



**Ionenleitfähigkeit in polymeren Matrices –
Synthese, Charakterisierung und Untersuchung dynamischer
Prozesse von neuen Lithium- und Protonenleitern**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Jochen Britz

geboren in Neuwied

Mainz 2009

Die vorliegende Arbeit wurde
in der Zeit vom 01.März 2006 bis zum 27.März 2009
am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
unter der Betreuung von Prof. Dr. Gerhard Wegner und Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt
ausgeführt.

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Hofmeister

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt und Prof. Dr. Gerhard Wegner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Holger Frey

Datum der mündlichen Prüfung: xx.05.2009

Chouchou

When you walk through a storm
Hold your head up high
And don't be afraid of the dark.
At the end of the storm
There's a golden sky
And the sweet, silver song of a lark.
Walk on, through the wind,
Walk on, through the rain,
Though your dreams be tossed and blown.
Walk on, walk on with hope in your heart,
And you'll never walk alone,
You'll never walk alone.

(Oscar Hammerstein II, * 12.07.1895, † 23.08.1960)

Abkürzungen und Symbole

Chemikalien

BMA	Butylmethacrylat
DEE	Diethylether
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSEPT	5-(3-(Diethoxy(methyl)silyl)allyl)-5-ethylpyrimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOA	(2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylacrylat
DOBA	(2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylacrylat
DOBMA	(2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylmethacrylat
DOID	Diethyl-2,5-dioxooctahydroimidazo[4,5- <i>d</i>]imidazol-3 <i>a</i> ,6 <i>a</i> -dicarboxylat
DOMA	(2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat
EE	Essigsäureethylester
EO	Ethylenoxid
GMA	Glycidylmethacrylat
HPT	5-Heptanoylpyrimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion
MCPBA	m-Chlorperbenzoesäure
MMA	Methylmethacrylat
MTID	3 <i>a</i> -Methyltetrahydroimidazo[4,5- <i>d</i>]imidazol-2,5(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-dion
PEB	Polyethylenbiguanid
PHMB	Polyhexamethylenbiguanid
PMB	Polymethylenbiguanid
PTPMA	Poly(2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trioxypyrimidin-5-yl)methacrylat
POFB	Poly(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorhexylen)biguanid
PPTDP	Poly(8-(propen-2-yl)-2-thioxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -purin-6(9 <i>H</i>)-on)
PTFB	Poly(2,2,3,3-tetrafluorbutylen)biguanid
PTMB	Polytetramethylenbiguanid
PS	Polystyrol
THF	Tetrahydrofuran

Methoden

DSC	differentielle Wärmefluss-Kalorimetrie
DC	Dünnschichtchromatographie
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
IS	Impedanzspektroskopie
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
SLS	statische Lichtstreuung
TGA(MS)	thermogravimetrische Analyse (Massenspektrometrie-Kombination)

Sonstige Abkürzungen und Symbole

A	Fläche [cm ²]
c	Konzentration [mol l ⁻¹]
d	Dicke [mm]
D	Diffusionskoeffizient [cm ² s ⁻¹]
ΔG	Änderung der freien Enthalpie [kJ mol ⁻¹]
ħ	Plancksches Wirkungsquantum: $h/2\pi = 1,054572 \times 10^{-34}$ J s
HV	Hochvakuum
Kp	Siedepunkt [°C]
l	Länge [m]
m	Masse [kg]
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichts [g mol ⁻¹]
M _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts [g mol ⁻¹]
PD	Polydispersität (M _w /M _n)
r	Radius [mm]
R	allgemeine Gaskonstante: 8,314472 J mol ⁻¹ K ⁻¹
R _f	Retardationsfaktor
RI / n _D ²⁰	Brechungsindex

RT	Raumtemperatur (295,73 K)
s	Löslichkeit
Sp	Schmelzpunkt [°C]
SPE	Festkörper-Polymerelektrolyt
T	Temperatur [°C]; [K]
T _d	thermische Zersetzungstemperatur [°C]; [K]
T _g	Glas(übergangs)temperatur [°C]; [K]
v	Geschwindigkeit [m s ⁻¹]
V	Volumen [l]; [m ³]
V _m	molares Volumen [m ³ mol ⁻¹]
α	Dissoziationsgrad
λ	Wellenlänge [nm]
ν	Frequenz [Hz]
η	Viskosität [N s m ⁻²]; [kg m ⁻¹ s ⁻¹]; [Pa s]; [mPa s] ≡ [cP]
φ	Phasenwinkel
σ	Leitfähigkeit [S cm ⁻¹]
τ	Moment (Rotation) [N m]; [kg m ² s ⁻²]
ω	Winkelgeschwindigkeit [rad s ⁻¹]
Ø	Durchmesser [mm]

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung.....	2
1.2 Allgemeines zu sekundären Lithiumionenbatterien.....	3
Funktionsweise; Separatormembran.....	3
Elektrodenmaterial und Elektrolyte.....	4
Sicherheitsrisiken; Festkörper-Polymerelektrolyte.....	5
drei unterschiedliche Ansätze der aktuellen Forschung.....	6
Lithiumionentransport, -überföhrungszahl, -salz.....	7
Motivation.....	8
1.3 Allgemeines zu Brennstoffzellen.....	9
Historie, Brennstoffzelltypen, Vorteile	9
Funktionsweise	10
Anforderungen, Entwicklung	12
Nachteile der Fluorpolymere	13
Wissensstand der wasserfreien Protonenleiter	14
Protonensolventien	16
polymergebundene Protonensolventien	17
Protonentransportmechanismen.....	18
Motivation.....	19
2 Synthese	20
2.1 Synthese der lithiumionenleitenden Polymere	20
2.1.1 2-Oxo-1,3-dioxolansubstituierte Monomere.....	20
2.1.2 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuransubstituierte Monomere....	24
2.1.3 2-Oxo-1,3-dioxolan- und 4,4-dimethyl-2-oxotetrahydrofuran- substituierte Polymere.....	26
2.1.4 Übersichtstabelle der lithiumionenleitenden Polymere	27
2.2 Synthese der Protonenleiter.....	28
2.2.1 Protonensolvenstragende Modellverbindungen, Monomere und Polymere.....	28
2.2.1.1 Barbitursäure-, (Pyrimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion)derivate.....	29
2.2.1.2 Hypoxanthin-, (1 <i>H</i> -Purin-6(7 <i>H</i>)-on)derivate.....	30
2.2.1.3 Glykoluril-, (Tetrahydroimidazo[4,5- <i>d</i>]imidazol- 2,5(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-dion)derivate.....	32
2.2.2 Poly(fluor)alkylenbiguanide.....	33
2.2.3 Übersichtstabelle der Protonenleiter.....	35
3 Charakterisierung	36
3.1 ¹ H- und ¹³ C-Kernresonanzmessungen.....	36
3.1.1 Lithiumionenleitende Polymere.....	36

3.1.2 Protonenleiter	38
3.2 Polymeranalytische Charakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie – GPC.....	45
3.2.1 Lithiumionenleitende Polymere.....	45
3.2.2 Protonenleiter.....	47
3.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie – HPLC	49
3.4 Matrixunterstützte Laserdesorptions- und Ionisationsmassenspektrometrie mit Flugzeitdetektion (MALDI-TOF-MS).....	53
4 Stabilität und thermische Eigenschaften.....	62
4.1 Thermogravimetrische Analyse – TGA	62
4.1.1 Lithiumionenleitende Polymere.....	62
4.1.2 Protonenleiter.....	64
4.2 Differentielle Wärmeflusskalorimetrie – DSC.....	67
4.2.1 Lithiumionenleitende Polymere.....	68
4.2.2 Protonenleiter	71
5 Copolymerisation.....	75
5.1 Lithiumionenleitende Polymere.....	75
6 Festkörper-NMR-Spektroskopie	79
6.1 Einführung	79
6.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie der lithiumionenleitenden Polymere ..	80
6.2.1 ¹³ C-Festkörper-NMR-Spektren.....	80
6.2.2 ¹ H-Festkörper-NMR-Spektren.....	83
6.2.3 ⁷ Li-Festkörper-NMR-Spektren.....	83
6.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie der Protonenleiter.....	90
6.3.1 ¹³ C-Festkörper-NMR-Spektren.....	90
6.3.2 ¹ H-Festkörper-NMR-Spektren	91
6.3.3 ¹⁵ N-Festkörper-NMR-Spektren.....	92
7 Ionenleitfähigkeit und Diffusion der polymeren Elektrolyte.....	95
7.1 Theorie und Methoden.....	95
7.1.1 Leitfähigkeitsmessungen via dielektrischer Spektroskopie.....	96
7.1.1A Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit aus der komplexen Impedanz...	98
7.1.1B Gleichstromleitfähigkeit mittels Extrapolation der Wechselstromleitfähigkeit.....	103

7.1.1C Gleichstromleitfähigkeit mittels komplexer dielektrischer Konstante....	104
7.1.1D Messzellgeometrien im Plattenkondensator mit blockierenden Elektroden...	107
7.1.2 Diffusionskoeffizient mittels gepulster Feldgradienten-NMR ..	109
7.1.3 Ionentransport in polymeren Matrices	112
7.1.3.1 Das „Freie Volumen Modell“	114
8 Leitfähigkeit und molekulare Diffusion - Ergebnisse	121
8.1 Lithiumleiter.....	121
8.1.1 Lithiumionenleitfähigkeit der Polymere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten in der Seitenkette....	122
8.1.2 Lithiumionenleitfähigkeit der Polymere mit 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten in der Seitenkette....	130
8.1.3 Überführungszahlen aus den Li ⁺ -Leitfähigkeiten der Polymer-Salz-Gemische gegen nichtblockierende, metallische Lithiumelektroden....	137
8.2 Protonenleiter.....	144
8.2.1 Protonenleitfähigkeit der Modellverbindungen, Oligomere und Polymere mit zyklischen Nucleobasen in der Seitenkette....	144
8.2.2 Protonenleitfähigkeit der Poly(fluor)alkylenbiguanide.....	154
8.2.3 Diffusionskoeffizienten von Polyethylenbiguanid (PEB) (35)..	163
9 Zusammenfassung	166
9.1 Lithiumleiter	166
9.1.1 Li ⁺ -Leitfähigkeiten der Polymere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten in der Seitenkette.....	166
9.1.2 Li ⁺ -Leitfähigkeiten der Polymere mit 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten in der Seitenkette.....	168
9.2 Protonenleiter.....	169
9.2.1 H ⁺ -Leitfähigkeiten der Modellverbindungen, Oligomere und Polymere mit zyklischen Nucleobasen in der Seitenkette.....	169
9.2.2 H ⁺ -Leitfähigkeiten der Poly(fluor)alkylenbiguanide.....	169
10 Experimenteller Teil.....	171
10.1 Geräte, Methoden und Chemikalien.....	171
10.2 Synthesen	174
10.2.1 Synthesen der lithiumionenleitenden Monomere	174
(2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat (DOMA) (2)	175

(2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylacrylat (DOA) (3)	177
(2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylmethacrylat (DOBMA) (6)	181
(2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylacrylat (DOBA) (7)	184
(4,4-Dimethyl-2-oxotetra-hydrofuran-3-yl)methacrylat (DOTHFMA) (8)	186
(4,4-Dimethyl-2-oxotetra-hydrofuran-3-yl)acrylat (DOTHFA) (9)	186
10.2.2 Synthesen der lithiumionenleitenden Polymere	188
Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat (PDOMA) (10)	189
Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylacrylat (PDOA) (11)	190
Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylmethacrylat (PDOBMA) (12)	191
Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylacrylat (PDOBA) (13)	192
Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat-co-methylmethacrylat (14)	193
Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat-co-butylmethacrylat (15)	194
Photochemische & anionische Polymerisation von 10	195
Poly(4,4-dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)methacrylat (PDOTHFMA) (16)	198
Poly(4,4-dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)acrylat (PDOTHFA) (17)	198
10.2.3 Synthesen der protonenleitenden Modellverbindungen und Polymere mit zyklischen Nucleobasen in der Seitenkette.....	200
5-Heptanoylpyrimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion (HPT) (18)	200
Poly(2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trioxypyrimidin-5-yl)methacrylat (PTPMA) (20)	201
5-(3-(Diethoxy(methyl)silyl)allyl)-5-ethylpyrimidin-2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trion (DMSEPT) (23)	202
8-(propen-2-yl)-2-thioxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -purin-6(9 <i>H</i>)-on (PTDP) (25)	203
Poly(8-(propen-2-yl)-2-thioxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -purin-6(9 <i>H</i>)-on) (PPTDP) (26)	204
3a-Methyltetrahydroimidazo[4,5- <i>d</i>]imidazol-2,5(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-dion (MTID) (27)	205
Diethyl-2,5-dioxooctahydroimidazo[4,5- <i>d</i>]imidazol-3a,6a-dicarboxylat (DOID) (30)	206
10.2.4 Synthesen der Poly(fluor)alkylenbiguanide	208
Poly(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorhexylen)biguanid (POFB) (31)	208
Poly(2,2,3,3-tetrafluorbutylen)biguanid (PTFB) (32)	208
Polyhexamethylenbiguanid (PHMB) (33)	209
Polytetramethylenbiguanid (PTMB) (34)	209
Polyethylenbiguanid (PEB) (35)	209
Polymethylenbiguanid (PMB) (36)	209
11 Literaturverzeichnis	212

1 Einleitung

Abnehmende Ölressourcen, höhere Kraftstoffpreise und eine notwendige Reduktion klimarelevanter und lokaler Emissionen verstärken den Druck, neue Energieträger und Energieumwandlungssysteme zu identifizieren.¹

Unsere Herausforderung besteht darin, eine saubere, sichere und zugleich zuverlässige Bereitstellung von Energie zu bezahlbaren Preisen und bei wirtschaftlicher Tragfähigkeit zu realisieren. In Einklang damit steht ein in den letzten Dekaden zunehmend verstärktes Forschungsinteresse an Energieträgern, die den Ansprüchen von portablen, elektronischen Geräten wie zum Beispiel Mobiltelefonen, Notebooks und MP3[®]-Playern genügen. Diese Rolle haben sekundäre Lithiumbatterien bereits weitestgehend übernommen.

“Hybrid Cars Now, Fuel Cell Cars Later”²

In Reihe geschaltete Sekundärzellen ermöglichen eine sowohl erhöhte Gesamtspannung als auch Nutzleistung. Auch für den Fahrzeugantrieb wächst daher die Bedeutung von wiederaufladbaren Sekundärzellen, wie die jüngst publik gemachte strategische Allianz zwischen der Evonik Industries AG und der Daimler AG belegt. In den gegenwärtigen seriellen- bzw. parallelen- und leistungsverzweigten (der Kombination aus seriellen und parallelen) Hybridantrieben wird die Lithiumionenbatterie, die den Elektromotor mit Strom versorgt, je nach Betriebsart und Fahrzustand ausschließlich bzw. zum Teil von einem verbrennungsmotorbetriebenen Generator aufgeladen. Dies gewährleistet eine verbesserte Effizienz, einen verringerten Kraftstoffverbrauch sowie Kosten-, Gewichts- und Platzersparnis.

Mittel- und langfristig sieht die Roadmap der Fahrzeughersteller vor, den herkömmlichen Verbrennungsmotor zumindest in Hybridfahrzeugen gegen eine Brennstoffzelle zu ersetzen. Aus technischen, aber nicht zuletzt auch aus infrastrukturellen und logistischen Gründen wird sich die Brennstoffzelle – so sind sich führende Experten einig – in den kommenden zwanzig Jahren immer mehr durchsetzen.

1.1 Zielsetzung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese, physikochemischen und polymerspezifischen Charakterisierung und insbesondere der impedanzspektroskopischen Untersuchung von sowohl neuartigen, solvensfreien lithiumionen- als auch protonenleitfähigen Polymermaterialien für potentielle Anwendungen in sekundären Lithiumionenbatterien bzw. in Hochtemperatur-Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (*engl.*: proton exchange membrane fuel cell, auch: polymer electrolyte membrane fuel cell, *PEMFC*), auf welche in den folgenden *Kapiteln 1.2 und 1.3* explizit eingegangen wird.

Beiden Typen von Ionenleitfähigen Membranen liegt das gängige Prinzip der chemischen Anbindung einer für den Ionentransport verantwortlichen Seitengruppe an eine geeignete Polymerhauptkette zugrunde („Entkopplung“; auch Immobilisierung), welcher hinsichtlich Glasübergangstemperatur (T_g), elektrochemischer und thermischer Stabilität (T_d) eine dynamisch *entkoppelte*, aber nicht minder bedeutsame Rolle zukommt. Die Transportaktivierung erfolgt in beiden Fällen thermisch.

Im Falle der Protonenleiter liegt die zusätzliche Intention darin, eine Alternative aufzuzeigen, in der die Polymerhauptkette *gekoppelt* direkt am Protonentransportmechanismus beteiligt ist, d.h., dass der translatorisch diffusive Ionentransport entlang der Hauptkette stattfindet und nicht zwischen benachbarten Seitenketten.

Ein Hauptaugenmerk der Untersuchungen liegt sowohl bei den lithiumionen- als auch den protonenleitfähigen Polymermembranen auf temperaturabhängigen dynamischen Prozessen der jeweiligen Ionenspezies in der polymeren Matrix, was die Ionenleitfähigkeit selbst, Relaxationsphänomene, die translatorische Ionendiffusion und im Falle der Protonenleiter etwaige mesomere Grenzstrukturübergänge umfasst.

1.2 Allgemeines zu sekundären Lithiumionenbatterien

Wiederaufladbare Lithiumionenbatterien müssen als Meilenstein der Entwicklung von Systemen der Energiespeicherung und -versorgung von mobilen und/oder tragbaren elektrischen und elektronischen Geräten gesehen werden. In diesen Batterien liegen die Lithiumionen in einem organischen Lösungsmittel gelöst vor und diffundieren frei zwischen zwei Halbzellen, der Anode und der Kathode, welche durch eine *Separatormembran* physikalisch voneinander isoliert werden.^{3, 4}

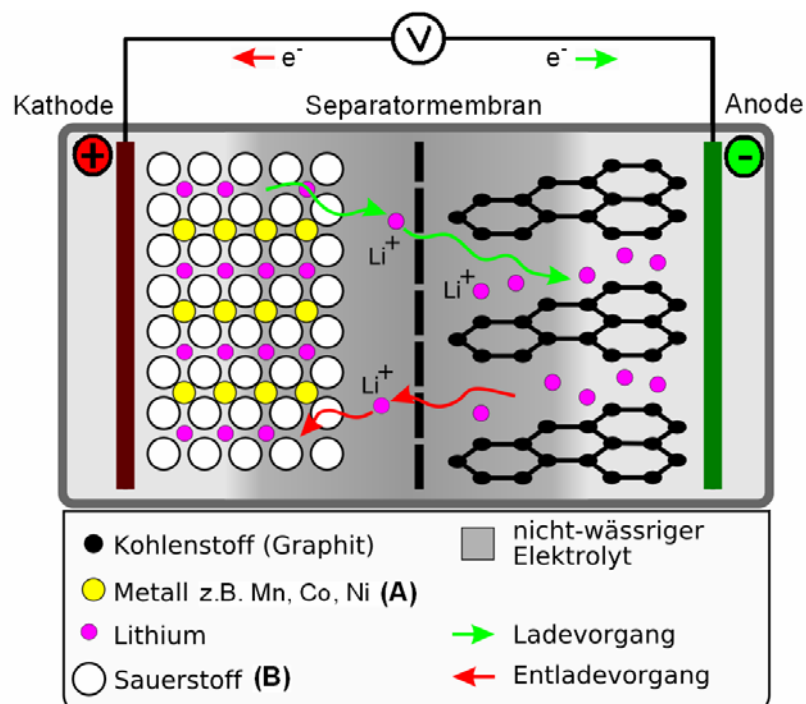


Abb. 1.2-1: Schema einer „rocking chair“-Batterie.

Letztere unterbindet den elektrischen Kontakt zwischen Anoden- und Kathodenmaterial, der zu katastrophalen Entladevorgängen führen würde. Jedoch soll die Membran den Transport der gelösten Lithiumionen (Li^+) zwischen Anode und Kathode während Lade- und Entladezyklus gewährleisten und muss zudem

hinsichtlich der jeweiligen Betriebsbedingungen ausreichend mechanisch, thermisch und elektrochemisch stabil sein.

Lithium stellt aufgrund seines leichten Äquivalentgewichts ($M = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$) und dem größten Standardoxidationspotential aller Elemente ($-3,04 \text{ V}$ bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode) ein attraktives *Elektrodenmaterial* für die Entwicklung von Batterien hoher Energiedichte dar. *Abb. 1.2-1* zeigt die schematische Darstellung einer „rocking chair“-Batterie, bei der die *Anode* nicht in Form von elementarem Lithiummetall wie bei Einweglithiumbatterien vorliegt, sondern als planare, ionogen gebundene Interkalationsschicht von eingelagerten Lithiumionen in einem Graphitgitter mit der Schichtfolge AB oder ABC, z.B. Li_xC_6 . Als *Kathode* fungieren tetragonal verzerrte, inverse Spinellstrukturen, bei denen die Lithiumkationen die Tetraederlücken besetzen, z.B. LiMn_2O_4 , aber auch andere Übergangsmetalloxide, z.B. LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ und Mischungen davon mit Mangananteilen kommen als Lithiumionenquelle zum Einsatz. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das elektroaktive Material sowohl im Anoden- als auch im Kathodenraum in Form von Partikeldispersionen vorliegt, wobei ein *Elektrolyt* den Kontakt zwischen den Partikeloberflächen für den Lithiumionentransport bewerkstelligen und im Kathodenraum zusätzlich für den elektrischen Kontakt zwischen Partikeln und Elektrode sorgen muss. Während der Lade- und Entladezyklen pendeln die Lithiumionen zwischen dem Elektrodenpaar hin und her, d.h. der Anodenoxidaions- und der Kathodenreduktionsprozess beim Entladen des Akkus läuft reversibel beim Aufladen ab. Die weitere Anforderung an den Elektrolyten ist eine hohe ionische Leitfähigkeit in der Größenordnung von $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei gleichzeitig hoher elektrochemischer Stabilität, hohem Siede- und niedrigem Schmelzpunkt, um eine sichere Arbeitsleistung über einen möglichst breiten Temperaturbereich zu gewährleisten.⁵ Lithiumsalzlösungen in typisch inerten aprotischen, organischen Lösungsmitteln haben sich als gute Elektrolyte für Lithiumionenakkumulatoren erwiesen, da sie diesen Anforderungen gerecht werden. Weitere, bis heute gültige, technische Richtdaten hinsichtlich Sicherheit, Stabilität und Lebenszeit bei einer Mindestenergiedichte von 120 W h kg^{-1} wurden 1991 vom „US Advanced Battery Consortium (USABC)“ geprägt.⁶ Mischungen von Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) erfüllen diese Anforderungen auch unter ökonomischen und marktbedingten Gesichtspunkten hinreichend gut, um in gegenwärtig kommerziellen Produkten Anwendung zu finden.^{7, 8} In diesen

Flüssigkeiten liegen Lithiumionen in einer tetraedrisch koordinierten Solvatationshülle gelöst vor. EC- und PC-Moleküle konkurrieren um die Besetzung der ersten Solvatationshülle um das Lithiumion herum und der Durchmesser des effektiv diffundierenden Ionen-Solvens-Adduktes wird durch Einstellen des besten EC-PC-Verhältnisses im System optimiert. Alkalisalze mit kleinen Gitterenergien und möglichst hohen Dissoziationsgraden α in Mischungen von EC und PC gewährleisten ein Maximum an freien, d.h. vollständig dissoziierten Ionen. Unterstützend hierfür erweisen sich Gegenanionen mit stark elektronegativen und polarisierbaren Gruppen, die den Lithiumionentransport im Idealfall nicht beeinflussen sollen. Letztendlich ist es die Konzentration der freien Ionen, die die makroskopische ionische Leitfähigkeit bestimmt.^{9, 10, 11} Die Dynamik des Ionentransport in solchen Systemen ist Gegenstand umfangreicher Simulationen.¹²

Lithiumionenbatterien, die flüssige organische Elektrolyte enthalten, bergen aber auch *Sicherheitsrisiken* in Form von abrupter Leckage, wenn mechanische Kräfte (z.B. bei einem Autounfall) einwirken oder im Falle von Überhitzung plötzliche unkontrollierte Entladung erfolgt.¹³ Daher sind präventive technische Maßnahmen erforderlich, wie z.B. Überdruckventile und hermetische Metallgehäuse, was zu einer unerwünschten Verringerung der effektiven Energiedichte der Lithiumionenbatterie führt. Ebenso beeinträchtigt das starre Metallgehäuse die Anpassungsfähigkeit der Batterie an kleine moderne, tragbare Elektrogeräte.¹⁴ Zudem verlangen einige potentielle Anwendungen, z.B. beheizbare Textilien oder biegsame Displays, intrinsisch flexible Akkumulatoren, die mit starren Gehäusen nicht realisierbar sind.

