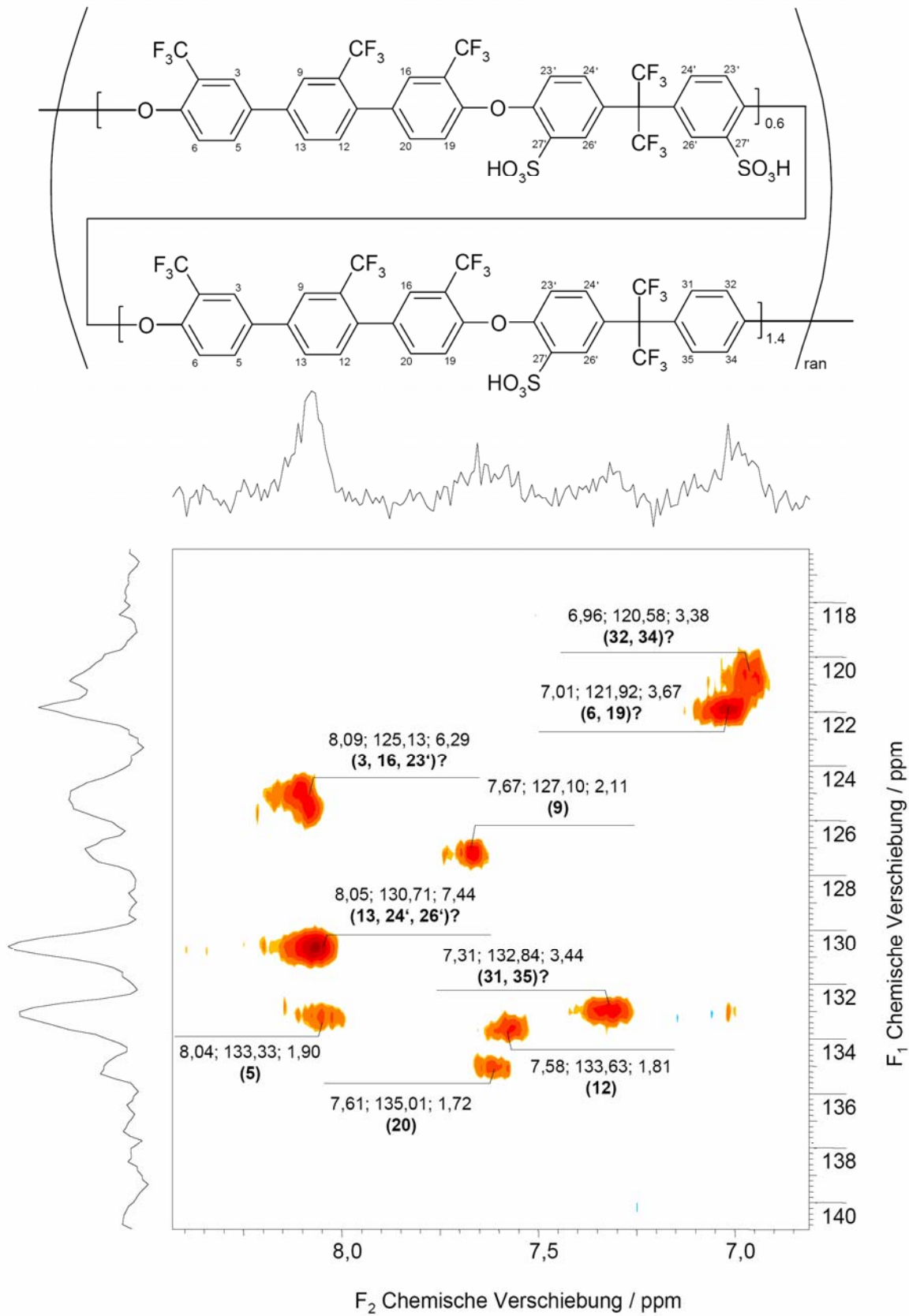


Abbildung 43: ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum der Poly(aryl)-Ionomermembran mem39c.

Die breiteren Signale des Poly(aryl)-Ionomers **39c** im Vergleich zu seinem nichtsulfonylierten Analogon **39a**, die wesentlich durch die austauschbaren Protonen des Ionomers und deutlich höhere Viskosität verursacht werden, machen eine eindeutige Interpretation des Spektrums nahezu unmöglich. Als weitere Erschwernis ist in diesem Zusammenhang die nicht gleichmäßige Verteilung der Sulfonsäuregruppen über die Polymerketten und die dadurch hervorgerufenen Überlagerungen von unterschiedlichen Signalen mit ähnlichen chemischen Verschiebungen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zu sehen. Durch eine derartige Überlagerung könnte beispielsweise das Signal bei 8,05/130,71 ppm zustande kommen. Die in Abbildung 43 angegebene Strukturformel mit 30% disulfonylierten und 70% monosulfonylierten Bisphenoxy-Einheiten gibt lediglich eine, wenn auch die wahrscheinlichste, Möglichkeit des statistisch sulfonylierten Poly(aryl)-Ionomers **39c** mit einem Sulfonylierungsgrad von $\text{SD} = 1,30$ wieder. Prinzipiell wären aber auch die Beteiligung nichtsulfonylierter Bisphenoxy-Einheiten (z.B. 65% disulfonyliert, 35% nichtsulfonyliert) oder Struktureinheiten mit Sulfonsäuregruppen an den anderen C-Atomen der Polymerkette (z.B. C-6/C-19) vorstellbar.

Obwohl eine eindeutige Interpretation nicht möglich ist, lassen sich dem Spektrum Hinweise entnehmen, die für eine bevorzugte Sulfonylierung der Bisphenoxy-Einheit sprechen. Offensichtlich sind für die von den Kernen 5, 9, 12 und 20 verursachten NMR-Signale keine Überlagerungen erkennbar, so dass eine Sulfonylierung (in Einklang mit den Reaktivitätsverhältnissen während der elektrophilen aromatischen Substitution) an diesen Positionen ausgeschlossen werden kann. Der Vergleich der Spektren von **39a** (Abbildung 40) und **39c** (Abbildung 43) legt ferner die Zuordnung der Signale bei 8,09/125,13 ppm, 7,01/121,92 ppm bzw. 8,05/130,71 ppm zu den Kernen 3 und 16, 6 und 19 bzw. 13 nahe. Die hohen Intensitäten der Signale bei 8,09/125,13 ppm bzw. 8,05/130,71 ppm lassen weitere Überlagerungen vermuten (siehe Tabelle 11). Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Intensität dieser Spektreninterpretation kann davon ausgegangen werden, dass die Sulfonylierung hauptsächlich in der Bisphenoxy-Einheit stattgefunden hat.

Tabelle 11: Mögliche Interpretation des Spektrums von 39c.

Position δ^H/δ^C [ppm]	Kern	Experimentelle Intensität	Theoretische Intensität*
8,09/125,13	3, 16, 23'	6,29	6,60
8,05/130,71	13, 24', 26'	7,44	7,20
8,04/133,33	5	1,90	2,00
7,67/127,10	9	2,11	2,00
7,61/135,01	20	1,72	2,00
7,58/133,63	12	1,81	2,00
7,31/132,84	31, 35	3,44	2,80
7,01/121,92	6, 19	3,67	4,00
6,96/120,58	32, 34	3,38	2,80

* berechnet aus der Struktur aus Abbildung 43 mit 70% mono- und 30% disulfonierten Bisphenoxy-Einheiten

5.3 Teilfluorierte sulfonierte statistische *co*-Poly(arylethersulfon)e mit C_{sp^2} -F-Bindungen (Typ II)

Wie in Kapitel 5.1 dargelegt, stellen Carbonylbrücken ($Z = CO$) und Thioetherbrücken ($Z = S$) im elektronenarmen, perfluorierten Teil potentielle Schwachstellen in der Polymerarchitektur dar. Demgegenüber kann die Octafluorobiphenylen-Einheit ($Z = \text{chem. Bindung}$) als deutlich bevorzugte Struktureinheit für den elektronenarmen, perfluorierten Teil angesehen werden. Die geforderten, komplexen Eigenschaften (i) – (iii) (siehe Kapitel 3.1) werden aber auch entscheidend von der Art der Verknüpfung L geprägt. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei $L = C(CF_3)_2$ und $L = SO_2$ herausgestellt. Während die Membran mit der stark hydrophoben Hexafluoroisopropylidenbrücke ($L = C(CF_3)_2$, **mem26b**) im Poly(aryl)-Rückgrat über eine niedrige Wasseraufnahme bei erhöhtem spezifischen Widerstand verfügt, liegen die Verhältnisse bei der hydrophilen Sulfonbrücke ($L = SO_2$, **mem30b**) gerade umgekehrt. Im Folgenden wird daher eine Reihe statistischer *co*-Poly(aryl)-Ionomere und ihrer Blendmembranen auf Basis von Polybenzimidazol (PBI) beschrieben, deren Eigenschaften als Funktion des Verhältnisses dieser beiden, besonders begünstigten, Verknüpfungsbrücken ($L = C(CF_3)_2$ mit Anteil m und $L = SO_2$ mit Anteil n (siehe Abbildung 12) untersucht werden.

5.3.1 Teilfluorierte sulfonierte statistische *co*-Poly(arylethersulfon)e des Typs II

Die Synthese der sulfonierten statistischen *co*-Poly(aryl)e **40a**, **41a** und **42a** erfolgt durch nucleophile Polykondensation von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan (BHPHFP, $m = 0,25; 0,50; 0,75$) und 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (BHPS, $n = 1 - m$) im jeweiligen Stoffmengenverhältnis zu Decafluorobiphenyl und anschließender Sulfonierung unter gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung der entsprechenden *homo*-Poly(aryl)e **26a** und **30a** (Abbildung 44).

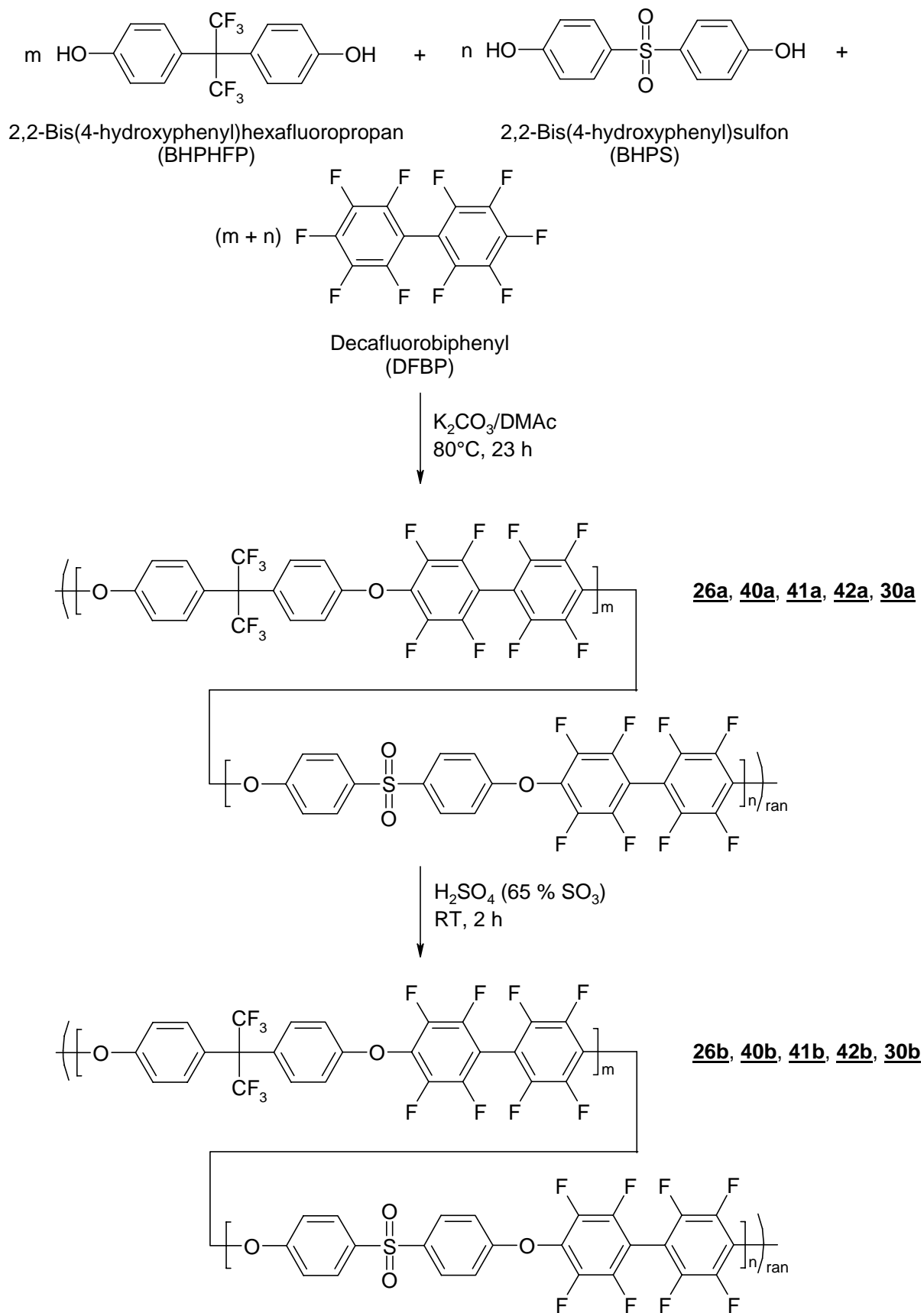


Abbildung 44: Reaktionsschema zur Synthese der teilfluorierten *homo*- und statistischen *co*-Poly(aryle) und ihrer sulfonierten Analoga (m ist der Molenbruch von BHPHFP und wird von 1 bis 0 in Intervallen von 0,25 variiert: siehe Tabelle 12).

Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **40a**, **41a** und **42a** lässt erkennen, dass die jeweiligen *co*-Poly(aryl)-Strukturen mit den gewünschten Molenbrüchen m bzw. n der vorgelegten Monomere BHPHFP und BHPS gebildet wurden, was aus dem relativen Verhältnis der Signale H-13 zu H-3 (bzw. H-12 zu H-2) geschlossen werden kann (Abbildung 45). Die Signalintensität von H-13 (bzw. H-12) steigt in der Serie von **40a** ($m = 0,25$), über **41a** ($m = 0,50$) zu **42a** ($m = 0,75$) in entsprechender Weise an, während für H-3 (bzw. H-2) eine analoge Abnahme zu verzeichnen ist.

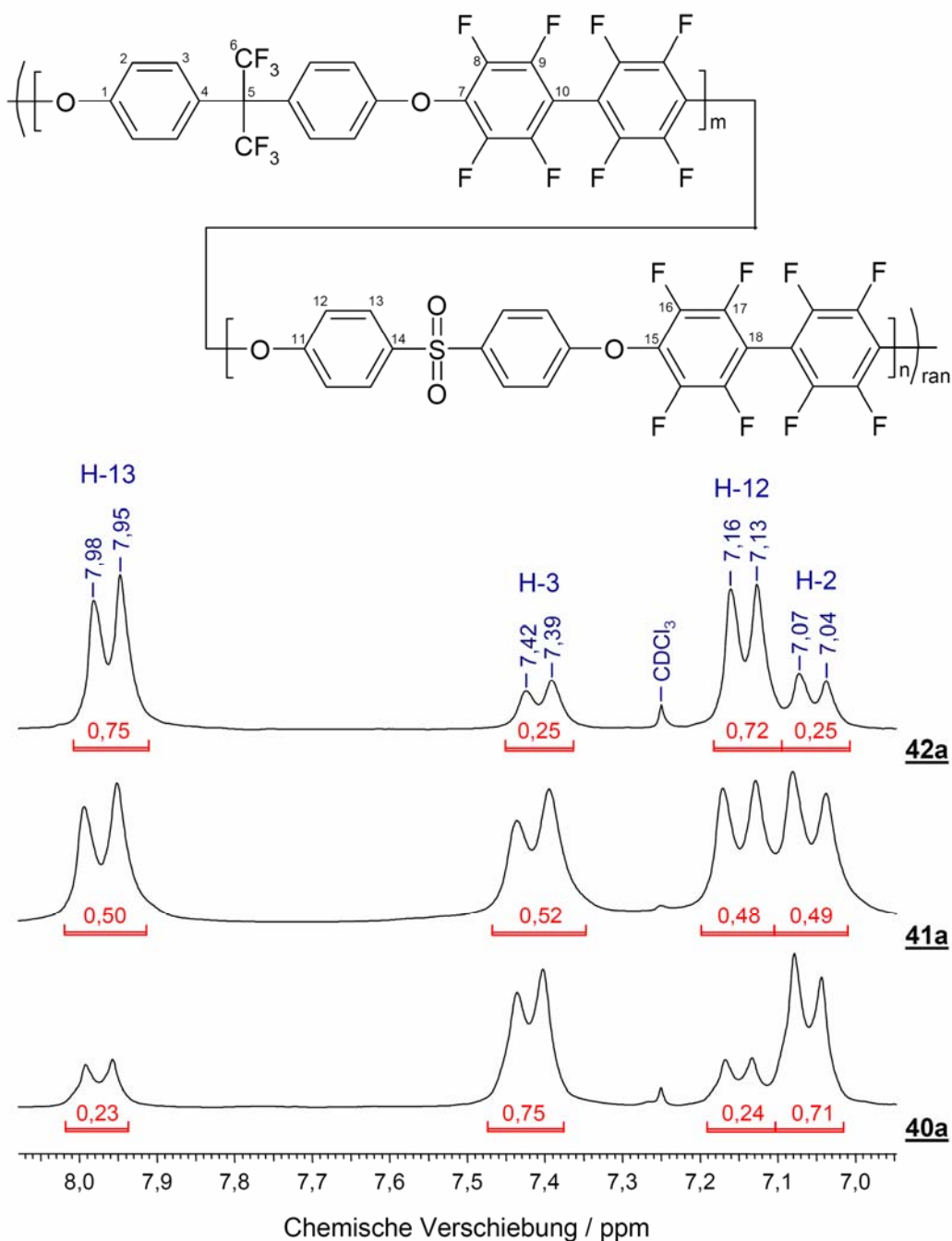


Abbildung 45: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der verschiedenen statistischen *co*-Poly(arylethersulfon)e.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) der beiden *homo*-Poly(aryl)e **26a** und **30a** sowie der verschiedenen *co*-Poly(aryl)e **40a**, **41a** und **42a** beweist die Bildung statistischer *co*-Poly(aryl)e ohne nennenswerte Blockbildung aufgrund möglicher, unterschiedlicher Reaktivitäten der beiden Bisphenolmonomere. In den DSC-Kurven (Abbildung 46) ist jeweils lediglich eine Glasübergangstemperatur erkennbar, deren Verlauf in Abhängigkeit von den Massenanteilen der beiden Bisphenolkomponenten im *co*-Poly(aryl) (Abbildung 47) das für statistische *co*-Polymere typische Verhalten zeigt und durch die FOX-Gleichung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (5-2)$$

approximiert werden kann.^[93, 299] Gleichung (5-2) korreliert die Glasübergangstemperatur statistischer *co*-Polymere (T_g) mit den Glasübergangstemperaturen der beiden zugrundeliegenden *homo*-Polymere (T_{g1} und T_{g2}), jeweils gewichtet mit ihren Massenanteilen (w_1 und w_2) im statistischen *co*-Polymer.

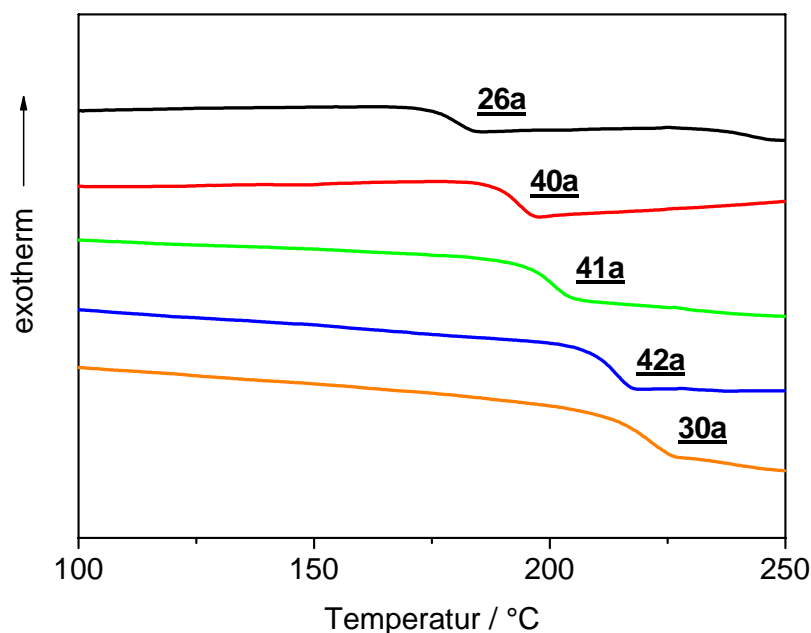


Abbildung 46: DSC-Kurven der *homo*-Poly(aryl)e 26a und 30a sowie der statistischen *co*-Poly(aryl)e 40a, 41a und 42a.

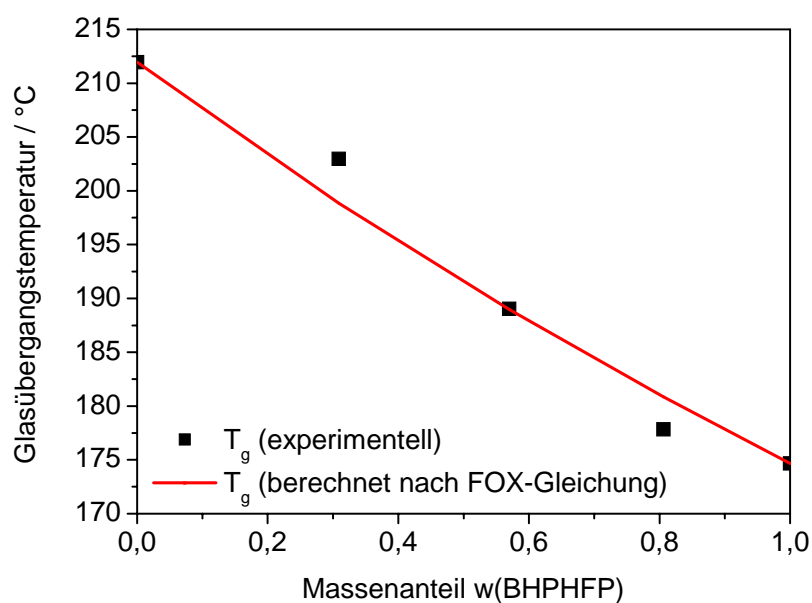


Abbildung 47: Vergleich der experimentellen Glasübergangstemperaturen der statistischen *co*-Poly(aryl) **40a**, **41a** und **42a** mit den aus den T_g -Werten der *homo*-Poly(aryl) **26a** und **30a** nach der FOX-Gleichung berechneten Werten.

In Tabelle 12 sind die Ausbeuten, die thermischen Eigenschaften ($T_{5wt.\% \text{ loss}}$, T_g), die zahlengemittelten Molekulargewichte (M_n) und die Polydispersitätsindizes (PDI) der hergestellten *homo*- und statistischen *co*-Poly(aryl) zusammengefasst. Außerdem enthält die Tabelle die auf Grundlage der *Carothers' Gleichung* (siehe Kapitel 4.2) aus dem stöchiometrischen Verhältnis r ($r = 0,976$) der Monomere berechnete mittlere Molmasse M_n^{calc} . Die Molekulargewichtsverteilungen der *homo*-Poly(aryl) **26a** und **30a** sowie der statistischen *co*-Poly(aryl) **40a**, **41a** und **42a** sind in Abbildung 48 gezeigt. Trotz gleicher Reaktionsbedingungen sind die zahlengemittelten Molekulargewichte (M_n) der *homo*-Poly(aryl) **26a** und **30a** höher als die sämtlicher statistischer *co*-Poly(aryl), was auf graduelle Reaktivitätsunterschiede der beiden Bisphenolmonomere BHPS und BHPHFP hindeutet und anhand der in Tabelle 4 wiedergegebenen Säurekonstanten belegt werden kann. Hiernach besitzt BHPS höhere Basizität und somit Nucleophilie als BHPHFP. Somit ist verständlich, weshalb **30a** im Vergleich zu **26a** das höhere mittlere Molekulargewicht aufweist. Weiterhin erklärt dieser Reaktivitätsunterschied auch die stärkeren Abweichungen der statistischen *co*-Poly(aryl) **40a**, **41a** und **42a** vom berechneten Wert M_n und ihre, nach niedrigeren Molekulargewichten, verschobenen Verteilungen. Durch den erwähnten Reaktivitätsunterschied der funktionellen Gruppen der beiden Bisphenolmonomere ist das tatsächliche stöchiometrische Verhältnis r in Gleichung (4-6) et-

was niedriger als das aus dem Verhältnis der vorgelegten Monomere berechnete, in der Folge verkleinert sich auch $\langle X_n \rangle$ und somit auch M_n .

Tabelle 12: Überblick über die Ausbeuten, die thermischen Eigenschaften ($T_{5 \text{ wt.} \% \text{ loss}}$, T_g) und die Molekulargewichtsverteilungen (M_n , PDI) der *homo*- und statistischen *co*-Poly(aryle) sowie Vergleich mit M_n^{calc} (theoretisches Molekulargewicht auf der Grundlage des stöchiometrischen Verhältnisses der Monomere nach Carothers). M_n und PDI wurden von Polymer Standards Service (Mainz) mittels universeller Kalibration gegen Polystyrol und UV-Detektor bestimmt.

	Zusammensetzung		Ausbeute [%]	$T_{5 \text{ wt.} \% \text{ loss}}$ [°C]	T_g [°C]	M_n [Da]	PDI	M_n^{calc} [Da]
	m	n						
26a	1,00	0	95	507	175	17200	3,44	25951
40a	0,75	0,25	74	491	181	13800	4,48	25066
41a	0,50	0,50	62	495	189	12300	3,44	24182
42a	0,25	0,75	59	440	199	12400	3,74	23296
30a	0	1,00	89	476	212	19200	5,14	22412

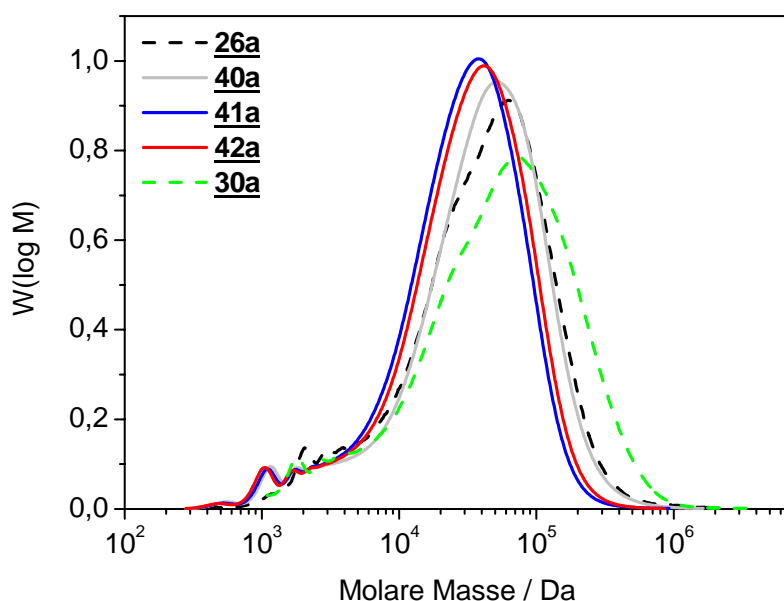


Abbildung 48: Molmassenverteilung der *homo*-Poly(aryle) 26a und 30a (gestrichelt) sowie der statistischen *co*-Poly(aryle) 40a, 41a und 42a.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Sulfonierung der Strukturen **26a**, **40a**, **41a**, **42a** und **30a** und deren Charakterisierung beschrieben.

5.3.2 Teilfluorierte sulfonierte statistische *co*-Poly(arylethersulfon)e des Typs II

Tabelle 13 gibt einen Überblick über die wichtigsten Charakterisierungsdaten der *homo*- und statistischen *co*-Ionomere **26b**, **40b**, **41b**, **42b** und **30b**. Alle Ionomere konnten mit hohen Sulfonierungsgraden ($SD \approx 1,8 - 2,1$) hergestellt werden, so dass für die Ionomerblendmembranen auf Basis von PBI ein möglichst hoher ionischer Vernetzungsgrad eingestellt werden kann (siehe Kapitel 5.3.3).

Tabelle 13: Überblick über die Ionenaustauscherkapazitäten (IEC_{direkt} , IEC_{total}), den Sulfonierungsgrad SD (berechnet aus IEC_{total}) und die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe in den *homo*- und statistischen *co*-Ionomeren.

	Zusammensetzung		IEC_{direkt} [mmol/g]	IEC_{total} [mmol/g]	SD^*	$T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$ [°C]	$M_w^\#$ [kDa]	$PDI^\#$
	m	n						
26b	1,00	0	2,29	2,35	1,82	235	136,3	2,79
40b	0,75	0,25	2,71	2,71	2,11	244	103,9	2,42
41b	0,50	0,50	2,56	2,68	2,00	247	53,0	2,00
42b	0,25	0,75	2,74	2,83	2,07	248	42,0	1,58
30b	0	1,00	2,63	2,78	1,94	260	34,4	1,60

* SD = Sulfonierungsgrad pro Wiederholungseinheit, errechnet aus IEC_{total}

bestimmt durch GPC (Detektor: Mehrwinkel-Lichtstreu-Photometer) mittels universeller Kalibration gegen Polystyrol

Wie Tabelle 13 und Abbildung 49 entnommen werden kann, ist die thermische Stabilität der beschriebenen *homo*- und statistischen *co*-Poly(aryl)en mit der von Nafion[®] 117 ($T_{\text{SO}_3\text{H onset}} = 229^\circ\text{C}$) vergleichbar. Die TGA-Kurven von **26b** und **30b** lassen erkennen, dass **30b** trotz eines höheren Sulfonierungsgrads thermisch etwas stabiler ist als **26b**, was durch die stärkere elektronenziehende Wirkung der Sulfongruppe^[121, 185] (-I-, -M-Effekt) im Vergleich zur Hexafluoroisopropylidengruppe erklärt werden kann. Dieser Trend ist auch bei den statistischen *co*-Ionomeren **40b**, **41b** und **42b** erkennbar, jedoch deutlich weniger ausgeprägt.

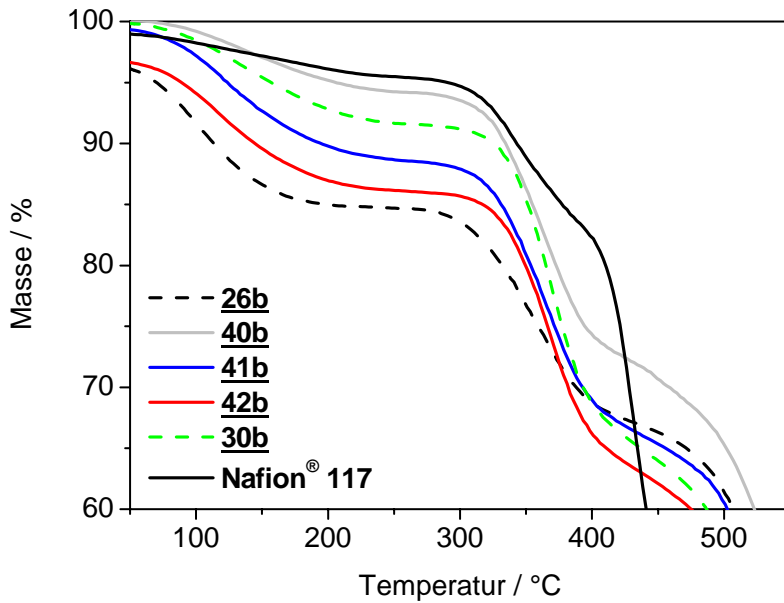


Abbildung 49: TGA-Kurven der *homo*- und statistischen *co*-Poly(aryl)-Ionomere zur Bestimmung der Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe.

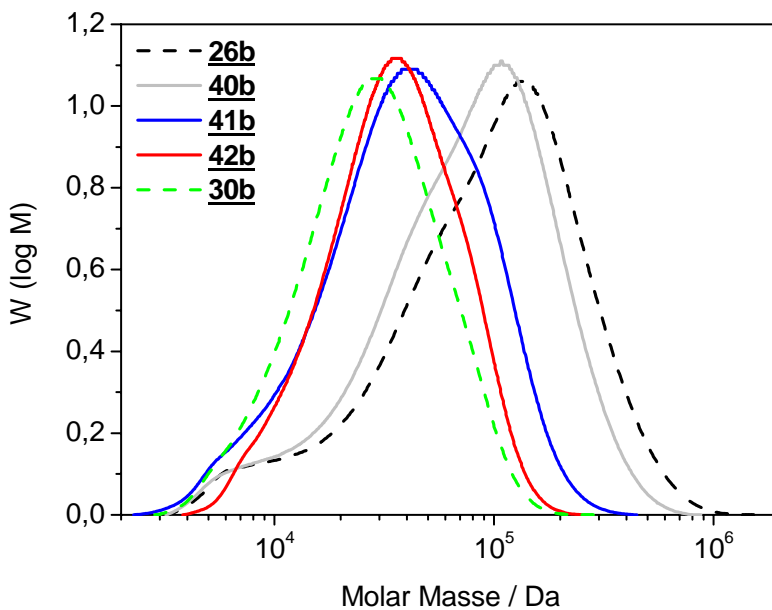


Abbildung 50: Molmassenverteilungen der *homo*- und statistischen *co*-Poly(aryl)-Ionomere.

Abbildung 50 zeigt den Verlauf der Molekulargewichtsverteilungen der sulfonierten *homo*- und statistischen *co*-Poly(aryl)-Ionomere gegen Polystyrol als Standard und ausgewertet auf Basis eines Mehrwinkel-Lichtstreu-Detektors unter Berücksichtigung des jeweiligen Brechungsindexinkrementes (dn/dc). Wie bereits in Kapitel 5.1.2 diskutiert, ist die vergleichende

Untersuchung von Polyelektrolyten bzw. Ionomeren mit den zugrundeliegenden Polymeren mittels GPC nicht unproblematisch. Aufgrund der negativen Ladung der untersuchten Polyelektrolyte oder Ionomere können dem eigentlichen Trennmechanismus der GPC (Trennung nach hydrodynamischem Volumen der Makromoleküle) weitere chemisch-physikalische Wechselwirkungen überlagert sein, die das Elutionsvolumen und somit auch die exakte Molmassenverteilung beeinflussen können. Desweiteren kann die Bildung supramolekularer Strukturen ein höheres hydrodynamisches Volumen suggerieren. Wie bereits zuvor gezeigt, sind die Molekulargewichtsverteilungen der Basispolymere **26a** und **30a** einerseits sowie **40a**, **41a** und **42a** andererseits vergleichbar (siehe Tabelle 12 und Abbildung 48). Da **26b** und **30b** sowie **40b** und **42b** zudem sehr ähnliche Sulfonierungsgrade zeigen, ist hier ein direkter Vergleich möglich. Aus Abbildung 50 und Tabelle 13 geht deutlich hervor, dass die Verteilung im Falle von **30b** und **42b** im Vergleich zu **26b** und **40b** zu niedrigeren Molekulargewichten hin verschoben ist. Ursache hierfür dürfte in erster Linie eine stärkere Degradation des Polymerückgrats mit steigender Anzahl von Sulfonbrücken (d.h. mit steigendem Gehalt n , vgl. Abbildung 44) in Kombination mit der höheren Hydrophilie der hierbei gebildeten Oligomere sein. Letztere werden unter den Aufreinigungsbedingungen der Sulfonierungsreaktion effektiver als Oligomere mit einem höheren Anteil von Hexafluoroisopropylidenbrücken entfernt, was den Rückgang des durch Oligomere verursachten Plateaus mit steigendem n erklärt. Unter den stark sauren Bedingungen der Sulfonierung findet jedoch auch ein gewisser Abbau des Polymergrundgerüsts statt, der mit steigendem Anteil an Sulfonbrücken zunimmt (Abbildung 50). Dieser Befund deutet darauf hin, dass Poly(aryl)e mit Sulfonbrücken eine geringere Resistenz gegenüber säurekatalysierter Spaltung besitzen als ihre Analoga, die über Hexafluoroisopropylidenbrücken verfügen. In der Literatur wurde über die Spaltung von monomeren Diarylsulfonen in konzentrierter Schwefelsäure bei höheren Temperaturen ($T > 120^\circ\text{C}$) berichtet.^[300] Im Falle der sulfonierten Poly(aryl)e **40b**, **41b**, **42b** und **30b** ist die relative Häufigkeit möglicher Endgruppen aufgrund des hohen Molekulargewichts sehr niedrig und ihr Nachweis mittels NMR-Spektroskopie oder Säure-Base-Titration im jeweiligen Produkt entsprechend schwierig. Daher sind keine direkten Rückschlüsse auf mechanistische Details aus den verfügbaren Daten möglich. Als möglicher Degradationsmechanismus, der auch unter Brennstoffzellenanwendungen relevant sein könnte, sei an dieser Stelle die Protonierung der Sulfongruppe und anschließende nucleophile Substitution am Schwefel^[301, 302] entsprechend Abbildung 51 vorgeschlagen.

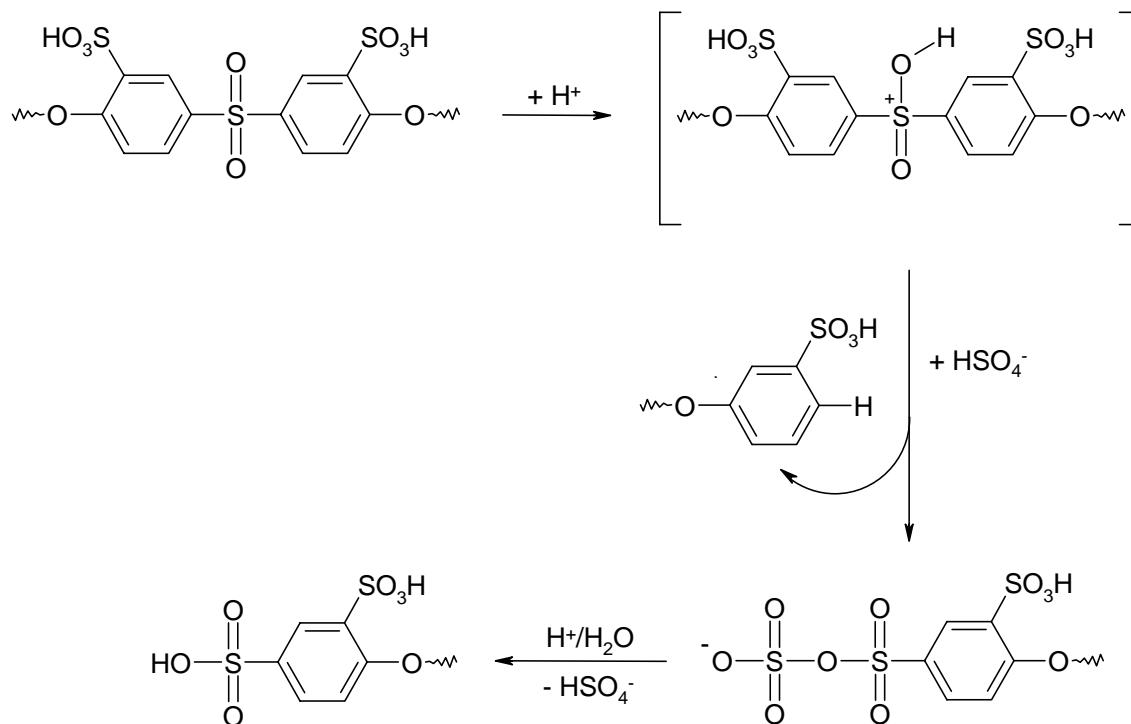


Abbildung 51: Möglicher Degradationsmechanismus während der Sulfonierung sulfonhaltiger Poly(arylene).

Nach den Tabellen 12 und 13 sind die Polydispersitäten (PDI) der sulfonierten Poly(arylene) im Vergleich zu denen der nicht-sulfonierten deutlich niedriger, was in erster Linie auf die bereits in Kapitel 5.1.2 diskutierte Entfernung der sulfonierten Oligomere durch Dialyse zurückzuführen sein dürfte, die zudem mit steigendem Gehalt an Sulfonbrücken im Polymerrückgrat (d.h. mit steigendem n , siehe Abbildung 44) an Effektivität gewinnt.

Um stabile Ionermembranen zu erhalten, werden im folgenden Kapitel ionisch vernetzte Blendmembranen auf Basis von Polybenzimidazol (PBI) mit Ionenaustauscherkapazität von $IEC_0 = 1,35 \text{ mmol/g}$ hergestellt. Deren Stabilisierung geht im Wesentlichen auf Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Wechselwirkungen nach Protonierung der basischen durch die saure Polymerkomponente zurück.^[148, 150]

5.3.3 Ionisch vernetzte Blendmembranen des Typs II

Die wichtigsten Charakterisierungsdaten der ionisch vernetzten PBI-Blendmembranen sind in Tabelle 14 zusammengefasst, ihre Wasseraufnahmen pro Sulfonsäuregruppe sind in Abbildung 52 gegenübergestellt. Mit Ausnahme von **M40b** und **M42b** stimmen die experimentell bestimmten, direkten Ionenaustauscherkapazitäten (IEC_{direkt}) der verschiedenen Blendmembranen mit den auf der Grundlage von Gleichung (4-1) berechneten Ionenaustauscherkapazitäten (IEC_0) überein (Kapitel 4.1.4). Die geringeren Werte für IEC_{direkt} bei **M40b** und **M42b** könnten die Folge einer nicht-idealen ionischen Vernetzung sein, bei der etwaige methodenbedingt statistisch auf dem Polymerrückgrat verteilte Sulfonsäuregruppen innerhalb der Membranstruktur eingeschlossen sind und vom Titrant nicht erfasst werden. Aus der Literatur sind derartige Abweichungen zwischen IEC_{direkt} und IEC_0 auch für ähnliche Blendmembranen bekannt.^[298, 303] Aus einem Vergleich der gesamten Ionenaustauscherkapazitäten (IEC_{total}) der Serie der Blendmembranen mit den entsprechenden Werten der zugrundeliegenden Poly(aryl)-Ionomere (Tabelle 13) geht hervor, dass nicht alle ionischen Vernetzungsstellen unter den basischen Bedingungen der Rücktitration aufgespalten werden können. Die spezifischen Widerstände und die Wasseraufnahmen pro freier Sulfonsäuregruppe der Blendmembranen sind offenbar mit dem Anteil BHPS bzw. BHPHFP des entsprechenden Poly(aryl)-Ionomers (m bzw. n in Abbildung 12 und Tabelle 14) korreliert, wobei **M41b** hier eine Ausnahme darstellt. Über mögliche Ursachen für diese Anomalie lässt sich an dieser Stelle lediglich spekulieren. Denkbar wäre beispielsweise, dass bei dieser Zusammensetzung besonders die zur Sulfonbrücke *meta*-positionierten SO_3H -Gruppen (aufgrund ihrer höheren Säurestärke) bevorzugt zur ionischen Vernetzung beitragen, während die zur Hexafluoroisopropylidenbrücke *meta*-ständigen SO_3H -Gruppen vorzugsweise für den Protonentransport verantwortlich sind. Für diese Hypothese sprechen beispielsweise der mit **M26b** vergleichbare spezifische Widerstand von **M41b** sowie das recht ähnliche Wasseraufnahmeverhalten dieser beiden Membranen. Im Folgenden liegt der Fokus jedoch nicht auf der weitergehenden Untersuchung dieser Membrananomalie, sondern auf der Charakterisierung der übrigen Membranen und deren strukturellen Abhängigkeiten.

Je höher der Anteil BHPS (n) ist, desto niedriger ist auch der spezifische Widerstand der jeweiligen Membran. Bedingt durch ihre im Vergleich zur Hexafluoroisopropylidenbrücke stärkeren elektronenziehenden Effekte verursacht die Sulfonbrücke (-I, -M) im Polymergrundgerüst eine stärkere Dissoziation der *meta*-ständigen Sulfonsäuregruppe,^[136, 185] so dass letztlich ein niedrigerer spezifischer Widerstand resultiert.

Tabelle 14: Ionenaustauscherkapazitäten (IEC_{direkt} , IEC_{total}), spezifische Widerstände und Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe der PBI-Blendmembranen M26b, M40b, M41b, M42b und M30b mit $IEC_0 = 1,35 \text{ mmol/g}$ (siehe auch Kapitel 4.1.4).

	Zusammensetzung		IEC_{direkt} [mmol/g]	IEC_{total} [mmol/g]	R_{sp} [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$ [$^{\circ}\text{C}$]
	m	n				
M26b	1,00	0	1,34	2,07	10,53	251
M40b	0,75	0,25	1,14	1,93	7,90	270
M41b	0,50	0,50	1,33	2,25	11,11	248
M42b	0,25	0,75	1,25	1,98	6,83	251
M30b	0	1,00	1,36	2,22	3,82	271
Nafion[®] 117	–	–	0,90	0,90	6,59	229

Gerade gegenläufiges Verhalten zeigt die Wasseraufnahme der Membranen (Abbildung 52). Während **M30b** bei 25°C einer starken Wasseraufnahme ($\lambda \approx 42$) unterworfen ist, reduziert sich diese deutlich bei Einbringung von Hexafluoroisopropylidenbrücken, d.h. mit wachsendem m. Die thermischen Beständigkeiten der Sulfonsäuregruppen in den Blendmembranen sind relativ zu den der jeweiligen sauren Blendkomponenten (siehe Tabelle 13) (teilweise deutlich) erhöht, was auf den stabilisierenden Effekt der „inneren Salzbildung“ in den Blendmembranen zurückgeführt werden kann.^[150, 298, 303]

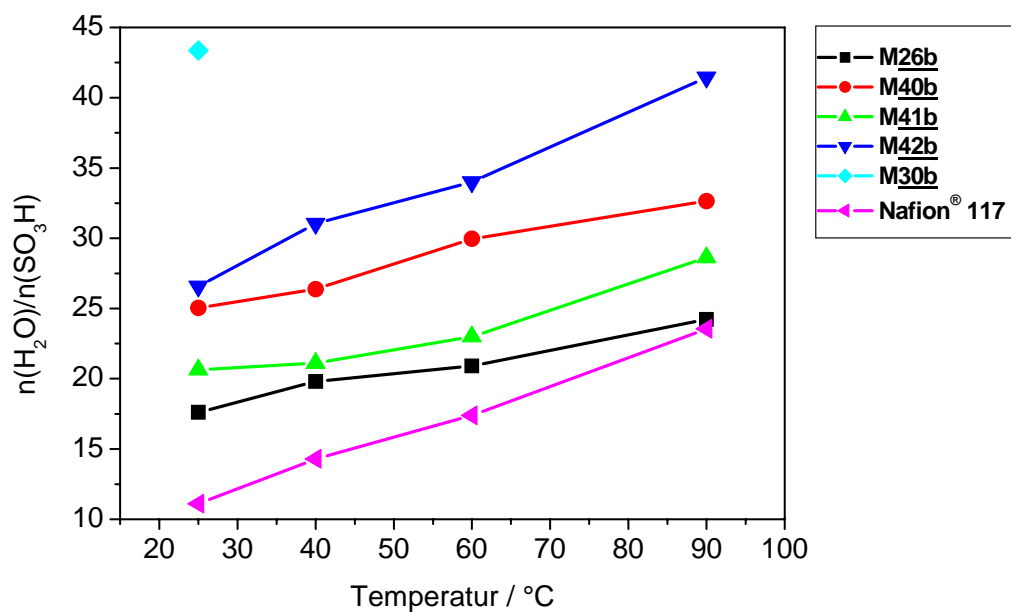
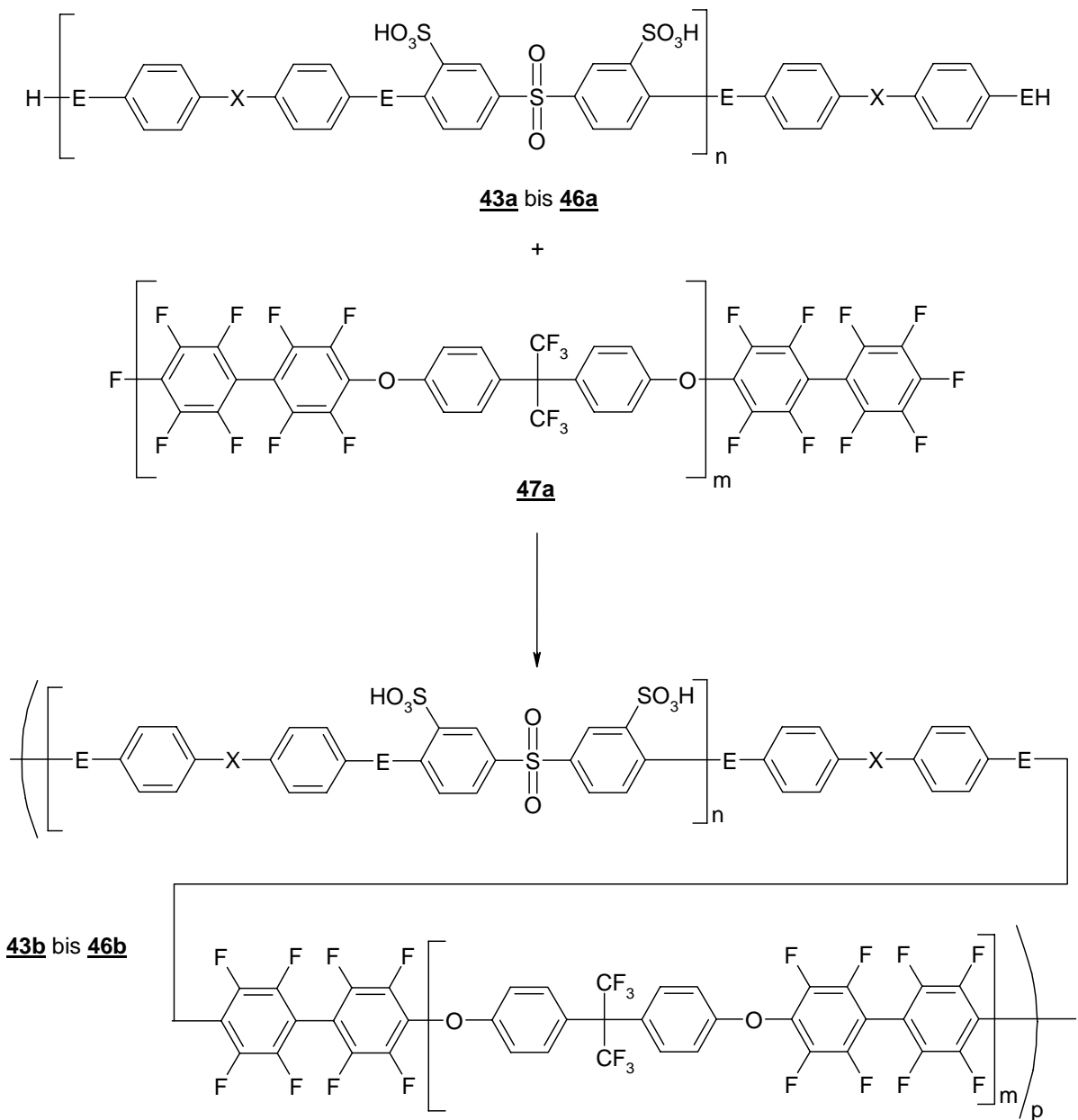


Abbildung 52: Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe PBI-Blendmembranen M26b, M40b, M41b, M42b und M30b mit $IEC_0 = 1,35 \text{ mmol/g}$.

Eine vergleichende Analyse der vorgestellten Daten zeigt, dass die neu entwickelten statistischen *co*-Poly(aryl)-Ionomere auf Basis einer Mischung von BHPHFP (m), BHPS (n) und Decafluorobiphenyl (m + n) gegenüber den jeweiligen *homo*-Poly(aryl)-Ionomeren einige günstige Eigenschaften aufweisen, die sich durch das Verhältnis m/n in gewissen Grenzen variieren bzw. einstellen lassen. Als besonders bevorzugte Struktureinheit in Bezug auf einen möglichst niedrigen spezifischen Widerstand wurde die 3,3'-disulfonierte 4,4'-Sulfonyldiphenylen-Einheit identifiziert, die jedoch gleichzeitig eine übermäßige Wasseraufnahme bedingt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden daher Membranen entwickelt, die aus Domänen dieser Struktureinheit aufgebaut sind, aber durch stark hydrophobe Domänen auf der gleichen Polymerhauptkette einer exzessiven Wasseraufnahme entgegenwirken und so zu einer mechanischen Stabilisierung beitragen.

5.4 Teilfluorierte Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere (Typ III)

In diesem Kapitel werden die Synthese und Charakterisierung einer Reihe neuer, teilfluorierter Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere beschrieben und der Einfluss verschiedener Brückenatome und Brückengruppen E bzw. X (siehe Abbildung 53 und Kapitel 3.1) untersucht. Der synthetische Zugang zu dieser Multiblock-Architektur erfolgt durch Kombination OH-(SH-)terminierter hydrophiler (telecheler) Macromonomere (**43a** – **46a**) mit dem hydrophoben F-terminierten (telechelen) Macromonomer **47a**. Beide Typen telecheler Macromonomere werden durch Polykondensation hergestellt, wobei das gewünschte mittlere Molekulargewicht durch das stöchiometrische Verhältnis der jeweiligen Monomere zueinander eingestellt wird (siehe Kapitel 4.2).



43a, 43b: E = O, X = S

44a, 44b: E = S, X = S

45a, 45b: E = O, X = SO₂

46a, 46b: E = O, X = C(CF₃)₂

Abbildung 53: Reaktionsschema zur Synthese der teilfluorierten Multiblock-co-Poly(aryle) 43b – 46b aus OH-(SH)-terminierten hydrophilen telecheligen Macromonomeren 43a – 46a mit dem hydrophoben F-terminierten hydrophoben Macromonomer 47a.

5.4.1 Charakterisierung der telechelen Macromonomere

Vor der Kopplung der hydrophilen telechelen Macromonomere **43a** – **46a** mit dem hydrophoben telechelen Macromonomer **47a** werden sämtliche Strukturen zunächst mittels NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert. Tabelle 15 fasst die experimentellen Ergebnisse für die zahlengemittelten Molekulargewichte aus den Endgruppenanalysen mittels NMR-Spektroskopie (M_n^{NMR}) und aus der Gelpermeationschromatographie (M_n^{GPC}) zusammen und vergleicht sie mit den auf der Grundlage der Gleichungen (4-6) und (4-7) für die Strukturen **43a** – **46a** und **47a** berechneten Werten (M_n^{Carother}).

Tabelle 15: Vergleich zwischen den berechneten, zahlengemittelten Molekulargewichten (M_n^{Carother}) mit den experimentellen Werten aus der Endgruppenanalyse mittels NMR-Spektroskopie (M_n^{NMR}) und aus der Gelpermeationschromatographie (M_n^{GPC}).

Telecheles Macromonomer	n^{Carother}	M_n^{Carother} [Da] [*]	n_n^{NMR}	M_n^{NMR} [Da] [*]	M_n^{GPC} [Da]	n_n^{GPC}	PDI
43a	4	2589	5,65	3567	3000	4,68	1,71
44a	4	2750	5,19	3493	3700	5,51	1,65
45a	4	2749	6,65	4348	4000	5,97	2,21
46a	4	3179	3,98	3164	3700	4,79	1,63
47a	8	5377	8,12	5452	4000	5,75	2,22

* inklusive der jeweiligen Endgruppen

Eine Endgruppenanalyse mittels NMR-Spektroskopie setzt eine zweifelsfreie Zuordnung der einzelnen detektierten Signale voraus und soll im Folgenden für **43a** (^1H -NMR), **46a** (^1H , ^{13}C -HSQC-NMR) und **47** (^{19}F -NMR) exemplifiziert werden.

In Abbildung 54 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **43a** wiedergegeben. Die einzelnen Signale konnten durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der jeweiligen Monomere und des entsprechenden *homo*-Poly(aryl)-Ionomers zugeordnet werden. Der Polymerisationsgrad n , welcher sich von dem zur Peakzuordnung gewählten Wert x in Abbildung 54 um 1 unterscheidet ($n = x + 1$, siehe auch Abbildung 53), kann aus dem Intensitätsverhältnis der durch die Endgruppen verursachten Signale zu den Hauptsignalen der Polymerkette wie folgt abgeschätzt werden:

$$n = 1 + \frac{I(\text{H}-12)}{I(\text{H}-2)} = 1 + \frac{2}{0,43} = 5,65 \quad (5-3)$$

Berücksichtigt man noch die molare Masse der Endgruppen (M_{eg}), ergibt sich M_n^{NMR} zu:

$$M_n^{\text{NMR}} = 5,65 \cdot M_{\text{ru}} + M_{\text{eg}} = 5,65 \cdot 592,63 \text{ Da} + 218,27 \text{ Da} = 3566,63 \text{ Da} \quad (5-4)$$

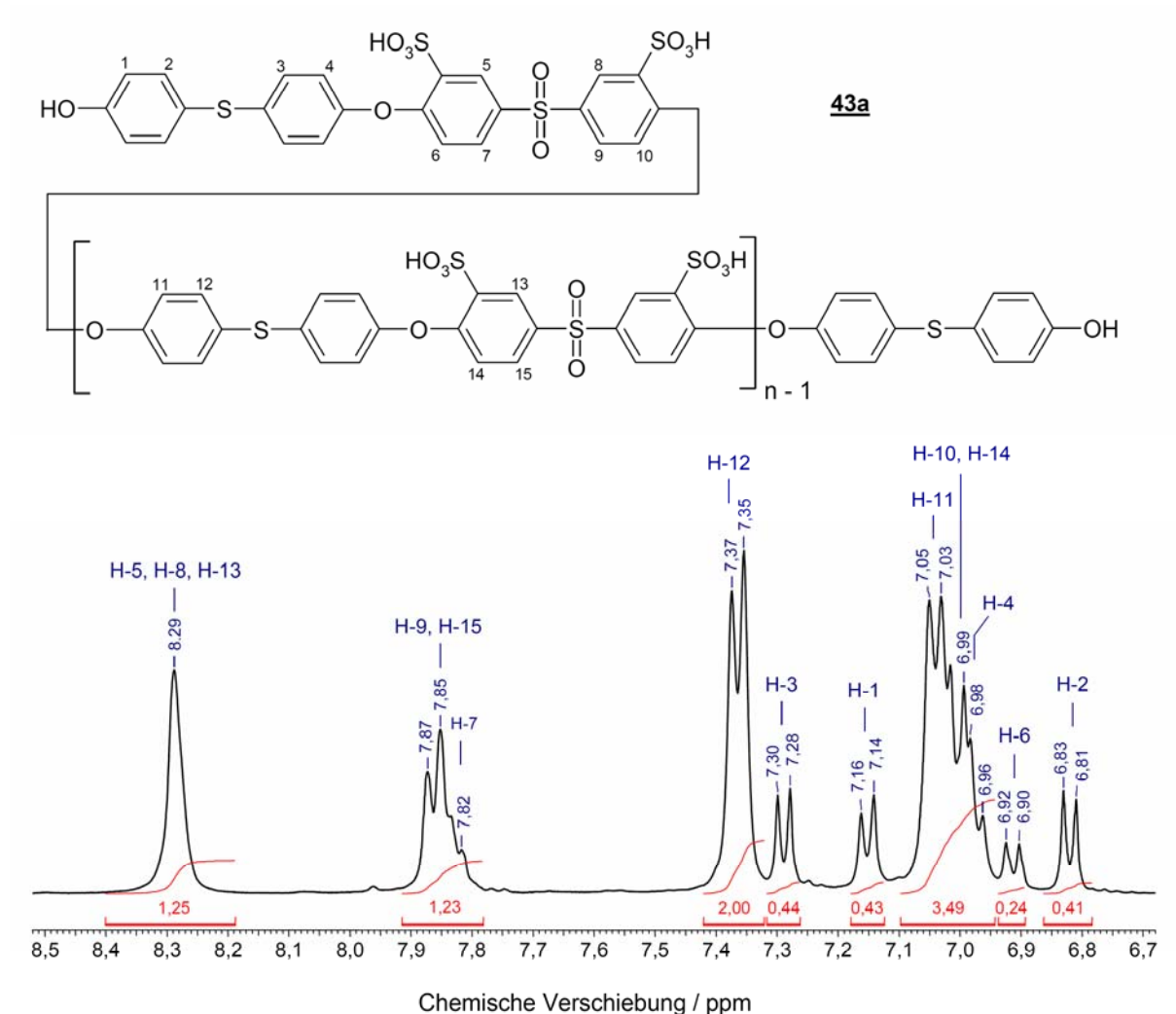


Abbildung 54: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des OH-terminierten telechelen Macromonomers **43a**.

Im Falle des OH-terminierten telechelen Macromonomers **46a** genügt die eindimensionale $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie aufgrund von Signalüberlappungen bei $\delta \approx 7,10$ ppm nicht zur detaillierten Strukturaufklärung und Endgruppenanalyse. Vielmehr ist der Einsatz von $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektroskopie erforderlich (Abbildung 55). Hiernach ist die Signalüberlappung bei $\delta \approx 7,10$ ppm auf die Kerne (4, 11), (6, 10, 14) und (2) zurückzuführen. Eine analoge Rechnung wie im Falle von **43a** ergibt als mittleres Molekulargewicht $M_n^{\text{NMR}} = 3243 \text{ Da}$.

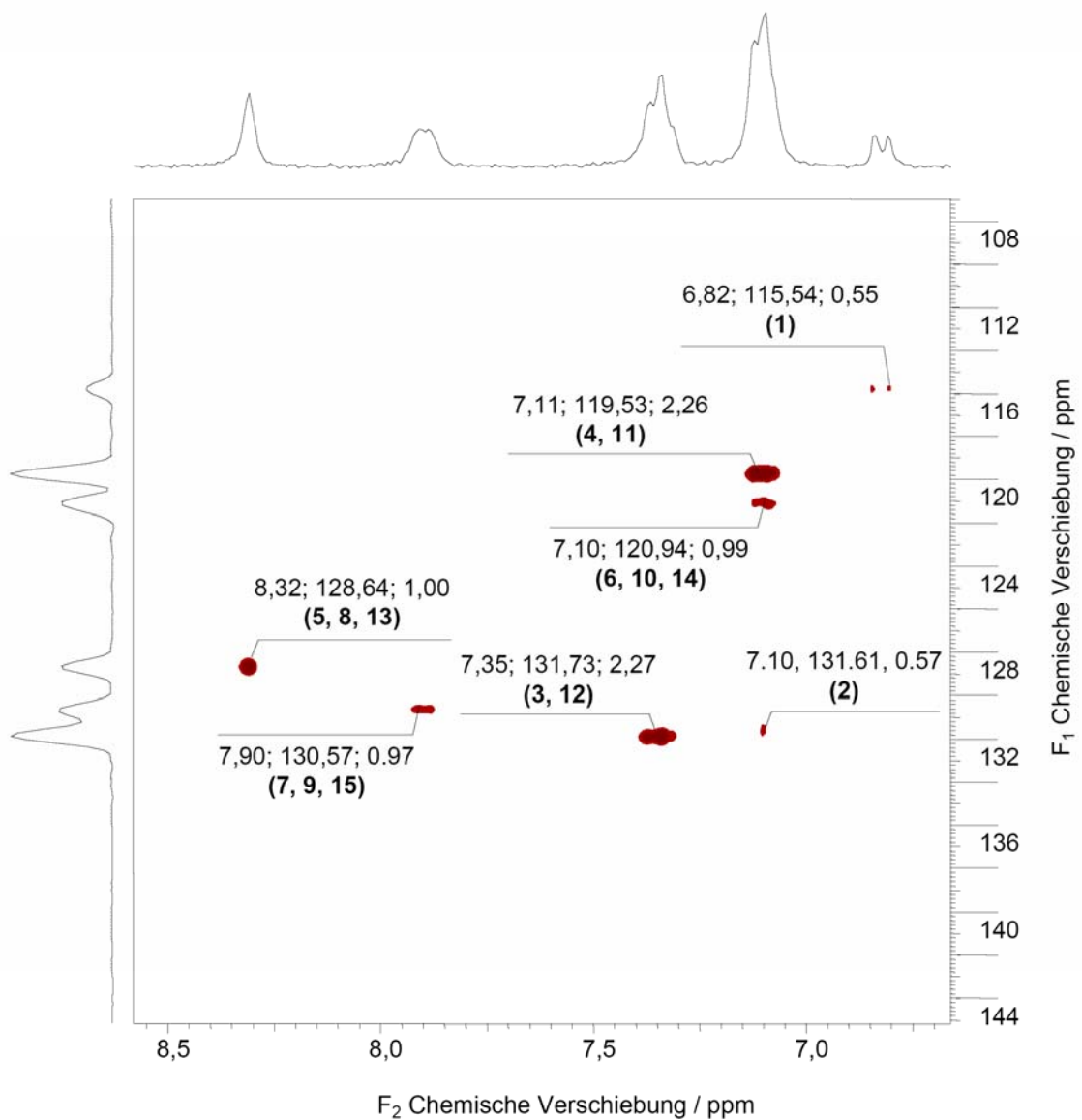
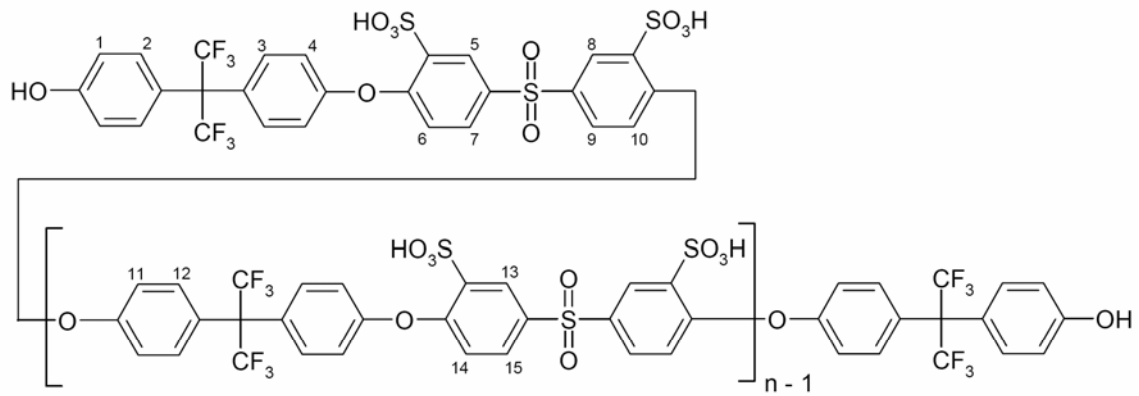


Abbildung 55: ¹H, ¹³C-HSQC-NMR-Spektrum von 46a.

Das zahlengemittelte Molekulargewicht von **47a** kann aus dessen ^{19}F -NMR-Spektrum ermittelt werden (siehe Abbildung 56). Die Peaks bei $\delta = -64,35$ ppm, $\delta = -137,74$ ppm und $\delta = -152,65$ ppm können durch Vergleich mit den Signalen des entsprechenden *homo*-Poly(aryl)s **26a** den Fluorkernen F-10, F-2 und F-3 der Wiederholungseinheit^[120, 121, 200] zugeordnet werden. Die erhöhten relativen Intensitäten der Peaks bei $\delta = -137,74$ ppm und $\delta = -152,65$ ppm sind durch die Fluorkerne F-13, F-16 und F-12 verursacht, die sich in ihrer chemischen Verschiebung nur wenig von den entsprechenden Fluorkernen (F-2, F-3) in der Wiederholungseinheit unterscheiden und somit die Ursache für das leichte Peakfronting, d.h. für die langsam ansteigenden und steil abfallenden unsymmetrischen Peaks, sind. Schließlich können die beiden Signale bei $\delta = -150,19$ ppm und $\delta = -160,64$ ppm den Kernen F-17 und F-18 zugeordnet werden, was auch durch die aus der Literatur bekannten chemischen Verschiebungen für Decafluorobiphenyl gestützt wird.^[304]

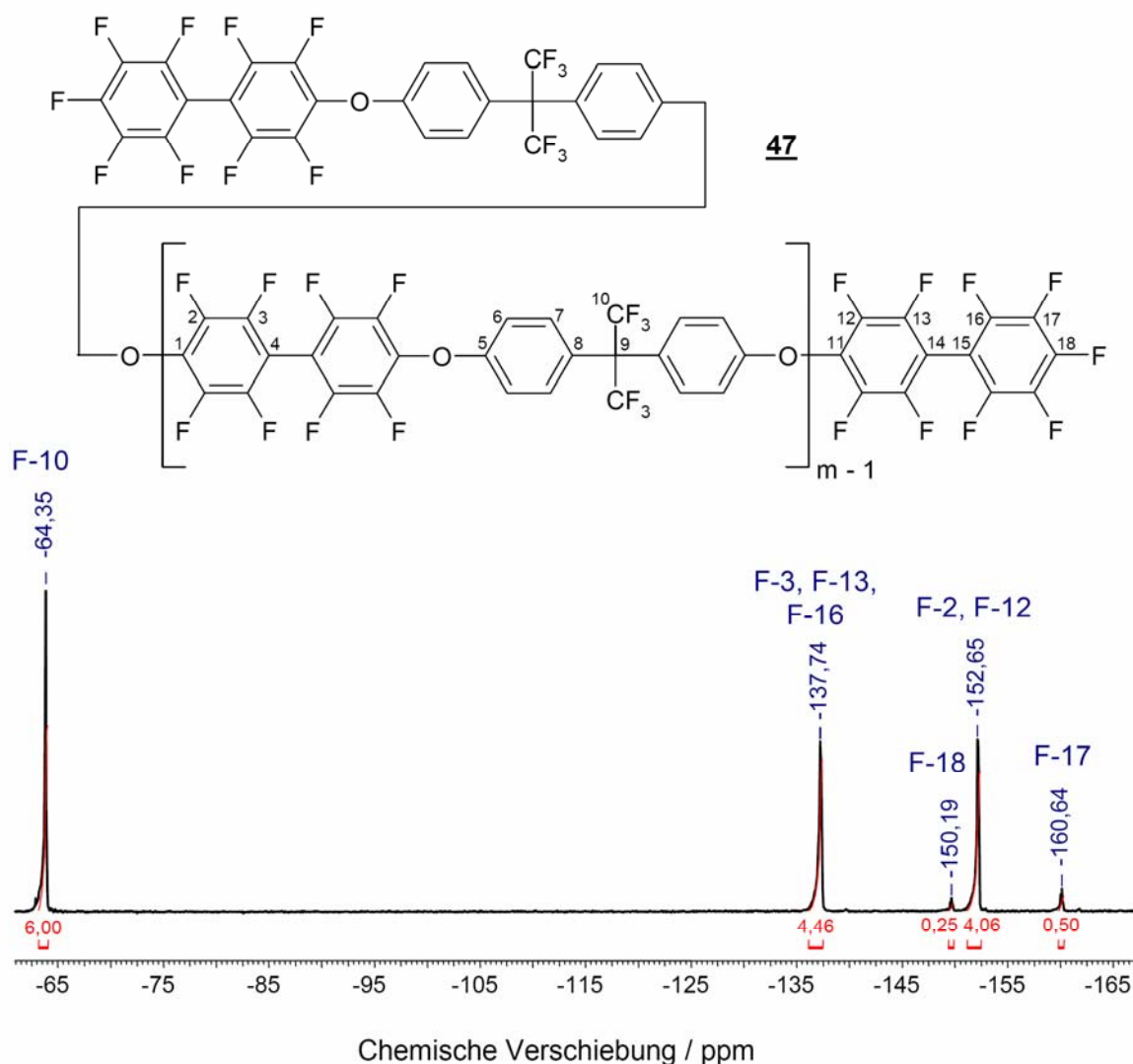


Abbildung 56: ^{19}F -NMR-Spektrum von **47a**.

Aus dem Intensitätsverhältnis der Kerne der Wiederholungseinheit zu den Endkernen ergibt sich der Polymerisationsgrad m zu:

$$m = \frac{1}{2} \cdot \frac{I(F-2)}{I(F-18)} + 1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{I(F-2, F-12) - I(F-17)}{I(F-18)} + 1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{4,06 - 0,50}{0,25} + 1 = 8,12 \quad (5-5)$$

Ein Vergleich der experimentellen mittleren Molekularmassen (M_n^{NMR} und M_n^{GPC}) untereinander und mit den berechneten Werten (M_n^{Carother}) zeigt unter Beachtung der jeweiligen, methodenbedingten Grenzen eine recht gute Übereinstimmung. So beeinflussen einerseits bei der Endgruppenanalyse durch NMR-Spektroskopie cyclische Strukturen^[259, 260] die Auswertung auf Basis des Signalverhältnisses, andererseits stößt aber auch die GPC-Analyse (siehe Kapitel 5.3.2) und die dabei verwendete universelle Kalibration auf Basis von Polystyrol an ihre Grenzen.^[305 - 308] Desweiteren muss berücksichtigt werden, dass bei der molekulargewichtskontrollierten Synthese der telechelen Macromonomere nach *Carothers* von gleicher Reaktivität der funktionellen Gruppen sämtlicher Kettenlängen ausgegangen wird, was gerade bei Monomeren und niedrigen Oligomeren oft nicht erfüllt ist.^[260]

Bei der Kopplung der telechelen Macromonomere zu den Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren (Kapitel 5.4.2) ist neben der zahlengemittelten Molekularmasse auch die Breite der Molekulargewichtsverteilung, in Tabelle 15 ausgedrückt mit Hilfe des Polydispersitätsindex (PDI), von Bedeutung. Letztere sind mit Werten zwischen PDI = 1,6 und PDI = 2,3 für Polykondensationen relativ schmal, was für die Kopplung der telechelen Macromonomere besonders wichtig ist, da hierbei ohnehin (inhärent) eine Verbreiterung der Molmassenverteilung resultiert (siehe auch Abbildung 57).

5.4.2 Charakterisierung der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere

Die telechelen hydrophilen Macromonomere **43a** bis **46a** werden gemäß Abbildung 53 mit dem hydrophoben telechelen Macromonomer **47a** zu den Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren **43b** bis **46b** umgesetzt und die Produkte ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Wie in Abbildung 57 am Beispiel von **44b** und **45b** sowie in Tabelle 16 für die übrigen Strukturen verdeutlicht, führt diese Kopplung außer im Falle von **44b** (hierzu siehe Diskussion im Verlauf dieses Kapitels) zu Produkten mit sehr hohen Molekulargewichten.

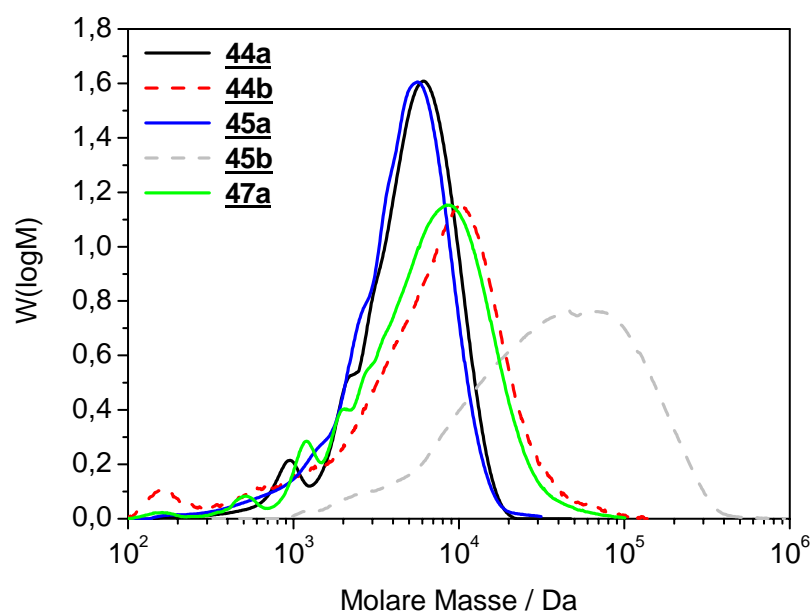


Abbildung 57: Molekulargewichtsverteilung der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere 44b und 45b im Vergleich zu den entsprechenden telecheligen Macromonomeren 44a, 45a und 47a.

Tabelle 16 enthält eine Abschätzung zur Anzahl sich wiederholender hydrophiler (A) und hydrophober Blöcke (B) auf der Grundlage der idealen Zusammensetzung A_4B_8 (p in Abbildung 53).

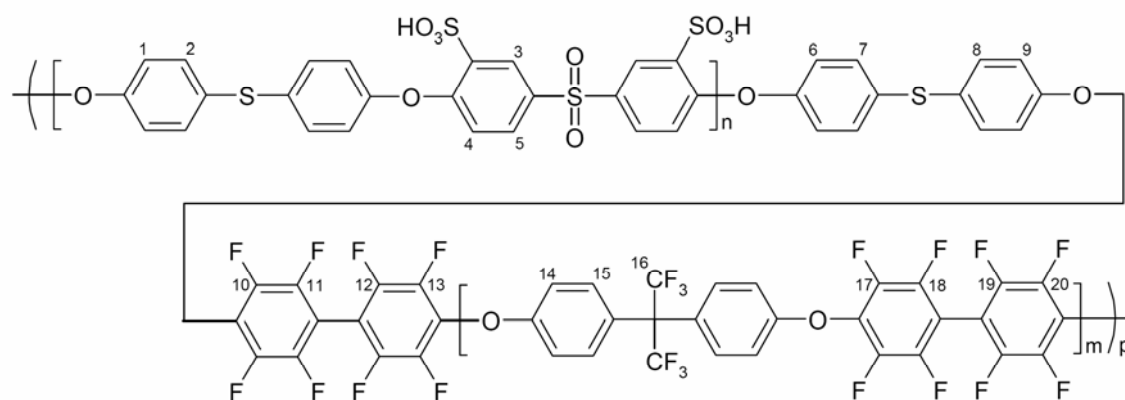
Tabelle 16: Überblick über die Molekulargewichtsverteilungen der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere 43b bis 46b, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie.

Ionomer	M_n^{GPC} [Da]	PDI	M_n^{calc} pro AB-Block [Da] [*]	Anzahl p von AB-Blöcken	RME [#]
43b	60000	2,86	7592	7,90	++
44b	9900	2,46	7720	1,28	+
45b	46400	2,99	7720	6,01	++
46b	61300	4,19	8065	7,60	++

* berechnetes Molekulargewicht eines AB-Blocks bei Annahme eines idealen Polymerisationsgrades von $n = 4$ für den hydrophilen Block A und von $m = 8$ für den hydrophoben Block B

RME = Relative Membranbildungseigenschaften

Weitere strukturelle Informationen über die Produkte **43a** bis **46a** werden NMR-spektroskopischen Untersuchungen entnommen. Erwartungsgemäß verschwinden die ^{19}F -NMR-Signale der Endgruppen des telechelen hydrophoben Macromonomers **47** nach der Kopplung mit den telechelen hydrophilen Macromonomeren **43a**, **45a** und **46a** (Abbildung 58).



43b

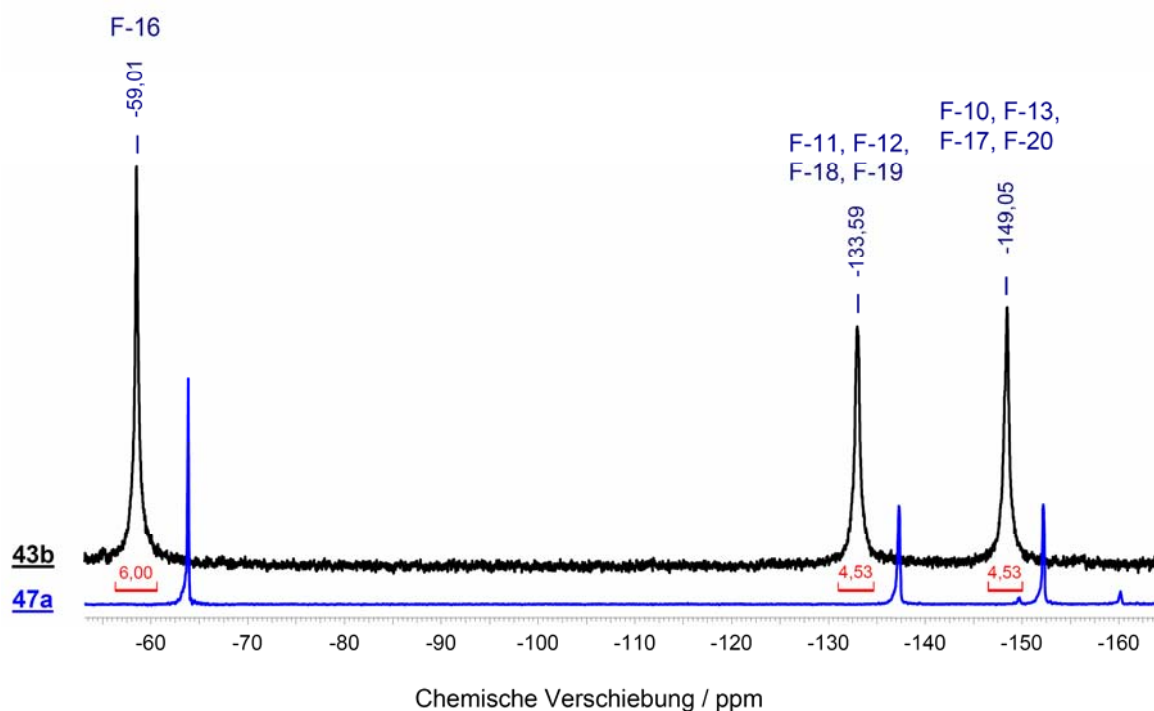
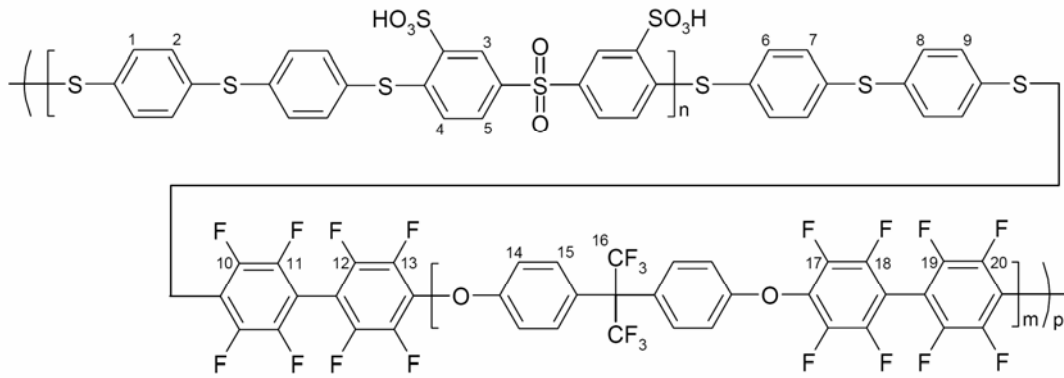


Abbildung 58: ^{19}F -NMR-Spektrum des Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers **43b** im Vergleich zum ^{19}F -NMR-Spektrum des telechelen hydrophoben Macromonomers **47a**.