Die Probleme, die mit flüssigen Elektrolyten einhergehen, könnten vermieden werden, würde man Polymere als Ionentransportmedium in Batterien verwenden, welche Ionenleitung bei gleichzeitiger Elektrodenseparation durch eine einzige dünne Membran garantieren. Nach P.V. Wrights Entdeckung im Jahre 1975, dass Gemische von Alkalimetallsalzen und Polyethylenoxid (PEO) substantielle Ionenleitfähigkeit aufweisen, begann sich eine ausgiebige Forschung, sog. *Festkörper-Polymerelektrolyte* (engl.: solid polymer electrolyte, SPE) zu entwickeln.^{15,}
¹⁶ Aber erst 1978 schlug M. Armand Polymerelektrolyte aufgrund der Vorzüge der Festkörper-Elektrochemie und der einfachen Verarbeitung, die Kunststoffen inhärent ist, für die Konstruktion von Batterien vor.^{17, 18} In der Folge definierten P.G. Bruce und C.A. Vincent SPEs als ionisch leitende feste Phasen, die durch Auflösen von Salzen in Ionenkoordinierenden Makromolekülen gebildet werden.¹⁹

An dieser Stelle muss man zwischen *drei unterschiedlichen Ansätzen* differenzieren, welche allesamt in der derzeitigen Technologie zum Einsatz kommen.^{20, 21}

(a) Trockene SPEs:

Hierbei fungiert ein meist auf Ethylenoxid basierendes Polymer als Lösungsmittel für Lithiumsalze. Der Polymer-Salz-Komplex arbeitet nur bei Temperaturen oberhalb seines Glasübergangs, also im viskoelastischen Zustand, gut.

(b) Gelelektrolyte:

In diesem Fall bildet das Polymer eine Matrix, die von einem flüssigen Elektrolyten aufgequollen wird und dadurch die Flüssigkeit immobilisiert, so dass ein abruptes makroskopisches Auslaufen des Elektrolyten unterbunden wird. Das Polymer selbst leistet dabei keinen Beitrag zur Ionenleitfähigkeit.^{22, 23}

(c) Verbundwerkstoff-Elektrolyte (composite elektrolyte):

Sie beinhalten eine Verdichtung anorganischer Materialien mit großen spezifischen Oberflächen, die mit gebräuchlichen organischen Elektrolyten, einem SPE oder auch einem Gelelektrolyten, benetzt sind. Im Allgemeinen ist die Ionenmobilität in grenznahen Schichten bei ionischen Festkörpern im Kontakt mit dem Elektrolyten stark erhöht und die Kapillarkräfte, die zwischen den Partikeln wirken, immobilisieren den flüssigen Elektrolyten gegen unerwartete Leckage.²⁴

Ein Großteil der *aktuellen Forschung* von polymeren Solventien für sekundäre Lithiumionenbatterien befasst sich mit Polyalkylenoxiden mit besonderer Gewichtung auf PEO und seinen Derivaten, z.B. Block-, Pfropf-, Sternpolymeren und -copolymeren. Anfänglich wurde angenommen, dass die kristallinen Domänen im PEO-Salz-Komplex für den *Lithiumionentransport* verantwortlich sind, in denen sich die Ionen entlang den PEO-Helices oder in von PEO-Ketten gebildeten Kanälen fortbewegen. Jedoch stellte man schon bald fest, dass ausschließlich die amorphe Phase der Komplexe für die Ionenleitfähigkeit zuständig ist.²⁵ Die Leitfähigkeit steht daher in enger Verbindung mit der Segmentkettenbewegung des Polymers und

deren Temperatur- und Frequenzabhängigkeit skaliert mit dem Glasübergangsphänomen (Abb. 1.2-2).^{20, 26, 27}

Dies beschränkt die prinzipiell erreichbare Größenordnung der Lithiumionenleitfähigkeit auf Werte von $< 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 30 °C .²⁴

Abb. 1.2-2 zeigt schematisch den Ionentransport am Beispiel einer Polyalkylenoxid-Matrix. Molekulardynamiksimulationen suggerieren, dass die Koordination des Lithiumkations durch näherungsweise fünf Sauerstoffatome der EO-Ethereinheiten erfolgt, wodurch die Mobilität des Li^+ beträchtlich eingeschränkt wird.²⁸ Daher ist die Beweglichkeit des Li^+ in besonderem Maße von den Bewegungen der umgebenden PEO-Segmente abhängig und man beschreibt den Li^+ -Transport als die Bewegung der Li^+ zwischen unterschiedlichen Koordinierungsstandorten, die durch die PEO-Segmentbewegungen bewirkt wird. In diesem Zusammenhang ist von einer kooperativ koordinativen, kettensegmentunterstützten, molekularen Dynamik der Matrix die Rede, in der die zu transportierenden Ladungsträgerpartikel eine sukzessiv um- bzw. neugestaltete Umgebung vorfinden. Ein Maß für den Li^+ -Transport stellt hierbei die *Lithiumionenüberföhrungszahl* t_{Li^+} dar, die als Verhältnis der durch Li^+ transportierten Ladung zur gesamt transportierten Ladung definiert ist.

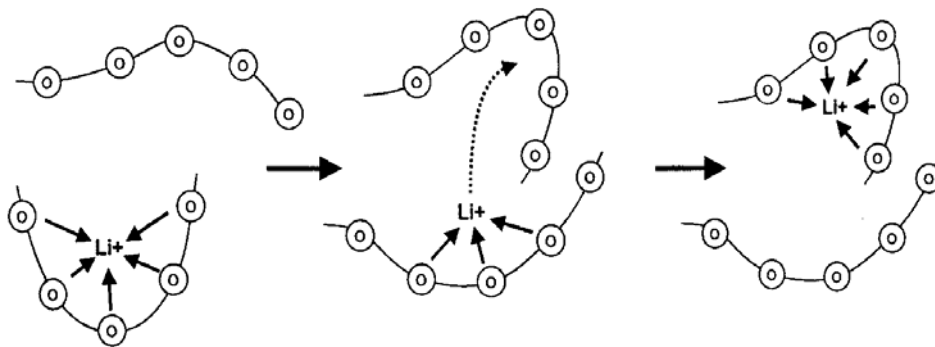


Abb. 1.2-2: Schema des Lithiumionentransports in einer Polyalkylenoxid-Matrix.²⁰ Die Kreise stellen Sauerstoffatome dar.

Der Einfluss von Ion-Ion-, Ion-Polymer- und Ion-Weichmacherwechselwirkungen beim Ionentransport in SPEs ist ausschlaggebend für die Wahl des *Lithiumsalzes*.²⁶ Wie bereits erwähnt, sind in SPEs hohe Dissoziationsgrade α der Alkalisalze von großer Bedeutung, weshalb ihre Gitterenergien möglichst gering sein sollten. Unterstützend hierfür erweisen sich hohe Dielektrizitätskonstanten ϵ der jeweiligen Polymerwirte, die eine bessere Ladungstrennung und somit höhere

Ionenleitfähigkeiten bewirken.^{29, 30} In Polymer-Salz-Mischungen werden daher solche Gegenanionen mit stark elektronegativen und polarisierbaren Gruppen, wie z.B. $-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $-\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{ClO}_4$, $-\text{PF}_6$ oder $-\text{AsF}_6$ eingesetzt.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad \text{Gl. 1-1}$$

Die für die Ionenleitung wichtigen Parameter wie die Glas temperatur oder die Salzkonzentration können durch das Mischungsverhältnis in einem weiten Bereich eingestellt werden. Es ist jedoch zu beachten, dass der Dissoziationsgrad mit zunehmender Salzkonzentration abnimmt. Ein Optimum an freien Ionen wird oftmals im Bereich von $\text{Li}/\text{O} \approx 0,04$ erzielt, womit das molare Verhältnis von Lithium(salz) zu Sauerstoffatomen in den Ethereinheiten gemeint ist.²⁰

Da sich Mischungen aus EC und PC als exzellente Lösungsmittel für Lithiumsalze in heutzutage eingesetzten Produkten erwiesen haben, ergab sich die *Motivation*, Polymere zu synthetisieren, die das Strukturelement von EC und PC (und deren Analoga) in ihrer Seitenkette tragen und daher als geeignete polymere Solventien für Lithiumsalze erscheinen. Wie man von PEO-basierten Materialien weiß, sollten die Strukturelemente der Seitenkette, die die Wechselwirkung mit den Lithiumionen eingehen, dynamisch weitestgehend von der Polymerhauptkette entkoppelt sein. Es sollte also ein flexibler Distanzhalter (*engl.:* spacer) zwischen Haupt- und Seitenkettenelementen dafür Rechnung tragen, dass die Dynamik der Hauptkette weitestgehend von der Bewegung der Seitenkettenelemente separiert wird. Demzufolge entschied man sich in der vorliegenden Arbeit, eine Serie von Acrylaten und Methacrylaten mit 2-Oxo-1,3-dioxolan- (Cyclocarbonat) und 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten (Pantolacton) variierender Spacerlänge in der Seitenkette herzustellen und ihr Potenzial als polymere Lösungsmittel von organischen Lithiumsalzen im Zusammenhang der Anforderungen von SPEs in Lithiumionenbatterien zu untersuchen.

1.3 Allgemeines zu Brennstoffzellen

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde 1839 von C. F. Schönbein am Zellsystem $\text{Pt(s)}|\text{O}_2(\text{g})|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt(s)}$ entdeckt. Es war aber Sir W. Grove, der ein Jahr später über „the batterized detonating gas“ publizierte. Bis 1950 geriet die „Gasbatterie“ aufgrund der Einfachheit von Dampfmaschinen und Verbrennungsmotoren bezüglich Brennstoffen und Materialien in Vergessenheit. Erst mit der bemannten Raumfahrt im Rahmen des Apollo- und Gemini-Projekts erfuhr die Entwicklung der Brennstoffzelle eine Renaissance. Schließlich konstruierte F. T. Bacon 1959 die erste Brennstoffzelle mit einer Leistung von fünf kW. In den Folgejahren entwickelten sich parallel zahlreiche *Brennstoffzelltypen*, die sich grundlegend in ihren Funktionsweisen und technischen Daten unterscheiden, aber je nach Anforderungsprofil allesamt kommerzielles Interesse wecken (*Tab. 1.3-1*).

Bezeichnung Brennstoffzelle (FC)	Elektrolyt	mobiles Ion	Anodengas	Kathodengas	Leistung (kW)	Betriebs-temperatur (°C)	elektr. Wirkungs-grad (%)
Alkali-FC (AFC)	aq. KOH	OH^-	H_2	O_2	10 - 100	< 80	60 - 70
Polymerelektrolyt-FC (PEMFC)	Polymermembran	H^+	H_2	O_2	0,1 - 500	60 - 80	35
Direktmethanol-FC (DMFC)	Polymermembran	H^+	CH_3OH	O_2	< 0,001 - 100	90 - 120	40
Phosphorsäure-FC (PAFC)	H_3PO_4	H_3O^+	H_2	O_2	< 10.000	200	38
Schmelzkarbonat-FC (MCFC)	Alkali-Karbonat-schmelze	CO_3^{2-}	$\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{Kohlegas}$	O_2	100.000	650	48
Festoxid-FC (SOFC)	Oxidkeramik	O^{2-}	$\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{Kohlegas}$	O_2 (Luft)	<100.000	800 - 1000	47

Tab. 1.3-1: Übersicht unterschiedlicher Brennstoffzelltypen.³¹

Die wichtigsten *Vorteile der Brennstoffzelle* im Vergleich zu Verbrennungsmotoren sind - neben geringen Emissionen, Reduzierung des Verbrauchs von fossilem Brennstoff und der Erzeugung von „sauberer“ Energie aus erneuerbaren Ressourcen - ihre höheren Wirkungsgrade, ihr geringer mechanischer Verschleiß aufgrund weniger sich bewegender Bauteile und ihr geräuschloses Arbeiten, welches sie sowohl für portable/mobile als auch für stationäre Energieanwendungen in Alternative zu Verbrennungsmotoren und Heizkraftwerken bzw. in Kombination mit Sekundärzellen prädestiniert.³² Trotz des hohen

Entwicklungspotenzials verhindern noch ein hoher Preis und (s.u. behandelte) technische Probleme den breiten und wirtschaftlichen Einsatz von Brennstoffzellen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Erforschung neuer Elektrolyte für Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (auch Polymerelektrolyt-membran-Brennstoffzelle, PEMFC). Im Folgenden wird daher zunächst ihre *Funktionsweise* und anhand einiger Membranmaterialien der Stand der Forschung und Technik vorgestellt:

PEMFC sind galvanische Elemente, die chemische Energie in elektrische Energie umwandeln. In diesem Fall dienen Wasserstoff und (Luft-)Sauerstoff als Brennstoffe, die elektrochemisch zu Wasser umgesetzt werden. *Abb. 1.3-1* zeigt den schematischen Querschnitt einer PEMFC.

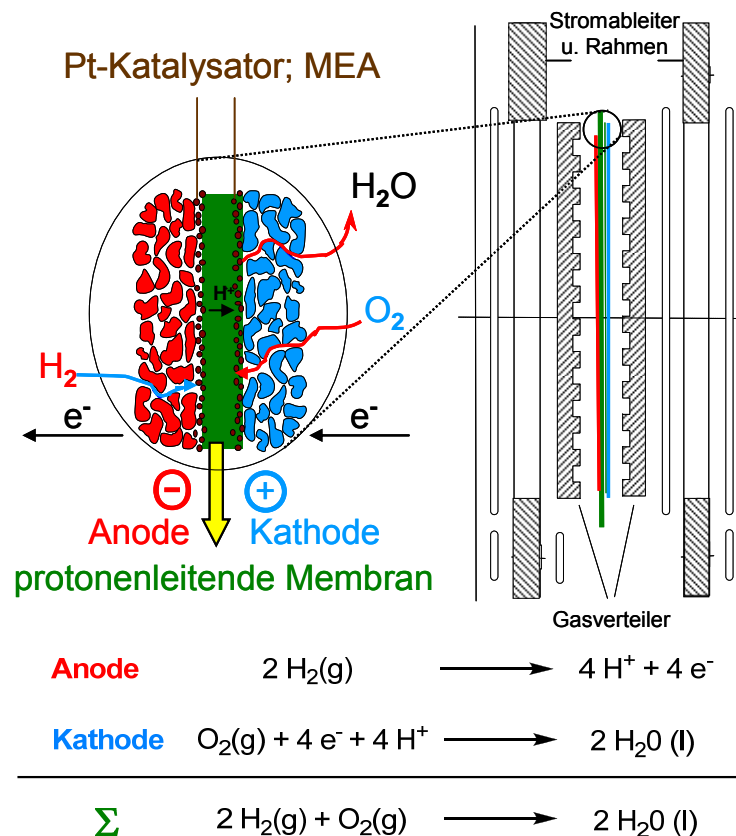


Abb. 1.3-1: Schematischer Aufbau einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle und Gesamtreaktionsgleichung mit H_2 als Brennstoff und O_2 als Reaktand.

Das elektrochemische Herz einer PEMFC ist die Membran-Elektroden-Anordnung (*engl.*: membrane electrode assembly, MEA). Die MEA besteht aus zwei porösen Elektroden, die ein Zu- und Abströmen der Brennstoffe ermöglichen, einer Protonenaustausch- bzw. Polymerelektrolytmembran, die die Elektroden(gas)räume

physikalisch und elektrochemisch voneinander trennt und Katalysatorschichten auf beiden Elektroden. Der über Gasverteiler auf die Anode zugeleitete Wasserstoff wird an der Grenzfläche Katalysator/Elektrolyt, dem sog. Dreiphasenkontakt, ionisiert. Während die Elektronen über den Stromableiter zur Kathode wandern, diffundieren die resultierenden Protonen durch die Membran zur Kathode, wo sie unter Reduktion von Sauerstoff zu Wasser reagieren. Bei Niedertemperatur-PEMFC findet diese Reaktion bei einer Arbeitstemperatur von etwa 60-120 °C statt. Ein optimaler Kontakt zwischen Katalysator, Elektrolyt, Elektrode und Brennstoff bewirkt dabei eine hohe Effizienz der Ionisation, weshalb Elektroden mit möglichst großer Oberfläche pro Volumeneinheit hierfür zum Einsatz kommen. Trotz der hohen Reaktivität von Wasserstoff muss die elektrochemische Reaktion katalysiert werden, um hinreichende Ionisationsraten zu gewährleisten.³³ Dies geschieht mit einer Platin-Katalysatorschicht, die sich sowohl an der Grenzfläche der Elektrolytmembran zur Anode als auch zur Kathode befindet.

Die sich ergebende Spannung einer einzelnen Brennstoffzelle hängt von der Art des Brennstoffs ab und wird im Fall der Wasserstoff-Sauerstoff-PEMFC vom Standardreduktionspotential des Sauerstoffs der Kathodenhalbzelle bestimmt, welches 0,68 V beträgt. Die Gesamtspannung kann erhöht werden, indem mehrere Zellen in Serie geschaltet werden (*engl.*: stack). Vom technischen Standpunkt hat sich die Verwendung von sog. bipolaren Platten bewährt, welche über Kanäle die Kathode mit Sauerstoff bzw. die Anode mit Brennstoff speisen und die eine elektrische Verbindung über die ganze Oberfläche einer Anode mit der Kathode der benachbarten Zelle bewerkstelligen (*Abb. 1.3-2*).³⁴

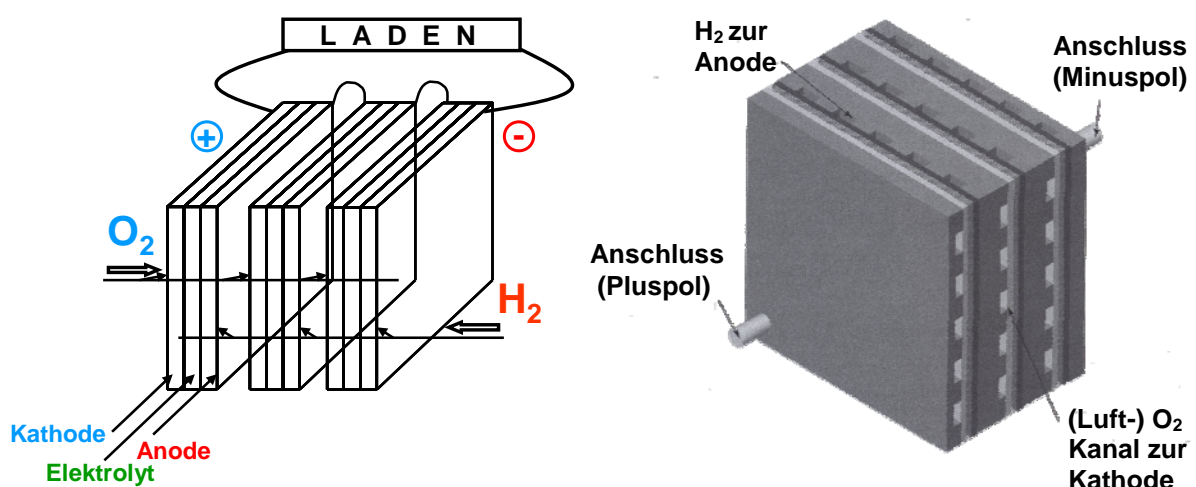


Abb. 1.3-2: Schema einer Serienschaltung von drei Zellen (links) mittels bipolaren Platten (rechts).³⁴

Die wichtigsten *Anforderungen* an Polymerelektrolytmembranen sind eine ausreichende thermische, (elektro)chemische und mechanische Stabilität, eine hohe Protonenleitfähigkeit von mindestens $0,001 \text{ S cm}^{-1}$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$, eine geringe Brennstoffpermeabilität und ein geringes Maß an Quellung.³⁵ Außerdem sollte die Membran einen Preis von $30 \text{ US\$ pro m}^2$ nicht überschreiten und ihre Betriebstemperatur auf bis zu $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erweitert werden, um die Effektivität der katalysierten Ionisationsreaktion zu steigern und auf diese Weise teuren Platinkatalysator einzusparen.

Die *Entwicklung* der PEM wurde 1960 im Rahmen des Gemini-Projekts von General Electric in Form einer Polystyrolsulfonat-Membran initiiert, welche jedoch unter Brennstoffzellenbedingungen keine ausreichende elektrochemische Stabilität aufwies.³⁶ In der Folge entwickelten DuPont und Dow Chemicals Membranen mit den Handelsnamen Nafion[®] bzw. Dow[®]. Bei diesen Membranen handelt es sich um perfluorierte Polyalkylene mit hydrophilen Sulfonsäuren in den Seitenketten, die via Copolymerisation von perfluorierten Vinylether- mit Tetrafluorethen-Comonomeren in verschiedenen molaren Zusammensetzungen synthetisiert werden können. Die Konstitution von hydrophoben Polymerhauptketten mit dissoziierbaren hydrophilen Seitengruppen entspricht Ionomeren, welche sich unter Ausbildung von Domänen bereits im trockenen Zustand im Polymer entmischen (*Abb. 1.3-3*). Durch die perfluorierten Seitenketten sind die Sulfonsäuregruppen superazide, d.h. sie dissoziieren vollständig.³⁷

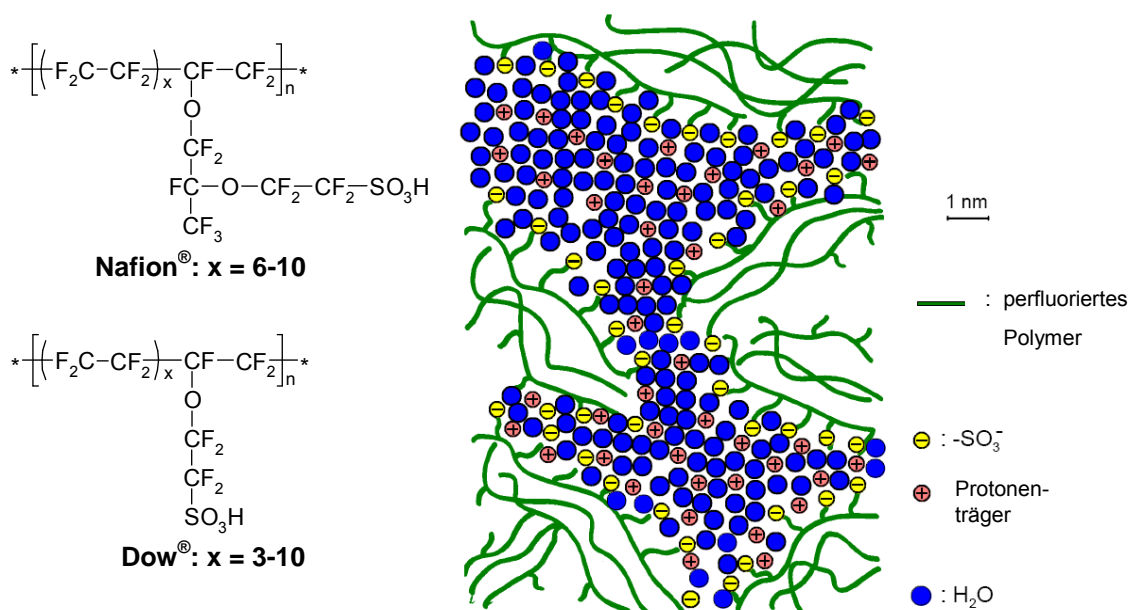


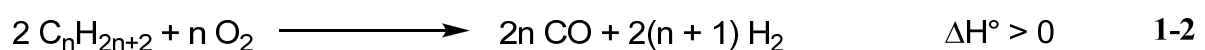
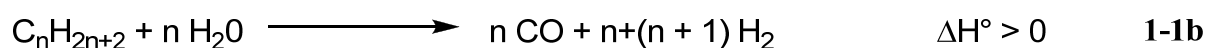
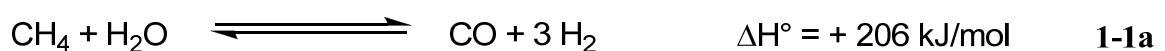
Abb. 1.3-3: Chemische Struktur von Nafion[®] und Dow[®] (links) und Nanostruktur einer gequollenen Membran (rechts).³⁸

Durch die Quellung mit Wasser wird die Entmischung in den Polymeren zusätzlich verstärkt. Dabei werden die hydrophilen Sulfonsäuregruppen solvatisiert und es bilden sich Nanokanäle aus, bei denen die funktionellen Säuregruppen der Wasserphase zugewandt sind. Folglich dissoziieren die aggregierten Sulfonsäuren und übertragen ihre Protonen auf solvatisierende Wassermoleküle. Die Protonenleitung erfolgt in diesen hydrophilen Nanokanälen (*Abb. 1.3-3*).