Im Gegensatz hierzu stellt **44b** eine Ausnahme in Bezug auf ein eindeutig interpretierbares ^{19}F -NMR-Spektrum dar (siehe Abbildung 59). Die Hauptsignale bei $\delta = -63,52$ ppm, $\delta = -138,16$ ppm und $\delta = -153,59$ ppm stammen von den Fluorkernen in der Wiederholungseinheit der hydrophoben Blöcke. Der Ursprung der übrigen Peaks kann verschiedenen 4,4'-di-

substituierten Octafluorobiphenylen-Einheiten zugeordnet werden. Während die chemischen Verschiebungen der beiden, chemisch äquivalenten, Fluorkerne der Octafluorobiphenylen-Einheit in Poly(arylether)n wie **26a**, **29a** und **30a** ($\delta \approx -152,5$ ppm und $\delta \approx -137,5$ ppm) siehe Abbildung 13 b.) und Kapitel 4.1.2.1) nahezu identisch sind, sind diese Signale in entsprechenden Poly(arylthioether)n deutlich tieffeldverschoben ($\delta \approx -131,9$ ppm und $\delta \approx -137,0$ ppm).^[200] Damit können die Signale bei $\delta \approx -132,24$ ppm und $\delta \approx -137,17$ ppm entsprechend zugeordnet werden (F-11, F-10). Die Herkunft der Signale bei $\delta \approx -141,50$ ppm und $\delta \approx -160,51$ ppm sowie der Schulter der Hauptpeaks bei $\delta \approx -138,16$ ppm und $\delta \approx -153,59$ ppm sind auf Nonfluorobiphenyl-Endgruppen zurückzuführen. Obwohl die Positionen und Intensitäten der vier Peaks (F-21, F-22, F-23, F-24) sehr gut mit denen in Decafluorobiphenyl übereinstimmen (siehe Abbildung 60), bleibt eine gewisse Unsicherheit bei der Zuordnung von F-25 ($\delta = -141,50$ ppm), dessen chemische Verschiebung relativ zu derjenigen in Decafluorobiphenyl (sowohl in CDCl_3 als auch in $\text{DMSO-}d_6$) um $\Delta\delta \approx 8,5$ ppm verschoben ist. Eine solche Verschiebung der Resonanzfrequenz einzelner Kerne ließe sich beispielsweise durch Dipol-Dipol- oder van-der-Waals-Wechselwirkungen des Lösungsmittels erklären, die besonders im Falle von Endgruppenatomen zu einer sterisch bevorzugten Orientierung und damit einer Änderung der Resonanzfrequenz führen könnten.^[309]

Auf Grundlage dieser Zuordnung ergibt sich die Existenz 4,4'-(O-,O-), 4,4'-(O-, S-) und ggf. 4,4'-(S-,S-)disubstituierter Octafluorobiphenylen-Einheiten sowie von Nonfluorobiphenyl-Endgruppen in **44b**.



Nonafluorobiphenyl-Endgruppe:

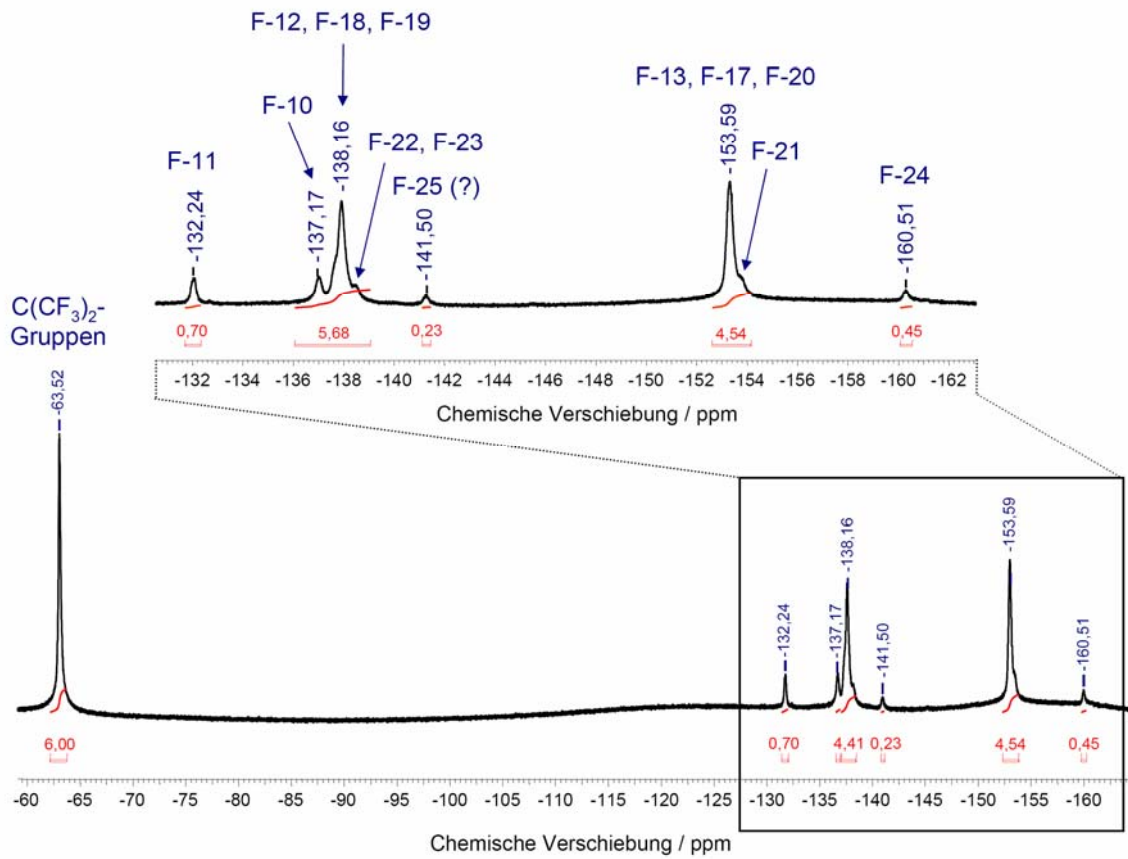
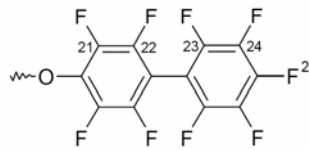


Abbildung 59: ^{19}F -NMR-Spektrum des Multiblock-co-Poly(aryl)-Ionomers 44b.

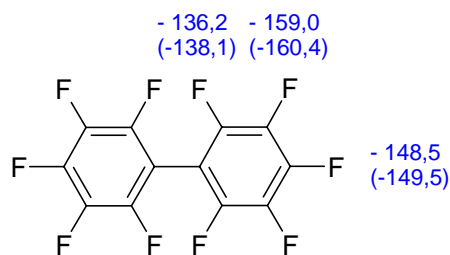
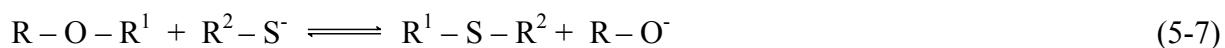
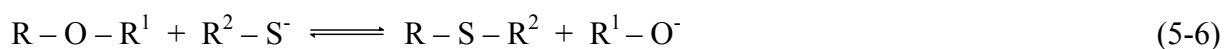


Abbildung 60: Chemische Verschiebungen von Decafluorobiphenyl in CDCl_3 ($\text{DMSO-}d_6$).

Weiter geht aus einem Vergleich der theoretischen Intensitäten der ersten möglichen AB-Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere (mit $n = 4$ für den hydrophilen Block A und $m = 8$ für den hydrophoben Block B) mit den experimentellen Intensitäten (siehe Tabelle 17) hervor, dass die ideale (alternierende) AB-Multiblockstruktur unter den Synthesebedingungen nicht zugänglich ist. Besonders die Intensität der Signale F-10 und F-11 ist deutlich höher als für die theoretische (ideale) Struktur berechnet. Eine mögliche Erklärung hierfür sind Umetherungsreaktionen zwischen SH-terminierten Macromonomeren und Etherbrücken im hydrophoben Blocksegment (bzw. Thioetherbrücken im hydrophilen Blocksegment) wachsender Polymerketten, wie beispielhaft anhand folgender Reaktionsgleichungen gezeigt sei:



Umetherungsreaktionen werden gewöhnlich synthetisch zum Aufbau von Poly(arylether)n genutzt,^[310-313] könnten im vorliegenden Falle aber auch zu Änderungen innerhalb der Struktur der vorgefertigten Blöcke führen. Unter den basischen Bedingungen der Polykondensation können ferner bestehende oder bereits gebildete Ether- bzw. Thioetherbrücken gespalten werden und so erneut Kaskaden weiterer Umetherungsreaktionen initiieren.

Tabelle 17: Vergleich der theoretischen Intensitäten im ^{19}F -NMR-Spektrum von 44b der ersten möglichen AB-Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit den experimentellen Intensitäten.

Signal [ppm]	F-Kern(e)	I_{exp}^*	Theoretische Intensität [#]					
			AB	ABA	BAB	ABAB	BABA	BABAB
-63,52	16	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
-132,24	11	0,70	0,25	0,50	0,25	0,38	0,50	0,33
-137,17/ -138,16	10, 12, 18, 19	5,68	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
-141,50	25	0,23	0,13	0	0,13	0,06	0	0,08
-153,59	13, 17, 20, 21	4,54	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
-160,51	24	0,45	0,25	0	0,25	0,13	0	0,17

* I_{exp} = experimentelle Intensität

berechnet auf der Grundlage eines idealen Polymerisationsgrades $n = 4$ für den hydrophilen Block A und $m = 8$ für den hydrophoben Block B

Einen weiteren Hinweis auf mögliche Umetherungen während der Kopplungsreaktion der teilehenen Macromonomere erhält man auch aus den ^1H -NMR-Spektren der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere. Wie in Abbildung 61 für **43b** gezeigt und in Kapitel 4.2.4 für die übrigen Systeme aufgelistet, weicht das experimentelle Signalintensitätsverhältnis der Wasserstoffkerne von dem für die ideale Struktur mit $n = 4$ und $m = 8$ berechneten ab. Eine weitergehende verlässliche Aussage über exakte Strukturen lässt sich auf Basis der NMR-Spektren an dieser Stelle nicht geben. Hierzu wäre eine Analyse mittels MALDI-TOF-Massenspektroskopie erforderlich, die jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein soll. Vielmehr sollen an dieser Stelle die Eignung als Membranmaterialien und die Abhängigkeit der relevanten Eigenschaften von der chemischen Struktur (siehe Kapitel 5.4.3) untersucht werden.

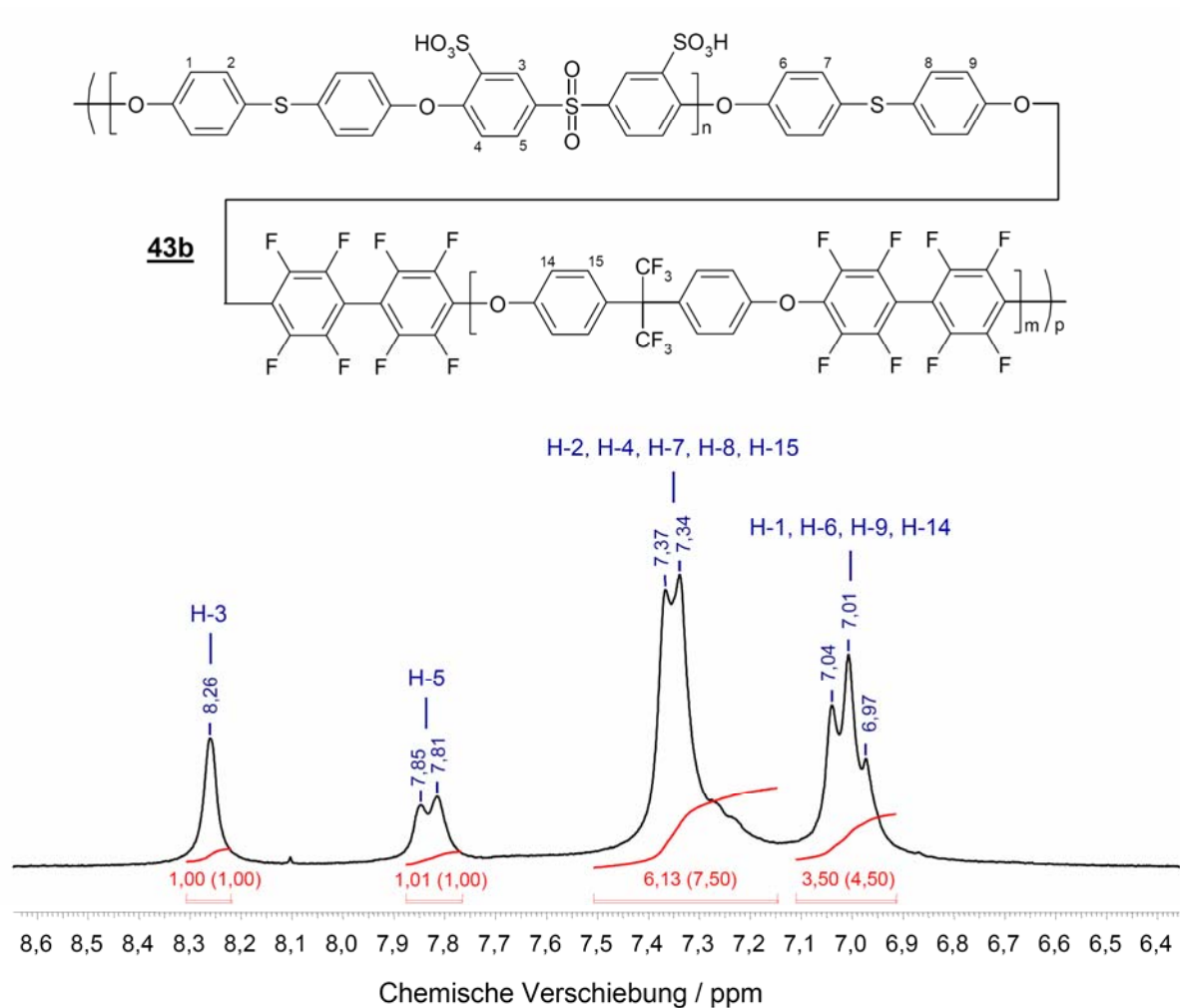


Abbildung 61: ¹H-NMR-Spektrum von **43b** (in Klammern: berechnete Intensitäten für A₄B₈).

Trotz Abweichungen von der idealen Struktur mit einem Polymerisationsgrad von $n = 4$ in den hydrophilen und $m = 8$ in den hydrophoben Segmenten stehen mit den Strukturen **43b** bis **46b** Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere mit guten bis sehr guten Membranbildungseigenschaften zur Verfügung. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen belegen die Bildung einer mikrophasenseparierten Morphologie, wie am Beispiel von **45b** stellvertretend in Abbildung 62 gezeigt ist. Während bei einer 52k-fachen Vergrößerung (links) eine mehr oder weniger homogene Oberfläche zu sehen ist, erkennt man bei einer 145k-fachen Vergrößerung eine stärker strukturierte Morphologie. Hier können die dunklen punktförmigen Bereiche (deren Größe unterhalb von 10 nm liegen dürfte) als Bleisulfonatgruppen interpretiert werden und demzufolge die hydrophilen Segmente des Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomers darstellen. Die nichtsulfonylierten Domänen der Multiblockstruktur verfügen lediglich über die leichteren Elemente C, H, O und F und ergeben somit einen helleren Kontrast in der Transmissionselektronenmikroskopie.

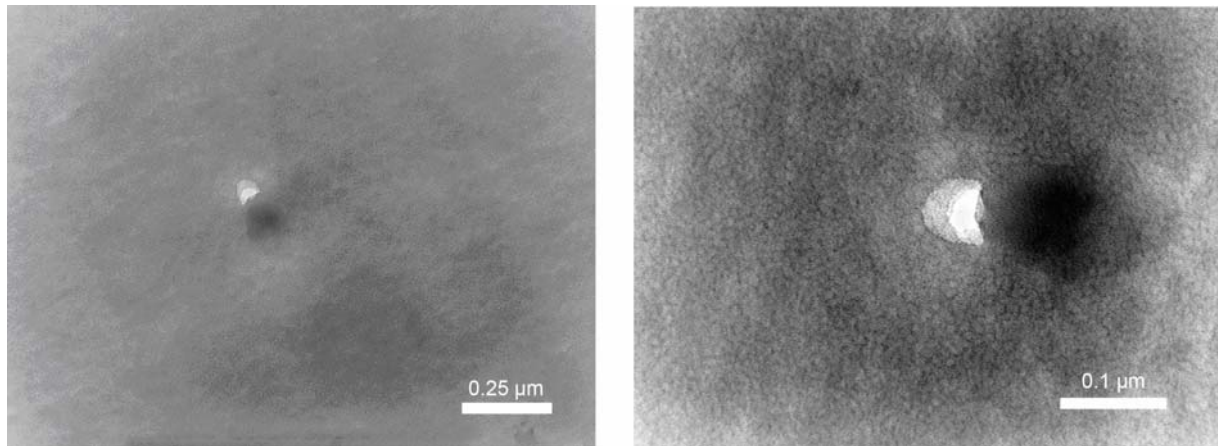


Abbildung 62: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von 45b mit einer Vergrößerung von 52k (links) und 145k (rechts).

5.4.3 Charakterisierung der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen

Die verschiedenen Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen werden im Folgenden hinsichtlich Eignung als Brennstoffzellenmembran charakterisiert und mit Nafion[®] 117 verglichen. Tabelle 18 fasst die experimentellen und berechneten Ionenaustauscherkapazitäten der Membranmaterialien sowie ihre spezifischen Widerstände und thermischen Stabilitäten zusammen. In Abbildung 63 sind die Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe im jeweils vollständig hydratisierten Zustand (oben) sowie die Quellung (unten) für die unterschiedlichen Membranen vergleichend dargestellt.

Tabelle 18: Überblick über die Ionenaustauscherkapazitäten (IEC_{direkt} und IEC_{total}), die spezifischen Widerstände und die thermische Stabilität der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen im Vergleich zu Nafion[®] 117.

Ionomermembran	IEC_{direkt}	IEC_{total}	IEC_{calc}^*	R_{sp}	$T_{\text{SO}_3\text{H onset}}$
	[mmol/g]	[mmol/g]	[mmol/g]	[$\Omega \cdot \text{cm}$]	[°C]
mem43b	1,13	1,20	1,05	4,02	226
mem44b	0,92	0,92	1,04	4,17	225
mem45b	1,07	1,07	1,04	3,56	219
mem46b	0,87	0,87	0,99	5,26	214
Nafion[®] 117	0,90	0,90	–	6,59	229

* berechnet auf der Grundlage der Struktur A_nB_m bei Annahme eines idealen Polymerisationsgrades von $n = 4$ für den hydrophilen Block A und von $m = 8$ für den hydrophoben Block B

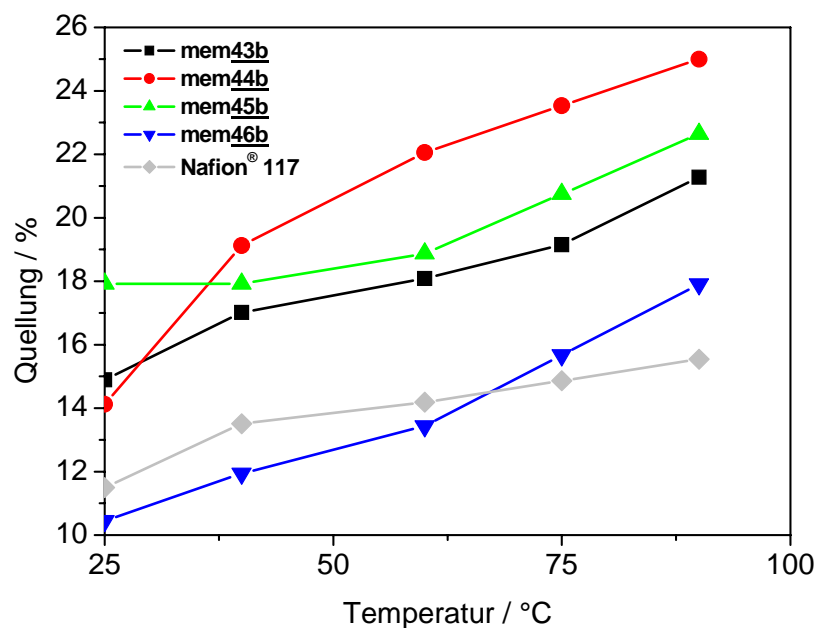
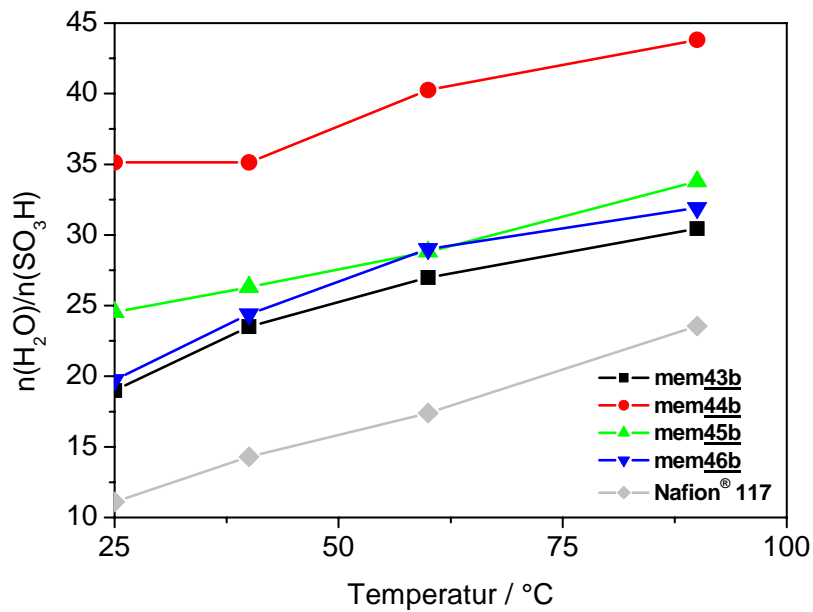


Abbildung 63: Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe und Quellung der Multiblock-co-Poly(aryl)-Ionomermembranen mem43b bis mem46b und von Nafion® 117.

Außer im Falle der Membran **mem43b** stimmen $\text{IEC}_{\text{direkt}}$ und $\text{IEC}_{\text{total}}$ erwartungsgemäß überein. Dass bei **mem43b** ein geringer Unterschied erkennbar ist, ist möglicherweise auf die höhere Anzahl von SO_3H -Gruppen zurückzuführen, von denen einige während der Membranherstellung und -nachbehandlung eingeschlossen wurden oder zu den entsprechenden Anhydriden reagiert haben und erst im Basischen während der Rücktitration vollständig erfasst

werden. Die experimentellen Ionenaustauscherkapazitäten unterscheiden sich geringfügig von den berechneten, ohne dass ein systematischer Trend (in eine bestimmte Richtung) erkennbar ist, was die zuvor diskutierte Hypothese statistisch erfolgreicher Umetherungsreaktionen während der Kopplungsreaktion stützt. Protonenleitfähigkeit und Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe bzw. Quellung sind in komplexer Weise miteinander und mit der zugrundeliegenden chemischen und morphologischen Struktur der Membran verknüpft. Am Beispiel der spezifischen Widerstände von **mem43b** und **mem45b** lässt sich der Einfluss der chemischen Struktur der hydrophilen telechelen Macromonomere auf die nach der Kopplung erreichte Effektivität bei der Ionenkanalbildung in den Membranen in Bezug auf Protonenleitfähigkeit und Wasseraufnahme dokumentieren. Trotz einer geringeren Ionenaustauscherkapazität von **mem45b** im Vergleich zu **mem43b** besitzt erstere eine höhere Protonenleitfähigkeit. Dies dürfte in erster Linie durch den stärkeren elektronenziehenden Effekt der Sulfonbrücke ($X = \text{SO}_2$ in **mem45b**) im Vergleich zur Sulfidbrücke ($X = \text{S}$ in **mem43b**) und der dadurch bewirkten höheren Säurestärke und höheren Tendenz zur Separation in hydrophile und hydrophobe Segmente verursacht werden.^[17, 199] Gleichzeitig führt dies aber auch zu einer stärkeren Absorption von Wassermolekülen, was sich in einer erhöhten Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe und einer stärkeren Quellung bemerkbar macht (Abbildung 63).

Ein Vergleich der Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe für die verschiedenen Membranen zeigt zwar höhere Werte als für das Referenzmaterial Nafion[®] 117, was aufgrund des geringeren spezifischen Widerstands auch erwartet wird, lässt aber gleichzeitig auch gewisse Abhängigkeiten von der Art der chemischen Brücken X und E erkennen (zur Übersicht über die Verknüpfungsbrücken X und E: siehe Abbildung 53). Unter allen untersuchten Membranen weist **mem44b** mit lediglich Thioetherbrücken in den hydrophilen und den Übergängen zu den hydrophoben Segmenten ($E = X = \text{S}$) die höchste Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe auf. Dagegen erfolgt ein deutlicher Rückgang der Wasseraufnahme bei Substitution der Thioetherbrücke ($E = \text{S}$ bei **mem44b**) durch eine Etherbrücke ($E = \text{O}$ bei **mem43b**). Neben der chemischen Natur des Brückenatoms (S oder O) scheint also auch dessen elektronische Umgebung einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften (und insbesondere auf die Wechselwirkung mit dem polaren Molekül Wasser) zu haben. Während die Brücke X im Zentrum einer (lokal) symmetrisch 4,4'-disubstituierten Bisphenoxyeinheit des Poly(aryl)s liegt, ist die Brücke E stets unsymmetrisch und mit Substituenten unterschiedlicher elektronischer Effekte flankiert (siehe Abbildung 53). Bei $E = \text{S}$ ist die durch die unsymmetrische Substitution induzierte Polarisierbarkeit der $\text{C}_{\text{sp}^2} - \text{S} - \text{C}_{\text{sp}^2}$ höher als im Falle von $E = \text{O}$, so dass Wechselwirkungen mit dem polaren Molekül Wasser ebenfalls stärker zum Tragen kommen.

Obwohl die chemische Natur und Umgebung der Verknüpfungstelle X bei konstantem E ($E = O$) einen weniger ausgeprägten Einfluss hat, ist folgender Trend abnehmender Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe erkennbar: $SO_2 > C(CF_3)_2 > S$. Der Einfluss dieser Brücke X auf die Säurestärke der Sulfonsäuregruppe sollte aufgrund ihrer relativ weiten Entfernung eher gering sein, doch beeinflussen unterschiedliche chemische Strukturen der Brücke X mit ihren verschiedenen geometrischen Ausdehnungen und elektronischen Effekten auch die Ausbildung und die Größe der Ionenkanäle. Aus diesem Grunde kann für den obigen Verlauf keine einfache Erklärung gegeben werden. Neben der Wasseraufnahme einer Ionomer-membran ist auch deren Quellung, d.h. ihre dimensionale Zunahme, für ihre mechanische Stabilität von entscheidender Bedeutung. In Abbildung 63 (unten) ist dieser Verlauf temperaturabhängig dargestellt. Bei dieser Darstellung ist zu beachten, dass es sich hierbei um eine Membraneigenschaft handelt, die auch von ihrer Ionenaustauscherkapazität und morphologischen Struktur abhängig ist. Erwartungsgemäß und in Einklang mit der Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe nimmt die Quellung in der Reihe **mem44b** > **mem45b** > **mem43b** (zu den Strukturen: siehe Abbildung 53) ab. Bemerkenswert ist das Verhalten der Membran **mem46b**, die trotz einer zu **mem43b** vergleichbaren Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe eine deutlich reduzierte Quellung zeigt und mit Nafion[®] 117 im betrachteten Temperaturbereich durchaus vergleichbar ist. Dieser Unterschied kann aufgrund der unterschiedlichen Ionenaustauscherkapazität (und spezifischen Widerstände) nicht allein einem Strukturparameter zugeschrieben werden. Dennoch lässt sich sagen, dass die $C(CF_3)_2$ -Gruppe im Rückgrat der hydrophilen Segmente bei entsprechender Ionenaustauscherkapazität besondere Vorzüge hinsichtlich eines effektiven Wasserhaushalts bei gleichzeitiger Vermeidung exzessiver Quellung besitzt. Neben der geringeren Anzahl von Sulfonsäuregruppen dürften im Falle von **mem46b** hierfür in erster Linie die höhere Bindungsdissoziationsenergie^[314] und geringere Polarisierbarkeit der C–C-Bindung in der $C(CF_3)_2$ -Brücke ($348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) im Vergleich zur C–S-Bindung ($259 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) verantwortlich sein, so dass das Polymerrückgrat dem Quellungsdruck stärker entgegenwirken kann.

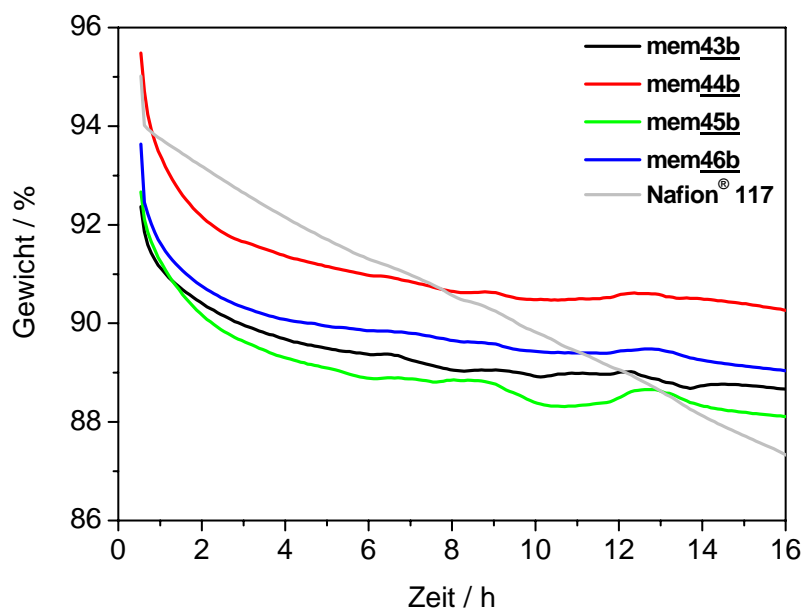
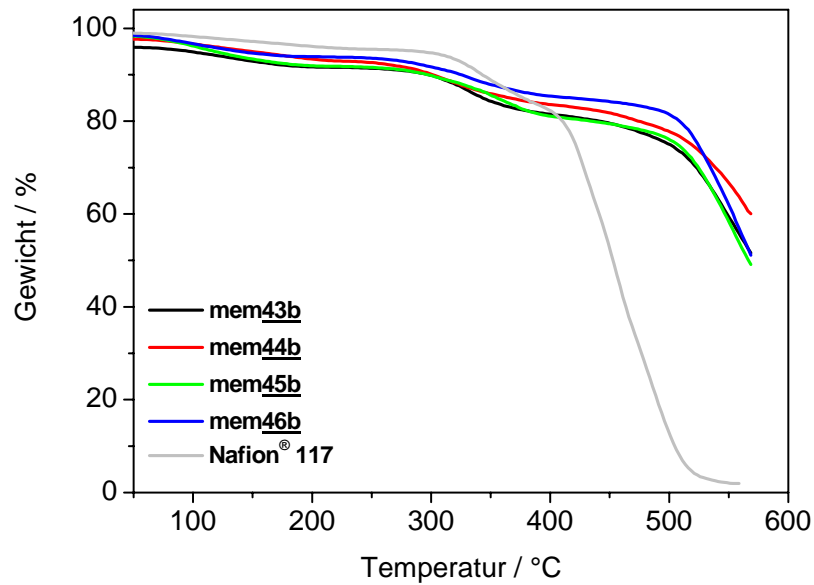


Abbildung 64: Thermische Stabilität der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen im Vergleich zu Nafion® 117 in angereicherter (70%) O₂-Atmosphäre (oben: dynamische TGA mit einer Heizleistung von 20°C/min, unten: isotherme TGA bei 240°C).

Weitere wichtige Membranparameter sind die thermische und oxidative Stabilität der Membranen. In Abbildung 64 sind die dynamischen (oben) und isothermen (unten) TGA-Kurven der Membranen **mem43b** bis **mem46b** im Vergleich zu Nafion® 117 wiedergegeben. Der Beginn der Abspaltungstemperatur der ionogenen Gruppe (siehe auch Tabelle 18) in den Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen liegt im gleichen Temperaturbereich wie bei Nafi-

on[®] 117, allerdings erfolgt im Gegensatz dazu keine übergangslose Zersetzung des Polymergrundgerüsts.^[315] Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen den verschiedenen Brücken E und X und der thermischen Stabilität der Sulfonsäuregruppe ist allerdings nicht erkennbar.

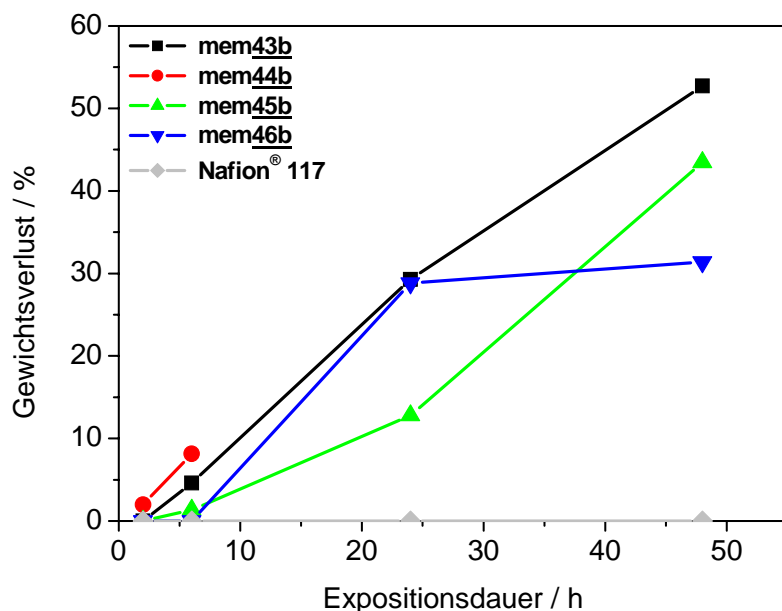


Abbildung 65: Gewichtsverlust der Membranen mem43b bis mem46b und Nafion[®] 117 in H₂O₂-Lösung in Abhängigkeit von der Expositionszeit (bei 60°C).

Die relative oxidative Stabilität der Membranen **mem43b** bis **mem46b** wird durch ihren Gewichtsverlust in H₂O₂-Lösung (5 wt.%) bei 60°C bestimmt und ebenfalls mit Nafion[®] 117 verglichen. Der Gewichtsverlust der synthetisierten Membranen ist zwar deutlich höher als im Falle der perfluorierten Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäuren, was in der Literatur auch generell für aromatische Polykondensationspolymere beschrieben ist,^[120, 298, 316] dennoch lässt sich ein Trend in Abhängigkeit der Gruppen E und X erkennen und daraus Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für künftige Membranentwicklungen ableiten. Während bei nichtfluorierten, sulfonierten statistischen *co*-Poly(arylthioether)*n* in der Literatur von einem stabilisierenden Effekt durch Oxidation der Thioether- zur Sulfoxid- bzw. Sulfonbrücke berichtet wurde,^[85, 201] ist bei **mem44b** die schlechteste oxidative Stabilität aller vorgestellten Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomermembranen zu verzeichnen. Die Membran **mem44b** (mit E = X = S) ist bereits nach etwa 12 Stunden vollständig aufgelöst, während der Ersatz der Brücke X = S in X = O bereits zu einem deutlichen Stabilitätsgewinn führt. Ursache hierfür dürfte in erster Linie die bereits weiter oben diskutierte Anfälligkeit der leichter polarisierbaren Thioetherbrücke bei unsymmetrischer Substitution sein, die die Spaltung der Thioetherbrücke gegenüber

ihrer Oxidation zu begünstigen scheint. Einen weiteren Stabilitätsgewinn erreicht man, indem die verbleibende Thioetherbrücke $X = S$ durch eine Sulfonbrücke ersetzt wird, bei der Schwefel also bereits in der höchsten Oxidationsstufe vorliegt (**mem45b**). Bei Verwendung der Brücke $X = C(CF_3)_2$ (**mem46b**) ist innerhalb der ersten 6 Stunden keine Veränderung der Membran erkennbar, doch setzt bei längerer Expositionsdauer auch hier eine deutliche Zersetzung ein, die letztendlich zu einem Gewichtsverlust führt. Obwohl dieser einfache Test keine Anhaltspunkte über mögliche Degradationsmechanismen liefert, kann er zur Evaluierung der relativen Stabilität der synthetisierten Membranmaterialien dienen. Somit kann folgende Reihe zunehmender oxidativer Stabilität aufgestellt werden: **mem44b** < **mem43b** < **mem45b** \approx **mem46b**.

5.5 Vergleichende Diskussion der Vor- und Nachteile der verschiedenen Membrantypen

In den vorangegangenen Kapiteln 5.1 bis 5.4 wurden die Ergebnisse der Polymerentwicklung verschiedener sulfonierter Poly(aryl)e sowie der daraus hergestellten Ionomermembranen analysiert und diskutiert. Dieses Kapitel ist nun einer vergleichenden Diskussion der verschiedenen Entwicklungslinien gewidmet, die an dieser Stelle zunächst rekapituliert seien (weitere Details in Kapitel 3.1, insbesondere Abbildung 12 bis Abbildung 14). Im Einzelnen wurden folgende Strukturen aufgebaut und untersucht:

- *homo*-Poly(aryl)-Ionomere mit C_{sp^2} -F-Bindungen (Typ Ia, Kapitel 5.1)
- *homo*-Poly(aryl)-Ionomere mit C_{sp^3} -F-Bindungen (Typ Ib, Kapitel 5.2)
- statistische *co*-Poly(arylethersulfon)-Ionomere (Typ II, Kapitel 5.3)
- Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere (Typ III, Kapitel 5.4)

Aufgrund dieser Vielzahl an Entwicklungslinien und den zugrundeliegenden Konzepten sind eine direkte, vergleichende Analyse der Membraneigenschaften und eine Korrelation mit ihrer Struktur und Zusammensetzung lediglich bedingt möglich. Tabelle 19 enthält hierzu eine Zusammenstellung der für eine Selektion als Brennstoffzellenmembran primär wichtigen Eigenschaften der aussichtsreichsten Kandidaten des jeweiligen Typs der in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Ionomermembranen.

Tabelle 19: Vergleich wichtiger Membraneigenschaften (Ionenaustauscherkapazität, spezifischer Widerstand, Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe) bei 25°C. Das Präfix ‚mem‘ bezeichnet eine reine Poly(aryl)-Ionomermembran, ‚M‘ dagegen eine PBI-Blendmembran.

Membran	Typ	IEC _{direkt}	R _{sp}	λ ^{25°C}
		[mmol/g]	[Ω · cm]	n(H ₂ O)/n(SO ₃ H)
mem26b	Ia	2,35	3,16	205
mem30b	Ia	2,78	*	*
M26b	Ia	1,34	10,53	18
M30b	Ia	1,36	3,82	106
M42b	II	1,25	6,83	60
mem46b	III	0,99	5,29	20
mem39c	Ib	1,48	5,15	15
Nafion[®] 117		0,90	6,59	11

* wasserlöslich

Die reinen Poly(aryl)-Ionomermembranen des Typs Ia (**mem26b**, **mem30b**, zur chemischen Struktur: siehe Abbildung 44) stellen das Ergebnis einer strukturellen, chemischen Optimierung der fluorierten Poly(aryl)-Struktur dar. Unter einer Vielzahl verschiedener untersuchter Brückenatome und Brückengruppen Z (Z = chem. Bindung, CO, S) und L (L = chem. Bindung, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂, SO₂, S, 9-Fluorenyl) in unterschiedlichen Teilen der Poly(aryl)-Struktur (siehe Abbildung 12) konnten die Kombinationen Z = chem. Bindung und L = C(CF₃)₂ (**mem26b**) sowie Z = chem. Bindung und L = SO₂ (**mem30b**) als besonders geeignet hinsichtlich Polymerisierbarkeit und Sulfonierbarkeit identifiziert werden. Ihre hohe Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe (in Tabelle 19 bei 25°C verglichen, λ^{25°C}), die bei **mem30b** sogar Wasserlöslichkeit bewirkt, steht jedoch ihrem Einsatz als selbsttragender Membran im Wege, so dass eine entsprechende Minimierung der Wechselwirkung mit Wasser und somit eine mechanische Stabilisierung notwendig wurde. Mit dem hierzu angewandten Konzept der ionischen Vernetzung konnten entsprechende Poly(aryl)-Ionomerblendmembranen (**M26b** und **M30b**, Tabelle 19) auf Basis von Polybenzimidazol (PBI) mit deutlich verminderter Wasseraufnahme pro Sulfonsäure gegenüber den zugrundeliegenden, reinen Poly(aryl)en hergestellt und charakterisiert werden. Die erreichten spezifischen Widerstände stehen mit der Art der chemischen Brücke L in Zusammenhang und liegen mit R_{sp}(**M26b**) = 10,53 Ω · cm und R_{sp}(**M30b**) = 3,82 Ω · cm in der Größenordnung von Nafion[®] 117 (R_{sp}(**Nafion[®] 117**) = 6,59 Ω · cm. Über die chemische Struktur der Brücke L wird aber auch die Wasseraufnahme pro

Sulfonsäuregruppe bestimmt. So weist die Membran **M30b** gegenüber **M26b** bei gleicher Ionenaustauscherkapazität eine siebenfach erhöhte Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe ($\lambda^{25^\circ\text{C}}$) auf. Während Membranen auf Basis des fluorierten sulfonierten Poly(aryl)s **26b** und PBI (z.B. **M26b**) eine breite Fülle an Variationen zulassen (z.B. unterschiedliche ionische Vernetzungsdichten oder ternäre Blends aus **26b**/PBI/H₃PO₄)^[317, 318] und mit Nafion[®] 105 vergleichbare Polarisationskurven liefern (siehe Abbildung 36), ist **30b** ($\lambda^{25^\circ\text{C}}$ (**M30b**) = 106) der höheren Wasseraufnahme wegen zur Herstellung von MEAs als Blendkomponente weniger geeignet. Zwar können die Eigenschaften spezifischer Widerstand und Wasseraufnahme der PBI-Blendmembranen der *homo*-Poly(aryl)e mit L = C(CF₃)₂ (**26b**) und L = SO₂ (**30b**) durch Herstellung sulfonierter statistischer *co*-Poly(aryl)e mit unterschiedlichen Verhältnissen der beiden Brückenarten L (Poly(aryl)e des Typs II, z.B. **M42b**, zur chemischen Struktur: siehe Abbildung 44) in gewissen Grenzen maßgeschneidert werden, doch ist ihre Wasseraufnahme (z.B. ($\lambda^{25^\circ\text{C}}$ (**M42b**) = 60) bei ausreichender (d.h. mit Nafion[®] vergleichbarer) Protonenleitfähigkeit für praktische Anwendungen deutlich zu hoch.

Eine effektive Minimierung der Wasseraufnahme bei gleichzeitig niedrigem spezifischem Widerstand konnte durch morphologische Strukturierung erreicht werden, bei der geeignete Strukturelemente (SO₂-Brücke in *meta*-Stellung zur Sulfonsäuregruppe im hydrophilen Block; teilfluorierte Struktur mit Z = chem. Bindung und L = C(CF₃)₂ im hydrophoben Block) miteinander zu Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomeren des Typs III kombiniert wurden. Bei einem Vergleich der in Tabelle 19 gelisteten Eigenschaften einer Vertreterin dieser Membran (**mem46b**) mit denen der *homo*-Poly(aryl)-Ionomerblendmembran **M26b** fällt weiter auf, dass die Anzahl vorhandener Sulfonsäuregruppen, die (potentiell) zur Protonenleitfähigkeit beitragen, bei **mem46b** deutlich niedriger ist, was auf eine deutlich effektivere Separation der hydrophilen und hydrophoben Domänen innerhalb der Membran hindeutet. An dieser Stelle soll jedoch nicht verschwiegen werden, dass die in Kapitel 5.4.2 beschriebenen Umetherungsreaktionen (Gleichungen (5.6) und (5.7)) während der Kopplungsreaktion der hydrophilen und hydrophoben telechelen Macromonomere eine Limitierung der angewandten Synthesemethode zur Variation der jeweiligen Blocklängen, die neben der chemischen Art der Brückenatome und Brückengruppe für die Eigenschaften der Membran von Bedeutung sein dürfte, darstellen. Die gezielte Optimierung dieser Strukturen und die Kontrolle der Blocklängen und deren Einheitlichkeit stellen sicherlich ein herausforderndes Forschungsgebiet für weitere Arbeiten dar.

Von den Membranen des Typs Ib stellt die Membran **mem39c** mit der trifluoromethylsubstituierten Terphenyleneinheit (zur chemischen Struktur: siehe Abbildung 14) eine interessante

Entwicklungslinie dar, deren spezifischer Widerstand und Wasseraufnahme pro Sulfonsäuregruppe sogar mit Nafion[®] 117 vergleichbar sind. Auch ihre im Vergleich zu anderen Poly(aryl)-Ionomeren hohe oxidative Stabilität macht diese Membranstruktur zu einer der hoffnungsvollsten Entwicklungen der in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Systeme.

5.6 ESR-spektroskopische Untersuchungen der radikalinduzierten Degradation von Modellverbindungen

5.6.1 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan (A)

Bei Untersuchungen zur radikalinduzierten Degradation der Modellverbindung A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan) wurden bei der Mehrzahl der unter verschiedenen Bedingungen (unterschiedliche pH-Werte [$\text{pH} > 10,5$, darunter keine Signale], Flussraten und Konzentrationsverhältnisse von A zu H_2O_2) durchgeführten Messungen mehr oder minder chaotisch aussehende Spektren erhalten, die keine (eindeutige) Interpretation zuließen. Unter bestimmten Bedingungen ($\text{pH} = 12$, Flussrate 8 ml/h) etablierte sich bei einem bestimmten Verhältnis von A zu H_2O_2 unter UV-Belichtung allerdings ein Reaktionssystem, welches zu den in Abbildung 66 gezeigten sinusförmigen Überlagerungen über das eigentliche ESR-Signal Anlass gibt. Wie die Spektren in Abbildung 66 bei unterschiedlichen Modulationsamplituden beweisen, kann es sich hierbei nicht um eine Hyperfeinaufspaltung eines oder mehrerer Radikale handeln. Aus Abbildung 66 geht weiter hervor, dass die Amplitude der Überlagerung mit der Amplitude des ESR-Signals gekoppelt zu sein scheint.

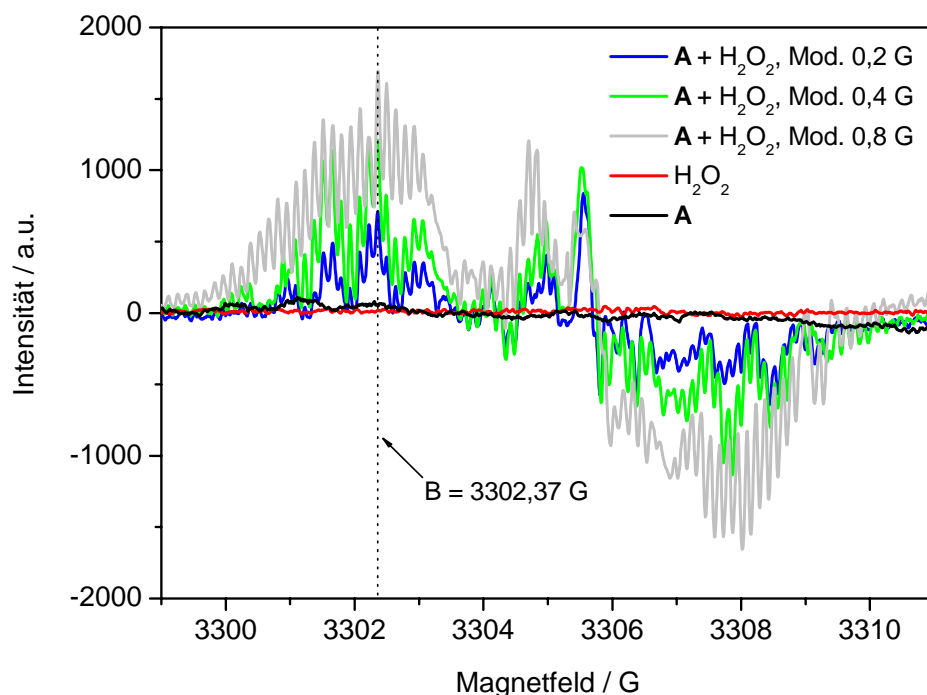


Abbildung 66: ESR-Signale der Modellverbindung A (3,2 mM) in Gegenwart von H_2O_2 (170 mM) bei $\text{pH} = 12$ in methanolisch-wässriger Lösung (1,3 M MeOH) unter UV-Belichtung und unterschiedlichen Modulationsamplituden im Vergleich mit den ESR-Spektren der jeweiligen Einzelkomponenten (H_2O_2 , A) unter gleichen Bedingungen. Die senkrechte, gestrichelte Linie verdeutlicht das konstante Magnetfeld für das in der nächsten Abbildung gezeigte Experiment.

Um eine Feldabhängigkeit dieser Oszillationen ausschließen zu können, wurde der zeitliche Verlauf des Resonanzsignals bei konstantem Feld ($B = 3302,37 \text{ G}$) im ersten Maximum des Signals aufgezeichnet (siehe Abbildung 67).

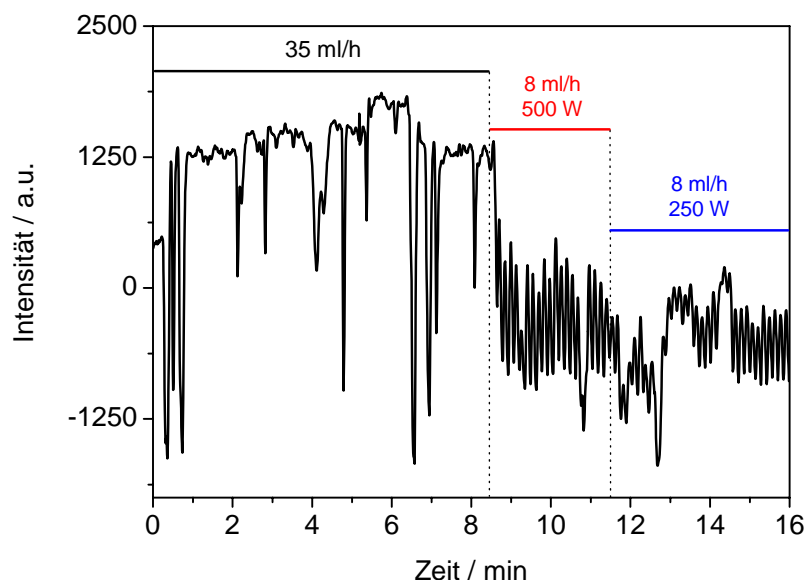


Abbildung 67: Zeitlicher Verlauf des Resonanzsignals im ersten Maximum der Messung ($A + H_2O_2$, Modulationsamplitude $0,8 \text{ G}$) bei konstantem Magnetfeld ($B = 3302,37 \text{ G}$), dargestellt für verschiedene Flüsse und unterschiedliche Intensitäten des eingestrahlt UV-Lichtes.

Für Radikale in stationärer Konzentration sollte man bei jeder Resonanzbedingung ein zeitlich konstantes Signal erwarten. Tatsächlich beobachtet man jedoch bei den allermeisten Flussraten (in Abbildung 67 stellvertretend für 35 ml/h dargestellt) statistische Einbrüche des Resonanzsignals. Bei sehr langsamem Fluss hingegen beobachtet man nach einer kurzen Induktionsphase eine mehr oder minder geordnete Oszillation des Resonanzsignals, die eine Schwingungsdauer von etwa 7 s aufweist (mittlere Verweilzeit in der Probenzelle bei 8 ml/h : ca. 90 s) und dessen Amplitude direkt mit der Intensität des eingestrahlt UV-Lichtes korreliert ist. Diese Beobachtung legt die Existenz zweier sich periodisch ineinander umwandelnder ESR-aktiver Spezies nahe. Eine Simulation der Spektren aus Abbildung 66 ist aufgrund der zusätzlichen zeitlichen Komponente mit den zur Verfügung stehenden Programmen nicht möglich, so dass an dieser Stelle keine weiteren Aussagen über die gebildeten Spezies und somit keine Einblicke in den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus möglich sind. Möglicherweise wird aber das eingestrahlt Licht zunächst weitestgehend von **A** absorbiert ($\epsilon_A^{230 \text{ nm}} = 30088 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{H_2O_2}^{230 \text{ nm}} = 98 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, beide bei $\text{pH} = 12$) und induziert weitere photophysikalische und photochemische Prozesse (auch und insbesondere mit H_2O_2), in deren

Verlauf sich ein oder weitere Radikale in periodisch wechselnder Konzentration bilden.^[319] Oszillierende Reaktionen dieser Art können ihren Ursprung aber auch in hydrodynamischen Prozessen haben, die durch Gasentwicklungen oder Temperaturschwankungen in der Probenzelle hervorgerufen werden können.^[320, 321] Neben einer intensiven Grünfärbung der austretenden Lösung wurde auch eine Gasentwicklung beobachtet, so dass auf dieser Basis keine der angeführten Ursachen ausgeschlossen werden kann. Das unterschiedliche Absorptions- und Emissionsverhältnis im Zentrum des Spektrums ist möglicherweise auch auf eine chemisch induzierte dynamische Elektronenspinpolarisation (CIDEP)^[322, 323] zurückzuführen, wie sie unter bestimmten Voraussetzungen und besonders in photochemischen Reaktionen beobachtet werden kann.^[324]

Die weitere Untersuchung der gefundenen Oszillationsreaktion (und möglicher Spinpolarisationsphänomene) würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, so dass an dieser Stelle weitere Untersuchungen nur noch an der sulfonierten Form der Modellverbindung **A** ausgeführt werden (Kapitel 5.6.2).

5.6.2 Tetra-Natrium-3,3'-(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2,2-diyl)bis(6-oxidobenzolsulfonat) (B)

Aus der Modellverbindung **B** (Tetra-Natrium-3,3'-(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2,2-diyl)bis(6-oxidobenzolsulfonat)) bilden sich bei Bestrahlung mit UV-Licht sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von H_2O_2 Radikale (Abbildung 68). Das bei Bestrahlung der wasserstoffperoxidfreien Lösung von **B** im ESR-Spektrum beobachtete scharfe Singulett ($g = 2,0033$) kann in Übereinstimmung mit der Literatur^[20] dem $\cdot\text{SO}_3^-$ -Radikal zugeordnet werden, welches durch photolytische Spaltung der C–S-Bindung generiert wird. Das gleichzeitig gebildete Phenylradikal müsste im Spektrum ebenfalls erscheinen. Das Fehlen des entsprechenden Signals deutet allerdings auf dessen kürzere Lebensdauer hin, was zur Folge hat, dass seine stationäre Konzentration wahrscheinlich unterhalb der Nachweisgrenze von etwa 10^{-9} M liegt.^[325]

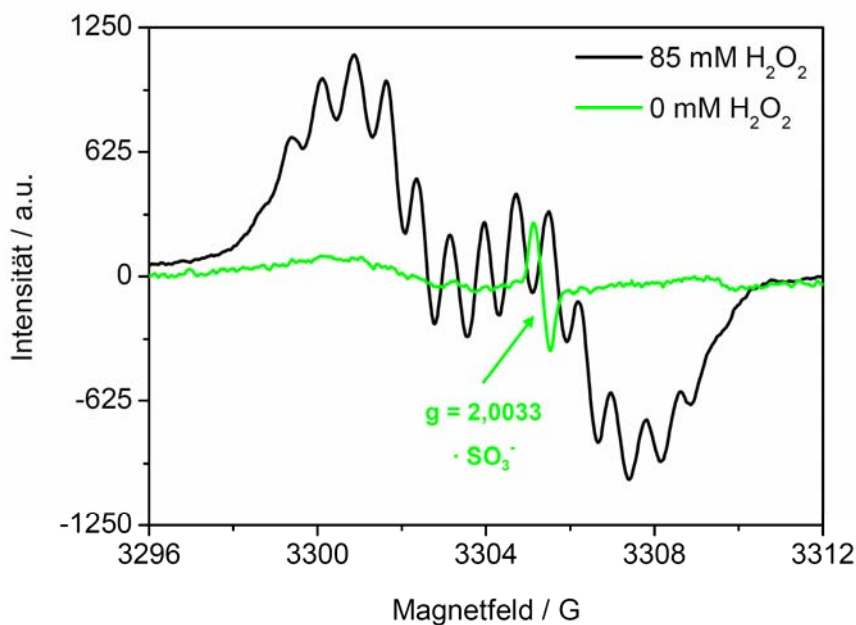


Abbildung 68: ESR-Spektren von Tetra-Natrium-3,3'-(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2,2-diyl)bis(6-oxidobenzolsulfonat) (Modellverbindung **B**) in Gegenwart und bei Abwesenheit von H_2O_2 in wässriger Lösung unter UV-Belichtung (Bedingungen: 12,8 mM **B**; pH = 9,45; Flussrate 35 ml/h).

In Gegenwart von H_2O_2 verschwindet das aus der Photolysereaktion von **B** gebildete $\cdot\text{SO}_3^-$ -Radikal, stattdessen entstehen aber ein oder mehrere neue (siehe Abbildung 68).

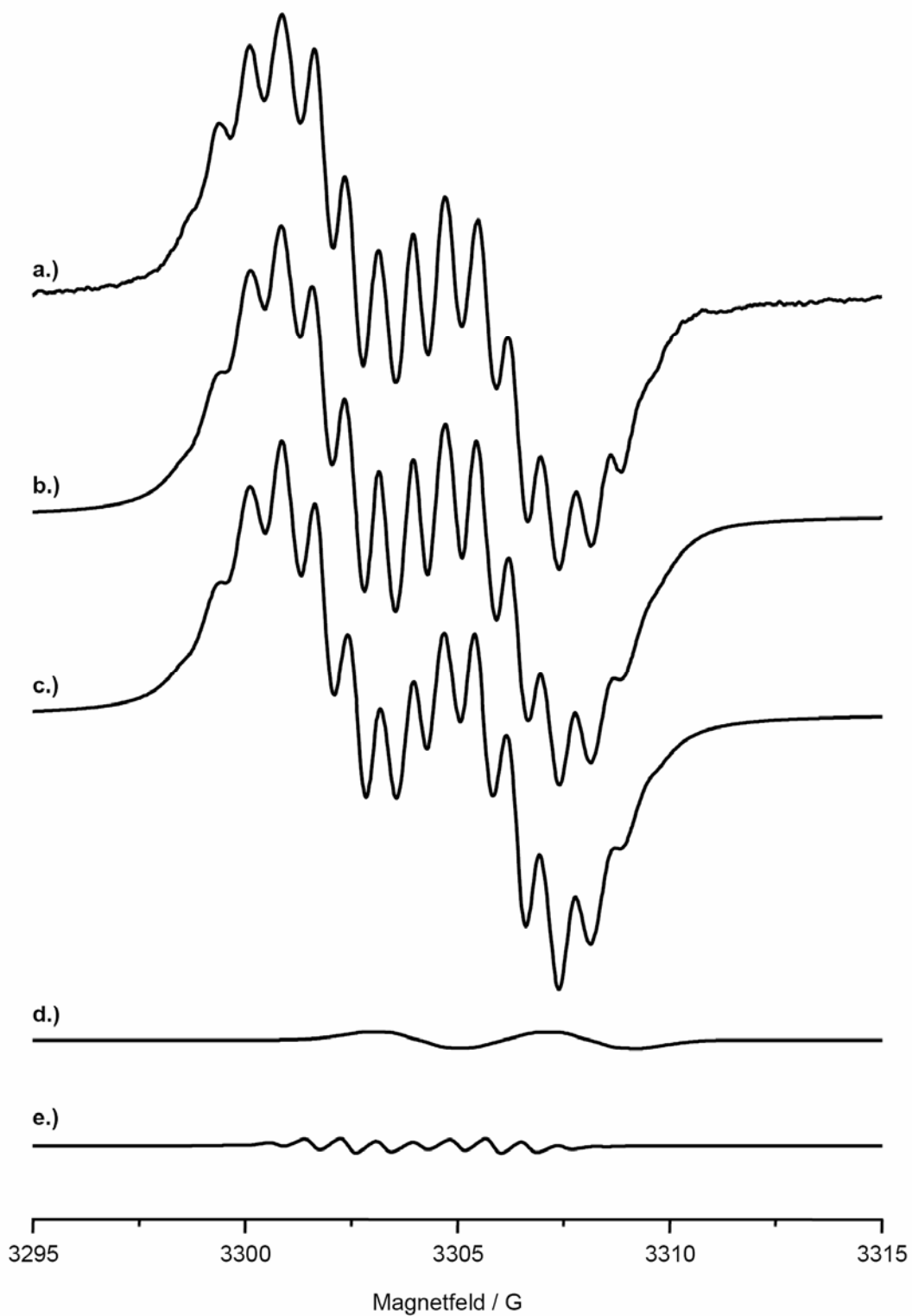
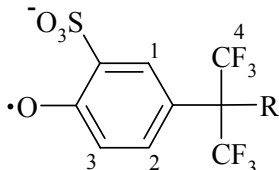
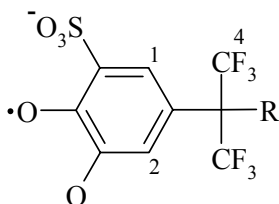
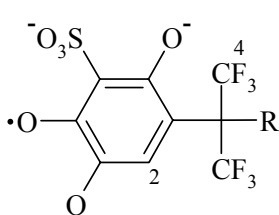


Abbildung 69: a.) Experimentelles ESR-Spektrum von B in Gegenwart von 85 mM H_2O_2 bei pH = 9,45 und einer Flussrate von 35 ml/h; b.) Superposition der Simulationen der Radikale B-1 bis B-3; c.) Simulation von Radikal B-1 (94%); d.) Simulation von Radikal B-2 (3%); e.) Simulation von Radikal B-3 (3%).

Tabelle 20: ESR-Parameter der radikalischen Zwischenprodukte der Reaktion der Modellverbindung B mit den Photolyseprodukten von H₂O₂ bei pH = 9,45 und einer Flussrate von 35 ml/h. Die Hyperfeinkopplungskonstanten (hfcc) wurden der Spektrensimulation mittels WINSIM[®] entnommen und sind mit Werten aus der Literatur oder Ergebnissen aus DFT-Rechnungen mit *Gaussian 03* verglichen.

hfcc [G] aus		g-Faktor	Struktur [#]	Anteil bei 35 ml/h [%]	Nr.
Simulation	DFT-Rechnung [*]				
1 H (1): 0,85 1 H (2): 3,74 1 H (3): 0,58 6 F (4): 1,43	1 H (1): 1,49 (1,52) [§] 1 H (2): 2,37 (2,39) [§] 1 H (3): 1,32 (1,30) [§] 6 F (4): 1,22 (1,20) [§]	2,0048		94	B-1
1 H (1): 0,74 1 H (2): 4,01 6 F (4): 0,64	1 H (1): 2,44 1 H (2): 2,55 6 F (4): 2,13	2,0036		3	B-2
1 H (2): 3,42 6 F (4): 0,83	1 H (2): 2,59 6 F (4): 2,73	2,0048		3	B-3

* theoretische Hyperfeinkopplungskonstanten, berechnet mit *Gaussian 03* (b3lyp/tzvp//b3lyp/tzvp), sofern nicht anderweitig angegeben.

R = C₆H₃(*m*-SO₃⁻)(*p*-O⁻)

§ b3lyp/6-31G(d)//b3lyp/6-31G(d)

Deren ESR-Spektrum (Abbildung 69) wird unter diesen Bedingungen im Wesentlichen durch das Radikal **B-1** (Abbildung 69 c.), Tabelle 20) bestimmt, das aus einer Ein-Elektronenoxidation des entsprechenden Phenolats durch HO[•] hervorgeht.^[326, 327] In untergeordnetem Maße tragen weitere Radikale zur Superposition bei, die wahrscheinlich die Strukturen **B-2** bzw. **B-3** (Tabelle 20) besitzen und nach einem bereits in früheren Arbeiten^[180, 242] vorgeschlagenen Mechanismus in einer photochemischen Reaktion aus entsprechenden Phenoxyradikalen mit Superoxidradikalanionen O₂⁻ (Abbildung 70) bzw. aus entsprechenden Phenolatanionen mit Singulett-Sauerstoff ¹O₂ (Abbildung 71) gebildet werden. Leider sind keine Literaturangaben zu g-Faktoren und den isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten (hfcc) der Radikale **B-1** bis **B-3** verfügbar, so dass die Strukturzuordnungen auf einem Vergleich mit Radikalen ähnlicher Struktur basieren.^[244] Die in Tabelle 20 (Spalte 2) aufgelisteten isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten wurden auf Basis der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Hierbei beeinflussen besonders die Radikalgeometrie, die Elektronenkorrelation und der ver-

wendete Basissatz die quantitative Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten.^[247] Tatsächlich stellt die Berechnung isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten eine der anspruchsvollsten Aufgaben der theoretischen Chemie dar.^[246] Im vorliegenden Fall erschweren besonders die Größe des Radikals, das aus 37 Atomen besteht, und die Gegenwart von Schwefel die absolute Berechnung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten.^[248] Da derartige Berechnungen bereits bei Radikalen mit einer niedrigen Anzahl von Atomen durchaus mit durchschnittlichen Fehlern zwischen 2 und 100% behaftet sein können, sind die angegebenen Werte entsprechend vorsichtig zu evaluieren.^[258]

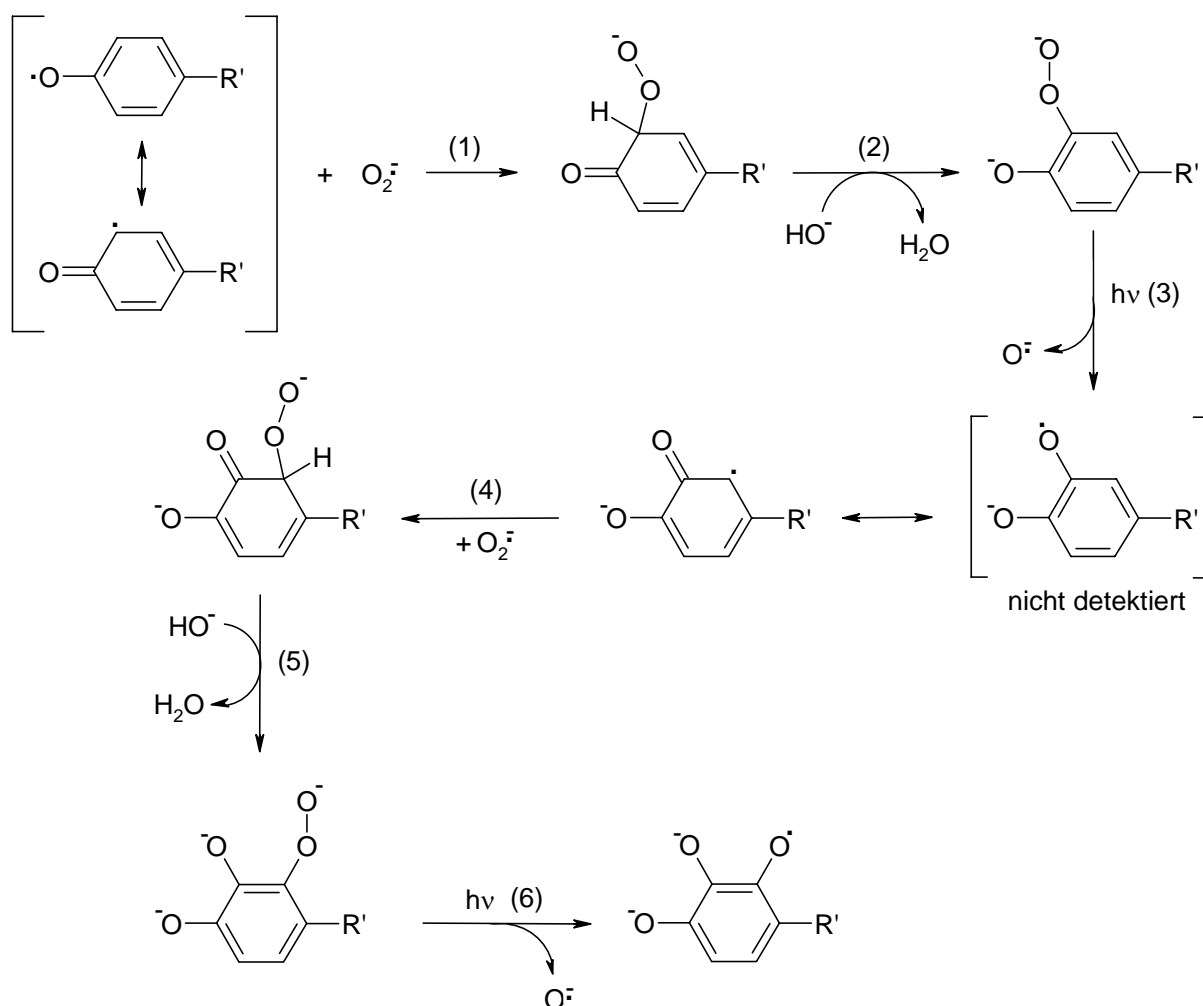


Abbildung 70: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von oxidosubstituierten Benzosemichinonradikalen in Gegenwart des Superoxidradikalanions ($O_2^{\cdot-}$) bei Bestrahlung.^[180]

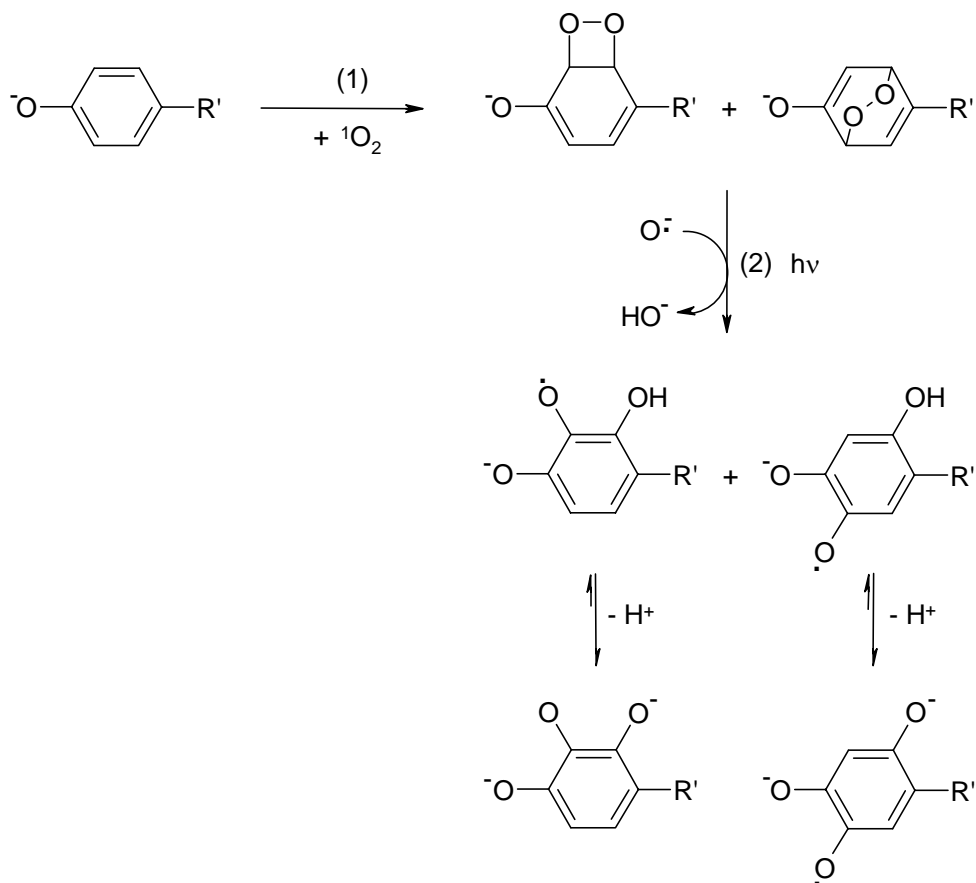


Abbildung 71: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von oxidosubstituierten Benzosemichinonradikalen in Gegenwart von Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) bei Bestrahlung.^[180]

Abbildung 72 vergleicht die ESR-Spektren der Modellverbindung **B** bei unterschiedlichen pH-Werten in Gegenwart von H_2O_2 und gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht. Bei sehr niedrigen pH-Werten ($\text{pH} = -0,80$) sind unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Signale detektierbar, während im Bereich von $\text{pH} = 3,10$ bis $\text{pH} = 5,30$ neben dem durch photolytische Spaltung der C – S-Bindung verursachten Singulett bei $g = 2,0033$ zwar weitere Signale auszumachen sind, die aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses jedoch nicht zugeordnet werden können. Erst ab $\text{pH} = 7,30$ lässt eine nunmehr ausreichende Signalintensität einen Abgleich mit simulierten Spektren zu.

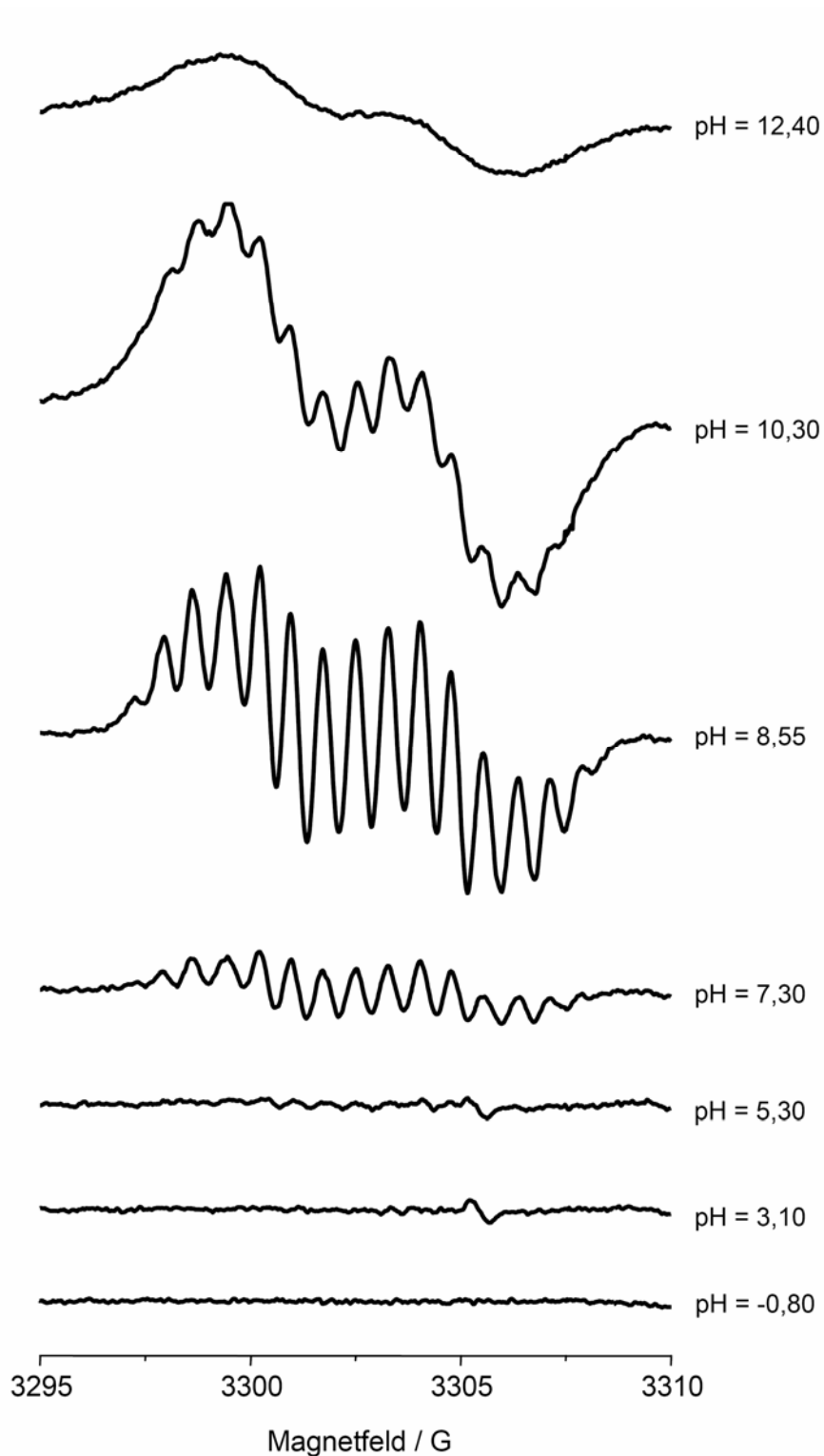


Abbildung 72: ESR-Signale der Modellverbindung **B** in Gegenwart von 85 mM H_2O_2 und in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung (Bedingungen: 12,8 mM **B**; pH = 9,45; Flussrate 35 ml/h).

Abbildung 73 stellt den relativen Anteil der verschiedenen Radikale (**B-1** bis **B-3**) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung dar, wie er aus entsprechenden Simulationen erhalten wurde.

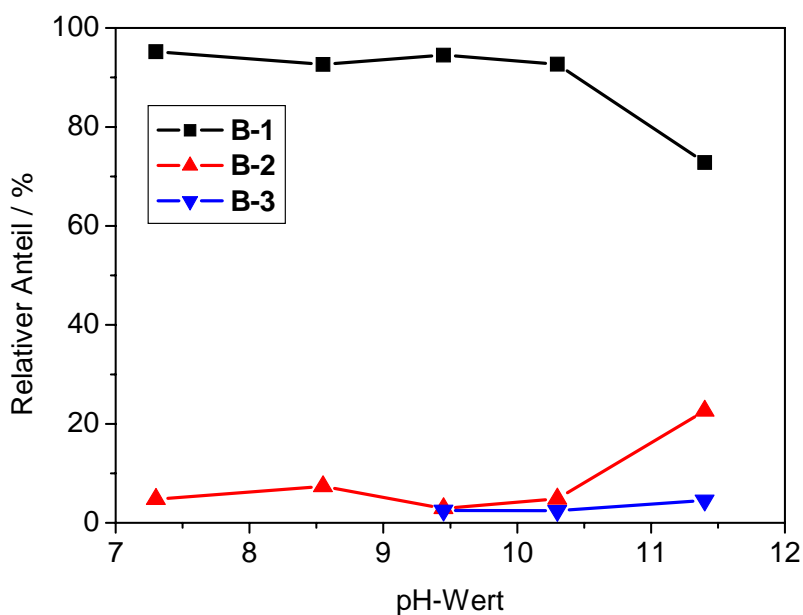


Abbildung 73: Relativer Anteil der einzelnen Radikale **B-1** bis **B-3** an der jeweiligen Simulation in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung.

Im pH-Wertbereich $7,30 \leq \text{pH} < 9,45$ treten lediglich die beiden Radikale **B-1** und **B-2** auf, wobei der Anteil von **B-1** bei weitem überwiegt. Seine Bildung kann durch Reaktion mit HO \cdot erklärt werden, wobei mechanistisch betrachtet zwei unterschiedliche Reaktionswege ablaufen können (Ein-Elektronenoxidation oder Additions-/Eliminierungsmechanismus *via* Hydroxycyclohexadienylradikale).^[215, 328] Obwohl in den ESR-Spektren keine Hinweise auf die Anwesenheit entsprechender Hydroxycyclohexadienylradikale zu erkennen waren, kann ein Additions-/Eliminierungsmechanismus nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da die Konzentration dieser Intermediate durchaus unterhalb der Nachweisgrenze liegen könnte. **B-2** kann aus **B-1** und O $_2^{\cdot-}$ (Abbildung 70) oder direkt aus der deprotonierten Form der Modellverbindung **B** durch [2+2]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ gebildet werden (Abbildung 71). Aus dem niedrigen Anteil von **B-2** an den Produktspektren kann gefolgert werden, dass die beiden letztgenannten Prozesse vergleichsweise langsam verlaufen. Analoges gilt auch für den pH-Wertbereich $9,45 \leq \text{pH} < 10,30$, in dem neben **B-2** jeweils noch geringe Mengen **B-3** detektiert werden. Erst ab $\text{pH} \geq 10,30$ nimmt der Anteil von **B-1** zu Gunsten der höher oxidosubstituierten Radikale **B-2** und **B-3** ab, was in erster Linie eine Folge des Konzentrationsanstieges von O $_2^{\cdot-}$ und $^1\text{O}_2$ bei höheren pH-Werten sein dürfte. Eine verlässliche Simulation der Spektren bei $\text{pH} = 12,4$ war aufgrund des Fehlens jeglicher Hyperfeinstruktur nicht mehr möglich, so dass der Verlauf in Abbildung 73 lediglich bis zu $\text{pH} = 11,4$ aufgezeichnet werden konnte. Als weiteres interes-

santes Phänomen ist in Abbildung 74 die Zunahme der Linienbreite der den jeweiligen Simulationen zugrundeliegenden Radikale mit steigendem pH-Wert gezeigt. Dieser Umstand dürfte auf die Anwesenheit von $^3\text{O}_2$ zurückzuführen sein. Dieser führt in Gegenwart freier Radikale zu einem Spinaustausch und somit zu einer drastischen Linienverbreiterung.^[329] Da alle Lösungen vor den jeweiligen Messungen gründlich durch Durchleiten von Stickstoff deoxygeniert wurden, kann $^3\text{O}_2$ nur *in situ* entstanden sein, was auch mit der Beobachtung einer Gasentwicklung, besonders bei erhöhten pH-Werten, in der Probenzelle in Einklang steht. Aus der Literatur ist bekannt, dass photochemisch aus Wasserstoffperoxid hergestellter Sauerstoff Singulettcharakter aufweist.^[330, 331] Die Lebensdauer des so hergestellten Singulett-Sauerstoffs in Wasser wird jedoch mit 2 μs angegeben,^[332] die Verweilzeit der injizierten Lösung in der Durchflussszelle des Hohlraumresonators beträgt bei einem Fluss von 35 ml/h dagegen 20 s. Ein Teil des gebildeten Singulett-Sauerstoffs dürfte in den Gasbläschen verweilen, wo er eine deutlich höhere Lebensdauer hat (7 bis 12 s)^[242] und für die Bildung von Radikalen nach Abbildung 71 verantwortlich sein. Ein anderer Teil des gebildeten Singulett-Sauerstoffs wird aber auch in die Lösung gelangen, dort in den Triplettzustand übergehen und so Anlass für die beobachtete Linienverbreiterung geben.