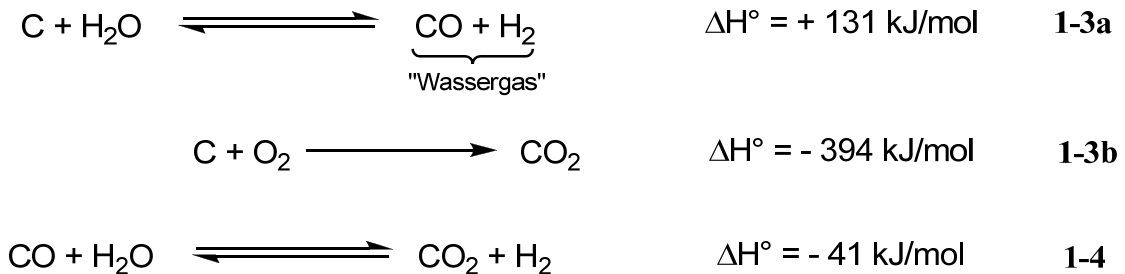
Die perfluorierten hydrophoben Domänen sind dagegen für die morphologische Stabilität verantwortlich und verhindern die Auflösung in Wasser.³⁸

Nachteile dieser Fluorpolymere sind ihr sehr hoher Preis, der sie für kommerzielle Anwendungen in der Fahrzeugbranche unattraktiv macht und ihre geringe Umweltfreundlichkeit, vor allem aufgrund der persistenten, bioakkumulativen und kanzerogenen Perfluorooctansäure (PFOA), die bei der Herstellung von Fluorpolymeren als Emulgator verwendet wird. Außerdem ist die Betriebstemperatur in solchen Brennstoffzellen bei Normaldruck auf maximal 100 °C, den Siedepunkt von Wasser, beschränkt, da die hohe Protonenleitfähigkeit in den hydrophilen Nanokanälen von Wasser abhängig ist und diese im trockenen Medium dramatisch sinkt.³⁹ Ein weiteres Problem in diesem Zusammenhang stellt die „elektroosmotische Wassermittführung“ dar, da pro Proton, das von der Anode zur Kathode transportiert wird, je nach Betriebszustand zwei bis zwölf Wassermoleküle mitgeführt werden. Dies macht ein Befeuchten der Reaktionsgase notwendig, das sog. „Wassermanagement“. Durch die limitierte Betriebstemperatur ergeben sich eine Reihe an Folgeproblemen:

Verwendet man Kohlenwasserstoffe oder Methanol wie z.B. in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC, *engl.*: direct methanol fuel cell) als Brennstoff, so entsteht bei dessen Reformierung das Pt-Elektrokatalysatorgift Kohlenmonoxid (*engl.*: CO-poisoning), wobei die Toleranz des Katalysators gegenüber CO mit steigender Temperatur zunimmt.⁴⁰ Bei DMFC dient der Pt-Elektrokatalysator, der Wasserstoff in Protonen und Elektronen ionisiert, allerdings gleichzeitig als Reformierungskatalysator zur Darstellung von Wasserstoff (*Gl. 1-1*), welcher aber erst



deutlich über 100 °C eine zufriedenstellende Aktivität aufweist. Dagegen enthält der Wasserstoff, den man für den Betrieb von PEMFC verwendet, bei den meisten großtechnischen Darstellungen bereits Kohlenmonoxid.



Wasserstoff kann auf verschiedene Weisen technisch dargestellt werden: Dem Steam-Reforming-Verfahren von Erdgasen und Erdölfraktionen (*Gl. 1-1a und 1-1b*), der partiellen Oxidation von schwerem Heizöl und Erdölrückständen (*1-2*), der Kohlevergasung (*1-3a*), bei der man sich die Kombination mit dem exothermen Prozess der Kohleverbrennung zunutze macht (*1-3b*) und der Konvertierung von Kohlenstoffmonoxid (*1-4*), die im Falle der Tieftemperaturkonvertierung in der Regel mit den Reaktionsgemischen aus einem Steam-Reforming-Prozess erfolgt. Der in der Summe hohe Energieverbrauch zur Darstellung von Wasserstoff unter Bedarf an teuren Katalysatoren und/oder hohen Drücken, dessen Aufreinigung von Kohlenmonoxidresten zur Vermeidung des CO-poisoning und die schwierige Wasserstofflagerung bestimmen den aktuell teuren Preis von reinem Wasserstoff. Dennoch wurden auf dem Gebiet einer wirtschaftlicheren Wasserstoffherstellung kürzlich vielversprechende Lösungsansätze veröffentlicht.⁴¹

Um den vielfältigen Herausforderungen gerecht zu werden, wird bei den gegenwärtig mit Fluorpolymer betriebenen PEMFC ein großer und teurer technischer Input notwendig, der zu Lasten der effektiven Energiedichte und des Gesamtwirkungsgrades geht.

Die eleganteste und wünschenswerteste Methode, um die o.a. Probleme und Nachteile zu beseitigen, wäre daher, eine Membran zu entwickeln, die unter wasserfreien Bedingungen bis 200 °C arbeitet und dabei den Anforderungen genügt.

Im Folgenden soll auf den *Wissensstand* im Bereich der *wasserfreien protonenleitenden Membranen* eingegangen werden:

Ähnlich wie bei lithiumionenleitenden Membranen werden auch hier verschiedene Strategien verfolgt, die sich im Wesentlichen auf wasserfreie SPEs,

Gelelektrolyte, bei denen azide ionische Flüssigkeiten in einen Polymerwirt eingebettet werden und Kompositelektrolyte beschränken (siehe auch Seite 6).

Eine Entwicklung auf dem Gebiet der Gelelektrolyte stellt eine Mischung aus Polybenzimidazol (PBI) und Phosphorsäure (PA) dar.⁴² PBI ist thermisch sehr stabil und weist eine hohe Oxidationsbeständigkeit auf. Mit bis zu 16 Äquivalenten PA pro Polymerwiederholungseinheit gequollenes PBI liefert dabei Protonenleitfähigkeiten von $10^{-2} - 4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei $130 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Langzeitversuche bestätigen allerdings, dass die niedermolekularen PA-Moleküle bei $T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Wasser aus der Membran herausdiffundieren (*engl.*: washing out).

Bingöl et al. banden in der Folge Phosphonsäuren chemisch an Polyvinyl- und Polyvinylbenzyl-derivate und verhinderten auf diese Weise den „washing out-Effekt“ bei Leitfähigkeiten von $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ im „nominell trockenen“ Zustand (*Abb. 1.3-4*).⁴³

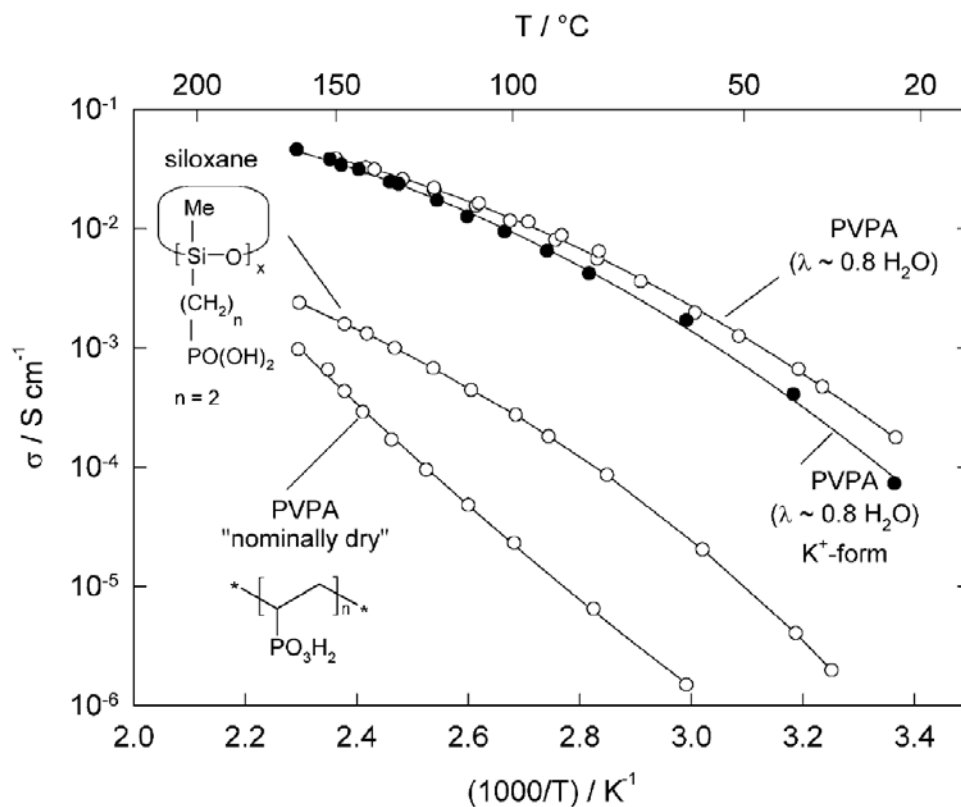


Abb. 1.3-4: Protonenleitfähigkeit von PVPA im nominell trockenen Zustand und mit einem Wassergehalt von $\lambda = [\text{H}_2\text{O}]/[-\text{PO}_3\text{H}_2] \sim 0,8$. Zudem Protonenleitfähigkeit der gegen K^+ ausgetauschten Form von PVPA und von einem phosphonsäurefunktionalisiertem Polysiloxan zum Vergleich.⁴³

Während sich die H^+ -Leitfähigkeiten von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) mit

kontrollierter, zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit bis auf etwa $1,3 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ steigern lassen, sinken sie beim langzeitigen wasserfreien Betrieb bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ auf ca. $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ab. Dieser gravierende Abfall erfolgt aufgrund der Kondensation von Hydroxylgruppen zweier gebundener Phosphonsäuren unter Abspaltung von Wasser und Ausbildung von inter- und intramolekularen Anhydriden, welche eine hohe H^+ -Leitfähigkeit nicht mehr gewährleisten.⁴⁴ Abb.1.3-4 zeigt, dass ein gegen Kaliumionen ausgetauschtes PVPA für einen Wassergehalt $\lambda = [\text{H}_2\text{O}]/[-\text{PO}_3\text{H}_2] \sim 0,8$ eine nahezu identische Leitfähigkeit zeigt. Dies deutet daraufhin, dass es sich bei den beweglichen Ladungsträgern um Hydroniumionen handelt, so wie in hydratisierten sulfonierten Ionomeren, z.B. Nafion[®]. Auch im nominell trockenen Zustand gibt es keinen experimentellen Hinweis auf Strukturdiffusion. Das bedeutet, dass selbst die Restleitfähigkeit im nominell trockenen Zustand von der Beweglichkeit weniger Protonen herrührt, und diese sind wahrscheinlich, wie bei hoher Hydratation, Bestandteil von H_3O^+ -Ionen, welche als Folge von Kondensationsreaktionen entstehen.

Bei einem anderen Ansatz von Kreuzer et al. wird ein sulfoniertes Polyetherketon mit Imidazol gequollen. Hierbei liegen die H^+ -Leitfähigkeiten bei vergleichbaren Temperaturen rund eine Größenordnung tiefer als im Falle der mit Wasser gequollenen Membran. Man kann die Temperatur jedoch im Gegensatz zu Wasser gequollenen Membranen entsprechend leichter erhöhen ($K_{\text{pLit}}(\text{Imidazol}) = 256 \text{ }^\circ\text{C}$), und so werden bei einem Quellungsgrad von $[\text{Imidazol}]/[-\text{SO}_3\text{H}] = 6,7$ bereits bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ $1,1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ erreicht.⁴⁵ Grundlegend für den Austausch von Wasser durch Imidazol sind sehr ähnliche Eigenschaften hinsichtlich eines gewissen Grades an Autoprotolyse, Symmetrie, Wasserstoffbrückennetzwerk und amphoterem Charakter, d.h. Imidazol kann wie Wasser sowohl als Protonenakzeptor als auch –donor agieren.

Prinzipiell sind aromatische Diazole wie z.B. Pyrazol oder Benzimidazol ebenfalls geeignet, Wasser zu ersetzen, da sie Protonen austauschen können. Man fasst diese Gruppe von potenziellen Verbindungen für den Ersatz von Wasser als „Protonensolventien“ zusammen, mit deren Verwendung eine wasserfreie H^+ -Leitfähigkeit (weit) oberhalb von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ realisierbar wird. Jedoch besteht die protonenleitende Phase auch hier aus niedermolekularen Molekülen, die prinzipiell ausgewaschen werden können.

Daraufhin widmeten sich zunächst Schuster, später Scharfenberger et al. der Derivatisierung von Imidazol in Form von diversen Modellverbindungen, Oligomeren und Polymeren (Abb. 1.3-5).^{46, 47} Im Zusammenhang mit Polymeren spricht man von „polymergebundenen Protonensolventien“ (auch Immobilisierung genannt). Dabei wird durch variierend lange ionische oder meistens kovalente Bindung, dem sog. Spacer, die Dynamik der Polymerhauptkette so weit von der Dynamik der protonensolvenstragenden Seitenkette entkoppelt, dass die Protonen eine Umgebung vorfinden, die der flüssigen Transportphase einer konventionellen Membran nahe kommt. Diese Umgebung sollte jedoch nicht durch Phasenseparation entstehen, sondern intrinsisch im Polymer vorliegen.

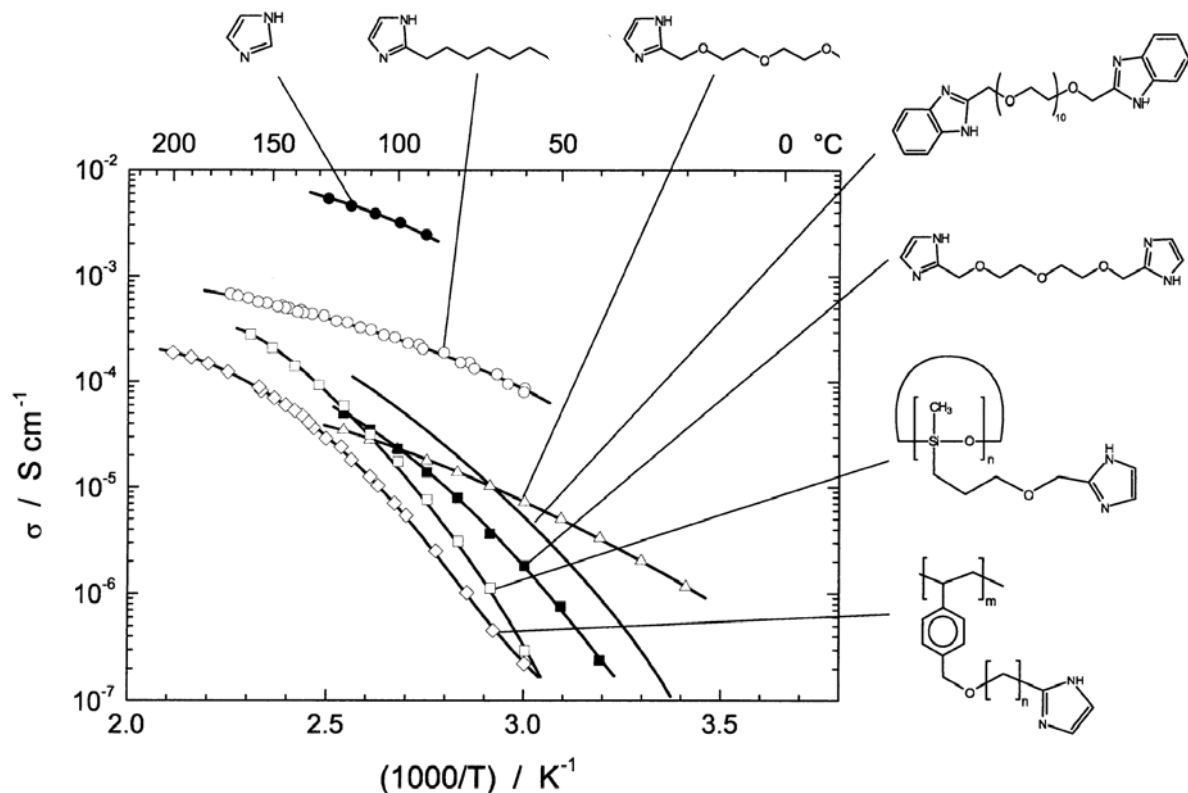


Abb. 1.3-5: Evolution der auf Imidazol basierenden, nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (s. Kapitel 7.1.3) angepassten Protonenleitfähigkeiten. Vom Monomer über Oligomere zu Polymeren liegt eine zunehmende Immobilisierung vor.⁴⁸

Die H^+ -Leitfähigkeiten der auf Imidazol basierenden Protonenleiter nehmen bei vergleichbaren Temperaturen von niedermolekularen Verbindungen über Oligomere hin zu polymeren Systemen sukzessive ab (Abb. 1.3-5). Scharfenberger zeigte jedoch auf, dass sich durch längere Spacerbindungen n , also durch stärkere Entkopplung, die H^+ -Leitfähigkeiten sowohl bei den Oligomeren als auch den

Polymeren steigern lassen. Höhere Leitfähigkeiten als $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ für die Polymere und $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ für die Oligomere werden bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ aber nur durch zusätzliches Dotieren mit niedermolekularen Sulfonsäuren erzielt.⁴⁷

Der eigentliche *Protonentransport* lässt sich mittels zweier unterschiedlicher Mechanismen beschreiben: *Vehikelmehanismus* und *Strukturdiffusion*. Letztere ist für Wasser als Grotthuß-Mechanismus bekannt.⁴⁹

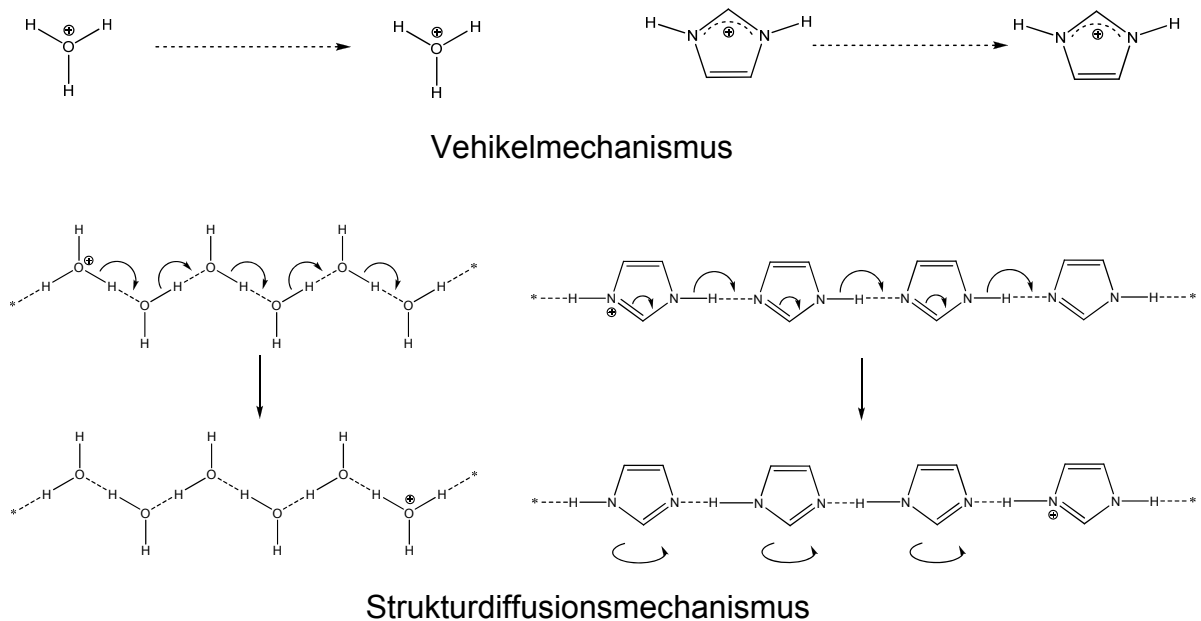


Abb. 1.3-6: Schematische Darstellung des Vehikel- (oben) und des Strukturdiffusionsmechanismus (unten) am Beispiel von Wasser (links) und Imidazol (rechts).

Beim Vehikelmehanismus wird das Proton auf einem Trägersolvens gebunden transportiert, welches durch das Medium diffundiert. Nach vollständiger Immobilisierung dieses Trägersolvens kann die Protonendiffusion jedoch nicht mehr über den Vehikelmehanismus stattfinden, sondern die Protonen werden durch einen Hüpf- bzw. Tunnelprozess von Protonensolvens zu Protonensolvens übertragen (Strukturdiffusion) wie in *Abb. 1.3-6* dargestellt ist. Münch et al. klärten mittels Molekulardynamiksimulation die Strukturdiffusion für Imidazol auf, bei der es sich um ein Weitergeben eines überschüssigen Protons von einem Imidazolmolekül zum nächsten handelt: In einem ersten schnellen Anlagerungsschritt von ca. $0,3 \text{ ps}$ wird das überschüssige Proton auf das aromatische System eines Imidazolmoleküls übertragen, wobei der zeitliche Abstand dieses Vorgangs durch Wasserstoffbrücken definiert ist. Der zweite, geschwindigkeitsbestimmende Schritt von ca. 30 ps ist dann beendet, wenn sich die umgebenden Wasserstoffbrücken der benachbarten

Imidazolringe in ihre Gleichgewichtslage reorganisiert haben.⁵⁰ Dies setzt eine hohe Beweglichkeit der Moleküle bei der Temperatur des Experiments voraus, die im Falle von Imidazol aufgrund des niedrigen Schmelzbereichs von 88-91 °C gegeben ist. Allerdings führt die erforderliche Reorganisation auch dazu, dass bei Imidazol durch partiellen Rücktransfer eine Protonendiffusion stattfindet, die nicht zur translatorischen H⁺-Leitfähigkeit beiträgt.⁴⁷ Weitere Nachteile von Imidazol sind sein vergleichsweise nur schwach saurer pK_s^o-Wert von 6,95 und die Tatsache, dass imidazolimprägnierte Membranen den Pt-Elektrokatalysator vergiften, indem die Imidazolmoleküle Platin komplexieren.⁵¹

Die *Motivation* der vorliegenden Arbeit zielt daraufhin ab, alternative, neue Protonensolventien zu finden und diese anhand von derivatisierten Modellverbindungen hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als protonenleitfähige Materialien in Brennstoffzellen zu untersuchen. Das Hauptaugenmerk liegt auf zyklischen Stickstoffverbindungen, die mehrere Protonenakzeptoren und -donoren zugleich bei gleichzeitiger thermischer und elektrochemischer Stabilität aufweisen. Wünschenswert wäre zudem, wenn es durch geschicktes Einstellen der Molekülsymmetrie gelänge, den bei Imidazol(derivaten) erforderlichen Reorganisationsschritt überflüssig zu machen.

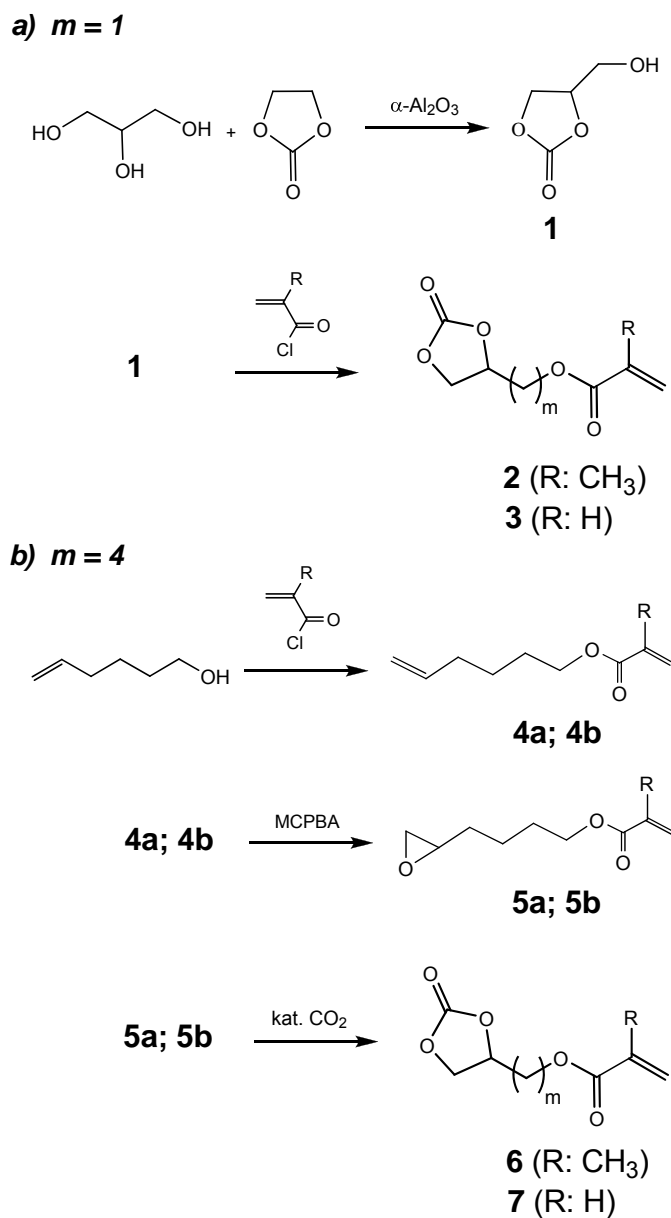
Eine andere Herangehensweise, die insbesondere die kurzreichweitigen Wasserstoffbrückenbindungslängen (ca. 0,18 nm in Wasser) des Strukturdiffusionsmechanismus berücksichtigt, beschäftigt sich mit einer Serie linearer Oligomere und Polymere, die Biguanide als funktionelles Strukturelement in der Hauptkette enthalten. Diese Biguanidgruppen weisen eine Vielzahl von tautomeren Grenzstrukturen auf, die eine Möglichkeit zur H⁺-Leitfähigkeit analog dem Grotthuß-Mechanismus bieten. Auf ihre pK_s-Werte wird in *Kapitel 2.2.2* (S.34) explizit eingegangen.

2 Synthese

2.1 Synthese der lithiumionenleitenden Polymere

2.1.1 Monomere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten

Die Synthese zweier Methacrylat- bzw. Acrylatmonomere, die 2-Oxo-1,3-dioxolan(Cyclocarbonat)reste enthalten, ist in *Schema 2.1.1* dargestellt:



Schema 2.1.1: Synthese der (Meth)acrylatmonomere unterschiedlicher Spacerlänge m mit Cyclocarbonatresten.

Abhängig von der Spacerlänge m wurden auf Grund einer Literaturrecherche zwei unterschiedliche Synthesewege gewählt:

Im Falle der Spacerlänge $m = 1$ werden (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat (DOMA) (**2**)^{52, 53, 54} und (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylacrylat (DOA) (**3**)⁵² über die Veresterung von (Meth)acryloylchlorid mit 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on (Glycerincarbonat) (**1**) dargestellt, welches man zuvor durch α -Al₂O₃-katalysierte Umesterung von Ethylencarbonat (EC) mit Glycerin erhält.^{55, 56, 57} Die Ausbeuten von **2** über die Einhorn-Variante nach Katz et al., bei der für die Veresterung Triethylamin vorgelegt wird, sind hier deutlich höher als über herkömmliche Schotten-Baumann-Veresterungen mittels aq. KOH-Lösung, bei denen intermediär entstehende Salzsäure die Cyclocarbonatgruppe unter Abspaltung von CO₂ angreifen kann.⁵²

An dieser Stelle sei gesagt, dass **2** zum ersten Mal 1961 von J. C. Fang in einem Patent von DuPont de Nemours & Co. erwähnt wird, bei dem DOMA durch Umesterung von Methylmethacrylat (MMA) mit **1** synthetisiert wird und thermisch polymerisiertes PDOMA Anwendung als Bindemittel in Spritzgusscharzen findet.⁵³ Alternativ zu dem in *Schema 2.1.1* gezeigten Reaktionsweg, lässt sich **2** in einer Einstufenreaktion herstellen, bei der Kohlendioxid katalytisch in handelsübliches Glycidylmethacrylat (GMA) insertiert wird. Matsuda et al. verwenden dabei organische Zinn-Phosphoniumhalogenid-Komplexe als Katalysator⁵⁴ und Troev et al. Calciumchlorid als zusätzlichen Co-Katalysator gemeinsam mit organischen Ammoniumhalogeniden.⁵⁸ Mit der Katalyse von DOMA im technischen Maßstab und ihrer Kinetik beschäftigen sich D.-W. Park.^{59, 60}

Die Monomere der Spacerlänge $m = 4$ werden im Gegensatz dazu in einem dreistufigen Reaktionsweg synthetisiert: Die Veresterung von (Meth)acryloylchlorid mit ω -Hexen-1-ol ergibt (Hex-5-enyl)methacrylat (**4a**) bzw. -acrylat (**4b**), welche in einer Folgereaktion mittels *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) zu (4-Oxiranylbutyl)methacrylat (**5a**) bzw. -acrylat (**5b**) epoxidiert werden. Schließlich werden **5a** bzw. **5b** zu (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)butylmethacrylat (DOBMA) (**6**) bzw. (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)butylacrylat (DOBA) (**7**) umgesetzt, indem man CO₂ übergangsmetallkatalytisch in den Epoxidring insertiert.^{54, 58, 59, 60}

Für die Synthese der Monomere **6** und **7** mit der Spacerlänge $m = 4$ ist entscheidend, dass die Veresterung stets vor der Epoxidierung ausgeführt wird. Ansonsten führen die basischen Reaktionsbedingungen der Veresterung in einer S_N2-Reaktion leicht zur Ringöffnung der hoch gespannten Oxirane unter Ausbildung von *trans*-1,2-Diolen.

Außerdem wird für die Epoxidierung der Verbindungen **4a** und **4b** eine hohe Regioselektivität beobachtet: ausschließlich die ω -Doppelbindungen und nicht die α,β -Doppelbindungen der polymerisierbaren Methacrylat- und Acrylatester werden durch molar überschüssige MCPBA in Diethylether epoxidiert.⁶¹ Zur Vermeidung der Bildung der o.a. Diolle bei Epoxidierungen sind ein indifferentes Lösungsmittel und stark Lewis-basische, z.B. durch Alkylgruppen substituierte Olefine erforderlich. Generell lassen sich α,β -ungesättigte Ketone, Aldehyde und Ester nicht mit MCPBA, sondern nur im schwach alkalischen Medium mit Wasserstoffperoxid in geringen Ausbeuten epoxidieren.^{61, 62} Der Vorteil liegt darin, dass die zur Polymerisation notwendige α,β -(Meth)acrylatdoppelbindung erhalten bleibt. Diese Regioselektivität liefert einen direkten Beweis, dass die Epoxidierung via MCPBA hier dem von Kwart und Hoffman formulierten, konzertierten 1,3-dipolaren Mechanismus der thermisch erlaubten, suprafacial erfolgenden [3+2]-Cycloaddition und nicht dem von Bartlett vorgeschlagenen Mechanismus folgt (Abb. 2.1.1-1):^{63, 64}

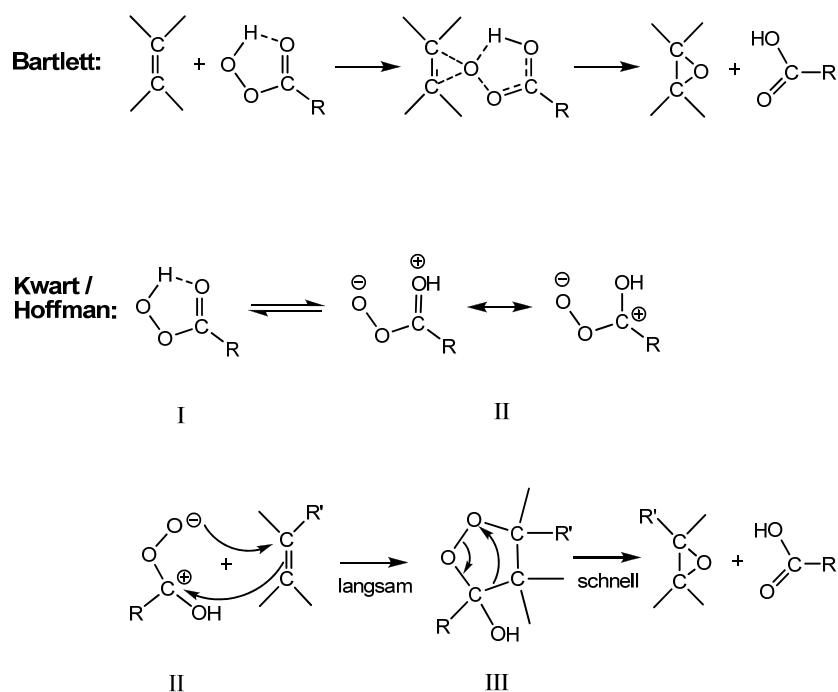


Abb. 2.1.1-1: Gegenüberstellung der Reaktionsmechanismen der Epoxidierung nach Bartlett⁶⁴ und Kwart / Hoffman.⁶³

Da bei Methacrylaten *und* Acrylaten die Epoxidierung der α,β -Doppelbindung ausbleibt, lässt sich nicht mit der sterischen Behinderung durch die Methylgruppe argumentieren. Durch den $-I$ -Effekt des elektronegativen Carbonylsauerstoffs und

der daraus folgenden Positivierung des Carbonylkohlenstoffs wird den α,β -Doppelbindungen Elektronendichte entzogen, wodurch ihre Lewis-Basizität sinkt. Zusätzlich bewirkt dieser Effekt Mesomeriestabilisierung. Dadurch ist der langsame Schritt von **II** nach **III** (Abb. 2.1.1-1) nicht mehr gewährleistet. In Termen von Hückel heißt das, dass sich elektronenziehende $-I$ -Substituenten (bzw. elektronenschiebende $+I$ -Substituenten) stabilisierend (destabilisierend) auf die dipolarophilen Olefine auswirken, wodurch sich die HOMO- und LUMO-Niveaus der Dipolarophile energetisch absenken (erhöhen). Dies hat wiederum zur Folge, dass die Wechselwirkung HOMO (Dipolarophil) - LUMO (Dipol) energetisch ungünstiger (günstiger) wird. Zudem nimmt die Orbitalkontrolle bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition zur Zwischenverbindung **III** Einfluss auf die Reaktivität. Im Falle eines $-I$ -Substituenten R' am Dipolarophil (**II**) liegt das α -Kohlenstoffatom negativiert (δ^-) und mit kleinem HOMO-Hückelkoeffizienten vor, während das β -C-Atom positiviert (δ^+) ist und einen großen HOMO-Hückelkoeffizienten aufweist. Beim 1,3-Dipol ordnet man dem negativ geladenen Sauerstoffanion kleine, dem positiven Carbeniumion hingegen große LUMO-Hückelkoeffizienten zu, so dass bezüglich der dipolaren Reaktion mit $-I$ -substituierten Dipolarophilen ausschließlich Orbitalkontrolle vorliegt. Bei elektronenschiebenden $+I$ -Substituenten R' , wie im Falle der ω -olefinischen Doppelbindungen, verhalten sich die Formalladungen invers gegenüber den o.a. $-I$ -Substituenten, so dass in diesem Falle die Reaktivität aufgrund von vorliegender Ladungs- und Orbitalkontrolle stark erhöht ist.

Zuletzt erfolgt der CO_2 -Insertionsschritt (Abb. 2.1.1-2):

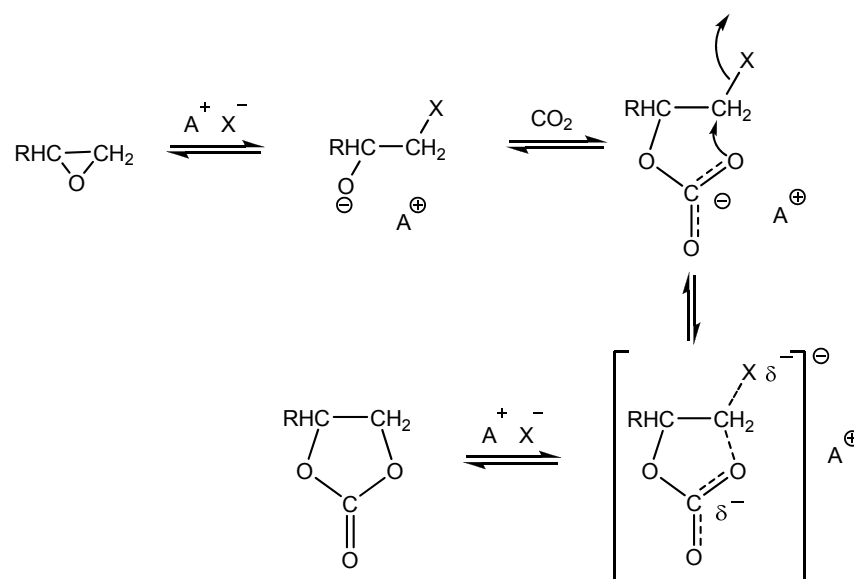
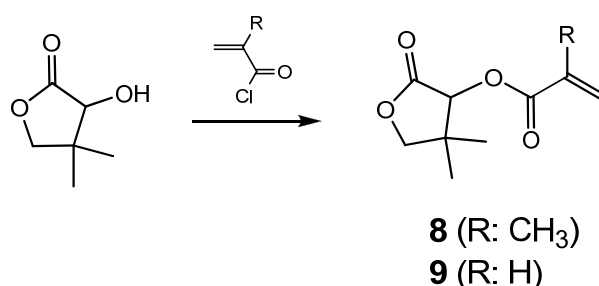


Abb. 2.1.1-2: Reaktionsmechanismus der CO_2 -Insertion.⁵⁸

Im Fall von Matsuda et al.⁵⁴ stellt der Komplex Tributylzinnjodid/Tetrabutylphosphoniumjodid ($\text{Bu}_3\text{Sn}^+\text{I}^-/\text{Bu}_4\text{P}^+\text{I}^-$) das Katalysatorsystem A^+X^- dar. Es wird angenommen, dass das Jodidanion in $\text{Bu}_4\text{P}^+\text{I}^-$ auf das Zinnatom übertragen wird und eine aktive Rolle in der Öffnung des Oxiranrings einnimmt. Dabei zeigt keine der beiden Komponenten katalytische Aktivität, wenn sie alleine vorliegen. Zu diesen Verbindungen ist zu sagen, dass die katalytische Aktivität in den Reihen 1. $\text{X}=\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, infolge zunehmender Lewis-Acidität, abnehmender Polarisierbarkeit und Austrittstendenz, 2. $\text{Bu} > \text{Me} > \text{Ph}$ und 3. $\text{P} > \text{N}$ abnimmt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Tetrabutylammoniumjodid als zweite Katalysatorkomponente verwendet, welches über eine ausreichende katalytische Aktivität verfügt.

2.1.2 Monomere mit 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten

Die Monomere (4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)methacrylat (DOTHFMA) (**8**) und (4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)acrylat (DOTHFA) (**9**) werden analog zu **2** und **3** über die (der Schotten-Baumann- überlegenen) Einhorn-Variante nach Katz verestert.⁵² Die Reaktanden sind in diesem Fall (Meth)acryloylchlorid und 3-Hydroxy-4,4-dimethyldihydrofuran-2(3H)-on (Pantolacton) (*Schema 2.1.2*):



Schema 2.1.2: Synthese der (Meth)acrylatmonomere mit Pantolactonresten.

Die Besonderheit der Reaktion von Carbonsäurechloriden mit Lewis-Basen (*Abb. 2.1.2-1*) besteht darin, dass sich das primäre Additionsprodukt **II** der Base an die Carbonylgruppe in keinem Falle isolieren lässt, sondern immer ein Kondensationsschritt erfolgt, der zu einem Säurederivat führt. Der Grund dafür ist, dass die Carboxylderivate energieärmer als die entsprechenden Aldehyde und Ketone sind, da die Carbonylgruppe im Ester durch zusätzliche Mesomerie stabilisiert

wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die Addition der Lewis-Base zur tetraedrischen Zwischenverbindung I. Deshalb kommt in der Einhorn-Variante Pyridin oder Triethylamin zum Einsatz, die den Carbonylkohlenstoff extrem positivieren und das Chloridion leichter abstrahierbar machen.^{52, 65} Die Reaktion läuft äußerst exotherm ab.

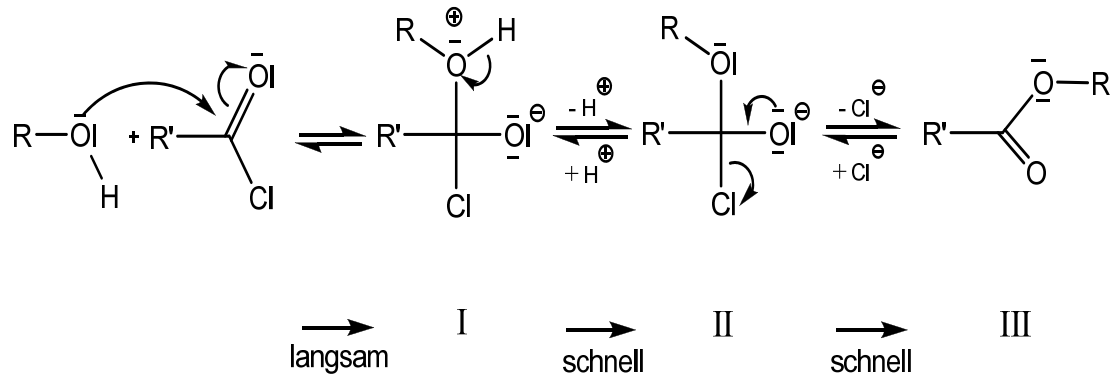
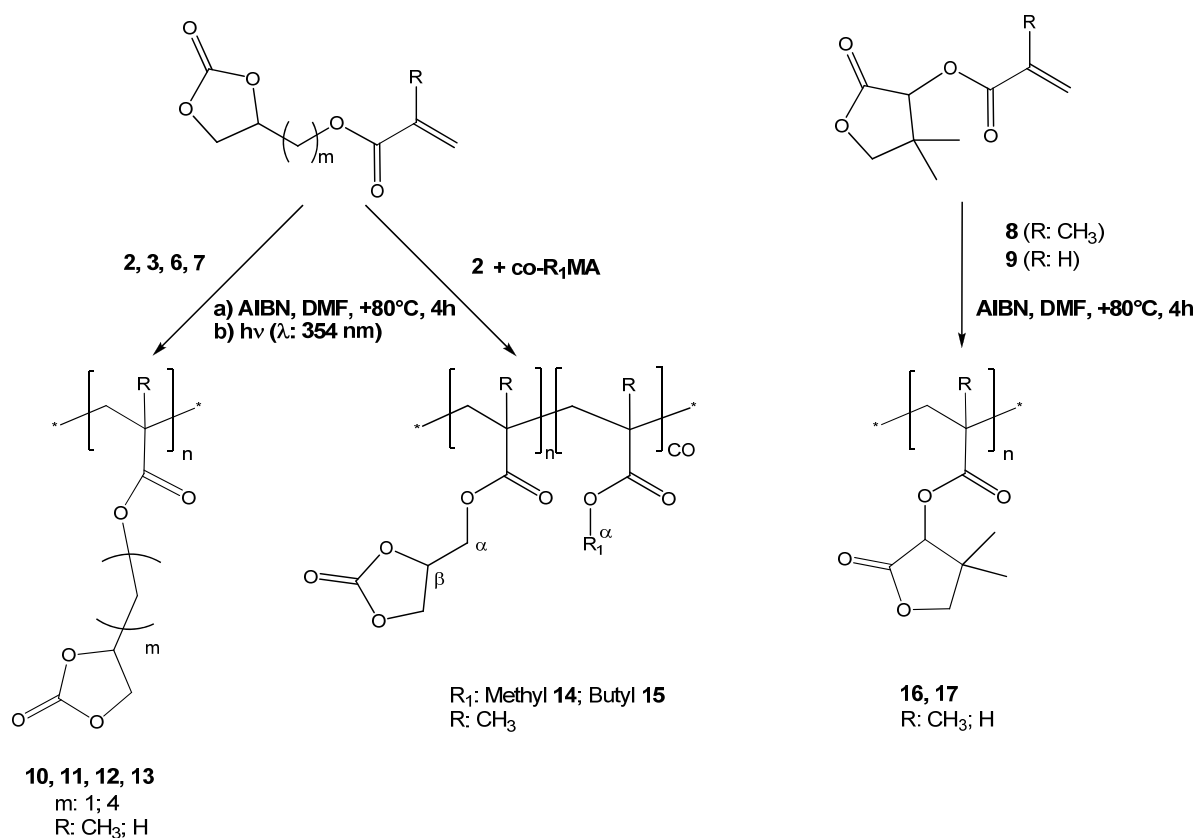


Abb. 2.1.2-1: Reaktionsmechanismus der Veresterung am Beispiel von Säurechloriden.⁶⁵

2.1.3 Polymere mit 2-Oxo-1,3-dioxolan- und 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten in der Seitenkette

Schema 2.1.3 zeigt sowohl die Polymerisation der Monomere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten (**2**, **3**, **6**, **7**) zu den Homopolymeren PDOMA (**10**), PDOA (**11**), PDOBMA (**12**) und PDOBA (**13**) als auch die Copolymerisation von DOMA (**2**) mit Methylmethacrylat (MMA) bzw. Butylmethacrylat (BMA) zu den Copolymeren Poly(DOMA-co-MMA) (**14**) bzw. Poly(DOMA-co-BMA) (**15**). Zusätzlich ist die Polymerisation von (4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)methacrylat (DOTHFMA) (**8**) und (4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)acrylat (DOTHFA) (**9**) zu Poly(DOTHFMA) (**16**) bzw. Poly(DOTHFA) (**17**) dargestellt:



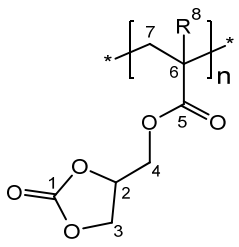
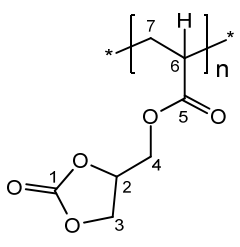
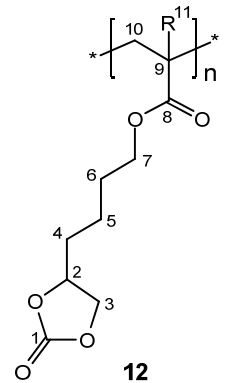
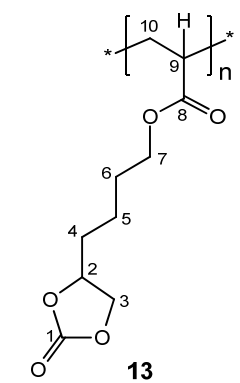
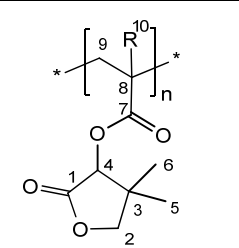
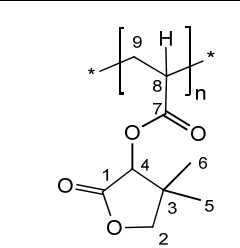
Schema 2.1.3: Synthese der Homo- und Copolymere mit Cyclocarbonat- (links) und Homopolymere mit Pantolactonresten in der Seitenkette (rechts).