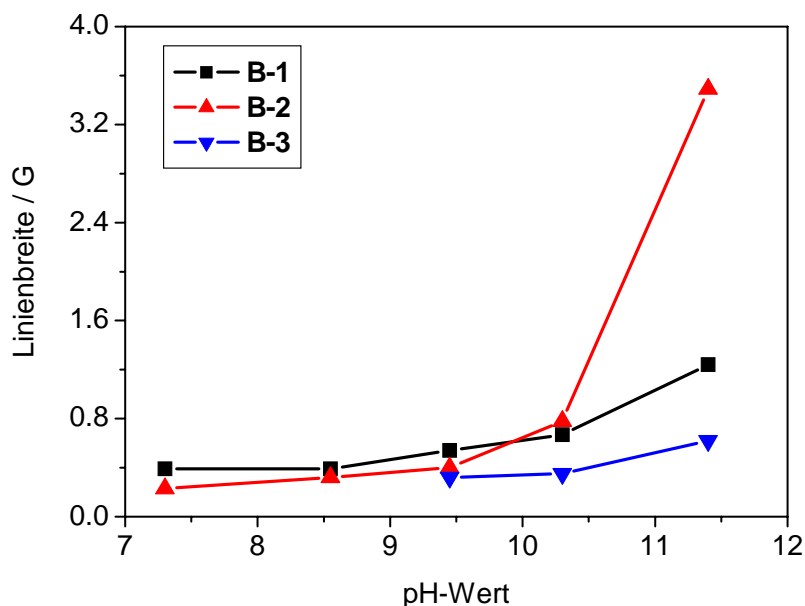


Abbildung 74: Abhängigkeit der Linienbreite der einzelnen Radikale B-1 bis B-3 in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Die Linienbreite wurde aus der jeweiligen Simulation bestimmt.

5.6.3 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluoro-4,4'-biphenol

Bei der Untersuchung der Modellverbindung C (2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluoro-4,4'-biphenol, OFB) konnten unter den gewählten Bedingungen sowohl in saurem Medium ($0 \leq \text{pH} \leq 3,5$) als auch im Alkalischen ($11 \leq \text{pH} \leq 14$) ESR-Signale detektiert werden (Abbildung 75).

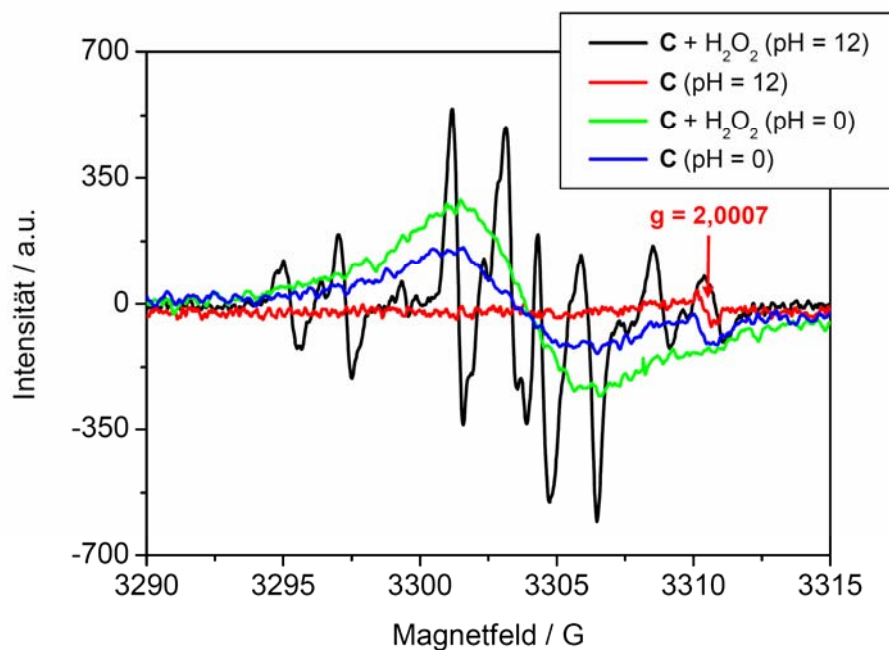


Abbildung 75: ESR-Spektren der Modellverbindung C in saurem (4 mM C, 85 mM H₂O₂, Fluss: 10 ml/h) und in alkalischem wässrig-methanolischem (4,4 M MeOH) Medium (4 mM C, 85 mM H₂O₂, Fluss: 55 ml/h) bei gleicher Modulationsamplitude (0,4 G).

Während die bei $\text{pH} \leq 3,5$ (in Abbildung 75 stellvertretend für $\text{pH} = 0$ dargestellt) detektierten ESR-Signale hauptsächlich photoinduziert generiert werden, beobachtet man bei $\text{pH} \geq 11$ Signale, die aus einer Reaktion der photochemisch erzeugten Hydroxylradikale und deren Folgeprodukten mit C resultieren dürften. Zunächst seien jedoch die Spektren in Abwesenheit von H₂O₂ diskutiert. Sowohl bei $\text{pH} = 12$ als auch bei $\text{pH} = 0$ lässt sich ein Singulett mit einem sehr niedrigen g-Faktor ($g = 2,0007$) erkennen, dessen Intensität vergleichsweise gering ist. Eine definitive Strukturzuordnung der paramagnetischen Spezies, welche dieses Singulett verursacht, kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Die von einem Photon der Strahlungsquelle emittierte Energie (in ihrem Maximum bei 230 nm) genügt zur homolytischen Spaltung von Bindungen mit einer Bindungsenergie bis zu ca. $520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Demnach wären unter diesen Bedingungen auch Spaltungen von C–F-Bindungen ($E_{\text{D}}(\text{C}–\text{F}) = 477 – 644 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[333] und C–C-Bindungen ($E_{\text{D}}(\text{C}_{\text{ar}}–\text{C}_{\text{ar}}) = 518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) denkbar.^[314] Die durch eine mögliche photolytische Spaltung einer C–F-Bindung aus perfluorierten Aromaten^[333] gebil-

deten Fluoratome dürften allerdings bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen sofort nach folgender Gleichung weiterreagieren:^[334]



Obwohl der g-Faktor des in Abwesenheit von H_2O_2 beobachteten Singulets bei $g = 2,0007$ für ein σ -Radikal spricht, ist eher unwahrscheinlich, dass es durch ein perfluoriertes Phenylradikal wie es nach Reaktion (1) oder (2) in Abbildung 76 durch Photolyse gebildet werden könnte, handelt. Für die beiden letztgenannten Radikalstrukturen wären weitere Hyperfeinaufspaltungen durch die verbleibenden Fluoratome zu erwarten. Aus dem Fehlen entsprechender ESR-Signale darf jedoch nicht auf die Abwesenheit solcher Radikale geschlossen werden, da ihre kurze Lebensdauer den Nachweis erschwert.^[180, 242]

Möglicherweise lässt sich das Singulett bei $g = 2,0007$ aber durch eine Photoisomerisierung eines der hochfluorierten Benzolringe^[333, 335, 336] der Modellverbindung **C** zu einem entsprechend substituierten Dewar-Benzolring erklären (Reaktionen (3) und (4) in Abbildung 76), bei eine ESR-aktive (hier nicht weiter spezifizierbare) Zwischenstufe durchlaufen wird.

Die photolytische Abspaltung von $\text{F}\cdot$ und die anschließende Bildung von $\text{HO}\cdot$ nach Gleichung (5-8) könnte auch die Ursache für die Ähnlichkeit der ESR-Signale von **C** ($\text{pH} = 0$) und **C** + H_2O_2 ($\text{pH} = 0$) und deren relative Intensitätsverteilung sein (siehe Abbildung 75). Bei diesem pH-Wert dürfte die Addition von $\text{HO}\cdot$ an **C** unter Bildung von Hydroxycyclohexadienylradikalen und die anschließende Eliminierung von HF ablaufen. Leider konnten die Signale von **C** ($\text{pH} = 0$) und **C** + H_2O_2 ($\text{pH} = 0$) messtechnisch nicht weiter aufgelöst werden, so dass an dieser Stelle wegen fehlender Informationen über Hyperfeinaufspaltungen keine definitive Strukturzuordnung möglich ist.

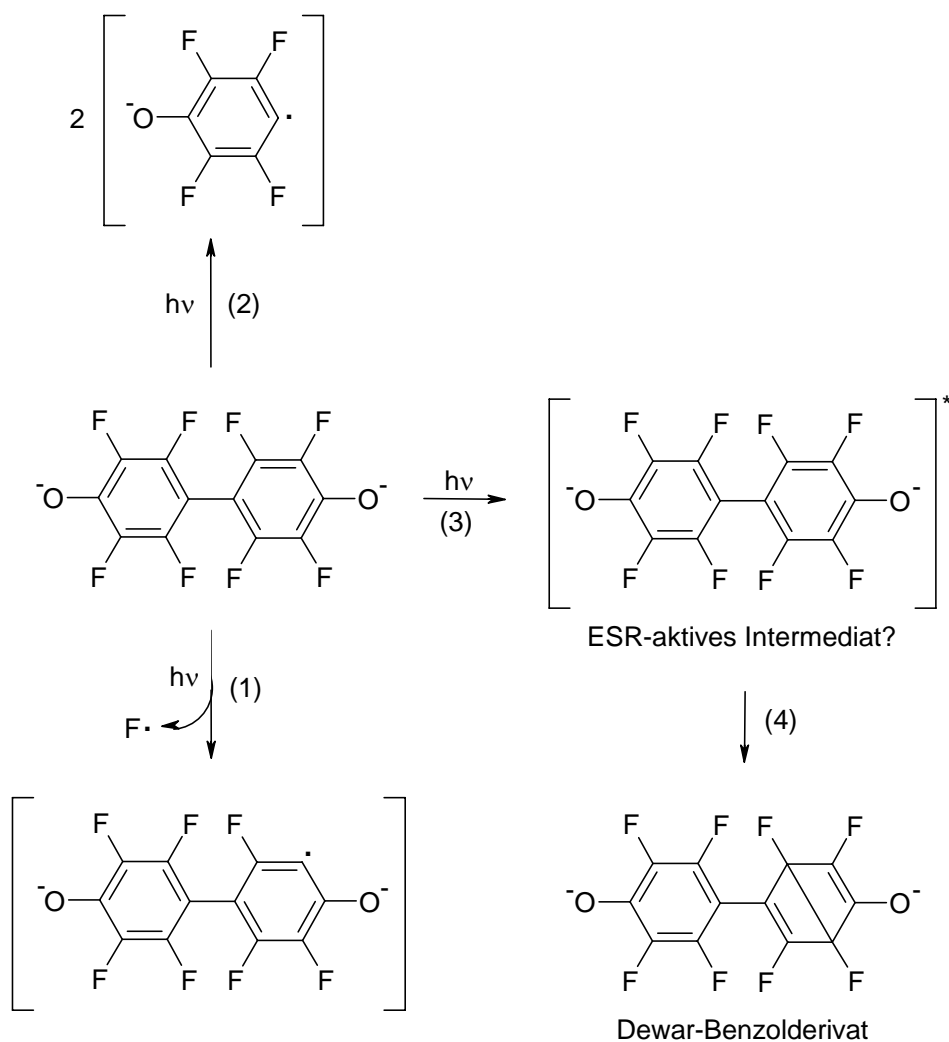


Abbildung 76: Mögliche photolytische Spaltung der Modellverbindung C (Reaktionen (1) und (2)) und Photoisomerisation zu einem entsprechenden Dewar-Benzolderivat über eine (mögliche, ESR-aktive) Zwischenstufe (Reaktionen (3) und (4)).

Ab $\text{pH} > 3,5$ verschwinden die genannten Signale. Erst ab $\text{pH} > 11$ werden in Anwesenheit von H_2O_2 bei gleichzeitiger Belichtung erneut Signale detektiert ($\text{C} + \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{pH} = 12$) in Abbildung 75), während in Abwesenheit von H_2O_2 lediglich das schmale Singulett bei $g = 2,0007$ beobachtet werden kann (C ($\text{pH} = 12$) in Abbildung 75).

Wie in Abbildung 77 dargestellt und Tabelle 21 zusammengefasst kann das ESR-Signal als Superposition verschieden substituierter (fluorierter) Radikale vom Phenoxyl- bzw. Benzosemichinontyp (**C-1** bis **C-7**) interpretiert werden.

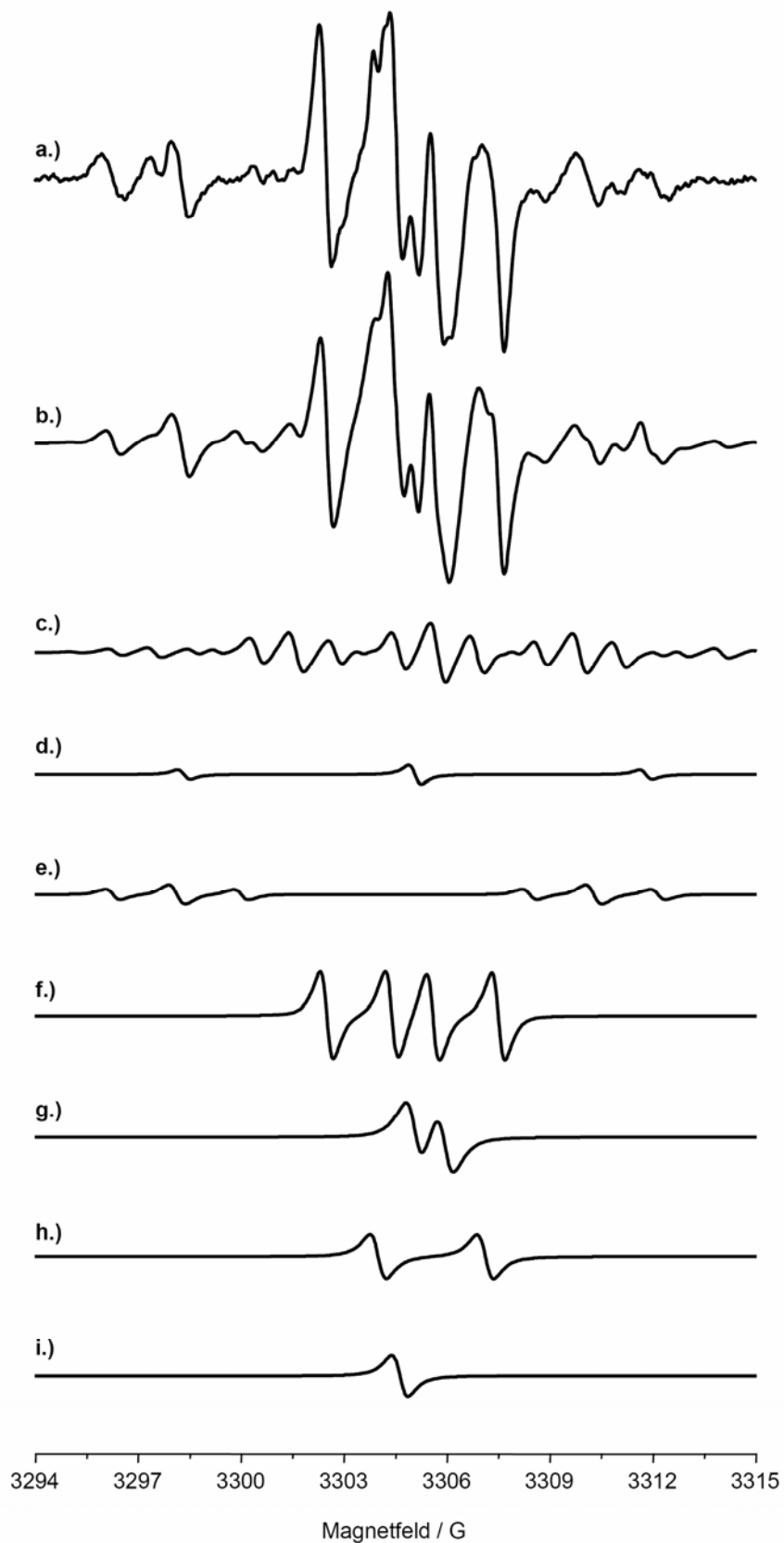
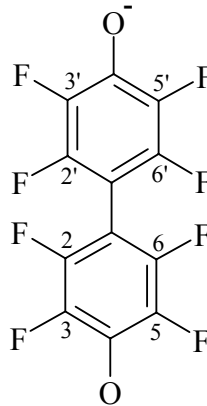
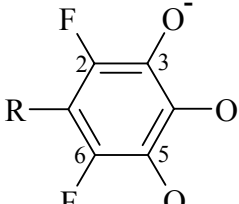
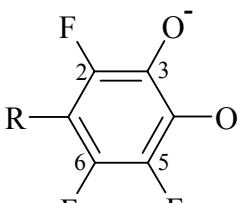
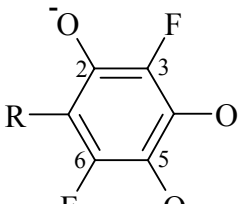
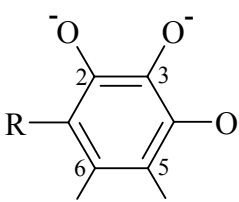


Abbildung 77: a.) Experimentelles ESR-Spektrum von 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluoro-4,4'-biphenol (2 mM C) in Gegenwart von 85 mM H₂O₂ bei pH = 12 und einer Flussrate von 55 ml/h; b.) Superposition der Simulationen der Radikale C-1 bis C-7; c.) Simulation von Radikal C-1 (18%); d.) Simulation von Radikal C-2 (6%); e.) Simulation von Radikal C-3 (6%); f.) Simulation von Radikal C-4 (26%); g.) Simulation von Radikal C-5 (20%); h.) Simulation von Radikal C-6 (13%); i.) Simulation von Radikal C-7 (11%).

Tabelle 21: ESR-Parameter der radikalischen Zwischenprodukte der Reaktion von 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluoro-4,4'-biphenol mit den Photolyseprodukten von H₂O₂ bei pH = 12 und einer Flussrate von 55 ml/h. Die Hyperfeinkopplungskonstanten (hfcc) wurden der Spektrensimulation mittels WINSIM[®] entnommen und sind den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen mit *Gaussian 03* gegenübergestellt.

Simulation	hfcc [G] aus DFT- Rechnung *	g- Faktor	Struktur [§]	Anteil bei 55 ml/h [%]	Nr.
4 F (3,3',5,5') = 4,13 4 F (2,2',6,6') = 1,14	4 F (3,3',5,5') = 5,57 4 F (2,2',6,6') = 2,00	2,0061		18	C-1
2 F (2, 6) = 6,73	2 F (2,6) = 4,78	2,0065		6	C-2
1 F (6) = 12,14 1 F (2) = 1,94 1 F (5) = 1,80	1 F (6) = 6,75 1 F (2) = 2,97 1 F (5) = 0,62	2,0070		6	C-3
1 F (3) = 3,10 1 F (6) = 1,90	1 F (3) = 2,84 1 F (6) = 1,92	2,0066		26	C-4
1 F (5) = 0,88	1 F (5) = 0,39	2,0062		20	C-5

* b3lyp/6-31G(d)//b3lyp/epr-iii

Tabelle 21 (Fortsetzung)

Simulation	hfcc [G] aus DFT- Rechnung *	g- Faktor	Struktur [§]	Anteil bei 55 ml/h [%]	Nr.
1 F (6) = 3,12	1 F (6) = 5,80	2,0062		13	C-6
		2,0068		11	C-7

* b3lyp/6-31G(d)//b3lyp/epr-iii

Ihre Bildung kann im Gegensatz zu Strukturen, die wie die Modellverbindungen **B** (Kapitel 5.6.2) oder **D** (Kapitel 5.6.4) über aromatische C_{ar}-H-Bindungen verfügen, nicht durch einen Angriff des Superoxidradikalanions O₂^{•-} nach Abbildung 70 oder von Singulett-Sauerstoff ¹O₂ nach Abbildung 71 erklärt werden, da in deren Reaktionsverläufen jeweils eine Keto-Enol-Tautomerie (Reaktionsschritt (2) in Abbildung 70 und Abbildung 71) stattfindet, die ein austauschbares Proton voraussetzt. Letzteres ist in der perfluorierten Modellverbindung **C** nicht vorhanden. Da O^{•-} deutlich weniger elektrophil ist als HO[•], aber bei pH > pK_a(HO[•]/O^{•-}) = 11,5 überwiegend vorliegt, liegt im Falle der Modellverbindung **C** ein alternativer Mechanismus nach Abbildung 78 nahe.

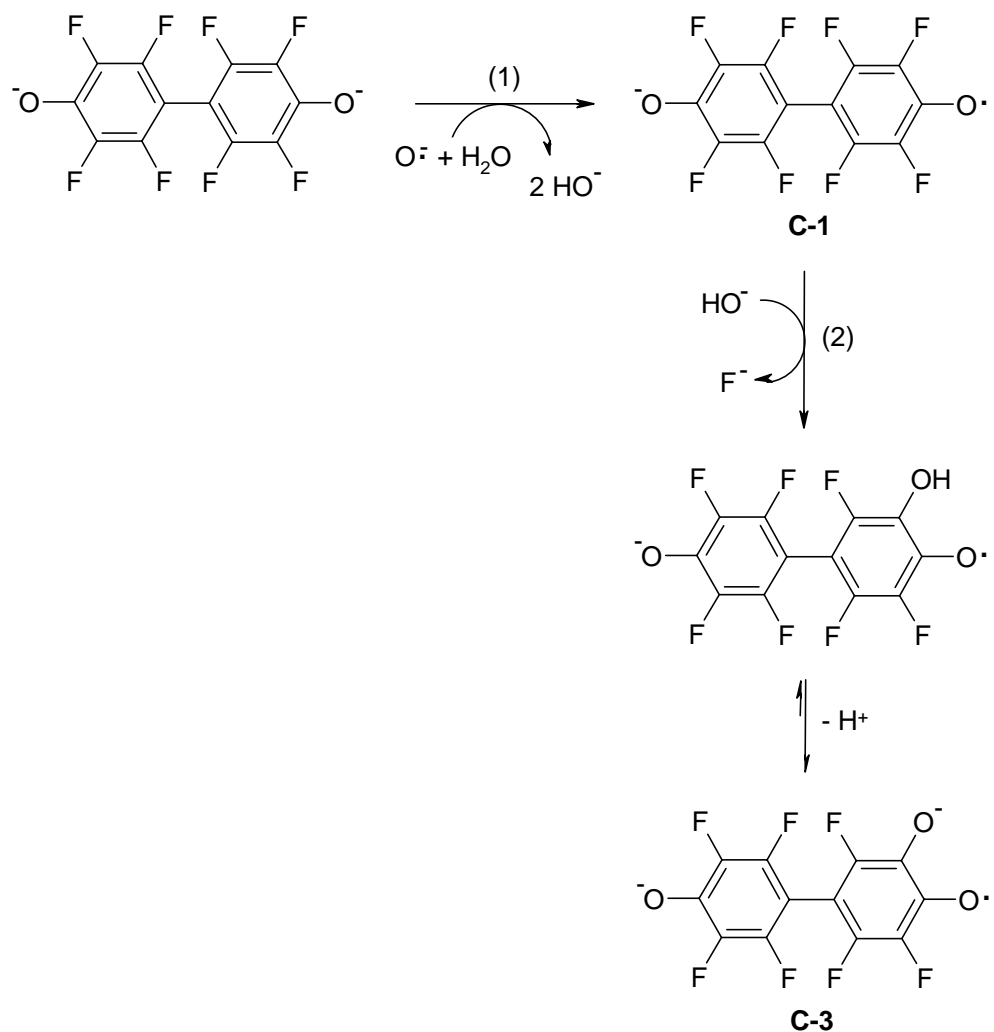


Abbildung 78: Möglicher Bildungsmechanismus für die Radikale C-1 bis C-7 in alkalischer Lösung.

Nach diesem Mechanismus bildet sich zunächst durch Ein-Elektronenoxidation aus HO^\cdot bzw. O^\cdot und der deprotonierten Form der Modellverbindung **C** das Phenoxyradikal **C-1**, dessen Fluoratome durch nucleophile Substitution in der (stark) alkalischen Lösung ausgetauscht werden. Derartige $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktionen dienen auch dem synthetischen Zugang der Modellverbindung **C** aus Decafluorobiphenyl^[337] und sind auch als Degradationsreaktionen bei perchlorierten Aromaten bekannt.^[338]

5.6.4 4,4'-Thiodiphenol

4,4'-Thiodiphenol (TDP, **D**) liefert sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von H_2O_2 ESR-Signale. In Abbildung 79 sind die entsprechenden Spektren bei $\text{pH} = 12$ und einer Flussrate von 8 ml/h miteinander verglichen.

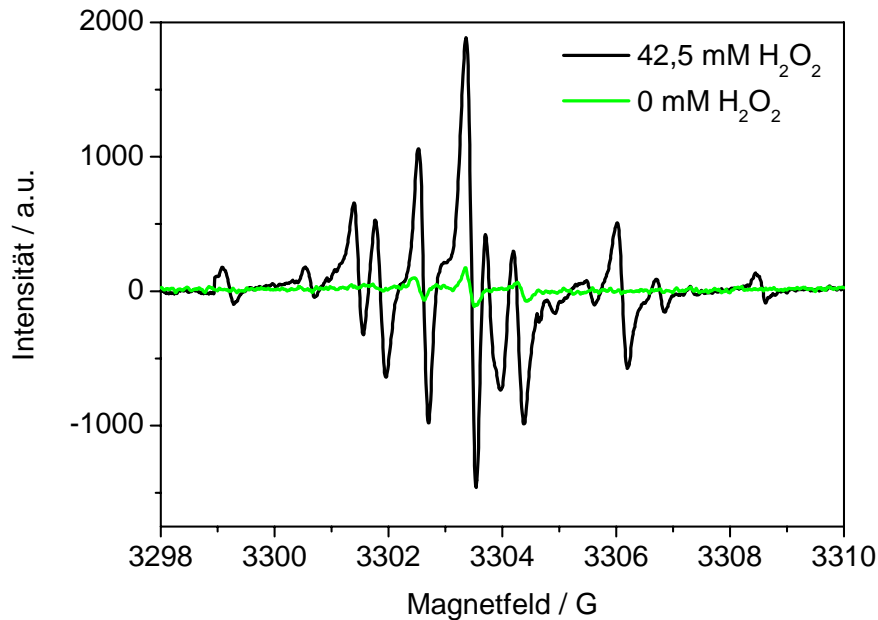


Abbildung 79: ESR-Spektren von 4,4'-Thiodiphenol in Gegenwart und bei Abwesenheit von H_2O_2 (Bedingungen: 6,4 mM TDP; $\text{pH} = 12$, Flussrate 8 ml/h) in wässrig-methanolischer Lösung (1,3 M MeOH).

Bei Bestrahlung der alkalischen Lösung des 4,4'-Thiodiphenolats in Abwesenheit von H_2O_2 ist ein Triplett ($g = 2,0051$; $a = 0,90$ G) detektierbar, welches auch in Gegenwart von H_2O_2 in der Superposition der Simulationen der Radikale beobachtet werden kann (**D-4**, Abbildung 80 und Tabelle 22).

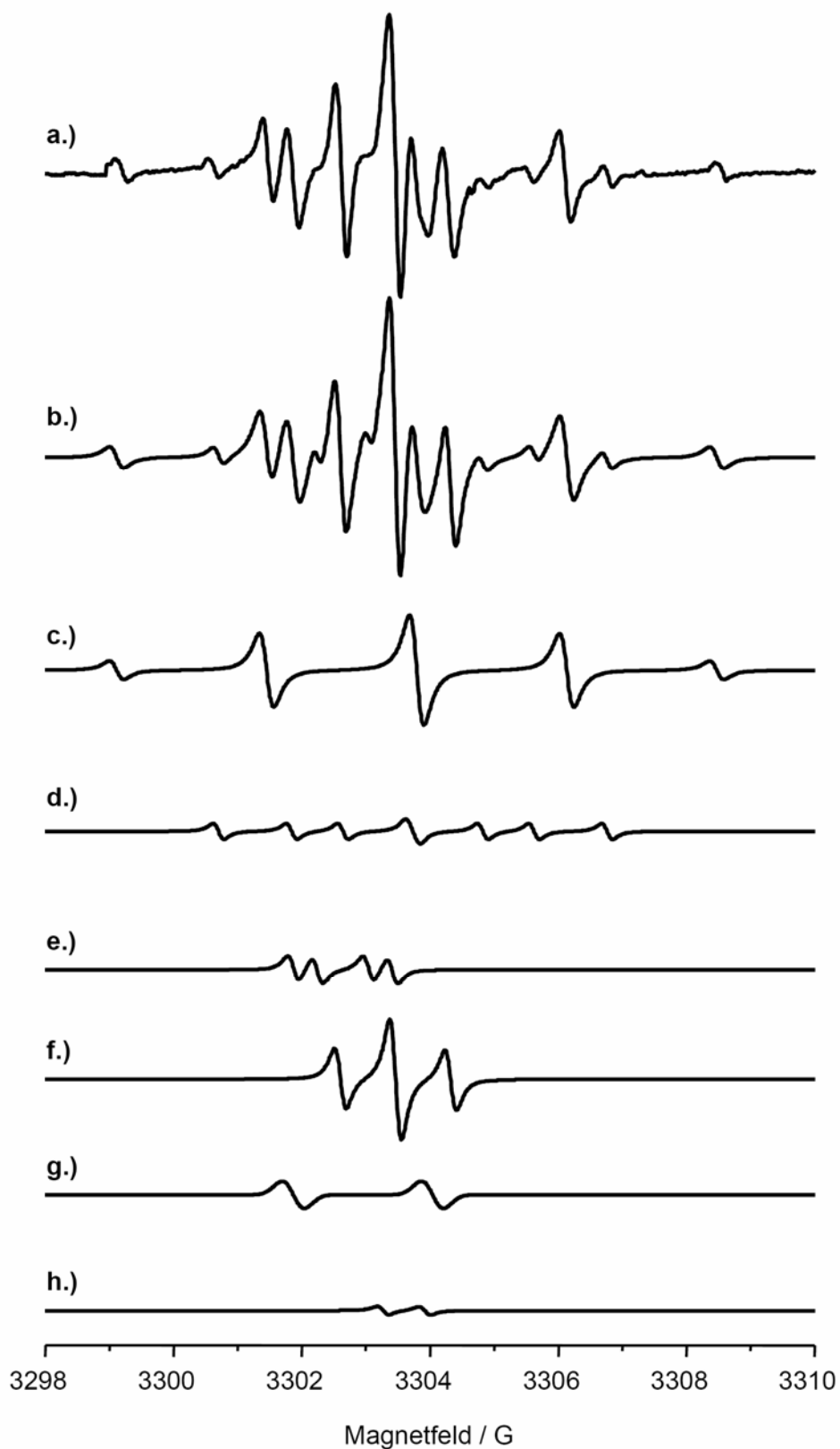


Abbildung 80: a.) Experimentelles ESR-Spektrum von 4,4'-Thiodiphenol in Gegenwart von H_2O_2 bei $\text{pH} = 12$ und einer Flussrate von 8 ml/h; b.) Superposition der Simulationen der Radikale D-1 bis D-6; c.) Simulation von Radikal D-1 (34%); d.) Simulation von Radikal D-2 (8%); e.) Simulation von Radikal D-3 (9%); f.) Simulation von Radikal D-4 (38%); g.) Simulation von Radikal D-5 (8%); h.) Simulation von Radikal D-6 (3%).

Tabelle 22: ESR-Parameter der radikalischen Zwischenprodukte der Reaktion von 4,4'-Thiodiphenol mit den Photolyseprodukten von H₂O₂ bei pH = 12 und einer Flussrate von 8 ml/h bzw. 150 ml/h. Die Hyperfeinkopplungskonstanten (hfcc) wurden der Spektrensimulation mittels WINSIM[®] entnommen und sind mit Werten aus der Literatur oder Ergebnissen aus DFT-Rechnungen mit *Gaussian 03* verglichen.

hfcc [G] aus		g-Faktor	Struktur [§]	Anteil bei 8 ml/h (150 ml/h) [%]	Nr.
Simulation (Literatur*)	DFT- Rechnung [#]				
4 H (2, 3, 5, 6): 2,34 (2,35)	4 H (2, 3, 5, 6): 2,32 [†]	2,0049		34 (25)	D-1
1 H (3): 1,14 1 H (5): 1,94 1 H (6): 2,98	1 H (3): 1,04 1 H (5): 2,56 1 H (6): 3,18	2,0049		8 (7)	D-2
1 H (3): 1,17 1 H (6): 0,37	1 H (3): 1,06 1 H (6): 0,38	2,0056		9 (9)	D-3
2 H (3, 5): 0,86	2 H (3, 5): 1,26	2,0051		38 (41)	D-4
1 H (5): 2,17	1 H (5): 1,52	2,0054		8 (9)	D-5
1 H (6): 0,65	1 H (6): 0,32	2,0050		3 (9)	D-6

* sofern verfügbar

theoretische Hyperfeinkopplungskonstanten, berechnet mit *Gaussian 03* (b3lyp/tzvp//b3lyp/tzvp), sofern nicht anderweitig angegeben.

§ R = C₆H₄O⁻

† b3lyp/6-31G(d)//b3lyp/epr-iii

Die Bildung von 4-Oxidophenyl- und (4-Oxidophenyl)sulfanyl-Radikalen, die aus einer möglichen photolytischen Spaltung der schwächsten, im Molekül vorhandenen (C – S) Bindung,^[314] resultieren könnten und je nach Betrag der Hyperfeinkopplungskonstanten ein Triplett suggerieren könnten, lässt sich mit den in Tabelle 23 aufgelisteten, berechneten oder aus der Literatur verfügbaren Werten nicht verifizieren.

Tabelle 23: Berechnete und aus der Literatur verfügbare ESR-Parameter von 4-Oxidophenyl- und (4-Oxidophenyl)sulfanyl-Radikalen.

Radikal	hfcc [G]	g-Faktor	Struktur
4-Oxidophenyl	2 H (3, 5): 5,96 G* (4,9 G) ^[339] 2 H (2, 6): 16,70 G* (16,8 G) ^[339]	2,00226 ^[339]	
(4-Oxidophenyl)sulfanyl	2 H (2, 6): 0,60 G# (0,40 G) [§] 2 H (3, 5): 2,35 G# (3,14 G) [§]		

* b3lyp/6-31G(d)//b3lyp/epr-iii

b3lyp/tzvp//b3lyp/tzvp

§ b3lyp/6-31G(d)//b3lyp/6-31G(d)

Die Entstehung eines Triplets ließe sich jedoch durch die Existenz des Radikals **D-4** erklären (Tabelle 22). Bereits in früheren Arbeiten^[180, 242] wurde die Bildung derartiger, oxidosubstituierter Benzosemichinonradikale bei höheren pH-Werten beschrieben. Die vorgeschlagenen Bildungsmechanismen können jedoch nur bei Anwesenheit von Photonen sowie von O₂^{•-} oder molekularem Singulett-Sauerstoff (Herkunft aus H₂O₂: siehe Tabelle 1) ablaufen (siehe Abbildungen 70 und 71). Daher können zwar prinzipiell die in Gegenwart von H₂O₂ gebildeten Radikale (**D-2** bis **D-6**) nach einem solchen Mechanismus entstanden sein, die Bildung solcher Radikalstrukturen (insbesondere von **D-4**) unter wasserstoffperoxidfreien Bedingungen wird hierdurch jedoch nicht erklärt.

Eine mögliche Erklärung hierfür liefern die Abbildungen 81 und 82, wonach angeregte 4,4'-Thiodiphenol-Moleküle zunächst photoinduziert in entsprechende Phenoxyradikale und hydratisierte Elektronen zerfallen.^[340 – 348] Die Lebensdauer hydratisierter Elektronen ist besonders durch Reaktion t (Tabelle 24) limitiert, so dass das Fehlen des entsprechenden Signals im ESR-Spektrum verständlich ist.^[349] Da in der Literatur keine Werte für die Reaktion hydratisierter Elektronen mit TDP verfügbar sind, enthält Tabelle 24 die entsprechende Werte für Phenol (Reaktion s), die zumindest in der Größenordnung ähnlich sein dürften. Auch eine Reaktion der hydratisierten Elektronen mit Methanol, welches in einer molaren Konzentration von 1,3 M zur Verbesserung der Löslichkeit von TDP zugesetzt wurde, kann ausgeschlossen werden.

Die primär gebildeten Phenoxyradikale aus Reaktionsschritt (2) (Abbildung 81) waren ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar ($a = 2,13 \text{ G (4 H)}$),^[350] was auf eine niedrige Konzentration (bzw. kurze Lebensdauer) hindeutet. Ursächlich hierfür könnte die univalente Dehydrierung von Wasser durch die gebildeten Phenoxyradikale unter Rückbildung des 4,4'-Thiodiphenolats und Freisetzung von Hydroxylradikalen ($\text{HO}\cdot$) sein. Bedingt durch die freigesetzten Protonen während der Protolysereaktion kann der ursprünglich eingestellte pH-Wert etwas sinken, was wiederum einen Einfluss auf die Protolysereaktion (Reaktionsschritt (4)) haben kann ($\text{pK}_{\text{a}_2} = 11,1$; siehe auch Tabelle 4). Die gebildeten Hydroxylradikale unterliegen ebenfalls einem Protolysegleichgewicht ($\text{pK}_{\text{a}}(\text{HO}\cdot/\text{O}\cdot^-) = 11,5$), so dass tatsächlich in der untersuchten Lösung ein Gemisch aus $\text{HO}\cdot$ und $\text{O}\cdot^-$ vorliegt.

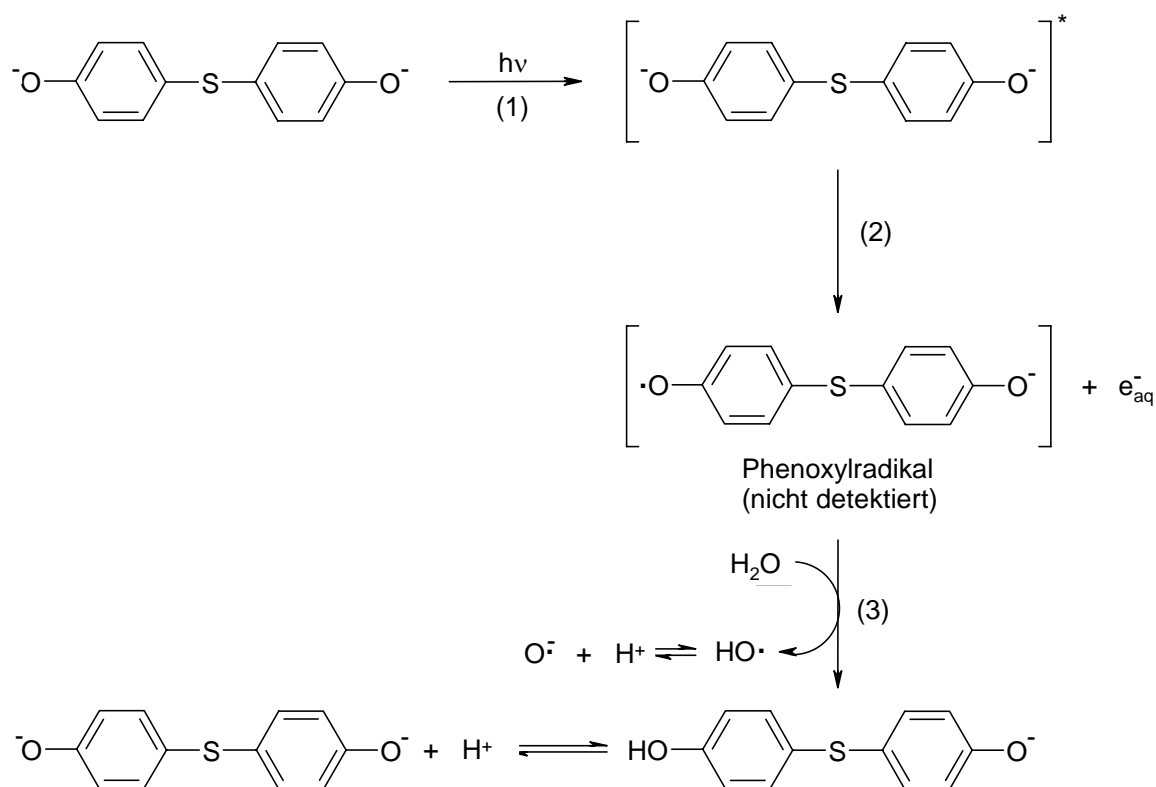


Abbildung 81: Bildung von Hydroxylradikalen (HO·) und hydratisierten Elektronen (e_{aq}⁻) durch Photoionisation von 4,4'-Thiodiphenol.