Während man die Homopolymere nach Standardverfahren unter Inertgasatmosphäre radikalisch (FRP: 1 Mol % AIBN, DMF, 80 °C, 4 h) und photochemisch (PCP: UV-Radikalbildner 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon DMPAP, λ = 354 nm) polymerisieren kann, werden die Copolymere ausschließlich radikalisch umgesetzt, um die Polymerisationsreaktion bei niedrigen Umsätzen von

ca. 10 % leichter abbrechen zu können. Dies ist notwendig, um geeignete Daten zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter zu erhalten.

DOMA (**2**) kann unter Verwendung von Diphenyllithium (DPHLi) als Starter in trockenem THF anionisch polymerisiert werden. Mit den Acrylatmonomeren DOA (**3**) und DOBA (**7**) funktioniert die anionische Polymerisation (AP) hingegen nicht und für DOBMA (**6**) konnte kein für die AP geeignetes Lösungsmittel gefunden werden.

Einen Überblick der in der vorliegenden Arbeit relevanten homopolymeren Lithiumionenleiter verschafft *Tab. 2.1.4*:

	R = CH ₃	H
m = 1	 <p>10 Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl) methylmethacrylat (PDOMA)</p>	 <p>11 Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl) methylacrylat (PDOA)</p>
m = 4	 <p>12 Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl) butylmethacrylat (PDOBMA)</p>	 <p>13 Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl) butylacrylat (PDOBA)</p>
	R = CH ₃	H
	 <p>16 Poly(4,4-dimethyl-2-oxotetra- hydrofuran-3-yl)methacrylat (PDOTHFMA)</p>	 <p>17 Poly(4,4-dimethyl-2-oxotetra- hydrofuran-3-yl)acrylat (PDOTHFA)</p>

Tab. 2.1.4: Homopolymere mit Cyclocarbonat- (oben) und Pantolactonresten in der Seitenkette (unten).

2.2 Synthese der Protonenleiter

2.2.1 Protonensolvenstragende Modellverbindungen, Monomere und Polymere

Nach einer Literaturrecherche, die sich auf die Aspekte Aromatizität, Symmetriepunktgruppe, den pK_s -Bereich, d.h. Verbindungen mit möglichst mehreren Protonendonoren und -akzeptoren, die thermischen Eigenschaften (Zersetzungstemperatur T_d , Schmelztemperatur T_m) und Möglichkeiten zur Derivatisierung konzentrierte, entschied ich mich, acht favorisierte zyklische Stickstoffsäuren und -basen genauer zu untersuchen: u.a. Thymin, Guanin, Harnsäure und 2-Imidazolidinon, jedoch sollen in der vorliegenden Arbeit nur die Ergebnisse der Barbitursäure-, Hypoxanthin- und Glykolurilderivate behandelt werden. Am Beispiel der Cyanursäure wird später die Problematik der Keto-Enol-Tautomerie aufgezeigt. In *Tab. 2.2.1* sind die o.a. Aspekte der Grundgerüste der favorisierten, im folgenden zu derivatisierenden Protonensolventien tabellarisch aufgelistet:

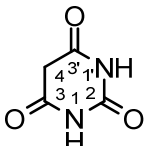
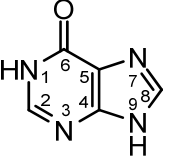
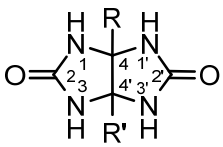
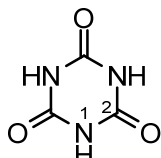
Verbindung	Aromat	Symmetrie	pK_s	T_d (°C)	T_m (°C)	Löslichkeit	Substitution an
 Barbitursäure	nein	C_{2v}	3.78 ^(1, 1') 7.43 ⁽⁴⁾	> 248	248-252 (Zers.)	DMSO, NMP, Hydroxy- acetone	C-4
 Hypoxanthin	ja	C_s	1.98 ⁽⁹⁾ 8.99 ⁽¹⁾ 12.10 ⁽²⁾	> 300	> 300	–	C-8 (C-2)
 Glykoluril	nein	C_{2v}	3.80 ^(1, 3)	> 345 (R=CH ₃) > 254 (R=H; R'=CH ₃)	315 (R=CH ₃) 254 (R=H; R'=CH ₃)	DMSO	C-4 C-4'
 Cyanursäure	ja	D_{3h}	4.93 ⁽¹⁾	> 251	251 (Zers.)	NMI, DMSO/ NMP-Mix	C-2

Table 2.2.1: Eigenschaften der Grundgerüste der zu derivatisierenden Protonensolventien.

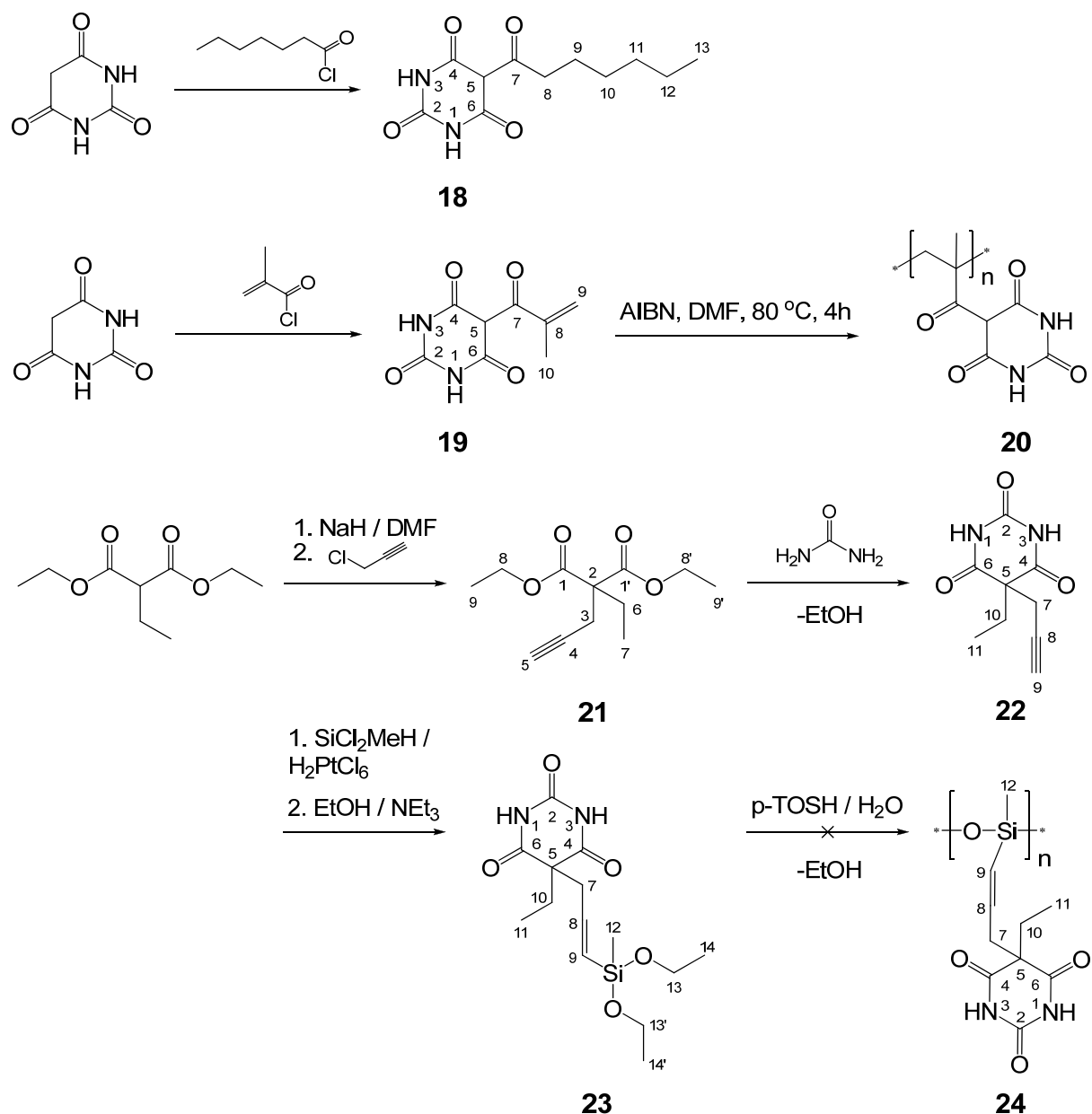
Die Verbindungen in *Tab. 2.2.1* weisen allesamt ausreichend hohe thermische Stabilitäten auf, um grundsätzlich als Protonensolventien im Hochtemperatur-Brennstoffzellenkontext in Frage zu kommen. Es fällt auf, dass viele dieser Verbindungen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen erst unter Zersetzung schmelzen. Die hohen bzw. nicht existenten Schmelzpunkte schließen dagegen eine hohe Mobilität, wie sie z.B. bei Imidazol ab 88 °C gegeben ist, aus, weshalb diese Protonensolventien insbesondere an hierfür geeigneten Substitutionsstellen derivatisiert werden müssen, ohne dabei die für die Leitfähigkeit erforderlichen aziden Protonen einzubüßen. Als Lösungsmittel dienen ausschließlich Dimethylsulfoxid (DMSO), N-Methylpyrrolidon (NMP), N-Methylimidazol (NMI) und deren Gemische. Für Hypoxanthin dagegen konnte kein adäquates Lösungsmittel ermittelt werden. Während die Nichtaromaten Barbitursäure und Glykoluril der selben Symmetriepunktgruppe wie Wasser (C_{2v}) angehört, weist das aromatische Hypoxanthin zwar keine ausgeprägte Symmetrie, dafür aber einen breiteren pK_s -Bereich auf. Die angegebenen pK_s -Werte, die sich über Wasser definieren, aber z.T. auch photospektrometrisch ermittelt werden können, sind Literaturwerte.^{66, 67, 68, 69}

2.2.1.1 Barbitursäure-, (Pyrimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion)derivate

Über die Umsetzung von Barbitursäure mit Heptanoylchlorid bzw. Methacryloylchlorid unter Anwesenheit von trockenem Triethylamin bzw. Pyridin erhält man 5-Heptanoylpyrimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (HPT) (**18**) bzw. 5-Methacryloylpyrimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (MPT) (**19**).⁷⁰ **19** lässt sich in der Folge radikalisch (1 Mol % AIBN, DMF, 80 °C, 4 h) zu Poly(2,4,6(1H,3H,5H)-trioxypyrimidin-5-yl)methacrylat (PTPMA) (**20**) polymerisieren (*Schema 2.2.1.1*). Leider funktioniert diese Reaktion nicht mit Acryloylchlorid.

Einen weiteren Zugang von Barbitursäurederivaten bietet der folgende Weg: Durch Abstraktion des aziden Protons von Diethyl-2-ethylmalonat mittels einer starken Base und Reaktion mit 3-Chlor-1-propin gelangt man zu Diethyl-2-ethyl-2-(prop-2-ynyl)malonat (**21**).⁷¹ Sodann reagiert **21** im sauren Medium mit überschüssigem Harnstoff unter Abspaltung von Ethanol zu 5-Ethyl-5-(prop-2-ynyl)pyrimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (**22**), dessen Dreifachbindung über die Katalyse von Hexachloroplatinsäure leicht mit Dichlormethylsilan hydrosilyliert werden kann. Nach Zugabe von Ethanol und Triethylamin erhält man unter Abspaltung von

Chlorwasserstoff 5-(3-(Diethoxy(methyl)silyl)allyl)-5-ethylpyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (DMSEPT) (**23**).⁷² Die Polymerisation von **23** zum Polysiloxan (**24**) gelingt analog zu Scharfenberger et al. nicht, jedoch zeigt bereits **23** geringe H⁺-Leitfähigkeit (Schema 2.2.1.1).⁴⁷

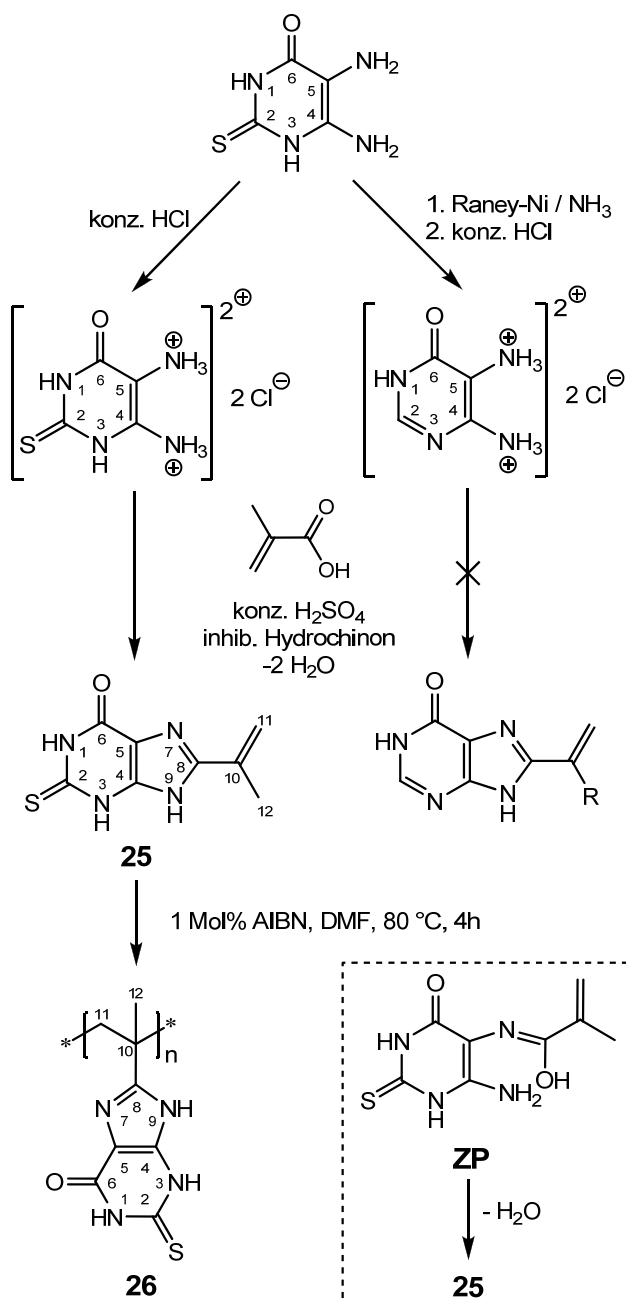


Schema 2.2.1.1: Synthetisierte Barbitursäure-, (Pyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion)derivate.

2.2.1.2 Hypoxanthin-, (1*H*-Purin-6(7*H*)-on)derivate

Um die aziden Protonen (während der Synthese) nicht einzubüßen, stellt das C-8-Atom am Purinring die günstigste Substitutionsstelle von Hypoxanthinderivaten dar. Da die Anbringung von Schutzgruppen und deren Entschützung zwar gut bei

Imidazol, aber nicht so bei Purinen funktioniert, fiel die Entscheidung zugunsten einer Aufbaureaktion der Purinderivate (Schema 2.2.1.2). Dabei wird kommerziell erhältliches 4,5-Diamino-2-thioxo-2,3-dihydropyrimidin-6(1*H*)-on (90 %-ig) entweder mit zwei Äquivalenten Salzsäure direkt in die Dihydrochloridform überführt oder erst nach vorheriger Reduktion mit Raney-Nickel in konzentrierter Ammoniaklösung zu 4,5-Diamino-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-dihydrochlorid:



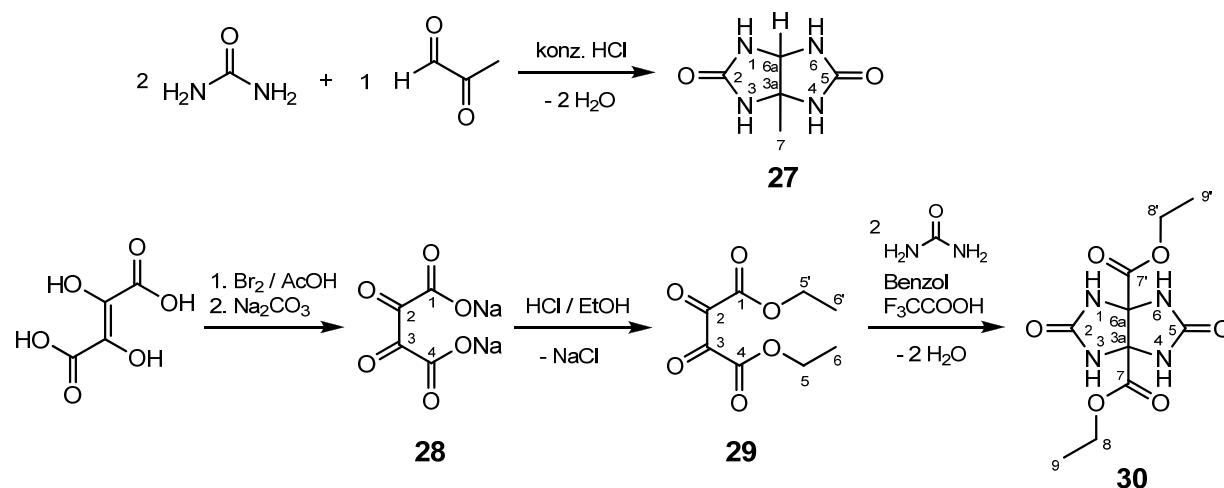
Schema 2.2.1.2: Synthetisierte Hypoxanthin-, (1*H*-Purin-6(7*H*)-on)derivate. ZP: Zwischenprodukt.

Während die Aufbaureaktion von 4,5-Diamino-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-dihydrochlorid zu Hypoxanthin nach Ouwerkerk et al. leicht über die säurekatalysierte Kondensationsreaktion mit Ameisensäure in der Siedehitze realisierbar ist,⁷³ lässt

sich die analoge Reaktion mit Methacrylsäure, um eine polymerisierbare Gruppe anzuhängen, nicht verwirklichen. Jedoch gelingt die Aufbaureaktion von 8-(Prop-1-en-2-yl)-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-purin-6(9*H*)-on (**25**) ausgehend von 4,5-Diamino-6-oxo-2-thioxo-1,2,3,6-tetrahydropyrimidin-dihydrochlorid. Die Polymerisation der Methacrylsäuredoppelbindung kann man (im Gegensatz zur Acrylsäure) mit Hydrochinon als Inhibitor so weit unterdrücken, dass sich das Monomer **25** isolieren lässt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Aufbaureaktion ist dabei der Ringschluss vom Zwischenprodukt (**ZP**) zum Purin **25** (*Schema 2.2.1.2*). Die anschließende Polymerisation erfolgt radikalisch unter den angegebenen Bedingungen und man erhält Poly(8-(propen-2-yl)-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-purin-6(9*H*)-on) (PPTDP) (**26**).

2.2.1.3 Glykoloril-, (Tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1*H*,3*H*)-dion)derivate

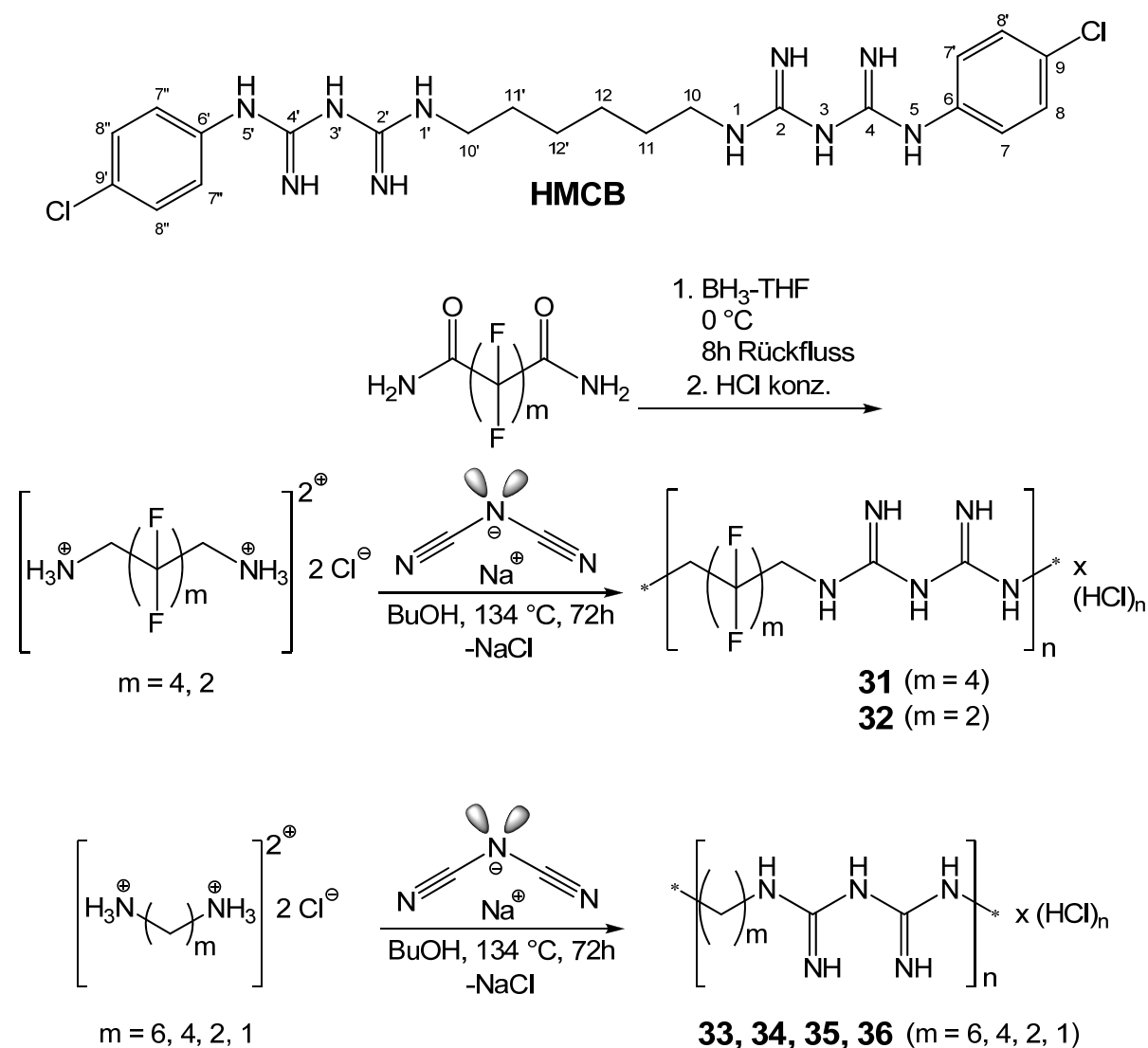
Eine weitere alternative Protonensolvengruppe soll am Beispiel von niedermolekularen Glykolorilmodellverbindungen diskutiert werden (*Schema 2.2.1.3*): So lässt sich z.B. mit 2-Oxopropanal und zwei Äquivalenten Harnstoff säurekatalytisch 3a-Methyltetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1*H*,3*H*)-dion (MTID) (**27**) synthetisieren (in Analogie erhält man mit Biacetyl und Harnstoff 3a,6a-Dimethyltetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1*H*,3*H*)-dion).⁷⁴ Mit dem mehrstufigen Reaktionsmechanismus dieser Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser beschäftigen sich Buschmann et al. explizit.⁷⁴ **27** ist jedoch eine hochkristalline Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 266 °C.