Tabelle 24: Übersicht über mögliche Reaktionen mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten.^[210]

pH	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante k [10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹]
r	$e_{\text{aq}}^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{O}^-$	< 0,00001
s 11	$e_{\text{aq}}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot^{2-}$	0,004
t 11 – 13	$e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{HO}\cdot$	5,0

Die auf diese Weise gebildeten Hydroxylradikale könnten mit intermediär (photochemisch) gebildeten Phenoxyradikalen rekombinieren (Reaktionsschritt (1) in Abbildung 82). Das so gebildete Produkt tautomerisiert dann zunächst unter Rückbildung des aromatischen 6π-Elektronensystems (Reaktionsschritt (2)), welches unter den alkalischen Bedingungen überwiegend deprotoniert vorliegen wird (Reaktionsschritt (3)). Dem so entstandenen Benzosemichinonderivat stehen dann zwei prinzipielle Reaktionswege offen: (i) die Ein-Elektronenoxidation durch weiteres HO· bzw. O⁻ unter Bildung eines substituierten Benzosemichinonradikals^[326] (Reaktionsschritt (4)) oder (ii) die Addition von HO· bzw. O⁻ unter

Bildung eines substituierten Trihydroxycyclohexadienylradikals (Reaktionsschritt (5)), wobei $O^{\cdot-}$ deutlich weniger elektrophil ist als HO^{\cdot} , so dass als reaktive Spezies hier HO^{\cdot} anzunehmen ist.^[327] Da bei Phenolen die Ein-Elektronenoxidation in der Regel die langsamere Reaktion ist (vgl. Tabelle 2, Reaktionen n und o), dürfte die Bildung des substituierten Trihydroxycyclohexadienylradikals durch Reaktionsschritt (5) bevorzugt ablaufen. Diesem Trihydroxycyclohexadienylradikal stehen nun mehrere potentielle Reaktionswege offen. Neben einer Radikalrekombination (mit weiteren Trihydroxycyclohexadienylradikalen^[351, 352] (nicht dargestellt in Abbildung 82)) und der Eliminierung von Hydroxidionen^[328, 353] (Reaktionsschritt (6)) ist eine Radikaldisproportionierung^[354] möglich (Reaktionsschritt (7)). Da im ESR-Spektrum keine Hinweise auf die Bildung von **D-2** zu finden sind, kann der Reaktionsschritt (7) als dominante Zerfallsreaktion des gebildeten Trihydroxycyclohexadienylradikals angesehen werden. In der Literatur finden sich jedoch leider keine Angaben über relative Geschwindigkeitskonstanten der möglichen Reaktionsschritte (6), (7) und (8) des substituierten Trihydroxycyclohexadienylradikals oder eines ähnlichen Derivates mit HO^{\cdot} oder $O^{\cdot-}$, so dass der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus auf phenomänologischer Grundlage steht.

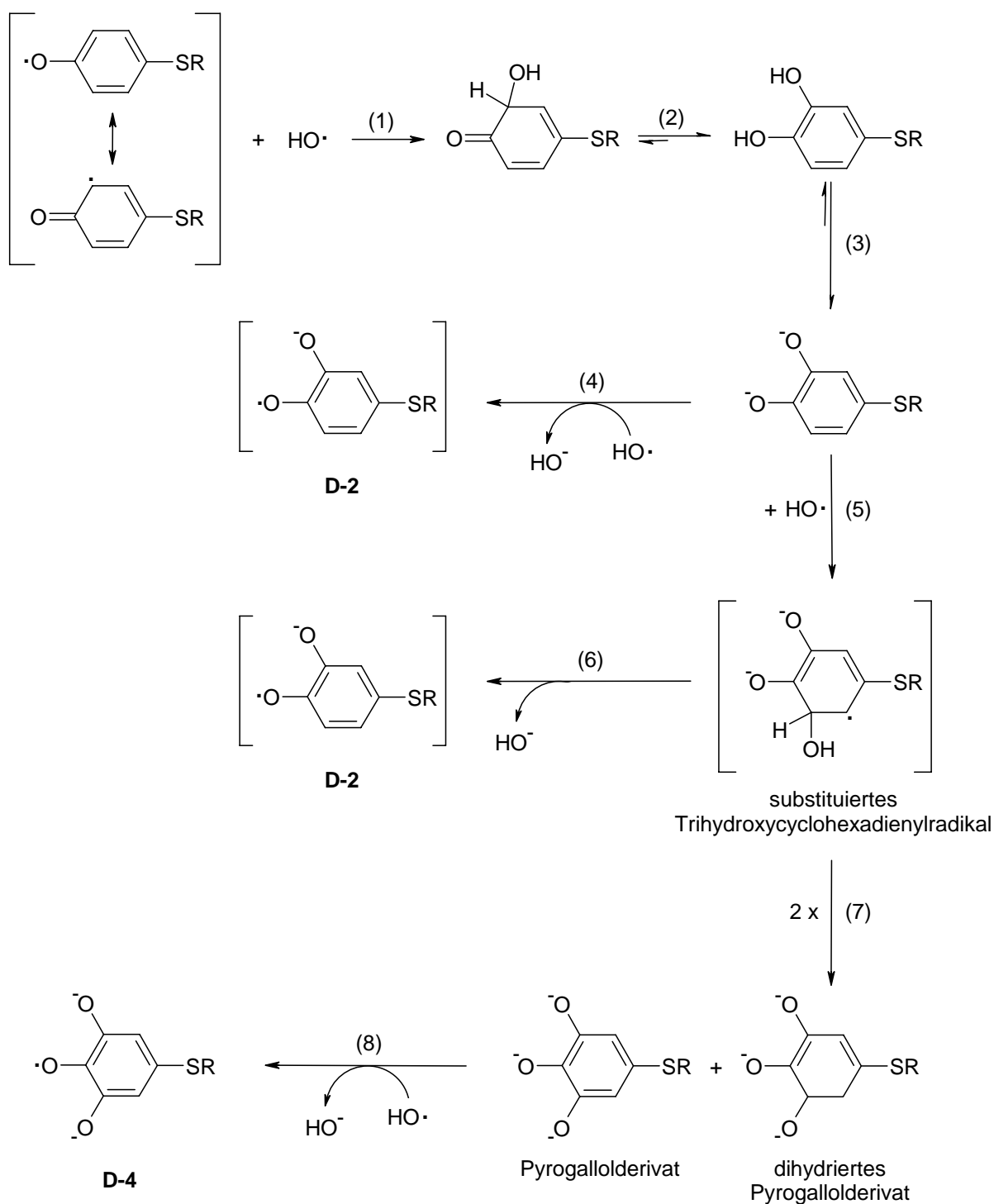


Abbildung 82: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von **D-4** während der Photolyse der alkalischen Lösung von 4,4'-Thiodiphenol ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}$). Die Radikalrekombination zweier substituierter Trihydroxycyclohexadienylradikale zu entsprechend substituierten Biphenylstrukturen wird in der Abbildung nicht berücksichtigt.

Die Bildung des *p*-Benzoemichinonradikals (**D-1**) wurde bereits in einer früheren Arbeit bei der Untersuchung von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon nachgewiesen. Seine Entstehung könnte nach Abbildung 83 durch die Addition von $\text{HO}\cdot$ an eines der dem Schwefelatom benachbarten Kohlenstoffatome eingeleitet werden (Reaktionsschritt (1)). Eine anschließende Deprotonierung (Reaktionsschritt (2)) unter den basischen Bedingungen begünstigt die Elimi-

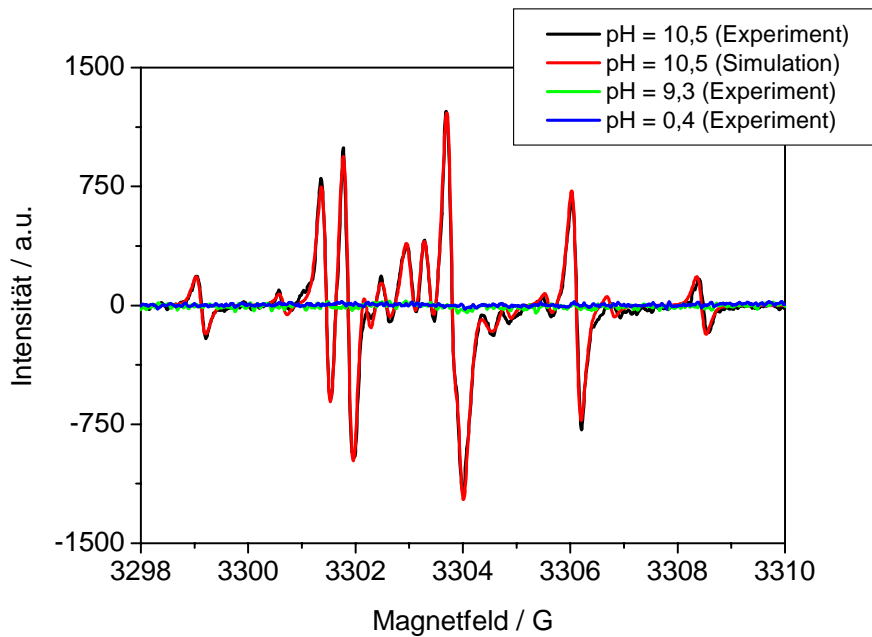


Abbildung 84: Abhängigkeit der ESR-Spektren vom pH-Wert der Lösung (Spektren bei 6,4 mM 4,4'-Thiodiphenol; 42,5 mM H₂O₂; Flussrate: 8 ml/h; 1,3 M MeOH). Bei pH < 10,2 sind keine Signale mehr detektierbar, so dass beispielhaft lediglich die Spektren bei pH = 9,3 und pH = 0,4 dargestellt sind.

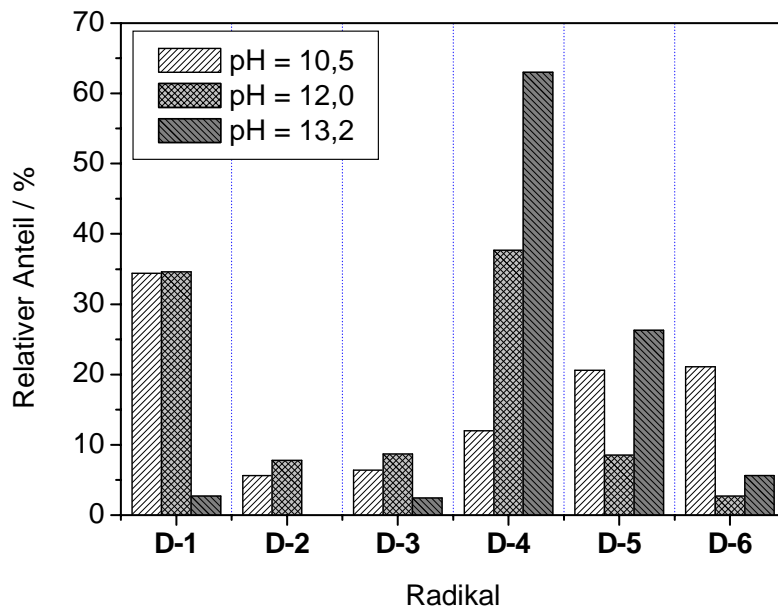


Abbildung 85: Radikalzusammensetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert der injizierten Lösung.

Besonders bei hohem pH-Wert (pH = 13,2) ist der Anteil des *p*-Benzosemichinonradikals (**D-1**) und der übrigen Radikale vom Benzosemichinontyp (**D-2**, **D-3**) in Übereinstimmung mit den Erwartungen und zu Gunsten der höher hydroxylierten Produkte **D-4** bis **D-6** deutlich ge-

ringer. Bei $\text{pH} > 13$ liegen nach Kapitel 3.2 überwiegend die Radikale $\text{O}^{\cdot-}$ und $\text{O}_2^{\cdot-}$ vor, während in Bereich $10 \leq \text{pH} \leq 13$ eine komplexe Mischung der Spezies HO^{\cdot} , $\text{O}^{\cdot-}$ und $\text{O}_2^{\cdot-}$ vorliegt. Durch erhöhte Konzentration von $\text{O}_2^{\cdot-}$ bei $\text{pH} = 13,2$ steigt somit auch die Wahrscheinlichkeit eines bimolekularen Stoßes mit einem bereits hydroxylierten Teilchen (z.B. Reaktionsschritte (1) und (4) in Abbildung 70). Bei $\text{pH} = 12$ ist die Zusammensetzung im Wesentlichen durch die Radikale **D-1** und **D-4** bestimmt. Der Anteil der höher hydroxylierten Radikale **D-5** und **D-6** in der Superposition der verschiedenen Radikale ist bei $\text{pH} = 10,5$ vergleichsweise hoch. Welche molekularen Prozesse hierfür verantwortlich sind, lässt sich auf Basis der gezeigten Daten nicht klären. Einfluss könnte aber die durch die Änderung des pH-Wertes der Lösung hervorgerufene Modifikation in der Zusammensetzung der primär aus H_2O_2 gebildeten Radikale (siehe Kapitel 3.1) haben.

5.6.5 Vergleichende Diskussion und Relevanz für Brennstoffzellenmembranen

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionen monomerer Modellverbindungen, die Struktureinheiten einiger der im ersten Teil synthetisierten Poly(aryl)e repräsentieren, in (methanolisch-)wässriger Lösung und in Gegenwart von H_2O_2 unter UV-Belichtung ESR-spektroskopisch untersucht. Diese Reaktionsbedingungen entsprechen jedoch nicht in jeder Hinsicht den Bedingungen, denen die organischen Poly(aryl)-Ionomere als Ganze während des Brennstoffzellenbetriebs ausgesetzt sind, so dass zunächst eine kritische Analyse der angewandten Reaktionsbedingungen erforderlich ist.

Durch die gewählte Methodik der Photolyse von H_2O_2 zur Generierung von HO^{\cdot} , HOO^{\cdot} und weiteren in der Reaktionsmischung vorhandenen Spezies (Details: siehe Kapitel 3.2) kann nicht ausgeschlossen werden, dass die energiereiche Strahlung der UV-Quelle auch photophysikalische oder gar photochemische Prozesse im untersuchten Monomer induziert. Neben der Anregung der jeweiligen Modellverbindung in einen höheren elektronischen Zustand, aus dem heraus Reaktionen mit anderen Spezies erleichtert werden können,^[214] ist an dieser Stelle aber auch eine direkte photochemische Dissoziation (wie die Abspaltung von $\cdot\text{SO}_3^-$ im Falle der Modellverbindung **B**) oder eine Photoionisation (wie im Falle der Modellverbindung **D**) zu nennen. Unter realen Brennstoffzellenbedingungen spielt der Einfluss durch photochemische Prozesse, die bei der Alterung und Degradation von Polymeren von Bedeutung sind,^[355] allerdings keine Rolle, da sich die Membran im Innern eines komplexen Stacks befindet. Desweiteren liegen die Modellverbindungen in monomerer und zudem in gelöster Form vor. Dies bedeutet, dass jede Modellverbindung über zwei funktionelle Gruppen (z.B. Hydroxylgrup-

pen) verfügt, während diese im zugehörigen Poly(aryl) lediglich in Form der Endgruppen vorliegen. Allerdings darf die Bedeutung von Endgruppen nicht unterschätzt werden, wie der an Endgruppen beginnende HO· induzierte Abbau von Poly(perfluorosulfonsäure)n beweist (Gleichungen (2-5) bis (2-7) in Kapitel 2.3).^[59, 172] Darüber hinaus können gerade bei sulfonierten Poly(arylether)n HO· induzierte^[20] oder säurekatalysierte^[356] Etherspaltungen die Zahl vorhandener Hydroxylendgruppen erhöhen.

Als weiterer Aspekt dieser Diskussion seien die pH-Werte der untersuchten Lösungen im Vergleich zu denen in einer realen Polymerelektrolytmembran angesprochen. Die Mehrzahl der in dieser Arbeit identifizierten Radikale konnte lediglich bei höheren pH-Werten detektiert werden, was jedoch nicht zwangsläufig bedeutet, dass bei niedrigeren pH-Werten keine Radikale gebildet werden, sondern auch darin begründet liegen kann, dass es sich bei diesen Spezies um kürzerlebige Radikale handelt, deren stationäre Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegt.^[325] In einer gequollenen protonenleitenden Ionomermembran liegt zwar der pH-Wert üblicherweise im Bereich von $\text{pH} \approx 0$, doch können im realen Betrieb besonders in der Nähe der Katalysatorpartikel und insbesondere bei hoher Last, lokale Inhomogenitäten im pH-Wert auftreten und so Anlass für die in dieser Arbeit gezeigten Reaktionen geben.^[242] Darüber hinaus handelt es sich bei den untersuchten Modellverbindungen teilweise um potentielle Polymerbausteine für alkalische Anionenaustauschermembranbrennstoffzellen (AAEMFC),^[23, 24] bei denen der pH-Wert in der Membranmatrix naturgemäß bei $\text{pH} = 14$ liegt. Dieser Typ von Brennstoffzellen dürfte zu einem Schwerpunkt zukünftiger Polymer- und Membranentwicklungen avancieren, da im alkalischen Medium die Kinetik an den Elektroden schneller verläuft^[357] und daher auf Pt-freie Katalysatoren^[358] zurückgegriffen werden kann, womit eine erhebliche Kosteneinsparung verbunden wäre.

Die Abhängigkeit radikalinduzierter Degradationsreaktionen der untersuchten Modellverbindungen vom pH-Wert spielt demnach eine zentrale Rolle bei der Entwicklung neuer Polymerelektrolytmembranen (H^+ - oder HO^- -ionenleitend) und soll im Folgenden weiter diskutiert werden. Bei den untersuchten Modellverbindungen wurden Bausteine der im ersten Teil synthetisierten Poly(aryl)-Typen ausgewählt, die u.a. verschiedene C–F-Bindungsarten aufweisen ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{–F}$ bei **A** und **B**, $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{–F}$ bei **C**, Tabelle 25).

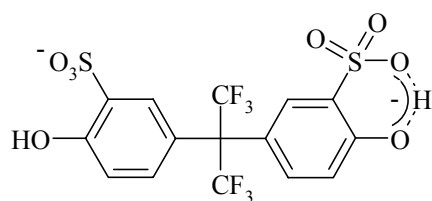
Tabelle 25: Übersicht über Strukturmerkmale der untersuchten Modellverbindungen A bis D und über die pH-Wert-Bereiche, in denen die Bildung von Phenoxy- und Benzosemichinonradikale nachgewiesen werden konnte.

Modell- verbindung	Strukturmerkmal der Poly(aryl)- Typen	Konzentration Monomer/MeOH (H ₂ O ₂) [mM]	Flussrate [ml/h]	pH-Wert der Phenoxy- und Benzosemichinon- radikalbildung
A *	Ia, Ib, II, III	3,2/1300 (170)	8	≈ 12
B	Ia, Ib, II	12,8/0 (85)	35	(5,3) 7,3 – 11,4
C	Ia, Ib, II, III	2,0/4400 (85)	55	11,2 – 14,0
D	III	6,4/1300 (42,5)	8 – 150	10,5 – 13,2

* komplexes Reaktionsgemisch, oszillierende Radikalkonzentrationen

Bei allen untersuchten Modellverbindungen konnten im schwach bis stark alkalischen Bereich die Bildung von Phenoxy- und Semichinonradikalen beobachtet werden. Da bei den unterschiedlichen Strukturen die Bedingungen zur Beobachtung interpretierbarer ESR-Spektren individuell angepasst werden mussten (Details in Tabelle 25), ist zwar ein quantitativer Vergleich an dieser Stelle nicht möglich, aber dennoch lässt sich vergleichend festhalten, dass unabhängig von der Art und Anzahl der C–F-Bindungen bei höheren pH-Werten Phenoxy- und Benzosemichinonradikale gebildet werden. Bei vorhandenen C_{sp²}–F-Bindungen (wie in **C**) können die Fluoratome durch Oxidosubstituenten ausgetauscht werden. Aufgrund der geringeren Tendenz des O[•] zur elektrophilen Addition an Arene im Vergleich zu HO[•] wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem zunächst durch Ein-Elektronenoxidation ein entsprechendes perfluoriertes Phenoxyradikal gebildet wird, dessen Fluorsubstituenten durch S_NAr-Reaktionen im Basischen durch HO[•] ausgetauscht werden können. Existieren in der Modellverbindung C_{sp³}–F-Bindungen (wie in **B**), werden diese nicht angegriffen, hier finden die Degradationsreaktionen an den C_{sp²}–H-Bindungen der Arene statt. Von Interesse für künftige Polymerentwicklungen dürfte auch die Tatsache sein, dass die sulfonierte Modellverbindung **B** bereits bei pH = 7,3 Phenoxyradikale (und in untergeordnetem Maße möglicherweise bereits bei pH = 5,3: siehe Abbildung 72) liefert, während die nichtsulfoziierten Verbindungen (**A**, **C** und **D**) erst in stärker alkalischer Lösung Phenoxy- und Benzosemichinonradikale bilden (Tabelle 25). Obwohl hierbei auch Konzentrationsunterschiede einen Beitrag für diese pH-Wertabhängigkeit liefern können, liegt nahe, dass im Falle der sulfonierten Modellverbindung **B** wie nachfolgend dargestellt ein intramolekularer Protonentransfer (über einen 6-Ring-

Übergangszustand) von der Hydroxyl- zur Sulfonatgruppe stattfindet und dadurch die Ein-Elektronenoxidation zum entsprechenden Phenoxyradikal erleichtert wird:



Bei den wasserstoffperoxidhaltigen, methanolischen Lösungen (Modellverbindungen **A**, **C** und **D**) wurden keine Anzeichen zur Bildung von Methyloxyradikalen (gemäß der potentiellen Konkurrenzreaktionen d bzw. f aus Tabelle 1, Kapitel 3.2) gefunden. Betrachtet man den Größenordnungsmäßigen Konzentrationsunterschied zwischen dem jeweiligen Monomer und Methanol (Tabelle 25), so kann auf eine deutlich bevorzugte Reaktionsbereitschaft von HO· bzw. O⁻ mit den aromatischen Modellverbindungen im Vergleich zu dem Konkurrenzsubstrat Methanol geschlossen werden.

Abschließend bleibt noch zu erwähnen, dass durch Vermeidung aktivierender Endgruppen (in Bezug auf elektrophile Angriffe) wie Hydroxyl- oder Fluorsubstituenten am aromatischen Ring eine Erhöhung der Radikalstabilität erwartet werden darf. Synthetisch ließe sich dies beispielsweise durch Reaktion der HO- oder F-terminierten Polymere mit monofunktionellen Verbindungen erreichen.

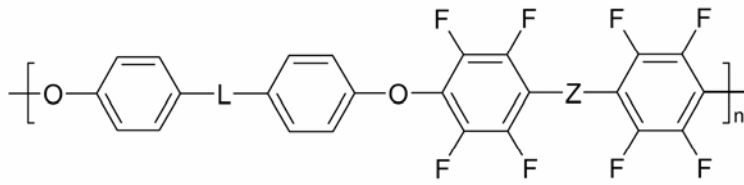
6. Zusammenfassung

Diese Arbeit leistet einen Beitrag sowohl zur Entwicklung neuartiger teilfluorierter Poly(aryl)-Ionomere für potentielle Anwendungen in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMFC) als auch zur Untersuchung HO \cdot induzierter Degradationsreaktionen von Modellverbindungen, die Struktureinheiten dieser Poly(aryl)-Ionomere repräsentieren.

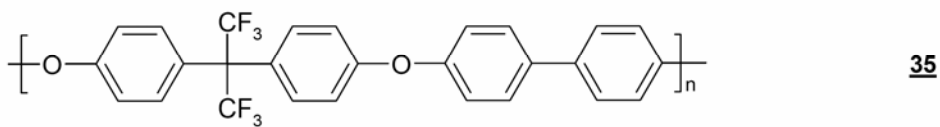
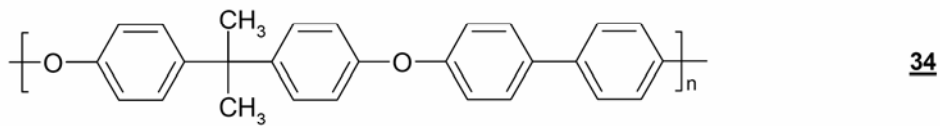
Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Hypothese, dass die Einführung von C–F-Bindungen in das Grundgerüst des Poly(aryl)-Ionomers dessen Stabilität (gegenüber thermischer Beanspruchung, HO \cdot induzierten und säurekatalysierten Etherspaltungen) und Säurestärke der benachbarten Sulfonsäuregruppen erhöht, was letztlich zu einer stärkeren Separation in hydrophile und hydrophobe Domänen führen sollte. In Übereinstimmung mit den erwarteten Vorteilen wurde eine Serie verschiedener Typen sulfonierter teilfluorierter Poly(aryl)-Strukturen konzipiert und synthetisch umgesetzt. Wie in Abbildung 86 dargestellt, können die verschiedenen Poly(aryl)-Ionomere durch die Art ihrer C–F-Bindung (C_{sp³}–F, C_{sp²}–F), die Anzahl der zugrundeliegenden Monomere und ihre räumliche Anordnung (*homo*-, statistische oder Multiblock-*co*-Polymere) unterschieden werden. Die verschiedenen Poly(aryl)-Strukturen können in die folgenden vier Typen klassifiziert werden:

- *homo*-Poly(aryl)e mit C_{sp²}–F-Bindungen (Typ Ia)
- *homo*-Poly(aryl)e mit C_{sp³}–F-Bindungen (Typ Ib)
- statistische *co*-Poly(arylethersulfon)e (Typ II)
- Multiblock *co*-Poly(aryl)e (Typ III)

a.) *homo-Poly(aryle)* des Typs Ia



L	Z		Z	L	
C(CF ₃) ₂	Bindung	<u>26</u>	Bindung	C(CH ₃) ₂	<u>29</u>
	CO	<u>27</u>		SO ₂	<u>30</u>
	S	<u>28</u>		S	<u>31</u>
				9-Fluorenyl	<u>32</u>
				Bindung	<u>33</u>



b.) *homo-Poly(aryle)* des Typs Ib

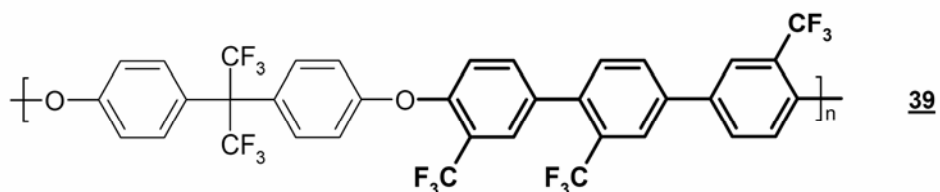
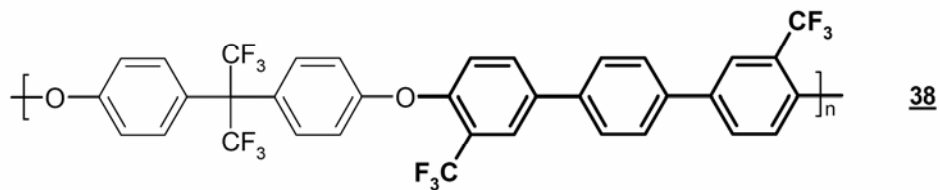
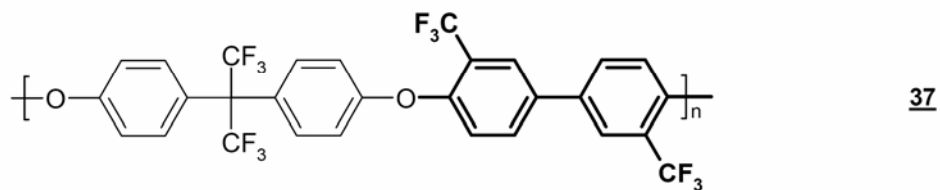
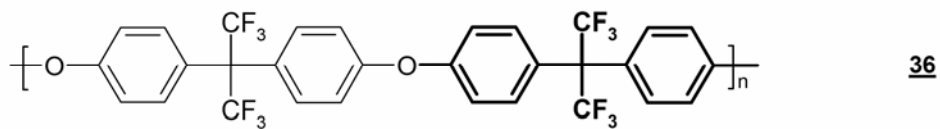
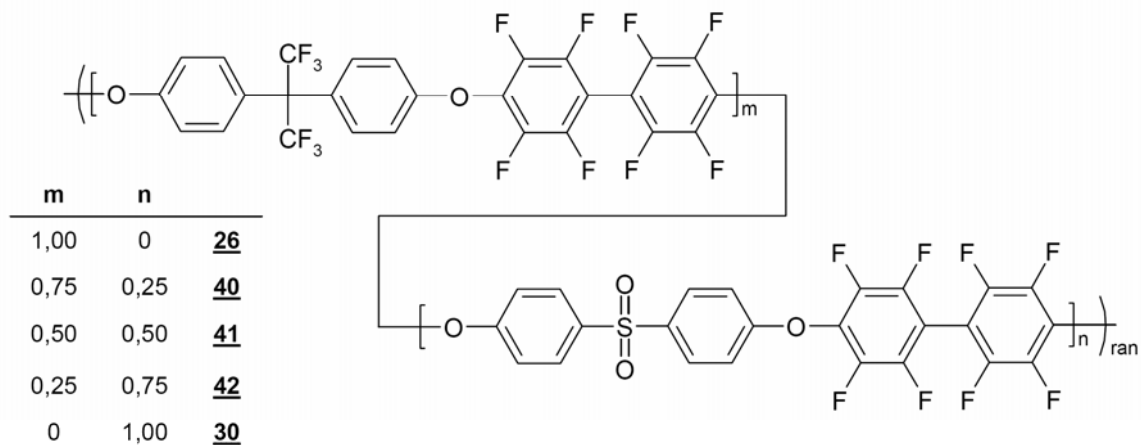


Abbildung 86: Überblick über die verschiedenen synthetisierten Poly(aryle).

c.) Statistische co-Poly(aryle) des Typs II



d.) Multiblock co-Poly(aryle) des Typs III

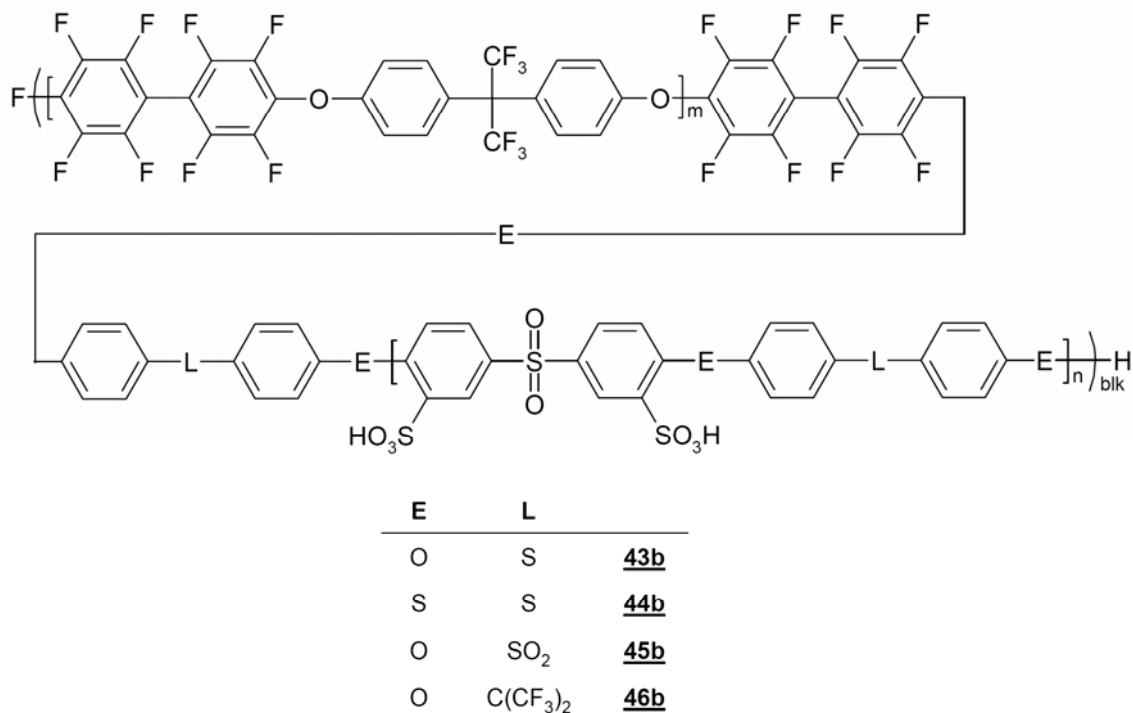


Abbildung 86 (Fortsetzung)

Die verschiedenen Poly(aryl)-Gerüste des Typs Ia und Ib dienen zur Ermittlung geeigneter Kombinationen der Gruppen Z und L (Typ Ia) bzw. der geeignetsten Struktureinheit des Typs Ib (fett unterlegte Strukturelemente in Abbildung 86) mit Schwerpunkt auf den folgenden drei Aspekten:

- (i) Die zugrundeliegenden (teilweise eigens entwickelten) Monomere ergeben lösliche Polymere in hohen Ausbeuten und mit hohen Molekulargewichten ($M_n > 10$ kDa) in einheitlicher Verteilung ohne oder mit lediglich vernachlässigbaren Neben- oder Degradationsreaktionen.
- (ii) Die gebildeten Poly(aryl)e lassen sich ohne Verlust ihrer Membranbildungseigenschaften in ihre sulfonierten Analoga umwandeln.
- (iii) Reine oder ionisch vernetzte (Blend-)Membranen sind aus den so hergestellten Poly(aryl)-Ionomeren herstellbar, die sich außerdem hinsichtlich relevanter Eigenschaften für Brennstoffzellenanwendungen (Ionenaustauscherkapazität, spezifischer Widerstand, Wasseraufnahme, Quellung, thermische und oxidative Stabilität) charakterisieren und vergleichen lassen.

Die Entwicklung eines Membranmaterials, welches möglicherweise in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen eingesetzt werden könnte, setzt voraus, dass alle diese Forderungen (i) – (iii) erfüllt werden.

Unter den untersuchten Strukturkombinationen der Poly(aryl)e des Typs Ia wird diese Bedingung jedoch nur von einigen wenigen erfüllt. Die Gruppe Z in der perfluorierten Einheit des entsprechenden Monomers (bei konstantem L, $L = C(CF_3)_2$) hat großen Einfluss auf die erreichbaren Molekulargewichte und die entsprechende Molekulargewichtsverteilung. Unter den alkalischen Bedingungen des Polykondensationsprozesses und in Anwesenheit von Wasserspuren können Hydroxidionen gebildet werden, die mit dem C-Atom der Carbonylgruppe ($Z = CO$ in **27**, welches wegen der elektronenziehenden Fluorsubstituenten gegenüber Nucleophilen besonders gut aktiviert ist) oder mit dem C-Atom neben dem Schwefelatom in der Thioetherbrücke ($Z = S$ in **28**) reagieren können. Dahingegen stellte sich eine direkte chemische Bindung ($Z =$ Bindung) in dieser Hinsicht als unkritisch heraus. Da die mechanischen Eigenschaften des Poly(aryl)s stark von ihrem Molekulargewicht und seiner Verteilung abhängen, konnten daher die Struktureinheiten $Z = CO$ und $Z = S$ für weitere Polymerentwicklungen außer Acht gelassen werden. Der Einfluss der Gruppe L bei konstanter Gruppe Z ($Z =$ Bindung) auf die erreichten Molekulargewichte und ihre Verteilungen war eher gering und korreliert mit der Basenstärke (und somit der Nucleophilie) des für die Polykondensationsreaktion mit Decafluorobiphenyl ($Z =$ Bindung) eingesetzten Bisphenolats. Bisphenolate mit

niedrigen pK_{b_1} -Werten ($pK_{b_1} < 3,7$ für $L = S$ (**31**) und $L = \text{Bindung}$ (**33**)) führten zu unlöslichen und (über die bei Bildung linearer Strukturen verbleibenden Fluoratome in 2,2'- und 3,3'-Position) vernetzten Strukturen. Alle übrigen Bisphenolate, die mit Decafluorobiphenyl umgesetzt wurden ($L = C(CH_3)_2$ in **29**, $L = SO_2$ in **30** and $L = 9\text{-fluorenyl}$ in **32**), führten zu hochmolekularen Polymeren mit vergleichbaren Molekulargewichtsverteilungen. Die Poly(aryl)e **34** und **35**, die statt der Octafluorobiphenylen-Einheit über die entsprechende nichtfluorierte Biphenylen-Einheit verfügen, konnten selbst unter den drastischen Bedingungen der *Ullmann'schen Biaryletherpolykondensation* nicht als hochmolekulare und filmbildende Materialien erhalten werden. Dies wurde dem Fehlen aktivierender Gruppen (mit elektronenziehenden Effekten) in den zugrundeliegenden Biphenylenmonomeren zugeschrieben.^[264, 274]

Diejenigen Poly(aryl)-Strukturen des Typs Ia, die den Anforderungen in (i) genügten (**26** – **30**, **32**) wurden mittels geeigneter Reagenzien (konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Trimethylsilylchlorosulfonsäure) in ihre sulfonierten Formen überführt. Wie im Falle der Polykondensationsreaktionen sollten chemische Gruppen Z im perfluorierten Teil der Poly(aryl)-Struktur verhindert werden, da entweder Gelierung stattfindet (**28**) oder Neben- und Degradationsreaktionen zu einer weiteren Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung (relativ zu denen der nichtsulfonierten Poly(aryl)e) und letztlich zu spröden Produkten führen (**27**). Unter den verschiedenen Strukturen mit konstantem Z ($Z = \text{Bindung}$) stellten sich die Poly(aryl)e mit $L = C(CF_3)_2$ (**26**) und $L = SO_2$ (**30**) als am stärksten resistent gegenüber den stark sauren Bedingungen während des Sulfonierungsprozesses heraus. Besonders die Brücke $L = C(CH_3)_2$ (**29**), deren Einführung mit dem wohlfeilen und weitverbreiteten Monomer Bisphenol A (Jahrestonnage in der EU: 800.000 t/a)^[359] gelingt, scheint für die beabsichtigte Anwendung aufgrund ihrer Anfälligkeit, durch H^+ in einer *ipso*-Substitution gespalten zu werden, nicht geeignet zu sein. Diese Reaktion dürfte der Grund für die deutlich schlechteren mechanischen Eigenschaften des Poly(aryl)-Ionomers **29** ($L = C(CH_3)_2$) im Vergleich zu seinem fluorierten Pendant **26** ($L = C(CF_3)_2$) sein.

Die Membraneigenschaften der jeweiligen Poly(aryl)-Ionomere (Aspekt (iii)) wurden auf Basis ihrer ionisch vernetzten Blends (mit Polybenzimidazol (PBI)) evaluiert, um die intrinsisch hohe Wasseraufnahme und Quellung der zugrundeliegenden Ionomere zu reduzieren und gleichzeitig einen genügend niedrigen und mit Nafion[®] vergleichbaren spezifischen Widerstand zu realisieren. Ein Vergleich der vier verschiedenen Blendmembranen auf Basis von **26** ($L = C(CF_3)_2$), **29** ($L = C(CH_3)_2$), **30** ($L = SO_2$) und **32** ($L = 9\text{-Fluorenyl}$) bestätigte die besonders günstige Wirkung der Gruppen $L = C(CF_3)_2$ und $L = SO_2$ auf die Gesamteigenschaften

(und im Besonderen auf den spezifischen Widerstand und die mechanische Stabilität). Die Blendmembran auf Basis von **26** wurde darüber hinaus in einer DMFC-MEA getestet und zeigte eine bessere U-i-Charakteristik als Nafion[®], was hauptsächlich der reduzierten Methanolpermeabilität zugeschrieben wurde.

Die weitere Charakterisierung der Blendmembranen auf Basis der Poly(aryl)-Ionomere **26** (L = C(CF₃)₂) und **30** (L = SO₂) zeigte, dass erstere den höheren spezifischen Widerstand bei gleichzeitig niedrigerer Wasseraufnahme aufgrund der höheren Hydrophobizität der C(CF₃)₂-Gruppe im Vergleich zur SO₂-Gruppe besitzt. Die Blendmembran auf Basis von **30** (L = SO₂) zeigt gerade den umgekehrten Trend des spezifischen Widerstandes und der Wasseraufnahme. Diese Beobachtungen gaben den Impuls zur Entwicklung einer Serie statistischer *co*-Poly(aryl)-Ionomere (Typ II), die aus beiden Brückengruppen L = C(CF₃)₂ (m) und L = SO₂ (n) in verschiedenen Verhältnissen m und n bestehen, um die Eigenschaften (spezifischer Widerstand und Wasseraufnahme) der jeweiligen Blendmembranen maßzuschneidern. Obwohl der begünstigende Effekt der 3,3'-disulfonylierten 4,4'-Sulfonyldiphenyl-Einheit (L = SO₂) auf den spezifischen Widerstand der entsprechenden Blendmembranen eindeutig erkennbar war, blieb die eng hiermit verbundene Wasseraufnahme relativ hoch, deren Optimierungspotential durch die Eigenschaften der reinen Membran **26** (L = C(CF₃)₂) begrenzt war. Gelpermeationschromatographie (GPC) brachte indes hervor, dass die Degradation dieser statistischen *co*-Poly(aryl)e während des Sulfonierungsprozesses eng mit dem Gehalt n an Sulfonbrücken (L = SO₂) in ihrem Grundgerüst verknüpft ist. Dies wurde durch die Protonierung der Sulfonbrücke und einen anschließenden nucleophilen Angriff von HSO₄⁻ am Schwefelatom erklärt, der letztlich zu einer Kettenspaltung führt. Um die förderlichen Effekte dieser Struktureinheit unter Umgehung ihrer Nachteile (erhöhte Wasseraufnahme im Falle der *homo*- und statistischen *co*-Poly(aryl)-Architektur, verstärkte Zersetzung des polymeren Grundgerüsts unter den stark sauren Bedingungen während des Sulfonierungsprozesses) nutzbar zu machen, wurde eine Multiblock-*co*-Polymerstruktur aufgebaut (Typ III). Hierbei wurde die 3,3'-disulfonylierte 4,4'-Sulfonyldiphenyl-Einheit in einem (hydrophilen) Block durch Polykondensation von *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenyl-3,3'-disulfonat mit verschiedenen Bisphenolen (unterschiedlicher Struktur mit verschiedenen Brückenatomen und -gruppen E und L, siehe Abbildung 86 d.)) verankert, während ein weiterer (hydrophober) Block aus der Wiederholungseinheit der nichtsulfonylierten Form des Poly(aryl)s **26** (L = C(CF₃)₂) aufgebaut wurde. Um mit Nafion[®] 117 vergleichbare Strukturen zu erhalten, wurde die Blocklängen der Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomere auf m = 8 und n = 4 gesetzt (Abbildung 86 d.)). Synthetisch realisiert wurde dies durch Kombination entsprechender telecheler Macromonomere, die durch mole-

kulargewichtskontrollierte Polykondensation nach *Carother's Gleichung* hergestellt wurden. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der verschiedenen Multiblock-co-Poly(aryl)-Ionomere ergab, dass Umetherungsreaktionen im Verlauf der Kopplungsreaktion zwischen den verschiedenen telechelen Macromonomeren auftreten, was zu Strukturen mit einigen Abweichungen von der idealen Zusammensetzung ($m = 8$ und $n = 4$) führt. Dennoch konnten aus diesen Materialien ohne weitere Blendkomponenten Membranen hergestellt werden. Bei ihrer Charakterisierung stellte sich heraus, dass unsymmetrisch substituierte Thioetherbrücken ($E = S$) vermieden werden sollten, da in diesem Falle die Wechselwirkung mit Wassermolekülen stärker ist als bei symmetrisch substituierten Thioetherbrücken ($L = S$). Ein selbst stabilisierender Effekt der Thioetherbrücke ($L = S$) durch Oxidation in die entsprechende Sulfonbrücke ($L = SO_2$), wie früher für *homo*-Poly(thioetherketone) berichtet,^[201] konnte für die synthetisierten Multiblock-co-Poly(aryl)-Ionomere nicht bestätigt werden. Mit Ausnahme der Membran **44b** ($E = L = S$) kombinieren alle übrigen einen niedrigen spezifischen Widerstand mit einer im Vergleich zu den Membranen des Typs Ia und II deutlich reduzierten Wasseraufnahme. Obwohl noch weiterer Optimierungsbedarf im Vergleich zu Nafion® (im Besonderen in Hinblick auf die oxidative Stabilität) besteht, zeigen diese Multiblock-co-Poly(aryl)-Ionomere interessante und vielversprechende Eigenschaften und bieten eine breite Fülle weiterer möglicher Kombinationen (z.B. ionische oder kovalente Vernetzung).