Schema 2.2.1.3: Synthetisierte Glykoloril-, (Tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1*H*,3*H*)-dion)derivate.

Daher befassen sich zusätzliche Synthesewege mit der Derivatisierung am C-3a- und C-6a-Atom des Glykolurilgrundgerüsts, die am sinnvollsten erscheinen, um zum einen die aziden Protonen am sekundären Amin nicht zu verlieren, zum anderen den Schmelzpunkt zu senken und damit eine höhere Mobilität des Protonensolvens zu erreichen: 2,3-Dihydroxyfumarsäure wird dazu zunächst in Eisessig mit elementarem Brom umgesetzt und mit Natriumcarbonat in Natrium-2,3-dioxosuccinat (**28**) überführt, welches in saurem Ethylalkohol zu Diethyl-2,3-dioxosuccinat (**29**) verestert wird. Schließlich folgt die Kondensationsreaktion von **29** mit zwei Äq. Harnstoff zu Diethyl-2,5-dioxooctahydroimidazo[4,5-d]imidazol-3a,6a-dicarboxylat (DOID) (**30**).⁷⁵

2.2.2 Poly(fluor)alkylenbiguanide



Schema 2.2.2: Synthetisierte Poly(fluor)alkylenbiguanidderivate.

Nach Vorbild des Strukturelements der kommerziellen Modellverbindung 1,1'-Hexamethylen-bis-5-(4-chlorphenyl)biguanid (**HMCB**), einem antibakteriellen Agens und Biozid, werden die Polymeranaloge unter den in *Schema 2.2.2* angegebenen Reaktionsbedingungen über die AA-BB-Stufenwachstumspolymerisation der jeweiligen (Fluor)alkylendiamindihydrochloride mit äquimolaren Mengen Natriumdicyanamid synthetisiert. Während den fluorierten Polymeren Poly(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorhexylen)biguanid (POFB) (**31**) und Poly(2,2,3,3-tetrafluorbutylen)biguanid (PTFB) (**32**) eine Reduktion von 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorhexandiamid bzw. 2,2,3,3-Tetrafluorsuccinamid mittels Borhydrid in THF vorausgeht,^{76,77} lassen sich Polyhexamethylenbiguanid (PHMB) (**33**), Polytetramethylenbiguanid (PTMB) (**34**), Polyethylenbiguanid (PEB) (**35**) und Polymethylenbiguanid (PMB) (**36**) direkt über die Reaktion der Alkylendiamindihydrochloride mit Natriumdicyanamid erhalten.^{78,79}

Eine erwähnenswerte Besonderheit der funktionellen Biguanidgruppe stellt ihr ausgeprägtes tautomeres bzw. mesomeres Grenzverhalten dar. Zudem weist die einfach protonierte Form des Biguanids, wie im Hydrochlorid der Fall, eine große pK_s -Verschiebung auf (*Abb. 2.2.2-1*):⁸⁰

Tautomer	unprotonierte Form (L)	pK_s →	+1 protonierte Form (HL)	pK_s →	+2 protonierte Form (H2L)
1		13.78 ±0.7		2.75 ±0.7	
2		13.48 ±0.7		3.03 ±0.7	
3		13.78 ±0.7		3.19 ±0.7	
4		13.31 ±0.5		2.18 ±0.5	

Abb. 2.2.2-1: Ab initio- pK_s -Werte für Polyhexamethylenbiguanid-Tautomere.⁸⁰

Einen Überblick der in der vorliegenden Arbeit relevanten Protonenleiter verschafft *Tab. 2.2.3*:

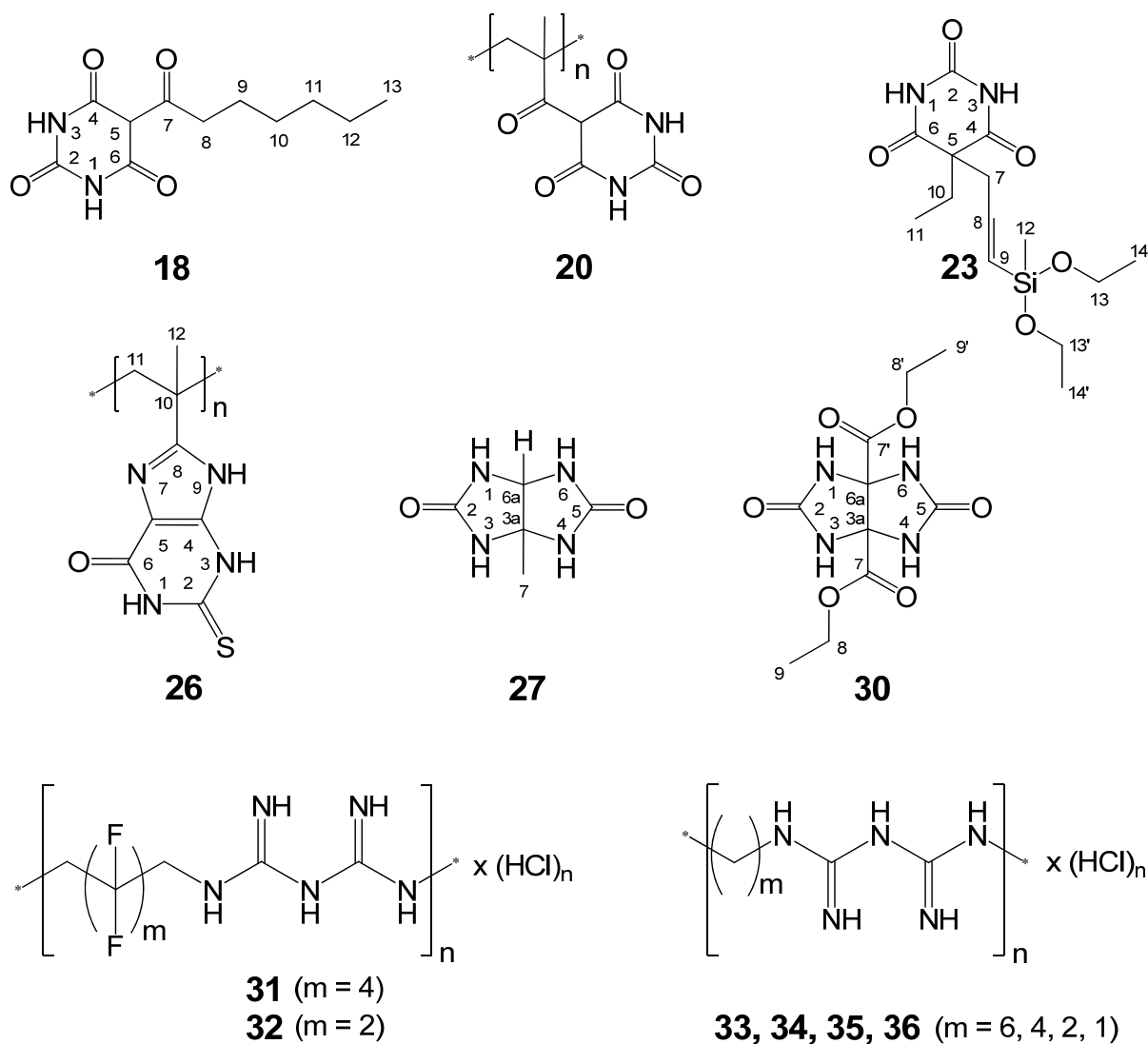


Tabelle 2.2.3: Übersicht der synthetisierten und im folgenden diskutierten Protonenleiter.

3 Charakterisierung

Zusätzlich zur Reinheitsbestimmung und Strukturaufklärung durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und/oder Elementaranalyse (siehe Experimenteller Teil) wurden weitere Untersuchungen vorgenommen, um die Verbindungen (polymerchemisch) zu charakterisieren. Die im Einzelnen zur Verifizierung ausgewählten Methoden werden im weiteren Verlauf des Kapitels am Beispiel charakteristischer Oligo- und Polymere erläutert.

3.1 ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzmessungen

3.1.1 Lithiumionenleitende Polymere

Nach dem Ausfällen in kaltem Diethylether (DEE), Di-*tert*-butylether oder Methanol und Trocknen bei 80 °C in Vakuum werden die Polymere durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren von PDOA (**11**) und P(DOMA-*co*-BMA) (**15/1:1**) im molaren Verhältnis DOMA : BMA 1:1 sind in *Abb. 3.1.1-1* dargestellt.

Im Fall von **11** lassen sich die β - (7) und α -Protonen (6) des Polymerrückgrats den chemischen Verschiebungen im Bereich von $\delta = 1,65 - 1,83$ ppm und $\delta = 2,28$ ppm zuordnen. Das Signal bei $\delta = 4,27$ ppm stellt eine Überlagerung der beiden α -Methylenprotonen des Acrylats (4) mit einem Proton der Cyclocarbonatmethylengruppe (3), wohingegen das Signal des zweiten Protons dieser Gruppe tieffeldverschoben bei $\delta = 4,59$ ppm vorliegt. Charakteristisch für alle synthetisierten Polymere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten in der Seitenkette sind die chemischen Verschiebungen sowohl des tertiären Protons am Cyclocarbonatring (2) bei $\delta = 5,05$ ppm als auch der vier erwähnten Methylenprotonen (3, 4), welche man im Wesentlichen an den gleichen Positionen vorfindet.

Die Signale der β -Protonen der Polymethacrylatketten von **15/1:1** (7, 7') erscheinen typischerweise im Bereich von $\delta = 1,68 - 1,92$ ppm. Zusätzliche Signale von **15** befinden sich bei $\delta = 3,89, 1,58, 1,45$ und $0,91$ ppm und sind den α - (9), β - (10), γ - (11) und ω -Protonen (12) der Alkylkette der aus *Butyl*methacrylat (BMA) entstandenen Reste im Copolymer zugeordnet.

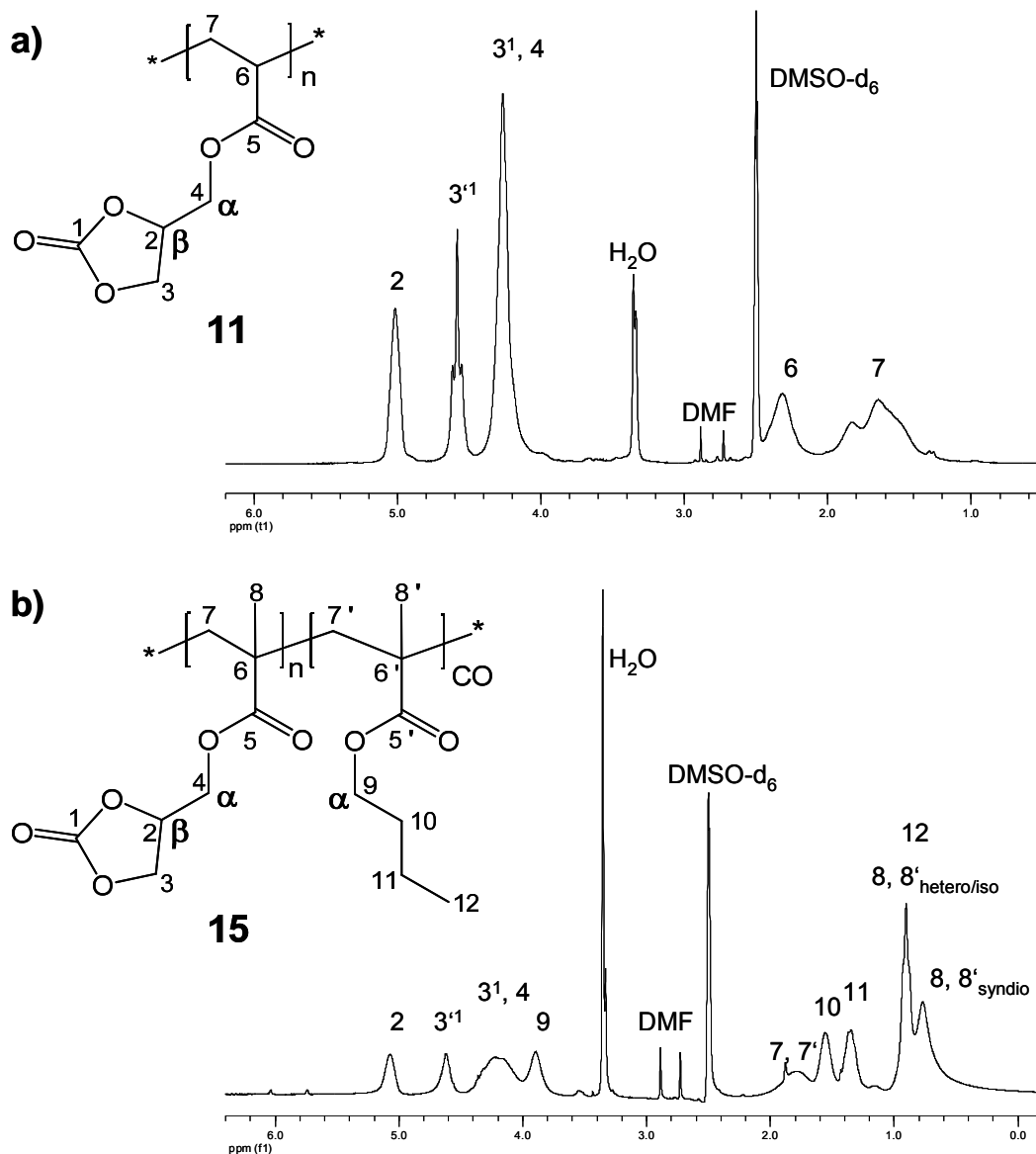


Abb. 3.1.1-1: (a) ^1H -NMR-Spektren von PDOA (**11**) und (b) $P(\text{DOMA-co-BMA})$ (**15/1:1**) (250 MHz, DMSO-d_6).

Bei $\delta = 0,91$ ppm überlagern diese ω -Protonen von *BMA* mit Signalen der Methylgruppen des Polymerrückgrats. Das Methylgruppensignal des Polymerrückgrats ist wiederum in zwei unterschiedliche Bereiche unterteilt, die auf die Taktizität der Kette zurückzuführen sind. Die syndiotaktischen Sequenzen erscheinen ungefähr bei 0,78 ppm, während die hetero- und isotaktischen Sequenzsignale (wie bereits erwähnt überlagert und) tieffeldverschoben bei 0,91 ppm liegen. Analog lässt sich das Signalmuster von **11** im Bereich zwischen 1,65 - 1,83 ppm deuten: der Hochfeldbereich entspricht hier ebenfalls syndiotaktischen (ca. 75 %) und der Tieffeldbereich hetero- und isotaktischen Sequenzeinheiten (ca. 25 %). Die signalmusterbestimmende Gruppe ist im Fall von **11** jedoch keine Methylgruppe wie bei **15**, sondern das tertiäre α -Proton des Polymerrückgrats am C-6-Atom.

3.1.2 Protonenleiter

Die Lösungs-NMR-Spektren der Protonenleiter sollen in der vorliegenden Arbeit nur für die Polyalkylenbiguanide (**33**, **34**, **35**, **36**) am Beispiel von 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)biguanid] (Chlorhexidin) explizit erläutert werden. Weitere NMR-Daten und -spektren sind jedoch im *Experimentellen Teil* bzw. im *Anhang* zu finden.

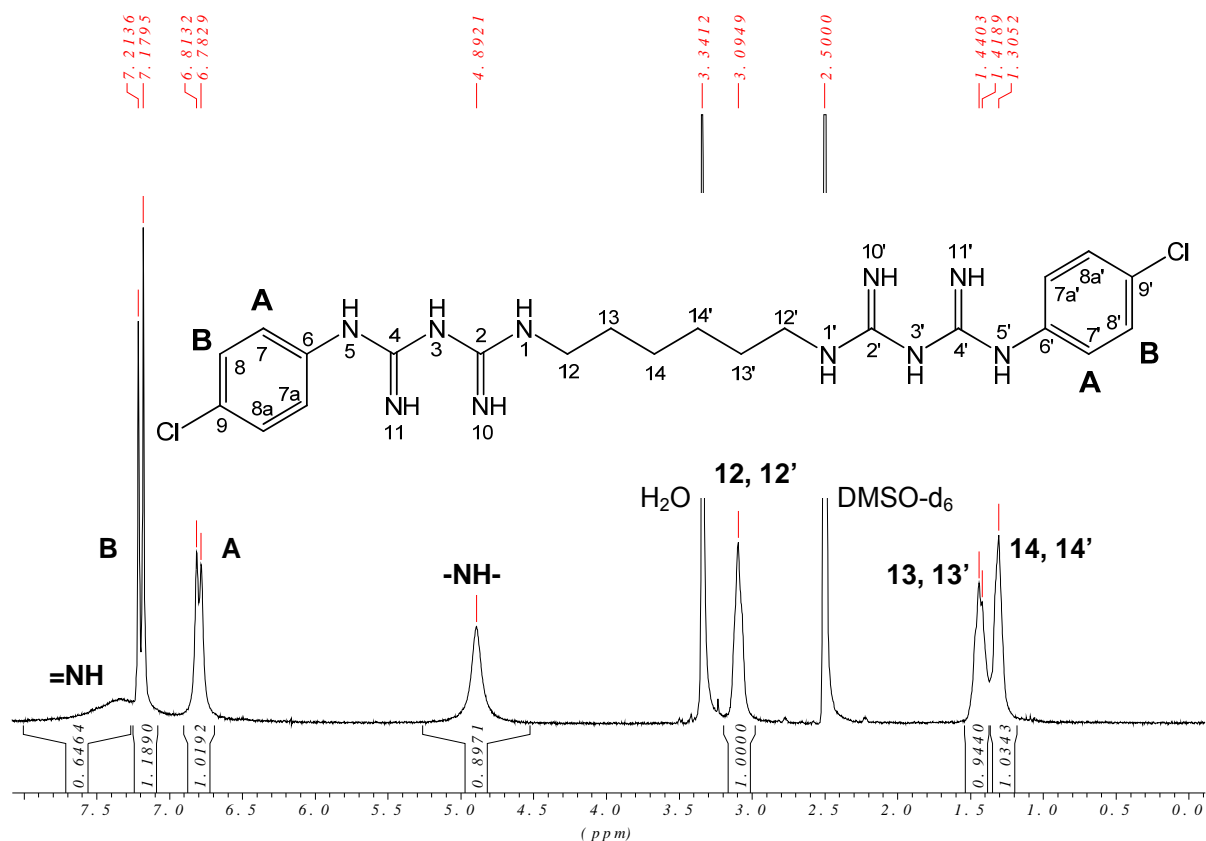


Abb. 3.1.2-1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)biguanid] (Chlorhexidin) bei Raumtemperatur (250 MHz, DMSO-d_6).

Abb. 3.1.2-1 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)biguanid] (Chlorhexidin) bei Raumtemperatur in DMSO-d_6 . Im Hochfeldbereich bei 1,31 und 1,44 ppm erkennt man gut die Signale der C-14- bzw. C-13-Protonen der Hexamethylengruppe. Die vier Protonen der C-12-Atome schließen sich bei 3,34 ppm an. Es folgen bei der chemischen Verschiebung von 4,89 ppm die Protonensignale der sekundären Amine der Biguanidgruppe (-NH-) (und der primären Amine höherer Tautomere; vgl. Abb. 2.2.2-1, S. 34 u. Abb. 3.1.2-3) und im typisch aromatischen Verschiebungsbereich bei 6,80 und 7,19 ppm die Protonen des Phenylrings von A (C-7, C-7a, C-7', C-7a') bzw. B (C-8, C-8a, C-8', C-

8a'), wobei B mit dem breiten Signal der Iminprotonen (=NH) am N-10 und N-11 bei ca. 7,35 ppm überlagert ist. Die gut erkennbaren $^3J_{7,8}$ -Kopplungskonstanten der A/B-Kopplung liegen ebenfalls im typischen Aromatenbereich von ca. 8 Hz.

Während die C-ständigen Protonen über einen weiten Temperaturbereich gut detektierbar sind und auch ihre Signalintegration gut der jeweiligen Protonenanzahl entspricht, gilt dies nicht für die stickstoffgebundenen Protonen. Dies resultiert zum einen aus der geringeren Empfindlichkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gegenüber NH-Kopplungen und wird zudem durch die tautomeren Grenzstrukturen der Biguanidfunktion verstärkt (siehe *Abb. 2.2.2-1*, Seite 34).

In *Abb. 3.1.2-2* sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)biguanid] (Chlorhexidin) bei 413 K für eine Zeitspanne von 160 min in 20 min-Schritten in DMSO-d_6 dargestellt. Beim Hochheizen von Raumtemperatur auf 413 K wird das Signal der sekundären Amine der Biguanidgruppe (-NH-) bei 4,89 ppm (vgl. *Abb. 3.1.2-1*) kontinuierlich tieffeldverschoben und nimmt sukzessiv ab. Beim Erreichen der Temperatur von 413 K (0 min) kann nur noch ein breites, flaches

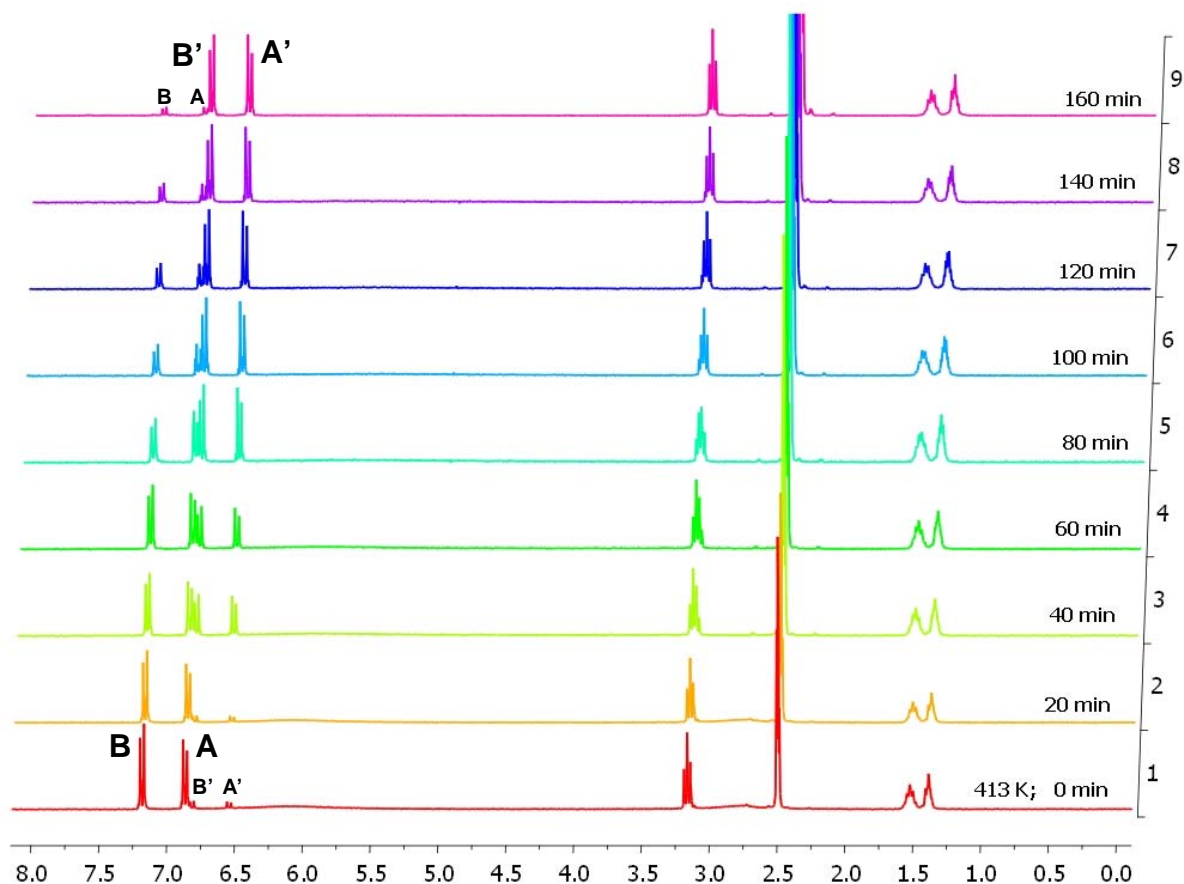


Abb. 3.1.2-2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)biguanid] (Chlorhexidin) für eine Zeitspanne von 160 min bei 413 K in Schritten von jeweils 20 min (300 MHz, DMSO-d_6).

Signal der sekundären Amine bei ca. 6 ppm beobachtet werden (Abb. 3.1.2-2, Ausschnitt 1). Zu diesem Zeitpunkt sind die Signale der Iminprotonen (=NH) bei 7,35 ppm und des in DMSO-d₆ gelösten Wassers bei 3,34 ppm bereits nicht mehr zu erkennen (vgl. Abb. 3.1.2-1). Nach längerem Verharren bei 413 K „verschwindet“ auch das Signal der sekundären Amine vollständig in der Basislinie. Als Grund hierfür wird angenommen, dass die Übergänge zwischen den tautomeren Grenzstrukturen bei dieser Temperatur schneller erfolgt als die Kerne bei der Messung zur Relaxation benötigen, so dass keine Momentaufnahme ermöglicht wird und die ¹H-NMR-Messung somit „unscharf“ wird.⁸¹ An dieser Stelle sei erwähnt, dass die untersuchten Biguanide (*hier*: Chlorhexidin; Smp. 134-136 °C) allesamt bis mindestens 433 K thermisch stabil sind, worauf in *Kapitel 4.1.2* näher eingegangen wird und dass der Prozess der ¹H-NMR-Signalveränderung bzw. -verschiebung reversibel verläuft. Eine thermische Zersetzung der Probe kann daher ausgeschlossen werden.

Ein Indiz für die o.a. Annahme der Übergänge zwischen den tautomeren Grenzstrukturen (s.a. Abb. 2.2.2-1, Seite 34) liefert ebenfalls Abb. 3.1.2-2:

Es ist zu erkennen, dass die Signale der aromatischen Protonen A und B bei 6,80 ppm und 7,19 ppm mit zunehmender Zeit bei 413 K abnehmen und gleichzeitig

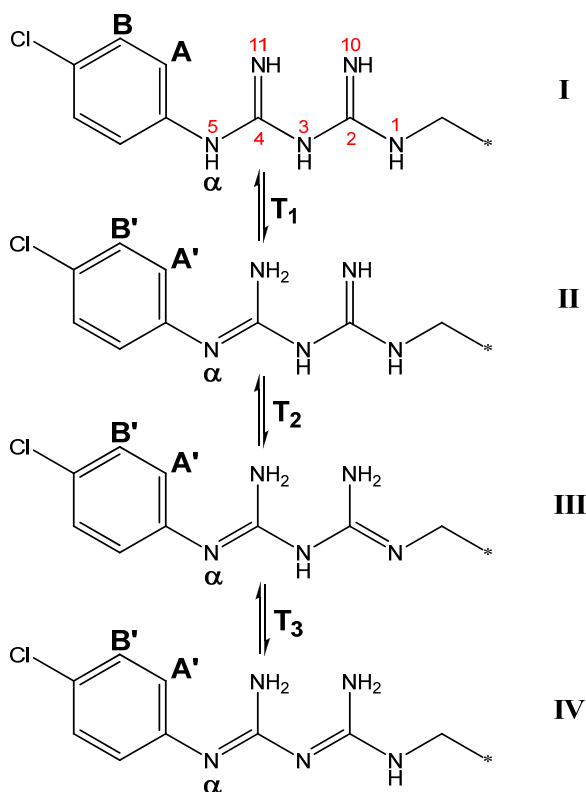


Abb. 3.1.2-3: Übergänge der tautomeren Grenzstrukturen I-IV am Beispiel von 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)biguanid] (Chlorhexidin) für $T_1 < T_2 < T_3$.

zwei neue, hochfeldverschobene, aromatische Signale A' und B' zunehmen. Dieser sukzessive Prozess entspricht dem (reversiblen) Übergang der tautomeren Grenzform I zu den tautomeren Formen II, III und IV, bei denen die aromatischen Protonen am α -ständigen Stickstoffatom kein Proton mehr vorfinden, mit dem sie koppeln können und daher die Signale A zu A' und B zu B' hochfeldverschoben werden (Abb. 3.1.2-2 u. Abb. 3.1.2-3). Daraus folgt, dass $T_1 < T_2 < T_3$ ist und die energetische Stabilität der Tautomere von I nach IV abnimmt. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass selbst nach 160 min bei 413 K noch die für die Signale A und B verantwortliche, thermodynamisch stabilste Tautomerenspezies I vorliegt.

Auch durch Tieftemperatur- ^1H -NMR-Messungen lassen sich Informationen über die Biguanide erhalten. Dabei wird die Moleküldynamik und die Tautomerie der funktionellen Biguanidgruppe so weit eingefroren, dass die einzelnen der an Stickstoffen gebundenen Protonensignale sichtbar gemacht werden können. Dies gelingt am besten in CD_2Cl_2 als deuteriertem Lösungsmittel, da DMSO- d_6 selbst bereits bei 16-19 °C erstarrt (Abb. 3.1.2-4):

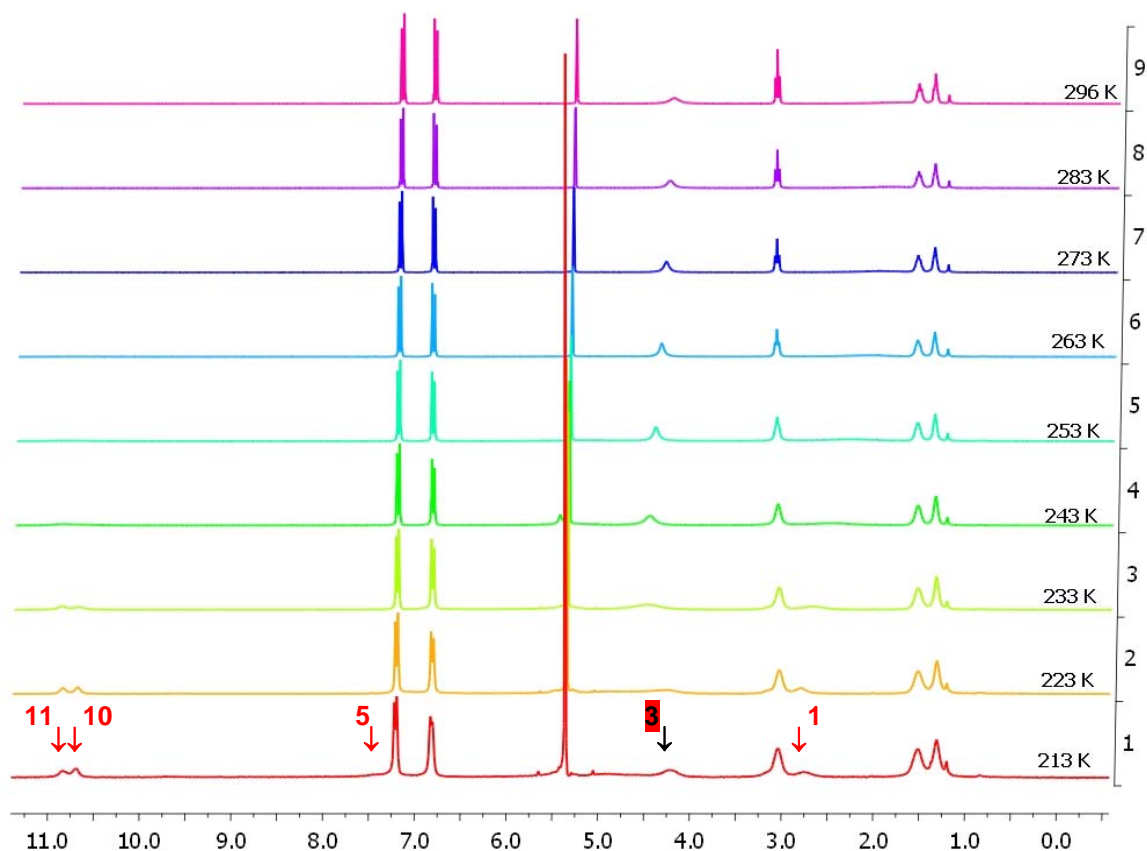


Abb. 3.1.2-4: Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren am Beispiel von 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorophenyl)biguanid] (Chlorhexidin) zwischen 296 und 213 K in Schritten von 10 K.

Wird die Probe von Raumtemperatur in Schritten von 10 K auf 213 K heruntergekühlt, so lassen sich im Vergleich zum Ausgangsspektrum bei RT vier neue Signale sichtbar machen. Die Zuordnung dieser Signale zu ihren an Stickstoffatome gebundenen Protonen fällt nicht einfach. Es wird jedoch vermutet, dass es sich bei den Signalen bei 2,70, 4,19 und ca. 7,38 ppm (213 K) um die sekundären Aminprotonen am *N*-1-, *N*-3- und *N*-5-Atom der Tautomerenspezies I handelt (vgl. *Abb. 3.1.2-3*), die bei den folgenden Spektren bis RT alle zu einem gemittelten Signal bei $4,15 \pm 0,15$ ppm ($\sim N$ -3) zusammenfallen. Die beiden Signale im Tieffeld bei 10,68 und 10,81 ppm werden den Iminprotonen (=NH) am *N*-10- bzw. *N*-11-Atom von I zugeordnet, welche in CD_2Cl_2 oberhalb von 253 K nicht mehr detektiert werden, jedoch in der o.a. DMSO-d_6 -Messung bei RT zu 7,35 ppm hochfeldverschoben sind und mit dem *B*-Signal der Aromaten überlagern.

Eine weitere Methode, um die an Stickstoffatomen gebundenen Protonen sichtbar zu machen, stellt die zusätzliche Protonierung mittels einer Säure dar. Bei der Hydrochloridform der Polyalkylenbiguanide (**33**, **34**, **35**, **36**) liegt diese protonierte Form über den in *Kapitel 2.2.2* beschriebenen Syntheseweg direkt vor.

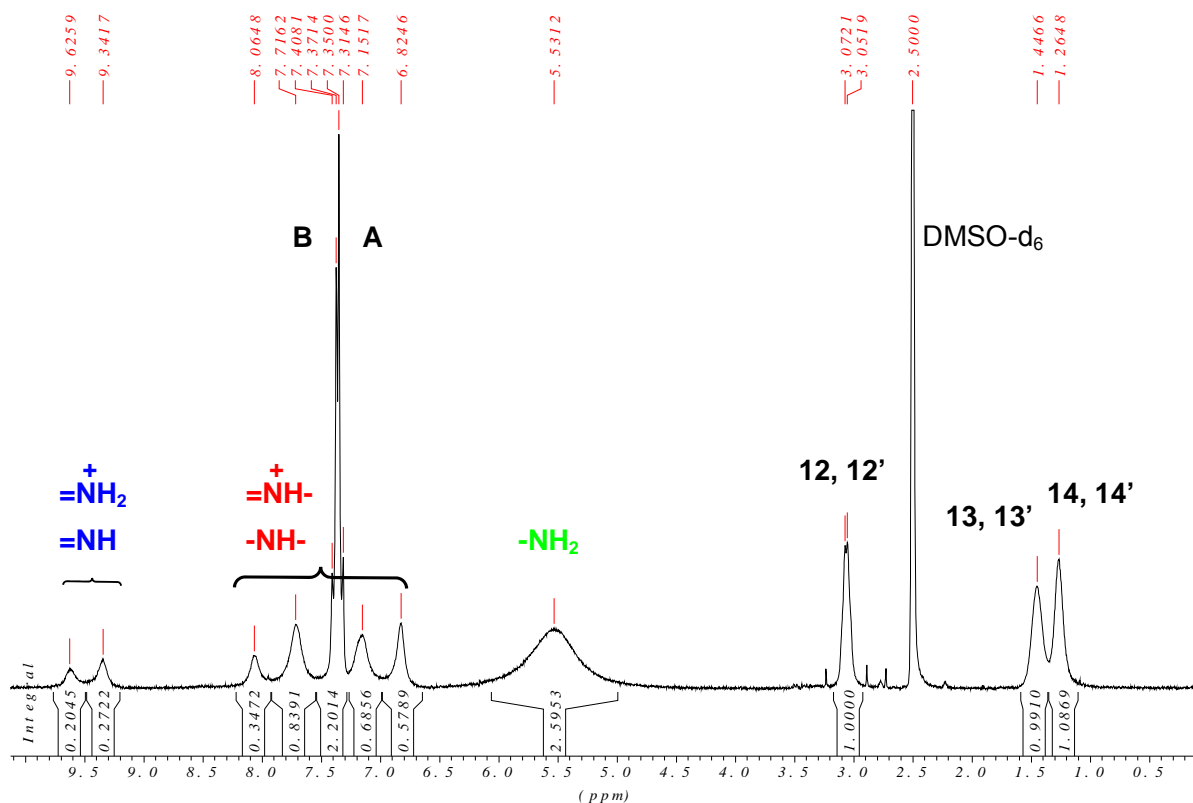


Abb. 3.1.2-5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren am Beispiel von 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlor-phenyl)biguanid] (Chlorhexidin) mit 2 Äquivalenten Trifluoressigsäure (TFA) bei Raumtemperatur.

Abb. 3.1.2-5 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Chlorhexidin bei Raumtemperatur, welches mit zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure (TFA) dotiert wurde, damit (im Idealfall) beide funktionelle Biguanidgruppen von Chlorhexidin einfach protoniert vorliegen. Im Vergleich zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von purem Chlorhexidin (Abb. 3.1.2-1) lassen sich fünf neue Signale detektieren. Zudem fallen die Signale von *A* und *B* bei 7,36 ppm zusammen und die $^3J_{7,8}$ -Kopplungskonstanten der *A/B*-Kopplung steigen auf ca. 9 Hz an. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei den Signalen von *A* und *B* um die gemittelten Signale von *A*, *A'*, *A''* bzw. *B*, *B'*, *B''* handelt (vgl. Abb. 3.1.2-6). Das breite Signal bei 5,53 ppm wird den primären Aminprotonen (grün) zugeordnet, die folgenden vier Peaks bei 6,82, 7,15, 7,72 und 8,06 ppm den (protonierten) sekundären Aminprotonen (rot) und die beiden Peaks bei 9,34 und 9,63 ppm den (protonierten) Iminprotonen (blau).

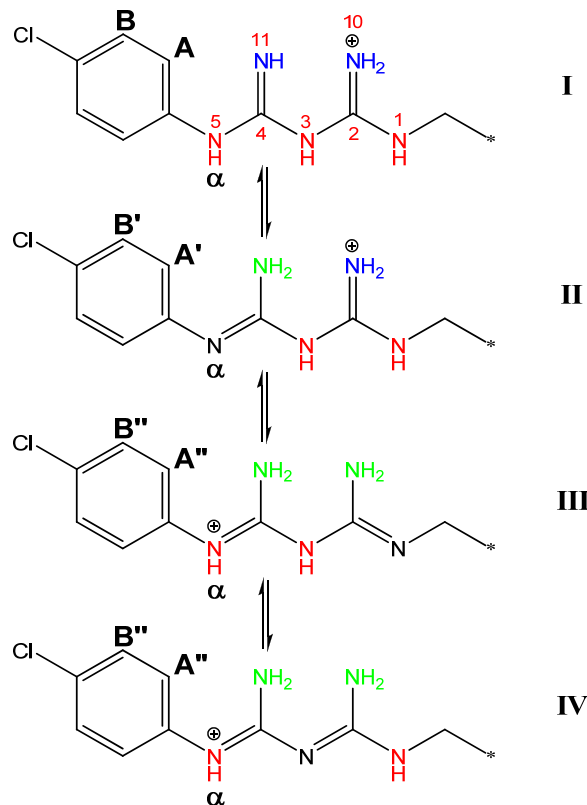


Abb. 3.1.2-6: Übergänge der tautomeren Grenzstrukturen I-IV am Beispiel von 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)biguanid] (Chlorhexidin) für die einfach protonierte Form.

In Abb. 3.1.2-6 sind die tautomeren Grenzstrukturen I-IV der einfach protonierten Form am Beispiel von Chlorhexidin dargestellt und die entsprechenden stickstoffgebundenen Protonen farblich ihren NMR-Signalen von Abb. 3.1.2-5 zugeordnet. Abb. 3.1.2-6 impliziert, dass die Imingruppen (*N*-10, *N*-11) und das

sekundäre Amin am N-5 bevorzugt protoniert werden. Sobald die Iminfunktion jedoch protoniert ist, entsteht daraus eher das thermodynamisch stabilere primäre Amin. Dies erklärt, warum die Iminsignale in *Abb. 3.1.2-5* so gering ausfallen im Vergleich zum primären Amin. Im Unterschied zur neutralen Form in *Abb. 3.1.2-3* können sich bei der protonierten Form zwei primäre Aminfunktionen unter Ausbildung von nur einer Schiff'schen Base (statt zwei) formieren. Es wird daher vermutet, dass die Tautomere III und IV bei Raumtemperatur und vorliegender Protonierung die thermodynamisch stabilsten Formen darstellen. Das überschüssige Störproton sorgt jedoch dafür, dass auch die Tautomere I und II bei RT im reversiblen Gleichgewicht zu III und IV stehen und somit die Iminprotonen in *Abb. 3.1.2-5* detektiert werden.

Weitere aufschlussreiche Informationen über die funktionelle Biguanidgruppe der Polyalkylenbiguanide (**33**, **34**, **35**, **36**) werden über die in *Kapitel 6* beschriebene Festkörper-NMR-Spektroskopie erhalten.

3.2 Polymeranalytische Charakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie – GPC

Bei der Gelpermeationschromatographie (GPC; auch: Ausschluss-Chromatographie, *engl.*: size exclusion chromatography, SEC) handelt es sich um eine flüssigkeitschromatographische Trennmethode für Oligomere und Polymere. Dabei erfolgt eine Separation nach hydrodynamischem Volumen, welches mit der Molmasse korreliert und daher die relative Molmasse und die Molekulargewichtsverteilung (auch Polydispersität, PD) bestimmt werden können.

Die stationäre Phase besteht aus einem Gel definierter Porosität (i.d.R. ein gequollenes Polymernetzwerk), welches idealerweise nicht mit der flüssigen, mobilen Analytlösung wechselwirkt.

Die mobile Phase, die die in einem Eluent gelösten Polymere enthält, wird in eine mit dem Gel gefüllte Säule injiziert, wobei die Polymermoleküle in genügend große, unbesetzte Netzwerkporen diffundieren. Kleine Moleküle dringen dabei in mehr Poren als große ein und weisen demzufolge längere Retentionszeiten auf der Säule auf. Daher erscheinen die Moleküle im Eluat in der Reihenfolge abnehmender Molekülgröße. Die eluierten Moleküle werden durch kontinuierliche UV-Absorptions- und/oder Brechungsindexmessung (RI) quantitativ detektiert.

3.2.1 Lithiumionenleitende Polymere

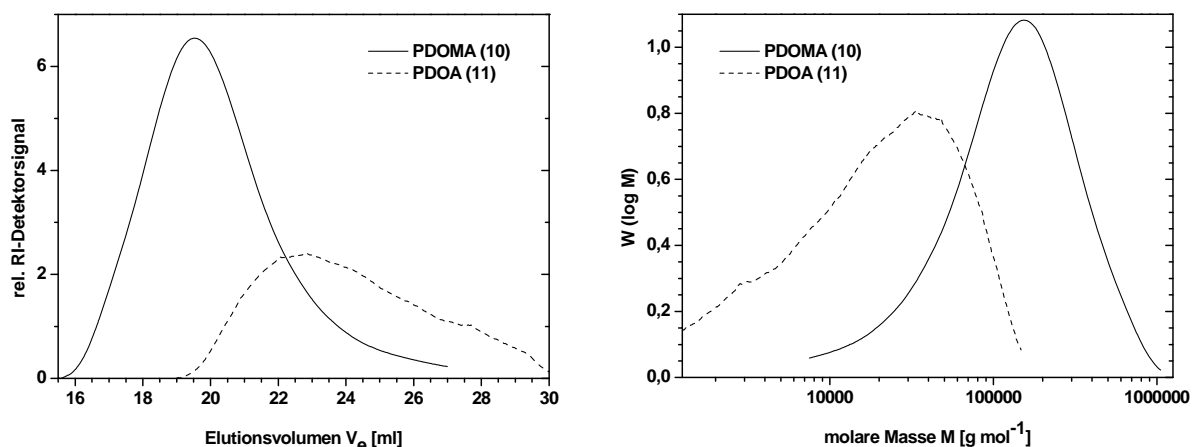


Abb. 3.2.1-1: GPC-Elugramme (links) und Molekulargewichtsverteilungen (rechts) am Beispiel von PDOMA (10) und PDOA (11).

Alle synthetisierten Li⁺-leitenden Polymere sind löslich in DMSO, DMF und Propylencarbonat (PC). Die GPC-Untersuchungen wurden in DMF als Eluent ausgeführt. Man erhält zunächst ein Elugramm der von der GPC-Säule eluierten Massen in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen, welches durch einen Polymethylmethacrylat (PMMA)-Kalibrierungsstandard bezüglich des Molekulargewichts ausgewertet und diskutiert wird. *Abb. 3.2.1-1* veranschaulicht dies im Vergleich von PDOA (**10**) und PDOA (**11**) mit den jeweiligen Elugrammen (links) und den mittels einer Verteilungsfunktion *W* zugeordneten Molekulargewichtsverteilungen (rechts). Da unter den gleichen Bedingungen die PDOA- vor den PDOA-Makromolekülen eluiert werden, müssen erstere längerkettig sein.

Die GPC-Daten (*Tab. 3.2.1*) zeigen, dass die Polymere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten in der Seitenkette eine für die radikalische Polymerisation (FRP) nicht ungewöhnliche, recht breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen; die Polydispersität liegt zwischen 2,5 - 3,6 für die Homo- und bei 1,9 - 2,8 für die Copolymere.