Eine weitere aussichtsreiche Entwicklungslinie dieser Studie stellen die in Abbildung 86 b.) zusammengefassten *homo*-Poly(aryl)-Ionomere des Typs Ib dar. Das Hauptmerkmal dieser Strukturen ist, dass sie die Vorteile eines fluorierten Polymergrundgerüsts aufweisen, aber gleichzeitig weitere mögliche Reaktionen verbleibender C_{sp^2} -F-Bindungen, wie sie bei den anderen Poly(aryl)-Ionomertypen (Typ Ia, II und III) vorkommen, ausgeschlossen werden können. Im Gegensatz zu den *homo*-Poly(aryl)-Ionomeren des Typs Ia sind die benötigten Monomere jedoch größtenteils nicht kommerziell erhältlich und müssen in Mehrstufenreaktionen hergestellt werden. Unter den untersuchten *homo*-Poly(aryl)-Ionomeren **36** – **39** (Abbildung 86 b.) erfüllt **39** mit der tris(trifluoromethylsubstituierten) Terphenylenstruktur die geforderten, komplexen Eigenschaften (i) – (iii) am besten und stellt ein Material mit einem niedrigeren spezifischen Widerstand und einer nur leicht höheren Wasseraufnahme und Quellung als der von Nafion® 117 zur Verfügung. Sogar die oxidative Stabilität in Wasserstoffperoxidlösung (5 wt.%) bei 60°C, worin die Membran für 24 Stunden ohne Gewichtsverlust formbeständig war, zeigt die günstigen Eigenschaften der entwickelten Struktur **39**.

Neben der Entwicklung neuartiger Membranmaterialien gibt diese Arbeit auch Einblick in Struktur-Eigenschafts-Beziehungen teilfluorierter Poly(aryl)-Ionomere. Die Identifikation

stabiler Struktureinheiten liefert profunde Kenntnisse für weitere Membranentwicklungen und bietet ein weites Feld für weitere Variationen und Optimierungen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschreibt die ESR-spektroskopische Untersuchung monomerer Modellverbindungen, die Struktureinheiten einer Auswahl der synthetisierten Poly(aryl)-Ionomere darstellen, in Gegenwart photochemisch erzeugter Hydroxylradikale ($\text{HO}\cdot$). Deoxygenierte Lösungen der Modellverbindungen (in Wasser-/Methanollösungen) und einer bestimmten Menge Wasserstoffperoxid wurden (durch Zugabe von H_2SO_4 oder KOH) auf den gewünschten pH-Wert eingestellt und direkt im Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers in einer Durchflusszelle mit UV-Licht bestrahlt.

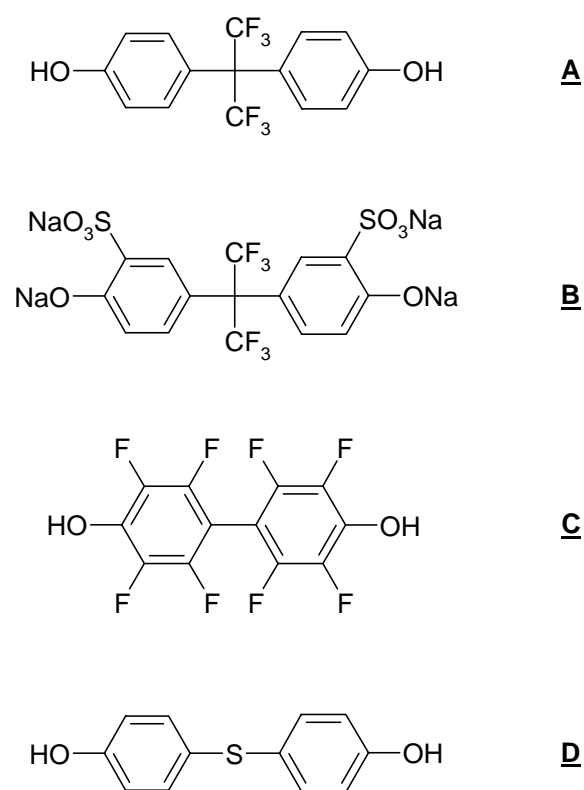


Abbildung 87: Überblick über die untersuchten Modellverbindungen A – D.

Während die Modellverbindungen **A** und **B** C_{sp^3} -F-Bindungen besitzen, vertritt **C** eine Poly(aryl)-Struktur mit C_{sp^2} -F-Bindungen und **D** einen weitverbreiteten, nichtfluorierten Polymerbaustein (wie er beispielsweise in den Multiblock-*co*-Poly(aryl)en des Typs III vorkommt).

Die Modellverbindung **A** verursachte im Basischen ($\text{pH} = 12$) oszillierende und (mit WIN-SIM[®] wegen der zusätzlichen Zeitabhängigkeit) nicht simulierbare ESR-Signale. Im Gegensatz hierzu geben die Modellverbindungen **B** bis **D** (in alkalischer Lösung bei Bestrahlung mit UV-Licht) ESR-Signale, die Radikalen des Phenoxyl- und Benzosemichinontyps zugeordnet

werden konnten. Mit Ausnahme der sulfonierten Modellverbindung **B** liegt der pH-Wertbereich, in welchem diese Radikale identifiziert wurden, in der Größenordnung der Säurekonstanten von HO· und H₂O₂ (pK_a(HO·/O⁻) = 11,5 and H₂O₂/HOO⁻ (pK_a = 11,7)). Letzteres wurde bereits in einer früheren Studie über nichtfluorierte aromatische Modellverbindungen beobachtet und einer erhöhten Konzentration des Superoxidradikalanions (O₂⁻) in diesem pH-Wertbereich zugeschrieben.^[180] Hier kann O₂⁻ entweder direkt mit der jeweiligen Modellverbindung unter Addition an den aromatischen Ring, gefolgt von einer Keto-Enol-Tautomerie, einer Deprotonierung und einer photochemischen Spaltung der gebildeten Peroxybindung (was schließlich zur Bildung von Benzosemichinonradikalen führt) reagieren oder mit HO· oder O⁻ weiter zu Singulett-Sauerstoff (¹O₂) umgesetzt werden. In früheren Arbeiten^[180, 242] wurde weiter vorgeschlagen, dass ¹O₂ unter [2+2]-Cycloaddition direkt den aromatischen Ring angreifen könne, was letztendlich unter den angewandten Bedingungen zu Benzosemichinonradikalen führe.

Wie bereits erwähnt beginnt die Bildung von Phenoxyradikalen bei der sulfonierten Modellverbindung **B** bereits bei pH = 7,3 (möglicherweise sogar bei pH = 5,3, bei welchem jedoch aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses keine verlässliche Simulation möglich war), was auf einen intramolekularen Protonentransfer von der Hydroxylgruppe auf die Sulfonatgruppe (über einen 6-Ring-Übergangszustand) zurückgeführt wurde, der die Ein-Elektronenoxidation der Phenolatgruppe durch HO· oder O⁻ erleichtert. Mit Erhöhung des pH-Wertes der Lösung von **B** stieg auch die Linienbreite der ESR-Signale an. Diese Beobachtung wurde mit der Bildung von Triplett-Sauerstoff (³O₂) erklärt, welcher bekanntlich zu Spinaustausch und so zu Linienverbreiterungen führt. Da die untersuchten Lösungen vor Aufnahme der ESR-Spektren gründlich deoxygeniert wurden, muss ³O₂ *in situ* aus ¹O₂ gebildet worden sein. Während der Teil von Sauerstoffmolekülen im Singulettzustand (¹O₂) in einer betriebenen Brennstoffzelle klein bis vernachlässigbar ist, kommen Sauerstoffmoleküle im Triplettzustand (³O₂) reichlich vor. Dieser könnte möglicherweise auch Peroxyradikale durch Addition an intermediär gebildete Hydroxycyclohexadienylradikale^[360] bilden und so letztlich auch zur Bildung von Phenoxy- und Benzosemichinonradikalen führen.

Ein Vergleich zwischen den Reaktionsprodukten der verschiedenen Modellverbindungen **B**, **C** und **D** zeigt weiter, dass Radikale des gleichen Typs gebildet werden, unabhängig von der Art der C–F-Bindungen. Selbst bei Fehlen von C_{sp²}–H-Bindungen (wie im Falle der Modellverbindung **C** gezeigt, bei der die C_{sp²}–H-Bindungen durch C_{sp²}–F-Bindungen ersetzt sind) konnten unter alkalischen Bedingungen Phenoxy- und Benzosemichinonradikale detektiert werden. Für die Degradation der Modellverbindung **C** wurde in dieser Arbeit ein Mechanis-

mus bestehend aus einer Ein-Elektronenoxidation der Phenolatgruppe und einer anschließenden nucleophilen Substitution von F^- durch HO^- vorgeschlagen.

Obwohl die Reaktionsbedingungen, die zur Untersuchung dieser Modellverbindungen angewandt wurden, nicht direkt vergleichbar mit denen im Betrieb einer Brennstoffzelle sind, konnten folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Alkalische Bedingungen erleichtern die Bildung von Phenoxy- und Benzosemichinonradikalen, d.h. lokale Inhomogenitäten des pH-Wertes sollten vermieden werden, wenn derartige Strukturbausteine zur Anwendung kommen. Die Anwendung derselben in Alkaline-Anion Exchange Membrane Fuel Cells birgt das Risiko einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber $HO\cdot$ und ähnlichen Radikalen, besonders wenn Hydroxylendgruppen vorhanden sind.
- Die Anzahl potentiell reaktiver Endgruppen (besonders von Hydroxylgruppen und Fluoratomen) sollte minimiert werden (z.B. durch *Endcapping* der Polymere mit monofunktionellen Monomeren).
- Die Etherbrücke der Poly(arylether) muss durch geeignete elektronenziehende Substituenten (in *ortho*- und *para*-Position) gegenüber $HO\cdot$, säure- oder baseninduzierten Spaltungen stabilisiert werden, um die Wahrscheinlichkeit einer Kettenspaltung während des Brennstoffzellenbetriebs zu reduzieren. Jegliche Spaltungen von Etherbrücken könnten (besonders unter lokal alkalischen Bedingungen) eine Kaskade (weiterer) Radikalreaktionen initiieren.

7. Summary

This work makes a contribution both in the development of novel partially fluorinated poly(aryl) ionomers for potential applications in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) and in the investigation of HO· radical induced degradation reactions of model compounds representing structural units of these poly(aryl) ionomers.

The starting point for this study was the hypothesis that the introduction of C–F bonds into a poly(aryl) ionomer backbone should enhance its stability (toward thermal stress, HO· radical induced and acid-catalysed ether cleavage) and the acidity of the attached sulfonic acid groups which should result in a stronger separation into hydrophilic and hydrophobic domains. In accordance with these expected advantages a series of different types of partially fluorinated sulfonated poly(aryl) structures has been designed and synthetically realized. As depicted in Figure 1 the various poly(aryl) ionomers can be distinguished by the kind of the C–F bond (C_{sp^3} –F, C_{sp^2} –F), the number of monomers and their spatial order (*homo*-, statistical or multiblock *co*-polymers). These various poly(aryl) structures can be classified into the following four types:

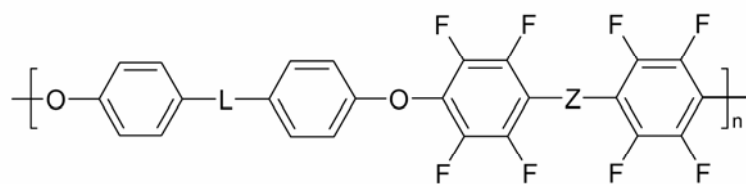
- *homo*-poly(aryl)s with C_{sp^2} –F bonds (type Ia)
- *homo*-poly(aryl)s with C_{sp^3} –F bonds (type Ib)
- statistical *co*-poly(arylethersulfone)s (type II)
- multiblock *co*-poly(aryl)s (type III)

The various poly(aryl) backbones of type Ia and Ib serve for the evaluation of appropriate combinations of groups Z and L (type Ia) and the most appropriate structural moieties of type Ib (bold structure segments in Figure 1) with emphasis on the following three aspects:

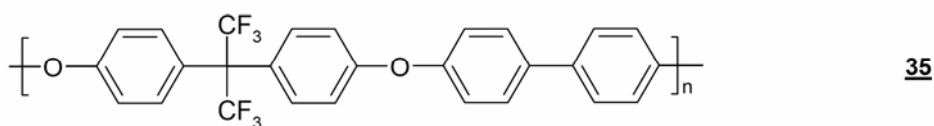
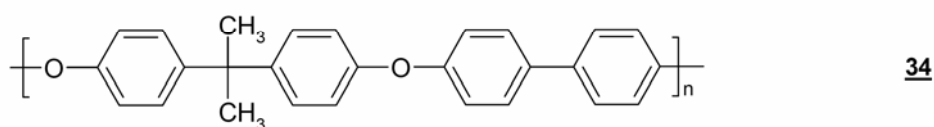
- (i) The corresponding (partly specially developed) monomers yield soluble polymers in high conversion and high molecular weights ($M_n > 10$ kDa) in a uniform distribution without or with only minor side or degradation reactions.
- (ii) The formed poly(aryl)s can be converted into their sulfonated analogons without loss of their film-forming properties.
- (iii) Pure or ionically crosslinked (blend) membranes can be cast and their properties relevant for fuel cell applications (ion-exchange capacity, specific resistance, water uptake, swelling degree, thermal and oxidative stability) are compared.

The development of a membrane material for a polymer electrolyte membrane fuel cell means that all of the requirements (i) – (iii) have to be met.

a.) homo-Poly(aryl)s of Type Ia



L	Z		Z	L	
C(CF ₃) ₂	bond	<u>26</u>	bond	C(CH ₃) ₂	<u>29</u>
	CO	<u>27</u>		SO ₂	<u>30</u>
	S	<u>28</u>		S	<u>31</u>
				9-fluorenyl	<u>32</u>
				bond	<u>33</u>



b.) homo-Poly(aryl)s of Type Ib

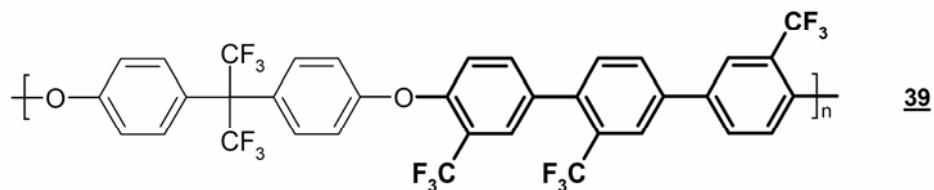
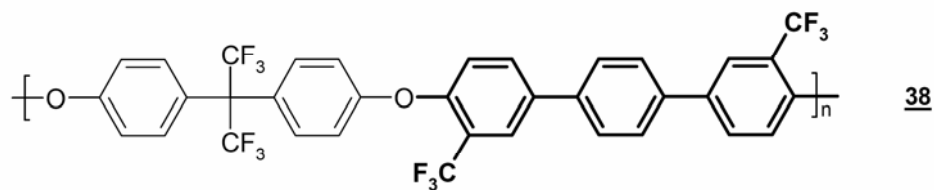
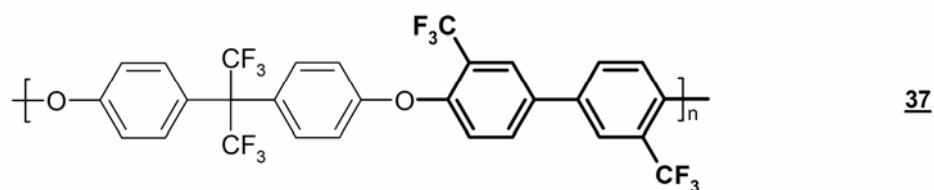
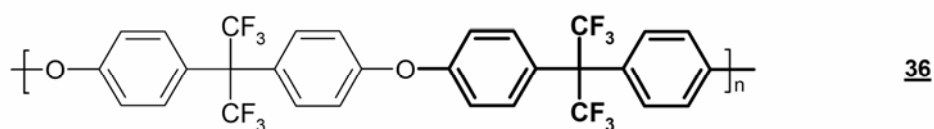
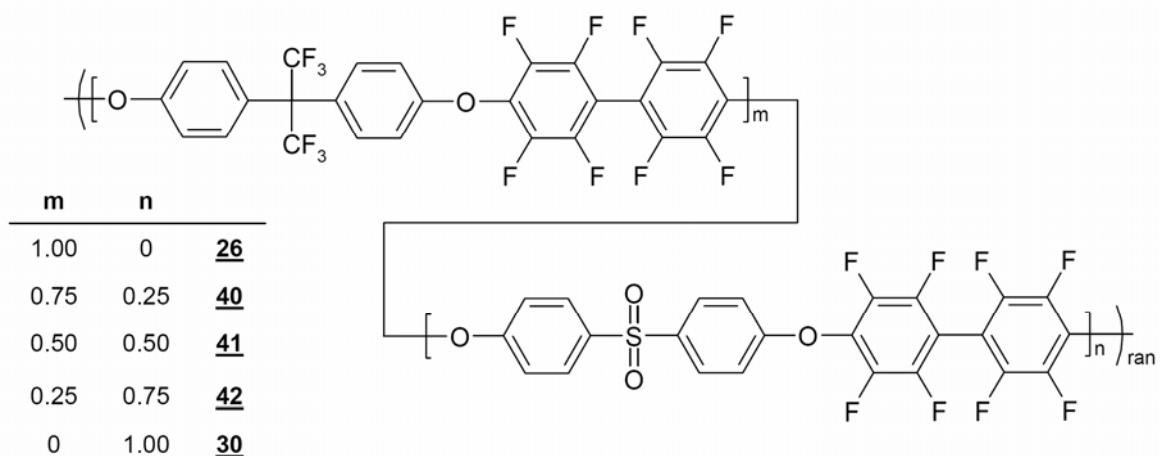


Figure 1: Overview of the various synthesized poly(aryl)s.

c.) Statistical co-Poly(aryl)s of Type II



d.) Multiblock co-Poly(aryl)s of Type III

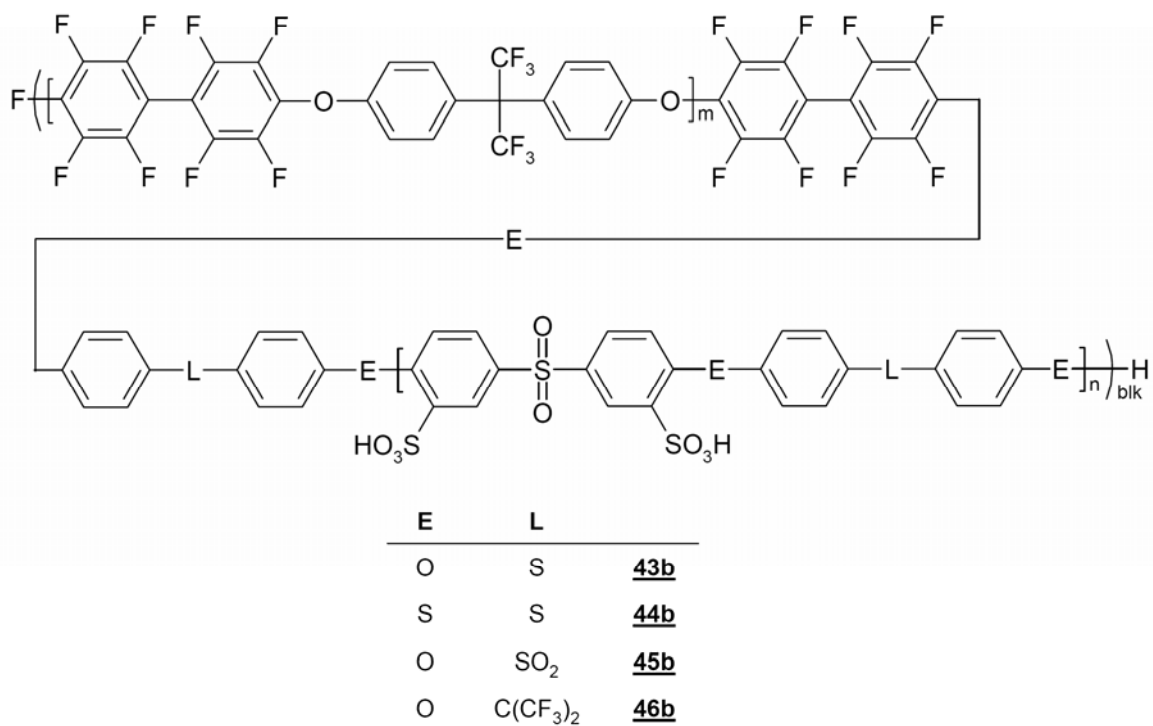


Figure 1 (continued)

Among the investigated structure combinations of poly(aryl)s of type Ia only a few are able to fulfil these requirements. The group Z in the perfluorinated moiety of the corresponding monomers (when L is constant and equal to the hexafluoroisopropylidene group $C(CF_3)_2$) has a great influence on the achievable molecular weight and the related molecular weight distribution. Under the alkaline conditions of the polycondensation process and in the presence of trace amounts of water hydroxide ions can be formed which react with the carbon atom (which is highly activated toward nucleophiles due to the electron withdrawing effects of the fluorine substituents) of the carbonyl bridge ($Z = CO$ in **27**) or with the carbon atom next to the sulfur atom in the thioether bridge ($Z = S$ in **28**), whereas the direct chemical bond ($Z =$ bond in **26**) turned out not to be susceptible in that way. As the mechanical properties of the resulting poly(aryl)s strongly depend on the molecular weight and its distribution, the structural moieties $Z = CO$ and $Z = S$ could be disregarded for further polymer development. The influence of the group L at fixed group Z ($Z =$ bond) on the achievable molecular weights and their distributions was rather low and correlated with the basicity (and thus with the nucleophilicity) of the bisphenolates used for the polycondensation reactions with decafluorobiphenyl ($Z =$ bond). Bisphenolates with low pK_{b1} values ($pK_{b1} < 3.7$, L = S (**31**), L = bond (**33**)) yielded non-soluble and crosslinked (*via* further nucleophilic substitution reactions of the remaining fluorine atoms in 2,2'- and 3,3'-position) polymers. All other bisphenolates that were reacted with decafluorobiphenyl (L = $C(CH_3)_2$ in **29**, L = SO_2 in **30** and L = 9-fluorenyl in **32**) led to high molecular weight polymers with similar molecular weight distributions. The poly(aryl)s **34** and **35** consisting of the nonfluorinated biphenylene instead of the octafluorobiphenylene moiety could not be obtained as high molecular weight and film-forming materials even under the severe conditions during the *Ullmann biaryl ether polycondensation* which was attributed to the lack of activating groups (with electron-releasing effects) within the biphenylene monomer.^[264, 274]

Poly(aryl) structures of type Ia which passed the requirements of aspect (i) (**26** – **30**, **32**) were subjected to conversion into their sulfonated forms by appropriate reagents (concentrated or fuming H_2SO_4 , chlorosulfonic acid, trimethylsilylchlorosulfonic acid). As in the case of the polycondensation reactions, chemical groups Z in the perfluorinated moiety of the poly(aryl) structure should be avoided, since either gelation takes place (**28**) or side and degradation reactions (**27**) give rise to a further broadening of the molecular weight distribution relative to the corresponding poly(aryl) finally leading to brittle products. Among the various structures with fixed Z ($Z =$ bond), the poly(aryl)s **26** (L = $C(CF_3)_2$) and **30** (L = SO_2) turned out to be the structural units being most resistant to the strongly acidic conditions during the sulfona-

tion process. Especially the bridge $L = C(CH_3)_2$ (**29**), whose introduction could be realised by the inexpensive and widely used monomer bisphenol A (annual production in the EU: 800,000 t/a),^[359] seems to be not appropriate for the intended application because of its sensibility to be cleaved by *ipso* substitution with H^+ and the resulting worse mechanical properties in comparison with the fluorinated analogon **26** ($L = C(CF_3)_2$).

Membrane properties of each poly(aryl) ionomer (prerequisite (iii)) were evaluated on the basis of their ionic crosslinked blends (with PBI) in order to reduce the intrinsically high water uptake and swelling degree of the parent ionomers by sustaining a sufficiently low specific resistance comparable to that of Nafion[®]. A comparison between the four PBI blend membranes on the basis of **26** ($L = C(CF_3)_2$), **29** ($L = C(CH_3)_2$), **30** ($L = SO_2$) and **32** ($L = 9\text{-fluorenyl}$) clearly confirmed the beneficial effects of the groups $L = C(CF_3)_2$ (**26**) and $L = SO_2$ (**30**) on the overall properties (but especially of the specific resistance and the mechanical stability) of the membrane. The blend membrane on the basis of **26** was tested in a DMFC-MEA and showed superior U-i characteristics than Nafion, which was mainly attributed to the observed lower methanol crossover.

Further characterization of the PBI blend membranes of the parent poly(aryl) ionomers **26** ($L = C(CF_3)_2$) and **30** ($L = SO_2$) revealed that the first one has a higher specific resistance while having a concomitant decreased water uptake due to the increased hydrophobicity of the $C(CF_3)_2$ compared to the SO_2 group in the poly(aryl) backbone. The PBI blend membrane on the basis of **30** shows inverse behaviour. These observations gave rise to the development of a series of statistical *co*-poly(aryl) ionomers (type II) consisting of both bridging groups $L = C(CF_3)_2$ (m) and $L = SO_2$ (n) in various ratios m and n in order to tailor the specific resistance and the water uptake of their PBI blend membranes. Although the beneficial effect of the 3,3'-disulfonated 4,4'-sulfonyldiphenylene unit ($L = SO_2$) on the specific resistance of the corresponding PBI blend membrane could clearly be seen, the closely related water uptake was still on a high level and its optimization potential was limited by the properties of the pure membrane **26** (with $L = C(CF_3)_2$). Gel permeation chromatography (GPC) revealed that the degradation of these various statistical *co*-poly(aryl) ionomers under the strongly acidic conditions of the postsulfonation process is closely connected with the content n of sulfone bridges ($L = SO_2$) in the backbone. This was explained with the protonation of the sulfone bridge and a subsequent nucleophilic attack of HSO_4^- at the sulfur atom which finally leads to a chain cleavage. In order to use the conductive effect of this structural moiety by avoiding the disadvantages (increased water uptake in case of a *homo*- or statistical *co*-poly(aryl) architecture, enhanced decomposition of the backbone under the strongly acidic conditions during the

postsulfonation process) a multiblock *co*-polymer structure (type III) was designed. Here the 3,3'-disulfonated 4,4'-sulfonyldiphenylene unit was embedded in one (hydrophilic) block by polycondensation of the *di*-sodium-4,4'-difluorodiphenyl-3,3'-disulfonate with various bisphenols (having different bridging atoms or groups E and L, cf. Figure 1 d.)) while another block (hydrophobic) was made up from the repeating structure of the nonsulfonated form of poly(aryl) **26** (L = C(CF₃)₂). In order to obtain structures which are comparable to Nafion[®] 117, the block lengths of the multiblock-*co*-poly(aryl) ionomers were fixed at m = 8 and n = 4 (Figure 1 d.)). This was synthetically realized by combining corresponding telechelic macromonomers which were prepared in the course of a molecular-weight controlled polycondensation process according to *Carothers' Equation*. NMR spectroscopic characterization of the various multiblock-*co*-poly(aryl) ionomers indicates that transesterification reactions occurred during the coupling reaction of the various telechelic macromonomers leading a structure with some deviations from the ideal composition (m = 8 and n = 4). The preparation of membranes was possible without the need of further blending. Their characterization revealed that unsymmetrically substituted thioether bridges (E = S) should be avoided since the interaction with water molecules (affecting especially the water uptake, but also the oxidative stability in aqueous environment) is stronger than in a symmetrically substituted thioether groups (L = S). A self-stabilizing effect of the thioether bridge (L = S) by oxidation to the sulfone bridge (L = SO₂) as reported earlier for *homo*-poly(thioetherketone)s^[201] could not be confirmed for the synthesized multiblock-*co*-poly(aryl) ionomers. Without the exception of the membrane **44b** (E = L = S) all others combine a low specific resistance with a clearly reduced water uptake in comparison to the membranes of type Ia and II. Although there is still a need for further optimization by comparing with Nafion[®] (especially in terms of oxidative stability) these multiblock-*co*-poly(aryl) ionomer structures show interesting and promising properties and offer a broad leeway for further possible combinations (e.g. ionic or covalent crosslinking).

Another promising development direction of this study is represented by the *homo*-poly(aryl) ionomers of type Ib which are summarized in Figure 1 b.). The main feature of these structures is that they have the advantages of a fluorinated backbone by avoiding further possible reactions affecting the membrane performance *via* the excess C_{sp²}-F bonds which are present in the other types of poly(aryl) ionomers (type Ia, II and III). Unlike to the *homo*-poly(aryl) ionomers of type Ia, the required monomers are not commercially available and need to be prepared in a many-step synthesis. Among the investigated *homo*-poly(aryl) ionomers **36** – **39** (Figure 1 b.)), **39** with the tris(trifluoromethyl)terphenyl structure fulfils the complex prerequisites (i) – (iii) best and provides a material with a lower specific resistance, with an only

slightly higher water uptake and swelling degree than that of Nafion[®]. Even the oxidative stability in H₂O₂ solution (5 wt.%) at 60°C in which the membrane was dimensionally stable without any mass loss for 24 hours shows the promising properties of the designed structure **39**.

Beside the development of new membrane materials this study gives an insight into structure-property relations of partially fluorinated poly(aryl) ionomers. The identification of stable structural moieties provides profound knowledge for further membrane development and offers a wide range for optimization and variation.

The second part of this work deals with the ESR spectroscopic investigation of monomeric model compounds representing structural moieties of a choice of the synthesized poly(aryl) ionomers (Figure 2) in the presence of photochemically generated HO· radicals. Deoxygenated solutions of the model compounds (in a water/methanol mixture) containing defined amounts of hydrogen peroxide were adjusted at the desired pH-value (by adding of H₂SO₄ or KOH) and exposed to UV light in the flow cell within the cavity of an ESR spectrometer.

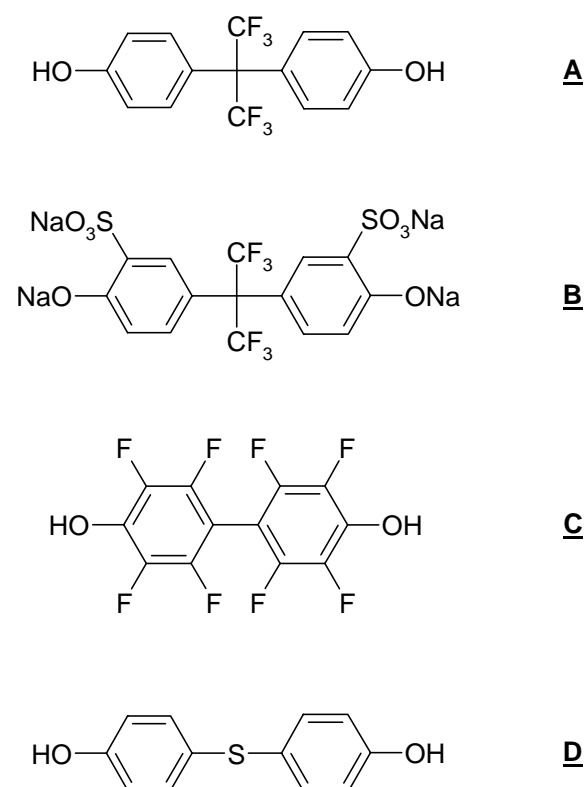


Figure 2: Overview of the investigated model compounds A – D.

While the model compounds **A** and **B** have C_{sp³}-F bonds, **C** represents a poly(aryl) structure with C_{sp²}-F bonds and **D** is a widely used nonfluorinated polymer building block (for example in the multiblock-*co*-poly(aryl)s of type III).

The model compound **A** causes oscillating and (with WINSIM[®]) not simulatable ESR signals (due to the additional time dependence) under alkaline conditions (pH = 12). In contrast, the other model compounds **B** to **D** give ESR signals (in alkaline medium under exposition to UV light) that could be assigned to radicals of the phenoxyl and benzosemiquinone type. With the exception of the sulfonated model compound **B** the pH range in which these radicals could be identified lies around the acid constants of HO[·] and H₂O₂ ($\text{pK}_a(\text{HO}^\cdot/\text{O}_2^\cdot) = 11.5$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOO}^-$ ($\text{pK}_a = 11.7$)). The latter fact has already been observed in a previous study of aromatic nonfluorinated model compounds^[180] and was attributed to an enhanced concentration of the superoxide radical anion (O₂^{·-}) in this pH range. Here O₂^{·-} can either react directly with the model compounds by addition to an aromatic ring of a phenoxyl radical followed by keto-enol tautomerism, deprotonation and photochemical cleavage of the formed peroxy bond ending up in a benzosemiquinone radical or it can react with HO[·] or O^{·-} to yield singlet oxygen (¹O₂). In previous studies,^[180, 242] it was further proposed that ¹O₂ might directly attack an aromatic ring by [2+2] cycloaddition which finally could lead to a benzosemiquinone radical under the applied reaction conditions.

As mentioned before the phenoxyl radical formation from the sulfonated model compounds **B** already starts at pH = 7.3 (or eventually at pH = 5.3 where an explicit simulation was not possible due to the bad signal-to-noise ratio) which was attributed to an intramolecular proton transfer from the hydroxyl to the sulfonate group (*via* a cyclic six-membered transition state) facilitating the one-electron oxidation of the phenolate group by HO[·] or O^{·-}. With an increase in the pH value of the solution of **B** the linewidths of the ESR signals broadened clearly. This was explained by the formation of ³O₂ which is known to cause spin exchange and thus leading to line broadening. As the investigated solutions were deoxygenated thoroughly before taking the ESR spectra, the triplet oxygen might be formed *in situ* from ¹O₂. While the fraction of oxygen molecules in the singlet state (¹O₂) is rather low or negligible in a working fuel cell, there are plenty of oxygen molecules in the triplet state (³O₂). ³O₂ might also be capable to form peroxy radicals with intermediately formed hydroxycyclohexadienyl radicals from the aromatic compounds finally resulting in phenoxyl or benzosemiquinone radicals.^[360] A comparison between the reaction products of the different model compounds **B**, **C** and **D** revealed that radicals of the same type are formed independent of the type of the C–F bond. Even in lack of C_{sp²}–H bonds (as shown by the model compound **C** where the C_{sp²}–H bonds are replaced by C_{sp²}–F bonds) phenoxyl and benzosemiquinone type radicals could be detected under alkaline conditions. In case of the model compound **C** a mechanism consisting of

a one-electron oxidation of the phenolate group and a subsequent nucleophilic substitution of F^- by OH^- was proposed.

Although the reaction conditions applied for the investigation of these model compounds are not exactly comparable to those in a working fuel cell, the following conclusions could be drawn:

- Alkaline conditions facilitate the formation of phenoxyl and benzosemiquinone type radicals, i.e. local inhomogeneities in pH should be avoided when such building blocks are present. The application of such aromatic building blocks in Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells (AAEMFC) holds the risk of an enhanced susceptibility to $HO\cdot$ and related radicals, especially when hydroxyl end groups are present.
- The number of potentially reactive end groups (especially of hydroxyl groups and fluorine atoms) should be minimized (e.g. by endcapping of the polymers with a monofunctional monomer)
- The ether bridge of poly(arylether)s has to be stabilized against $HO\cdot$ radical, acid or base induced cleavage by appropriate electron-withdrawing substituent in *ortho*- or *para*-position in order to reduce the probability of chain cleavage during fuel cell operation. Any cleaved ether bridges might activate a cascade of (further) radical induced reactions (especially in a locally alkaline medium).

Abkürzungen

AAEMFC	Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cell
ACP	Aromatische Kondensationspolymere
AFC	Alkaline Fuel Cell
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
AO	Atomorbital
BHPF	9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren
BHPFP	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan
BHPS	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon
DEFC	Direktethanolbrennstoffzelle (Direct Ethanol Fuel Cell)
DFBP	Decafluorobiphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle (Direct Methanol Fuel Cell)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Polymerisationsgrad (Degree of Polymerization)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E_D	Bindungsdissoziationsenergie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESR	Elektronenspinresonanz
ETFE	Poly(ethylen- <i>alt</i> -tetrafluoroethylen)
FEP	Poly(tetrafluoroethylen- <i>co</i> -hexafluoropropylen)
GPC	Gelpermeationschromatographie
hfcc	Hyperfeinkopplungskonstante
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IEC	Ionenaustauscherkapazität (Ion-Exchange Capacity)
INEPT	Intensive Nuclear Enhancement by Polarization Transfer
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight
MCFC	Schmelzcarbonatbrennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell)
MEA	Membrane Electrode Assembly
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidinon
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)

Nu	Nucleofug
OFB	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluoro-4,4'-biphenol
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell)
PAN	Polyacrylnitril
PBI	Polybenzimidazol
PDI	Polydispersitätsindex
PEM	Protonenaustauschermembrane (Proton Exchange Membrane)
PEMFC	Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)
PFSA	Poly(perfluoroalkylsulfonsäure)
PS	Polystyrol
PSSA	Poly(styrolsulfonsäure)
PSSNa	Poly(natriumstyrolsulfonat)
PTFE	Poly(tetrafluoroethylen)
PTFS	Poly(α,β,β -Trifluorostyrol)
PVDF	Poly(vinylidendifluorid)
RH	Relative Feuchte (Relative Humidity)
RME	Relative Membranbildungseigenschaften
RT	Raumtemperatur
SD	Sulfonierungsgrad (Sulfonation Degree)
SEBS	Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol
SFRP	Stable Free Radical Polymerization
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
sPEEK	Sulfoniertes Poly(etheretherketon)
sPEEKK	Sulfoniertes Poly(etheretherketonketon)
sPES	Sulfoniertes Poly(arylethersulfon)
TDP	4,4'-Thiodiphenol
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFE	Tetrafluoroethylen
TFS	α,β,β -Trifluorostyrol
TGA	Thermogravimetrie/Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
WU	Wasseraufnahme (Water Uptake)

Literaturverzeichnis

- [1] Entwicklung der erneuerbaren Energien im Jahr 2006 in Deutschland, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (21. Februar 2007).
- [2] M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**, 1463 – 1502.
- [3] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4587 – 4612.
- [4] B. Liu, G. P. Robertson, D.-S. Kim, M. D. Guiver, W. Hu, Z. Jiang, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1934 – 1944.
- [5] Frank Schönberger, Diplomarbeit, Saarbrücken, 2004.
- [6] W. R. Grove, *Phil. Mag. Ser. 3*, 1839, **14**, 127 – 130.
- [7] D. Oertel, T. Fleischer, Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz: Technische, ökonomische und ökologische Aspekte ihres Einsatzes in Verkehr und Energiewirtschaft, Erich Schmidt Verlag, 2001, 9 – 48.
- [8] D. Dunwoody, J. Leddy, *The Electrochemical Society Interface*, 2005, **14** (3), 37 – 39.
- [9] D. J. Connolly, W. F. Gresham, 1996, US 3282875.
- [10] C. Heitner-Wirguin, C., *J. Membr. Sci.*, 1996, **120**, 1 – 33.
- [11] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4670 – 4679.
- [12] H. Fujii, T. Ichikawa, *Physica B*, 2006, **383**, 45 – 48.
- [13] M. Dornheim, N. Eigen, G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Adv. Eng. Mater.*, 2006, **8** (5), 377 – 385.
- [14] M. Fichtner, *Adv. Eng. Mater.*, 2007, **7** (6), 443 – 455.
- [15] C. He, S. Desai, G. Brown, S. Bolleppalli, *The Electrochemical Society Interface*, 2005, **14** (3), 41 – 44.
- [16] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *J. Membr. Sci.*, 1983, **13**, 307 – 326.
- [17] K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.*, 2001, **185**, 29 – 39.
- [18] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4535 – 4585.
- [19] J. Kerres, E. Roduner, Wechselwirkungen, Universität Stuttgart, Jahrbuch 2001, 52 – 68.
- [20] G. Hübner, E. Roduner, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 409 – 418.
- [21] M. K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. J. Schlick, *Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7664 – 7670.
- [22] C. H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, VCH-Verlag, 1998.
- [23] J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, E. L. H. Yee, *Chem. Commun.*, 2006, 1428 – 1429.

- [24] J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, *Fuel Cells*, 2005, **5** (2), 187 – 200.
- [25] W. Li, X. Wang, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 15353 – 15358.
- [26] W. J. Zhou, S. Q. Song, W. Z. Lia, Z. H. Zhou, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, P. Tsiakaras, *J. Power Sources*, 2005, **140**, 50 – 58.
- [27] C. Lamy, S. Rousseau, E. M. Belgsir, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 3901 – 3908.
- [28] F. Schönberger, J. Kerres, *4th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (Beijing, China)*, 2006, May 14th – 20th, 35 – 36.
- [29] J. Kerres, *J. Membr. Sci.*, 2001, **185** (1), 3 – 27.
- [30] J. S. Lee, N. D. Quan, J. M. Hwang, S. D. Lee, H. Kim, H. Lee, H. S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2006, **12** (2), 175 – 183.
- [31] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4896 – 4915.
- [32] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules*, 1981, **14**, 1309 – 1315.
- [33] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules*, 1982, **15**, 136 – 144.
- [34] G. Gebel, J. Lambard, *Macromolecules*, 1997, **30**, 7914 – 7920.
- [35] G. Gebel, R. B. Moore, *Macromolecules*, 2000, **33**, 4850 – 4855.
- [36] A. L. Rollet, G. Gebel, J.-P. Simonin, P. Turq, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2001, **39**, 548 – 558.
- [37] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules*, 2002, **35**, 4050 – 4055.
- [38] B. Dreyfus, G. Gebel, *J. Phys.*, 1990, **51** (12), 1341 – 1354.
- [39] M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan, P. T. Yu, *The Electrochemical Society Interface*, 2005, **14** (3), 24 – 33.
- [40] K. Miyatake, M. Wanatabe, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16** (46), 4465 – 4467.
- [41] N. Deluca, Y. A. Elabd, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2006, **44**, 2201 – 2225.
- [42] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, H. Zhang, *J. Membr. Sci.*, 2003, **212**, 213 – 223.
- [43] J. Shim, H. Y. Ha, S.-A. Hong, I.-H. Oh, *J. Power Sources*, 2002, **109**, 412 – 417.
- [44] K. M. Nouel, P. S. Fedkiw, *Electrochim. Acta*, 1998, **43** (16 – 17), 2381 – 2387.
- [45] B. Bae, B.-H. Chun, H.-Y. Ha, I.-H. Oh, D. Kim, *J. Membr. Sci.*, 2002, **202**, 245 – 252.
- [46] B. Bahar, A. R. Hobson, J. A. Kolde, D. Zuckerbrod, 1996, US 5547551.
- [47] Y. Higuchi, N. Terada, H. Shimoda, S. Hommura, 2001, EP 1139472.
- [48] P. L. Antonucci, A. S. Aricò, P. Cretì, E. Ramunni, V. Antonucci, *Solid State Ionics*, 1999, **125**, 431 – 437.

- [49] G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, R. Vivani, *Adv. Mater.*, 1996, **8** (4), 291 – 303.
- [50] G. Alberti, M. Casciola, *Solid State Ionics*, 1997, **97**, 177 – 186.
- [51] C. Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani, J. B. Benziger, *J. Membr. Sci.*, 2004, **237**, 145 – 161.
- [52] V. F. D'Agostino, J. Y. Lee, E. H. Cook, 1977, US 4012303.
- [53] V. F. D'Agostino, J. Y. Lee, E. H. Cook, 1978, US 4107005.
- [54] V. F. D'Agostino, J. Y. Lee, E. H. Cook, 1978, US 4113922.
- [55] T. Momose, K. Tmoie, I. Ishigaki, J. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, **37**, 2165 – 2168.
- [56] T. Momose, H. Yoshioka, I. Ishigaki, J. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, **38**, 2091 – 2101.
- [57] B. Gupta, G. G. Scherer, *Chimia*, 1994, **48**, 127 – 137.
- [58] L. Gubler, N. Beck, S. A. Gürsel, F. Hajbolouri, D. Kramer, A. Reiner, B. Steiger, G. G. Scherer, A. Wokaun, B. Rajesh, K. R. Thampi, *Chimia*, 2004, **58**, 826 – 836.
- [59] T. Kallio, K. Jokela, H. Ericson, R. Serimaa, G. Sundholm, P. Jacobsson, F. Sundholm, *J. Appl. Electrochem.*, 2003, **33**, 505 – 514.
- [60] T. Kallio, M. Lundström, G. Sundholm, N. Walsby, F. Sundholm, *J. Appl. Electrochem.*, 2002, **32**, 11 – 18.
- [61] S. Holmberg, P. Holmlund, R. Nicolas, C.-E. Wilén, T. Kallio, G. Sundholm, F. Sundholm, *Macromolecules*, 2004, **37**, 9909 – 9915.
- [62] A. Panchenko, H. Dilger, E. Möller, T. Sixt, E. Roduner, *J. Power Sources*, 2004, **127**, 325 – 330.
- [63] S. A. Gürsel, Z. Yang, B. Choudhury, M G. Roelofs, G. G. Scherer, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (10), A1964 – A1970.
- [64] J. W. Burnaby, C. S. Vancouver, A. E. Steck, W. Vancouver, 1995, US 5422411.
- [65] R. B. Hodgdon, J. F. Enos, E. J. Aiken, 1967, US 3341366.
- [66] J. Yu, B. Yi, D. Xing, F. Liu, Z. Shao, Y. Fu, H. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 611 – 615.
- [67] J. Ding, C. Chuy, S. Holdcroft, *Chem. Mater.*, 2001, **13** (7), 2231 – 2233.
- [68] J. Ding, C. Chuy, S. Holdcroft, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **12**, 389 – 394.
- [69] C. Chuy, J. Ding, E. Swanson, S. Holdcroft, J. Horsfall, K. V. Lovell, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150** (5), E271 – E279.
- [70] S. G. Ehrenberg, J. S. Troy, G. E. Wnek, J. N. Rider, 1995, US 5468574.

- [71] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 1995, 950 – 953.
- [72] I. Gautier-Luneau, A. Denoyelle, J. Y. Sanchez, C. Poinسیون, *Electrochim. Acta*, 1992, **37** (9), 1615 – 1618.
- [73] M. Popall, X.-M. Du, *Electrochim. Acta*, 1995, **40** (13 – 14), 2305 – 2308.
- [74] L. Depre, J. Kappel, M. Popall, *Electrochim. Acta*, 1998, **43** (10 – 11), 1301 – 1306.
- [75] M. Jeske, C. Soltmann, C. Ellenberg, M. Wilhelm, D. Koch, G. Grathwohl, *Fuel Cells*, 2007, **7** (1), 40 – 46.
- [76] H. R. Allcock, R. M. Wood, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2006, **44**, 2358 – 2368.
- [77] R. Wycisk, J. K. Lee, P. N. Pintauro, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152** (5), A892 – A898.
- [78] H. R. Allcock, M. A. Hofmann, R. M. Wood, *Macromolecules*, 2001, **34**, 6915 – 6921.
- [79] H. R. Allcock, M. A. Hofmann, C. M. Ambler, R. V. Morford, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3484 – 3489.
- [80] A. L. Rusanov, D. Likhatchev, P. V. Kostoglodov, K. Müllen, M. Klapper, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **179**, 83 – 134.
- [81] R. Rulken, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Comm.*, 1994, **15**, 669 – 676.
- [82] J. Schauer, W. Albrecht, T. Weigel, V. Kudela, Z. Pientka, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **81**, 134 – 142.
- [83] K. Nakabayashi, Y. Shibasaki, M. Ueda, *Polym. Prepr.*, 2007, **48** (2), 332 – 333.
- [84] K. Miyatake, H. Iyotani, K. Yamamoto, E. Tsuchida, *Macromolecules*, 1996, **29**, 6969 – 6971.
- [85] M. Schuster, K.-D. Kreuer, H. T. Anderson, J. Maier, *Macromolecules*, 2007, **40**, 598 – 607.
- [86] W. L. Harrison, F. Wang, J. B. Mecham, V. A. Bhanu, M. Hill, Y. S. Kim, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2003, **41**, 2264 – 2276.
- [87] L. Wang, Y. Z Meng, S. J. Wang, X. Y. Shang, L. Li, A. S. Hay, *Macromolecules*, 2004, **37**, 3151 – 3158.
- [88] H.-H. Ulrich, G. Rafler, *Angew. Makromol. Chem.*, 1998, **263**, 71 – 78.
- [89] N. Shibuya, R. S. Porter, *Macromolecules*, 1992, **25**, 6495 – 6499.
- [90] J. Kerres, *Fuel Cells*, 2006, **6** (3 – 4), 251 – 260.
- [91] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guvier, S. D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, V 2004, **42**, 2866 – 2876.
- [92] J. Kerres, W. Cui, S. Reichle, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1996, **34**, 2421 – 2438.

- [93] V. Deimede, G. A. Voyiatzis, J. K. Kallitsis, L. Qingfeng, N. J. Bjerrum, *Macromolecules*, 2000, **33**, 7609 – 7617.
- [94] K. B. Willes, F. Wang, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2005, **43**, 2964 – 2976.
- [95] Y. S. Kim, M. J. Sumner, W. L. Harrison, J. S. Riffle, J. E. McGrath, B. S. Pivovar, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151** (12), A2150 – A2156.
- [96] Y. Gao, G. P. Robertson, D.-S. Kim, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, X. Li, S. Kaliaguine, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1512 – 1520.
- [97] K. Miyatake, N. Asano, M. Wanatabe, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2003, **41**, 3901 – 3907.
- [98] C. Lee, S. Sundar, J. Kwon, H. Han, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2004, **42**, 3621 – 3630.
- [99] C. Lee, S. Sundar, J. Kwon, H. Han, *Journal J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2004, **42**, 3612 – 3620.
- [100] S. Sundar, W. Jang, C. Lee, Y. Shul, H. Han, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2005, **43**, 2370 – 2379.
- [101] Y. Yin, O. Yamada, S. Hayashi, K. Tanaka, H. Kita, K.-I. Okamoto, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2006, **44**, 3751 – 3762.
- [102] Z. Qiu, S. Wu, Z. Li, S. Zhang, W. Xing, C. Liu, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6425 – 6432.
- [103] Y. Okazaki, S. Nagaoka, H. Kawakami, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2007, **45**, 1325 – 1332.
- [104] X. Y. Shang, D. Shu, S. J. Wang, M. Xiao, Y. Z. Meng, *J. Membr. Sci.*, 2007, **291**, 140 – 147.
- [105] D. Gomes, J. Roeder, M. L. Ponce, S. P. Nunes, *J. Membr. Sci.*, 2007, **295**, 121 – 129.
- [106] J. Li, H. Yu, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2007, **45**, 2273 – 2286.
- [107] L. Shen, G. Xiao, D. Yan, G. Sun, P. Zhu, Z. Na, *Polym. Bull.*, 2005, **54**, 57 – 64.
- [108] X. Glipa, M. E. Haddad, D. J. Jones, J. Rozière, *Solid State Ionics*, 1997, **97**, 323 – 331.
- [109] J. A. Asensio, S. Borrós, P. Gómez-Romero, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2002, **40**, 3703 – 3710.
- [110] H. Pu, Q. Liu, *Polym. Int.*, 2004, **53** (10), 1512 – 1516.
- [111] J. Jouanneau, R. Mercier, L. Gonon, G. Gebel, *Macromolecules*, 2007, **40**, 983 – 990.
- [112] Z. Li, J. Ding, G. P. Robertson, M. D. Guiver, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6990 – 6996.
- [113] D. Poppe, H. Frey, K. D. Kreuer, A. Heinzl, R. Mülhaupt, *Macromolecules*, 2002, **35**, 7936 – 7941.

- [114] D. S. Kim, K. H. Shin, H. B. Park, Y. S. Chung, S. Y. Nam, Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, 2006, **278**, 428 – 436.
- [115] M. K. Rahman, G. Aiba, M. A. B. H. Susan, Y. Sasaya, K.-I. Ota, M. Watanabe, *Macromolecules*, 2004, **37**, 5572 – 5577.
- [116] K. Miyatake, A. S. Hay, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2001, **39**, 3770 – 3779.
- [117] K. Jakoby, K. V. Peinemann, S. P. Nunes, *Macromol. Chem. Physic.*, 2003, **204**, 61 – 67.
- [118] B. Lafitte, P. Jannasch, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2005, **43**, 273 – 286.
- [119] B. Liu, G. P. Robertson, M. D. Guiver, Z. Shi, T. Navessin, S. Holdcroft, *Macromol. Rapid Comm.*, 2006, **27**, 1411 – 1417.
- [120] J. A. Kerres, D. Xing, F. Schönberger, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2006, **44**, 2311 – 2326.
- [121] F. Schönberger, M. Hein, J. Kerres, *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 547 – 554.
- [122] D. Lu, H. Zou, R. Guan, H. Dai, L. Lu, *Polym. Bull.*, 2005, **54**, 21 – 28.
- [123] X. Shang, S. Tian, L. Kong, Y. Meng, *J. Membr. Sci.*, 2005, **266**, 94 – 101.
- [124] A. Noshay, L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, **20**, 1885 – 1903.
- [125] M. Kido, Z. Hu, T. Ogo, Y. S. K.-I. Okamoto, J. Fang, *Chem. Lett.*, 2007, **36** (2), 272 – 273.
- [126] W. A. Thaler, *Macromolecules*, 1983, **16**, 623 – 628.
- [127] E. B. Orler, D. J. Yontz, R. B. Moore, *Macromolecules*, 1993, **26**, 5157 – 5160.
- [128] H. S. Chao, D. R. Kesley, 1996, US 6425000.
- [129] L. Zhang, S. Mukerjee, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (6), A1062 – A1072.
- [130] F. Wang, M. Hickner, Q. Ji, W. Harrison, J. Mechem, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *Macromol. Symp.*, 2001, **175**, 387 – 395.
- [131] F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, 2002, **197**, 231 – 242.
- [132] Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenki, X. Li, S. Kaliaguine, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3237 – 3245.
- [133] Y. Li, F. Wang, J. Yang, D. Liu, A. Roy, S. Case, J. Lesko, J. E. McGrath, *Polymer*, 2006, **47**, 4210 – 4217.
- [134] B. Liu, G. P. Robertson, M. D. Guiver, Y.-M. Sun, Y.-L. Liu, J.-Y. Lai, S. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2006, **44**, 2299 – 2310.
- [135] K. B. Wiles, C. M. de Diego, J. de Abajo, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, 2007, **294**, 22 – 29.

- [136] Y. S. Kim, B. Einsla, M. Sankir, W. Harrison, B. S. Pivovar, *Polymer*, 2006, **47**, 4026 – 4035.
- [137] X.-B. Zhu, H.-M. Zhang, Y.-M. Liang, Y. Zhang, B.-L. Yi, *Electrochem. Solid St.*, 2006, **9** (2), A49 – A52.
- [138] X. Zhu, H. Zhang, Y. Liang, Y. Zhang, Q. Luo, C. Bi, B. Yi, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17** (4), 386 – 397.
- [139] Y. Zhang, H.-M. Zhang, X.-B. Zhun, Y.-M. Liang, *Electrochem. Solid St.*, 2006, **9** (7), A332 – A335.
- [140] S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, K. Richau, *J. Membr. Sci.*, 2002, **203**, 215 – 225.
- [141] Z. Gaowen, Z. Zhentao, *J. Membr. Sci.*, 2005, **261**, 107 – 113.
- [142] T. Mathuraiveeran, K. Roelofs, D. Senftleben, T. Schiestel, *Desalination*, 2006, **200**, 662 – 663.
- [143] J.-D. Kim, T. Mori, I. Honma, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (3), A508 – A514.
- [144] J. Shan, G. Vaivars, H. Luo, R. Mohamed, V. Linkov, *Pure Appl. Chem.*, 2006, **78** (9), 1781 – 1791.
- [145] B. Mecheri, A. D'Epifanio, M. L. Di Vona, E. Traversa, S. Licocchia, M. Miyayama, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (3), A463 – A467.
- [146] J. Kerres, W. Cui, R. Disson, W. Neubrand, *J. Membr. Sci.*, 1998, **139**, 211 – 225.
- [147] J. Kerres, W. Cui, M. Junginger, *J. Membr. Sci.*, 1998, **139**, 227 – 241.
- [148] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, T. Häring, *Solid State Ionics*, 1999, **125**, 243 – 249.
- [149] J. A. Kerres, *Fuel Cells*, 2005, **5**, 230 – 247.
- [150] J. Kerres, A. Ullrich, T. Häring, M. Baldauf, U. Gebhardt, W. Preidel, *J. New Mat. Elect. Syst.*, 2000, **3**, 229 – 239.
- [151] M. Walker, K.-M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, E. Räuchle, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**, 67 – 73.
- [152] T. L. Norsten, M. D. Guiver, J. Murphy, T. Astill, T. Navessin, S. Holdcroft, B. L. Frankamp, V. M. Rotello, J. Ding, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 1814 – 1822.
- [153] C. K. Shin, G. Maier, B. Andreaus, G. G. Scherer, *J. Membr. Sci.*, 2004, **245**, 147 – 161.
- [154] C. K. Shin, G. Maier, G. G. Scherer, *J. Membr. Sci.*, 2004, **245**, 163 – 173.
- [155] T. Nakano, S. Nagaoka, H. Kawakami, *Polym. Adv. Technol.*, 2005, **16**, 753 – 757.
- [156] N. Asano, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2006, **44**, 2744 – 2748.

- [157] M. Aoki, N. Asano, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (6), A1151 – A1158.
- [158] H. Ghassemi, W. Harrison, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *Polym. Prepr.*, 2004, **45** (1), 68 – 69.
- [159] A. Roy, M. A. Hickner, X. Yu, Y. Li, T. E. Glass, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2006, **44**, 2226 – 2239.
- [160] H. Ghassemi, J. E. McGrath, T. A. Zawodzinski Jr, *Polymer*, 2006, **47**, 4132 – 4139.
- [161] J. E. McGrath, A. Roy, X. Yu, H.-S. Lee, A. Badami, H. Wang, M. Hill, Y. Li, *Meet. Abstr. – Electrochem. Soc.*, 2006, **601**, 1137.
- [162] J. Xie, D. L. Wood, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov, R. L. Borup, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152** (1), A104 – A113.
- [163] J. Xie, D. L. Wood, K. L. More, P. Atanassov, R. L. Borup, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152** (5), A1011 – A1020.
- [164] P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152** (11), A2256 – A2271.
- [165] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150** (11), A1523 – A1527.
- [166] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152** (1), A242 – A247.
- [167] J. P. Meyers, R. M. Darling, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (8), A1432 – A1442.
- [168] A. A. Franco, M. Tembely, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154** (7), B712 – B723.
- [169] A. Panchenko, H. Dilger, J. Kerres, M. Hein, A. Ullrich, T. Kaz, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2891 – 2894.
- [170] A. Panchenko, *J. Membr. Sci.*, 2006, **278** (1 – 2), 269 – 278.
- [171] S. Mitov, O. Delmer, J. Kerres, E. Roduner, *Helv. Chim. Acta*, 2006, **89**, 2354 – 2370.
- [172] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, M. E. Tisack, *J. Power Sources*, 2004, **131**, 41 – 48.
- [173] M. I. Bro, C. A. Sperati, *J. Polym. Sci.*, 1959, **38** (134), 289 – 295.
- [174] A. B. Anderson, T. V. Albu, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (1), 4229 – 4238.
- [175] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **492**, 134 – 145.
- [176] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *Electrochem. Solid St.*, 2006, **9** (6), A299 – A302.
- [177] S. Mitov, B. Vogel, E. Roduner, H. Zhang, X. Zhu, V. Gogel, L. Jörissen, M. Hein, D. Xing, F. Schönberger, J. Kerres, *Fuel Cells*, 2006, **6** (6), 413 – 424.

- [178] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (9), A1755 – A1759.
- [179] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154** (7), B652 – B656.
- [180] S. Mitov, Dissertation, Stuttgart, 2007.
- [181] R. Brückner, Reaktionsmechanismen, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, 2003.
- [182] Y. Luo, R. Huo, X. Jin, F. E. Karasz, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1995, **34**, 229 – 242.
- [183] S. Swier, Y. S. Chun, J. Gasa, M. T. Shaw, R. A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, 2005, **45** (8), 1081 – 1091.
- [184] A. Taeger, C. Volen, D. Lehmann, W. Lenk, K. Schlendstedt, J. Meier-Haack, *Macromol. Symp.*, 2004, **210**, 175 – 184.
- [185] D. Xing, J. Kerres, *Polym. Adv. Technol.*, 2006, **17**, 591 – 597.
- [186] G. L. Tullos, P. E. Cassidy, A. K. St. Clair, *Macromolecules*, 1991, **24**, 6059 – 6064.
- [187] S. Banerjee, G. Maier, M. Burger, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4279 – 4289.
- [188] K. S. Lau, T. K. Dougherty, 1989, US 4827054.
- [189] I. In, S. Y. Kim, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2006, **44**, 2440 – 2447.
- [190] K. R. Carter, S. Y. Kim, J. W. Labadie, *Polym. Prepr.*, 1993, **34** (1), 415 – 416.
- [191] J. Kerres, W. Zhang, L. Jörissen, V. Gogel, *J. New Mat. Elect. Syst.*, 2002, **5**, 97 – 107.
- [192] J. Kerres, W. Zhang, A. Ullrich, C.-M. Tang, M. Hein, V. Gogel, T. Frey, L. Jörissen, *Desalination*, 2002, **147**, 173 – 178.
- [193] H.-L. Wu, C.-C. M. Ma, H.-C. Kuan, C.-H. Wang, C.-Y. Chen, C.-L. Chiang, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2006, **44**, 565 – 572.
- [194] H.-J. Lee, M.-H. Lee, M.-C. OH, J.-H. Ahn, S. G. Han, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1999, **37**, 2355 – 2361.
- [195] J. Jiang, C. L. Callender, J. P. Noad, R. B. Walker, S. J. Mihailov, J. Ding, M. Day, *IEEE Photonics Tech. L.*, 2004, **16** (2), 509 – 511.
- [196] F. W. Mercer, R. C. Sovish, 1992, US 5115082.
- [197] Y. Dai, M. D. Guiver, G. P. Robertson, Y. S. Kang, K. J. Lee, J. Y. Jho, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1403 – 1410.
- [198] J. Ding, M. Day, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6054 – 6062.
- [199] Y. Yang, S. Holdcroft, *Fuel Cells*, 2005, **5** (2), 171 – 186.
- [200] F. Schönberger, J. Kerres, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2007, **45** (22), 5237 – 5255.
- [201] G. Xiao, G. Sun, D. Yan, *Polym. Prepr.*, 2003, **44** (1), 1235 – 1236.

- [202] S. Luňák, P. Sedlák, *J. Photoch. Photobio. A*, 1992, **68**, 1 – 33.
- [203] N. Jacob, I. Balakrishnan, M. P. Reddy, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 17 – 22.
- [204] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 671 – 698.
- [205] J. Bednarek, S. Schlick, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 9940 – 9944.
- [206] F. A. Villamena, J. K. Merle, C. M. Hadad, J. L. Zweier, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6083 – 6088.
- [207] G. A. Poskrebyshev, P. Neta, R. E. Huie, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106** (47), 11488 – 11491.
- [208] A. D. N. J. De Grey, *DNA Cell Biol.*, 2002, **21** (4), 251 – 257.
- [209] K. Ghandi, P. W. Percival, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107** (17), 3005 – 3008.
- [210] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Boss, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17** (2), 513 – 886.
- [211] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, A. B. Boss, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, **14** (4), 1985, 1041 – 1100.
- [212] X.-Y. Yu, J. R. Barker, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 1313 – 1324.
- [213] K.-D. Asmus, H. Möckel, A. Heinglein, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 1218 – 1221.
- [214] G. Wypych, *Handbook of Material Weathering* (3rd Edition), ChemTec Publishing, 2003.
- [215] J. L. Ferry, M. A. Fox, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 3705 – 3710.
- [216] K. E. O'Shea, C. Cardona, *J. Photoch. Photobio. A*, 1995, **91**, 67 – 72.
- [217] H. Mohan, J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **364**, 599 – 607.
- [218] R. Köster, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 749 – 755.
- [219] L. C. T. Shoute, J. P. Mittal, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 379 – 384.
- [220] X. Fang, H.-P. Schuchmann, C. v. Sonntag, *J. Chem. Soc. Perk. T. 2*, 2000, 1391 – 1398.
- [221] J. L. Hedrick, D. K. Mohanty, B. C. Johnson, R. Viswanathan, J. A. Hinkley, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1986, **23**, 287 – 300.
- [222] M. J. Jurek, J. E. McGrath, *Polym. Prepr.*, 1987, **28** (1), 180 – 183.
- [223] J. I. Lee, L. Y. Kwon, J.-H. Kim, K.-Y. Choi, D. H. Suh, *Angew. Makromol. Chem.*, 1998, **254**, 27 – 32.
- [224] J. Ding, M. Day, G. P. Robertson, J. Roovers, *Macromol. Chem. Physic.*, 2004, **205**, 1070 – 1079.
- [225] F. Mercer, T. Goodman, J. Woitowicz, D. Duff, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1992, **30**, 1767 – 1770.

- [226] J.-P. Kim, W.-Y. Lee, J.-W. Kang, S.-K. Kwon, J.-J. Kim, J.-S. Lee, *Macromolecules*, 2001, **34**, 7817 – 7821.
- [227] J. Ding, F. Liu, M. Li, M. Day, M. Zhou, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2002, **40**, 4205 – 4216.
- [228] F. W. Mercer, M. M. Fone, V. N. Reddy, A. A., Goodwin, *Polymer*, 1997, **38** (8), 1989 – 1995.
- [229] H. G. Rogers, R.A. Gaudiana, W. C. Hollinsed, P. S. Kalyanaraman, J. S. Manello, C. McGowan, R. A. Minns, R. Sahatjian, *Macromolecules*, 1985, **18**, 1058 – 1068.
- [230] J. J. Li, G. D. Anderson, E. G. Burton, J. N. Cogburn, J. T. Collins, D. J. Garland, S. A. Gregory, H.-C. Huang, P. C. Isakson, C. M. Koboldt, E. Q. Logusch, M. B. Norton, W. E. Perkins, E. J. Reinhard, K. Seibert, A. W. Veenhuizen, Y. Zhang, D. B. Reitz, *J. Med. Chem.*, 1995, **38**, 4570 – 4578.
- [231] A. H. Lewin, M. J Zovko, W. H. Rosewater, T. Cohen, *Chem. Commun.*, 1967, **2**, 80 – 81.
- [232] L. Wang, Y. Z. Meng, S. J. Wang, X. H. Li, M. Xiao, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2006, **43**, 6411 – 6418.
- [233] C. A. Uraneck, H. L. Hsieh, O. G. Buck, *J. Polym. Sci.*, 1960, **46** (148), 535 – 539.
- [234] W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2548 – 2559.
- [235] D. Gomes, S. P. Nunes, *Macromol. Chem. Physic.*, 2003, **204** (17), 2130 – 2141.
- [236] M. J. Jurek, J. E. McGrath, *Polymer*, 1989, **30**, 1552 – 1557.
- [237] M. J. Kunz, G. Hayn, R. Saf, W. H. Binder, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2004, **42**, 661 – 674.
- [238] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th Edition, John Wiley & Sons, 2004.
- [239] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 3. Auflage, Wiley-VCH, 1999.
- [240] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2. Auflage, Wiley-VCH, 2005.
- [241] A. Bosnjakovic, S. Schlick, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 4332 – 4337.
- [242] G. Hübner, *Dissertation*, Stuttgart, 1999.
- [243] WINSIM[®], National Institute of Environmental Health Science,
<http://www.niehs.nih.gov/research/resources/software/tools/index.cfm>.
- [244] Landolt-Börnstein, *Group II: Molecules and Radicals*, Springer-Verlag, 2006.
- [245] <http://www.gaussian.com>
- [246] L. Hermosilla, P. Calle, J. M. García de la Vega, C. Sieiro, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 1114 – 1124.

- [247] B. T. Nguyen, S. Creve, L. A. Eriksson, L. A. Vanquickenborne, *Mol. Phys.*, 1997, **91** (3), 537 – 550.
- [248] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90** (2), 1007 – 1023.
- [249] N. Rega, M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105** (24), 11060 – 11067.
- [250] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 5. Auflage, Springer Verlag, 2006.
- [251] C. Adamo, V. Barone, A. Fortunelli, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 8648 – 8652.
- [252] P. A. M. Dirac, *P. Roy. Soc. A*, 1929, **123**, 714 – 733.
- [253] J. C. Slater, *Phys. Rev. A*, 1951, **81**, 385 – 390.
- [254] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200 – 1211.
- [255] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098 – 3100.
- [256] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785 – 789.
- [257] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648 – 5652.
- [258] A. R. Rakitin, D. Yff, C. Trapp, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 6281 – 6292.
- [259] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *Macromol. Rapid Comm.*, 2003, **24**, 359 – 381.
- [260] H. R. Kricheldorf, *Macromol. Symp.*, 2003, **199**, 1 – 13.
- [261] I. Blagodatskikh, A. Sakunts, V. Shaposhnikova, S. Salazkin, I. Ronova, *e-Polymers*, 2005, 058.
- [262] H. R. Kricheldorf, R. Hobzova, L. Vakhtangishvili, G. Schwarz, *Macromol. Chem. Physic.*, 2005, **206**, 2133 – 2143.
- [263] A. Miyake, H. Adachi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1960, **15** (5), 883 – 887.
- [264] R. Viswanathan, B. C. Johnso, J. E. McGrath, *Polymer*, 1984, **25**, 1826 – 1836.
- [265] S. V. Vinogradova, A. V. Vasilev, V. A. Vasnev, L. V. Dubrovina, V. V. Korshak, *B. Acad. Sci. USSR Ch.*, 1971, **8**, 1770 – 1774.
- [266] T. Fukuoka, H. Tatehata, A. Mochizuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **80**, 1687 – 1696.
- [267] S. Oae, M. Yoshihara, W. Tagaki, *B. Chem. Soc. Jpn.*, 1967, **40**, 951 – 958.
- [268] V. Korshak, A. P. Kreshkov, S. V. Vinogradova, N. S. Aldarova, V. A. Vasnev, E. L. Baranov, M. V. Slavgorodskaya, A. I. Tarasov, T. I. Mitaishvili, *Org. Reactions*, 1970, **7**, 286 – 293.
- [269] H. Musso, H.-G. Matthies, *Chem. Ber.*, 1961, **94**, 356 – 368.
- [270] T. G. Fox, S. Loshaek, *J. Polym. Sci.*, 1955, **15** (80), 371 – 390.
- [271] J. J. Parlow, B. L. Case, M. S. South, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 6785 – 6796.
- [272] R. J. Abraham, I. S. Haworth, *J. Chem. Soc. Perk. T. 2*, 1988, 1429 – 1437.
- [273] L. Letot, J. Lescec, C. Quivoron, *J. Liq. Chromatogr.*, 1980, **3** (11), 1637 – 1655.

- [274] Y. Imai, H. Ishikawa, K.-H. Park, M.-A. Kakimoto, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1997, **35** (10), 2055 – 2061.
- [275] PSS Polymer Standards Service GmbH, <http://www.polymer.de>
- [276] C. Azuma, M. L. Dias, E. B. Mano, *Polym. Bull.*, 1995, **34**, 585 – 592.
- [277] C. Azuma, M. L. Dias, E. B. Mano, *Polym. Bull.*, 1995, **34**, 593 – 598.
- [278] M. L. Dias, C. Azuma, E. B. Mano, *Polym. Bull.*, 1996, **36**, 729 – 735.
- [279] N. D. Hann, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1977, **15**, 1331 – 1339.
- [280] M. Adler, H. Pasch, C. Meier, R. Senger, H.-G. Koban, M. Augenstein, G. Reinhold, *e-Polymers*, 2004, 055.
- [281] P. P. Nefedov, M. A. Lazareva, B. G. Belenkii, S. Y. Frenkel, M. M. Koton, *J. Chromatogr.*, 1979, **170**, 11 – 24.
- [282] R. García-Lopera, C. M. Gómez, C. Abad, A. Campos, *Macromol. Chem. Physic.*, 2002, **203**, 2551 – 2559.
- [283] D. Berek, D. Bakoš, L. Šoltés, T. Bleha, *J. Polym. Sci. Pol. Lett.*, 1974, **22**, 277 – 280.
- [284] D. Berek, D. Bakoš, T. Bleha, L. Šoltés, *Makromolekul. Chem.*, 1975, **176**, 391 – 398.
- [285] R. Su, W. Qi, Z. He, F. Jin, H. Ge, *J. Macromol. Sci. B*, 2006, **45**, 699 – 708.
- [286] W.-F. Chen, H.-Y. Lin, S. A. Dai, *Org. Lett.*, 2004, **6** (14), 2341 – 2343.
- [287] G. Rodriguez, P. Brant, *Organometallics*, 2001, **20** (11), 2417 – 2420.
- [288] S. A. Sicree, C. Tamborski, *J. Fluorine Chem.*, 1992, **59**, 269 – 273.
- [289] L. Xu, J. Cheng, M. L. Trudell, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 5388 – 5391.
- [290] S. Rozen, Y. Bareket, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 1457 – 1462.
- [291] A. V. Il'ina, A. Y. Davidochiv, S. V. Rogoshin, *B. Acad. Sci. USSR Ch.*, 1988, **12**, 2816 – 2818.
- [292] Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenki, X. Li, S. Kaliaguine, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6748 – 6754.
- [293] F. N. Büchi, G. G. Scherer, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (3), A183 – A188.
- [294] V. A. Paganin, E. Sitta, T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, **35**, 1239 – 1243.
- [295] A. K. Salunke, M. K. Madhra, M. Sharma, S. Banerjee, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2002, **40**, 55 – 69.
- [296] S. J. Osborn, M. K. Hassan, G. M. Divoux, D. W. Rhoades, K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Macromolecules*, 2007, **40**, 3886 – 3890.
- [297] J. Rozière, D. J. Jones, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, **33**, 503 – 555.
- [298] J. K. Lee, J. Kerres, *J. Membr. Sci.*, 2007, **294**, 75 – 83.

- [299] T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, 123.
- [300] R. S. Ward, R. L. Diaper, D. W. Roberts, *J. Surfactants Deterg.*, 2001, **4** (2), 185 – 190.
- [301] I. M. Gordon, H. Maskill, M.-F. Ruasse, *Chem. Soc. Rev.*, 1989, **18**, 123 – 151.
- [302] M. Mikolajczyk, *Phosphorus Sulfur*, 1986, **27**, 31 – 42.
- [303] J. Kerres, A. Ullrich, M. Hein, V. Gogel, K. A. Friedrich, L. Jörissen, *Fuel Cells*, 2004, **4**, 105 – 112.
- [304] G. von Fircks, H. Hausmann, V. Francke, H. Günther, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 5074 – 5079.
- [305] S. Mori, *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 1817 – 1818.
- [306] A. R. Weiss, E. Cohn-Ginsberg, *J. Polym. Sci. A2*, 1970, **8**, 148 – 152.
- [307] H. K. Mahabadi, K. F. O'Driscoll, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1283 – 1287.
- [308] H. K. Mahabadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, **30**, 1535 – 1544.
- [309] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, 1995.
- [310] C. Maes, J. Devaux, R. Legras, I. W. Parsons, P. T. McGrail, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1994, **32**, 3171 – 3182.
- [311] M. R. Rao, V. L. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**, 3425 – 3431.
- [312] M. Jayakannan, S. Ramakrishnan, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201** (7), 759 – 767.
- [313] G. C. Behera, S. Ramakrishnan, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2004, **42**, 102 – 111.
- [314] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, 1996.
- [315] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guvier, S. D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *Macromolecules*, 2004, **37**, 7960 – 7967.
- [316] L. Shen, G. Xiao, D. Yan, G. Sun, *e-Polymers*, 2005, 031.
- [317] V. Gogel, L. Jörissen, A. Chromik, F. Schönberger, J. Lee, M. Schäfer, J. Kerres, *Separ. Sci. Technol.*, eingereicht.
- [318] F. Schönberger, A. Chromik, T. Häring, Q. Li, J. O. Jensen, P. Noyé, N. Bjerrum, J. Kerres, *Fuel Cells*, eingereicht.
- [319] A. Nitzan, J. Ross, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59** (1), 241 – 250.
- [320] A. Rockenbauer, M. Györ, *J. Photochem.*, 1987, **38**, 109 – 116.
- [321] J. P. Laplante, R. H. Pottier, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 4759 – 4766.
- [322] J. K. S. Wan, S.-K. Wong, D. A. Hutchinson, *Accounts Chem. Res.*, 1974, **7** (2), 58 – 64.
- [323] P. J. Hore, C. G. Joslin, K. A. McLauchlan, *Chem. Soc. Rev.*, 1979, **8** (1), 29 – 61.
- [324] N. Hirota, K. Tominaga, S. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 2997 – 3010.

- [325] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, 1994.
- [326] P. Neta, R. H. Schuler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 912 – 913.
- [327] P. Neta, R. H. Schuler, *Radiat. Res.*, 1975, **64**, 233 – 236.
- [328] S. Steenken, *J. Chem. Soc. Farad. T. 1*, 1987, **83**, 113 – 124.
- [329] K. A. Hausser, *Naturwissenschaften*, 1960, **47**, 251.
- [330] A. E. da Hora Machado, R. Ruggiero, M. G. Neumann, *J. Photoch. Photobio. A*, 1994, **81**, 107 – 115.
- [331] E. A. Almeida, S. Miyamoto, G. R. Martinez, M. H. G. Medeiros, P. D. Mascio, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **482**, 99 – 104.
- [332] T. Kajiwara, D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 5886 – 5890.
- [333] J. Pola, M. Urabnová, Z. Bastl, Z. Plzák, J. Šubrt, I Gregora, V. Vorlíček, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8** (1), 187 – 191.
- [334] V. A. Benderskii, A. U. Goldschleger, A. V. Akimov, E. Y. Misochko, C. A. Wight, *Mendeleev Commun.*, 1996, **6**, 245 – 247.
- [335] I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2070 – 2071.
- [336] G. Camaggi, F. Gozzo, G. Cevidalli, *Chem. Commun.*, 1996, 313 – 314.
- [337] D. J. Byron, A. S. Matharu, R. C. Wilson, J. W. Brown, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, 1995, **258**, 95 – 106.
- [338] D. H. Sarr, C. Kazunga, M. J. Charles, J. G. Pavlovich, M. D. Aitken, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 2735 – 2740.
- [339] H. Zemel, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1419 – 1427.
- [340] M. Cocivera, M. Tomkiewicz, A. Groen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **20**, 6598 – 6603.
- [341] L. I. Grossweiner, G. W. Swenson, E. F. Zwicker, *Sciences*, 1963, **141** (3583), 805 – 806.
- [342] J. Feitelson, E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77** (1), 10 – 15.
- [343] J. Feitelson, E. Hayon, A. Treinin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **95** (4), 1025 – 1029.
- [344] G. Köhler, G. Kittel, N. Getoff, *J. Photochem.*, 1982, **18**, 19 – 27.
- [345] A. S. Jeevarajan, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 1520 – 1523.
- [346] Y. Kajii, R. W. Fessenden, *Res. Chem. Intermed.*, 1999, **25** (6), 567 – 582.
- [347] A. Bussandri, H. v. Willigen, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1524 – 1532.
- [348] A. Bussandri, H. v. Willigen, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 4669 – 4675.

- [349] G. Brunton, B. C. Gilbert, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc. Perk T. 2*, 1976, **11**, 1297 – 1273.
- [350] U. Schindewolf, H. Kohrmann, G. Lang, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1969, **8** (7), 512 – 513.
- [351] M. Ye, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1898 – 1902.
- [352] Z. B. Alfassi, L. C. T. Shoute, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1993, **25**, 79 – 90.
- [353] G. N. R. Tripathi, Y. Su, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 3478 – 3484.
- [354] G. V. Buxton, J. R. Langan, J. R. L. Smith, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 6309 – 6313.
- [355] D. M. Wiles, *Polym. Eng. Sci.*, 1973, **13** (1), 74 – 77.
- [356] J. Kerres, F. Schönberger, Fundamental Aspects of Membrane Degradation, International Workshop on Degradation Issues in Fuel Cells, Hersonissos, Crete (Greece), 19. – 21. September 2007.
- [357] G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2002, **27**, 507 – 526.
- [358] H. Meng, P. K. Shen, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8** (4), 588 – 594.
- [359] Roempp Online, Version 3.1, Thieme Chemistry, <http://www.roempp.com>
- [360] I. Suh, R. Zhang, L. T. Molina, M. J. Molina, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12655 – 12665.