Polymer	Bez.	Polymerisation	Solvens	M_n	M_w	PD ^{a)}	T_d ^{b)}	T_g ^{c)}
				10 ³ g mol ⁻¹			°C	°C
PDOMA (10)	10/1	FRP ^{d)}	THF	16	55	3,5	210	94
PDOMA	10/2	FRP	Toluol	46	149	3,3	212	92
PDOMA	10/3	PCP ^{e)}	Methanol	33	113	3,4	200	93
PDOMA	10/4	FRP	DMF	77	191	2,5	198	92
PDOMA	10/5	AP ^{f)}	THF	23	49	2,2	196	85
PDOA (11)	11	FRP	DMF	9	31	3,6	222	50
PDOBMA (12)	12	FRP	DMF	27	66	2,5	225	16
PDOBA (13)	13	FRP	DMF	3	11	3,6	234	11
P(DOMA-co-BMA) (15)								
Copolymer / molares Verhältnis								
3:1	15/31	FRP	DMF	61	135	2,2	194	92
2:1	15/21	FRP	DMF	36	100	2,8	190	91
1:1	15/11	FRP	DMF	38	69	1,9	208	89
1:2	15/12	FRP	DMF	40	98	2,4	202	74
1:3	15/13	FRP	DMF	36	70	2,0	201	67
PBMA pur								20 ⁸²
PDOHFMA	16	FRP	DMF	10	25	2,5	215	190
PDOHFMA	17	FRP	DMF	7	23	3,2	244	148

a) Polydispersitätsindex M_w/M_n durch Gelpermeationschromatographie (GPC); Kalibrierungsstandard: PMMA; RI-Detektion

b) Zersetzungstemperatur durch thermogravimetrische Analyse (TGA)

c) Glasübergangstemperatur durch Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

d) radikalische Polymerisation

e) photochemische Polymerisation

f) anionische Polymerisation: berechnet für $M_n = 20.000 \text{ g mol}^{-1}$

Tabelle 3.2.1: Charakteristische Daten der synthetisierten Homo- and Copolymere.

Für die Polymere mit 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten in der Seitenkette liegen die Polydispersitäten zwischen Werten von 2,5 - 3,2.

Unter identischen homogenen Reaktionsbedingungen für FRP (1 Mol % AIBN, 80 °C, 4 h) wurde das höchste Molekulargewicht von PDOA (**10**) mit DMF als Lösungsmittel erhalten. Dies lässt sich damit erklären, dass das Kettenwachstum in den Lösungsmitteln THF, Toluol und Methanol durch sog. Überträger einer Nebenreaktion unterliegt, die zum Kettenabbruch führt.⁸² Folglich wurde DMF als bestes Lösungsmittel für alle weiteren Polymerisationen gewählt.

Weiterhin zeigen die Daten in *Tab. 3.2.1*, dass Methacrylate im Vergleich zu Acrylaten generell zu höheren Polymerisationsgraden führen, was gut mit Erfahrungswerten aus der Literatur übereinstimmt.⁸²

3.2.2 Protonenleiter

Die charakteristischen Daten der standardmäßig radikalisch polymerisierten (1 Mol % AIBN, 80 °C, 4 h) Protonenleiter PTPMA (**20**) und PPTDP (**26**) (vgl. *Übersichtstab. 2.2.3*, S.35) sind in *Tab. 3.2.2* dargestellt:

Polymer	Bez.	Polymerisation	Solvens	M_n	M_w	PD ^{a)}	T_d ^{b)}	T_g ^{c)}
				10 ³ g mol ⁻¹			°C	°C
PTPMA	20	FRP ^{d)}	DMF	22	60	2,8	171	105
PPTDP	26	FRP	DMF	21	51	2,5	207	85

a) Polydispersitätsindex M_w/M_n durch Gelpermeationschromatographie (GPC); Kalibrierungsstandard: PMMA; RI-Detektion

b) Zersetzungstemperatur durch thermogravimetrische Analyse (TGA)

c) Glasübergangstemperatur durch Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

d) radikalische Polymerisation

Tabelle 3.2.2: Charakteristische Daten der protonenleitenden Polymere.

Die gewichtsgemittelten Molekulargewichte M_w von PTPMA (**20**) und PPTDP (**26**) wurden über die GPC mittels PMMA-Kalibrierungsstandard und RI-Detektion auf 60 bzw. 51 kg mol⁻¹ ermittelt. Die Polydispersitäten PD liegen in diesen Fällen bei für die Radikalik typischen, breiten Verteilungen von 2,8 bzw. 2,5.

Die Molekulargewichte der Poly(fluor)alkylenbiguanide (**31** bis **36**) und deren Verteilungen ließen sich nicht via GPC bestimmen, da die Biguanide selbst bei Variation der Messbedingungen (Polarität des Eluenten, Druck, Injektionsmenge, Porengröße etc.) auf sämtlichen ausprobierten Säulenmaterialien adsorbierten. Auch

die GPC-Ergebnisse von O'Malley et al., die eine Zorbax[®]-Säule verwenden, konnten nicht reproduziert werden.⁸³

Eine gute Alternative, um Informationen über die Molekulargewichte der Polybiguanide zu erlangen, bietet die MALDI-TOF-Massenspektrometrie, auf die in *Kapitel 3.4* ausführlich eingegangen wird.

3.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie – HPLC

Da es nicht möglich war, die Molekulargewichte und deren Verteilungen der Poly(fluor)alkylenbiguanide (**31**, **32**, **33**, **34**, **35** und **36**; siehe Seite 35) über die GPC zu bestimmen, da sie auf der Säule adsorbierten, wurden in diesem Fall zusätzliche HPLC-Untersuchungen durchgeführt. Hier erwies sich die Methode der fraktionierten HPLC als besonders geeignet, um die Proben für anschließende MALDI-TOF-Messungen zu präparieren (vgl. *Kapitel 3.4*). Im folgenden Abschnitt soll näher auf die HPLC eingegangen werden:

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*engl.*: high performance liquid chromatography; früher: Hochdruckflüssigkeitschromatographie) ist eine Flüssigchromatographie-Methode, mit der gelöste Substanzen und Flüssigkeiten nicht nur getrennt, sondern auch über Standards identifiziert und quantifiziert werden können. Im Unterschied zur Gaschromatographie (GC), die eine sehr gute Trennmethode für verdampfbare Stoffe ist, können mittels HPLC auch nicht flüchtige Substanzen analysiert werden. Im Vergleich zur GC gibt es jedoch weniger brauchbare Nachweisdetektoren.

Ähnlich wie bei der GPC (siehe *Kapitel 3.2*) wird beim chromatographischen Trennverfahren die zu untersuchende Substanz, die zusammen mit einem Elutionsmittel die mobile Phase bildet, durch die stationäre Phase einer Trennsäule gepumpt. Hierbei werden zwei Methoden unterschieden: Normalphase (NP) und Umkehrphase (*engl.*: reversed phase, RP). Bei der NP-HPLC wird eine polare, stationäre Phase (z.B. Silicagel) verwendet. Die Stärke der Elutionskraft der mobilen Phase hängt im Allgemeinen von der Polarität ab. Die verschiedenen Lösungs- bzw. Elutionsmittel sind nach steigender Polarität in einer sog. elutropen Reihe angeordnet. Je polarer die mobile Phase ist, desto schneller wird eine Substanz eluiert. Polare Moleküle werden aufgrund von starken Wechselwirkungen mit der stationären Phase länger auf der Säule retardiert als unpolare Moleküle und verlassen die Säule daher nach längerer Retentionszeit.

Die RP-HPLC ist in der Praxis jedoch die gängigere Methode: In diesem Fall wird eine unpolare stationäre Phase verwendet, bei der die Silicapartikel i.d.R. mit langkettigen Octadecylresten substituiert sind, wodurch die Polarität umgekehrt wird und die Elutionskraft mit steigender Polarität sinkt. Als mobile Phase dienen meistens

polare Lösungs- bzw. Elutionsmittel wie Wasser oder Methanol. Während bei isokratischen Trennungen die Zusammensetzung der mobilen Phase konstant gehalten wird, wird bei Gradientenmessungen die Polarität des Fließmittelgemisches während der Analyse verändert. Besondere Anwendungen findet die RP-HPLC bei der Auftrennung von polaren Analyten, die auf Normalphasen zu hohe Retentionszeiten aufweisen würden.

Dies ist auch bei den Polybiguaniden der Fall, allerdings wird die beste Auftrennung durch eine semipolare Gradienten-HPLC mit einem Eluentengemisch aus Methanol und 0,1 % Trifluoressigsäure (TFA) gewährleistet. Die stationäre Phase bildet hier ein mit Cyanogruppen (CN) substituiertes Silicagel und die Detektion erfolgt mittels UV-Detektor im Absorptionsmaximum λ_{max} der Polybiguanide bei ca. 220 nm.

Abb. 3.3-1 zeigt das erhaltene Gradienten-HPLC-Chromatogramm von Polyhexamethylenbiguanid (PHMB) (**33**), das mit dem o.a. Eluentengemisch mittels einer semipolaren CN-Säule gemessen wurde. Im Gegensatz zur GPC werden bei Molekülen mit identischen strukturellen Wiederholungseinheiten zunächst diejenigen mit niedrigeren Molekulargewichten von der Trennsäule eluiert, da sie insgesamt

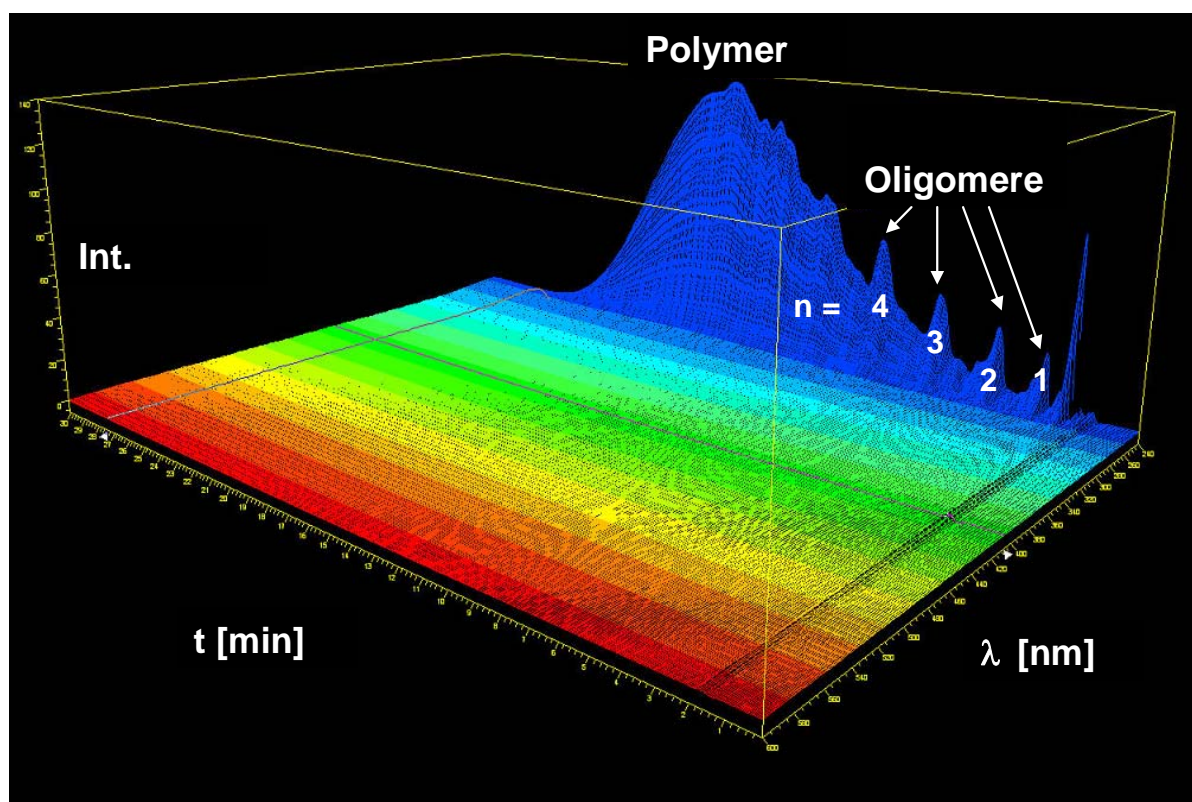


Abb. 3.3-1: Gradienten-HPLC-Chromatogramm von Polyhexamethylenbiguanid (PHMB) (**33**) mit einem Eluentengemisch aus Methanol und 0,1 % Trifluoressigsäure, gemessen auf einer semipolaren CN-Säule.

weniger mit der stationären Phase wechselwirken als Moleküle mit größerem Molekulargewicht. Die Chromatogrammsignale in *Abb. 3.3-1* werden daher sukzessiv größer werdenden Molekülen in der Reihe der Monomere ($n=1$), Dimere ($n=2$), Trimere ($n=3$) und Tetramere ($n=4$) zugeordnet. Die Pentamer- und Hexamersignale sind bei PHMB (**33**) bereits mit dem sich anschließenden, breiten Polymersignal überlagert.

In Analogie lassen sich im Falle von Polytetramethylenbiguanid (PTMB) (**34**) Oligomersignale bis einschließlich zum Heptamer ($n=7$) im Chromatogramm zuordnen. Das Polymersignal fällt hier jedoch geringer aus (*Abb. 3.3-2*).

Der in *Abb. 3.3-1* und *Abb. 3.3-2* jeweils vorhandene Peak bei einer Retentionszeit von ca. 2,5 min wird unumgesetztem Diamindihydrochlorid zugeschrieben, welches sich nie vollständig vom Produkt trennen lässt.

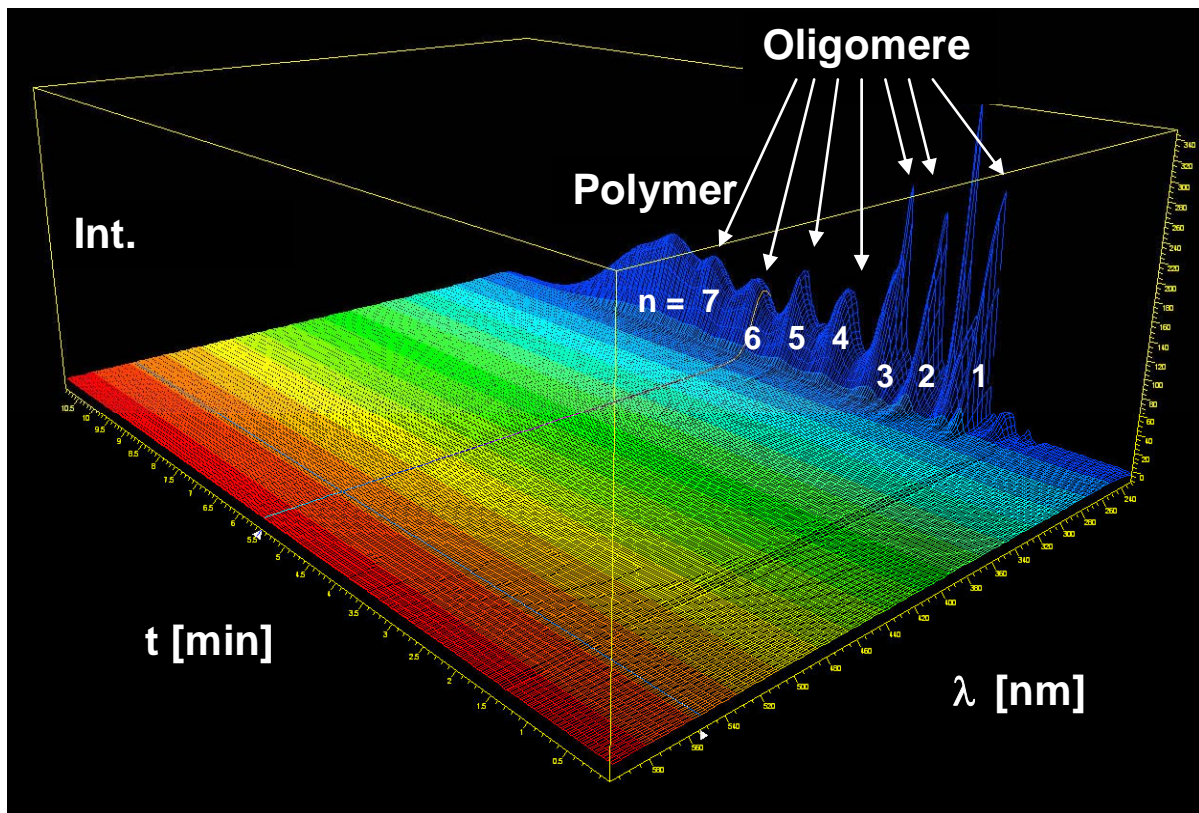


Abb. 3.3-2: Gradienten-HPLC-Chromatogramm von Polytetramethylenbiguanid (PTMB) (**34**) mit einem Eluentengemisch aus Methanol und 0,1 % Trifluoressigsäure, gemessen auf einer semipolaren CN-Säule.

Analoge Gradienten-HPLC-Chromatogramme wurden auch für Polyethylenbiguanid (PEB) (**35**) und Polymethylenbiguanid (PMB) (**36**) erhalten. Durch die gute

Reproduzierbarkeit der einzelnen Oligomer- und Polymersignale unter identischen Messbedingungen lassen sich bei festgelegten Retentionszeiten Fraktionen der eingespritzten Probe nehmen. Nach Abdampfen des Lösungs- bzw. Elutionsmittels und homogenes Einbetten in eine geeignete Matrix können die Molekulargewichte der fraktionierten Oligomere mittels anschließender MALDI-TOF-MS-Messungen ermittelt und die Zuordnung der Signale des Gradienten-HPLC-Chromatogramms verifiziert werden.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Trennung der Oligomeregemische der Biguanidserie (**33**, **34**, **35** und **36**) ausschließlich über die beschriebene Gradienten-HPLC im Mikro- bis Milligrammmaßstab möglich war und nicht über herkömmliche (Umkehr)säulenchromatographie im Labormaßstab gelang. Während die Charakterisierung der Oligomeregemische via MALDI-TOF-MS also gelang, wurden die Leitfähigkeiten dieser Systeme über die Impedanzspektroskopie an den ungetrennten Polymer-, Oligomeregemischen untersucht (siehe *Kapitel 7*).

3.4 Matrixunterstützte Laserdesorptions- und Ionisationsmassenspektrometrie mit Flugzeitdetektion (MALDI-TOF-MS)

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung stellt die MALDI-TOF-Massenspektrometrie (*engl.*: matrix assisted laser desorption/ionisation time of flight mass spectrometry) dar. Sie wurde 1988 von Karas, Hillenkamp⁸⁴ und Tanaka⁸⁵ ursprünglich zur Molmassenbestimmung von Proteinen eingeführt. Schon wenig später wurde die Methode aber auch auf synthetische Polymere übertragen.⁸⁶

Das Grundprinzip aller massenspektrometrischen Methoden besteht in der Auftrennung elektrisch geladener und in der Gasphase beschleunigter Teilchen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z).⁸⁷ Dabei gibt es verschiedene Methoden, diese Teilchen zu ionisieren und in die Gasphase zu bringen. Die meisten Ionisierungsverfahren eignen sich nicht zur Untersuchung von Polymeren, da die thermische Stabilität zu gering ist und es zur thermischen Zersetzung der Probe kommt. Anders verhält sich dies mit der MALDI-Methode, bei der die Polymermoleküle weitgehend unfragmentiert in die Gasphase überführt werden können.

Die Probenvorbereitung besteht zunächst darin, die zu untersuchende Probe in einem etwa 500 bis 1000-fachen Überschuss einer im UV-Bereich stark absorbierenden Matrixsubstanz homogen einzubetten, was zumeist mit Hilfe eines adäquaten Lösungsmittels von Matrix und Analyt erfolgt. Als gängige Matrixsubstanzen werden vor allem niedermolekulare aromatische Verbindungen wie z.B. Benzoesäurederivate oder Dithranol (1,8-Dihydroxy-10*H*-anthracen-9-on) eingesetzt. Zur Verstärkung der Kationisierung wird häufig noch ein Metallsalz wie z.B. Silbertrifluoracetat zugesetzt. Diese Mischung wird auf einen Metallträger aufgetragen, wo das Lösungsmittel evaporiert. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Feststoff wird einige Nanosekunden mit einem gepulsten N₂-Laser ($\lambda = 330 - 360 \text{ nm}$) beschossen. Die vom Laserstrahl auf die Matrix übertragene Energie führt zu einer spontanen Verdampfung der Matrix, welche die Polymere mitreißt (Desorption) und Addukte mit den Metallionen des Salzes bilden (Ionisation). Der Energieübertrag auf die Polymere muss dabei über die Laserleistung so dosiert werden, dass die Polymermoleküle nicht fragmentiert werden. Die ionisierten Polymermoleküle werden nun durch das angelegte,

elektrische Feld im Hochvakuum linear beschleunigt. Je nach Art des Polymers und der Matrix werden Anionen oder Kationen erzeugt. Auf den Beschleunigungsabschnitt folgt eine sog. feldfreie Driftstrecke, an dessen Ende die ionisierten Moleküle durch ein Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) detektiert werden.

Nachdem die ionisierten Moleküle den Beschleunigungsabschnitt durchlaufen haben, besitzen sie alle die gleiche, definierte kinetische Energie

$$E_{kin} = U \cdot z = \frac{1}{2} m_i \cdot v_i^2, \quad \text{Gl. 3-1}$$

mit der kinetischen Energie E_{kin} , der Beschleunigungsspannung U , der Elementarladung z , der Ionenmasse m_i und der Ionengeschwindigkeit v_i . Die Ionenflugzeiten in der nachfolgenden, feldfreien Driftstrecke sind demnach abhängig von der Masse: Schwerere Ionen fliegen langsamer und leichtere schneller. Nach einer Kalibrierung des Systems ist die jeweilige Masse der Ionen aus der Flugzeit zu ermitteln, da das Quadrat der Flugzeit proportional zum Masse/Ladungs-Verhältnis ist:

$$\frac{m_i}{z} = \frac{2 \cdot U}{L^2} \cdot t_i^2 \quad \text{mit} \quad v_i = \frac{L}{t_i} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Hierbei beschreibt L die Länge der Driftstrecke und t_i die Flugzeit des Ions. Die Auftrennung erfolgt also nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z)⁸⁵ und das Detektorsignal ist proportional zur Zahlenhäufigkeit der homologen Spezies.

Die Flugzeitmassenspektrometer können neben dem o.a. Linearmodus auch im sog. Reflektormodus betrieben werden, wodurch eine wesentliche Auflösungsverbesserung und eine bessere Messgenauigkeit erreicht wird.⁸⁸ Zum Zeitpunkt der Ionisation besitzen die Teilchen in der Realität eine Geschwindigkeitsverteilung, die zu Differenzen in der kinetischen Energie von Molekülen gleicher Masse führt. Durch den Einsatz eines Reflektors wird eine Zeitfokussierung der Polymerketten mit gleichem Verhältnis von Masse zu Ladung erreicht. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die erzeugten Ionen eine ausreichend lange Lebensdauer besitzen, was bei Oligomeren mit einer Molmasse unterhalb von $10.000 \text{ g mol}^{-1}$ meist der Fall ist. Im Linearmodus dagegen können Polymere mit einem Molekulargewicht von bis zu mehreren $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ gemessen werden.

Unter der Voraussetzung, dass die Desorptionswahrscheinlichkeit von Makromolekülen mit unterschiedlichem Molekulargewicht gleich ist, kann man aus dem MALDI-TOF-Massenspektrum das Zahlenmittel des Molekulargewichts und die Dispersität der Polymere bestimmen.⁸⁹ Bei kleinen Polydispersitäten sind die über diese Methode erhaltenen Werte jedoch unzuverlässig. Um auch bei hohen Dispersitäten die Vorteile der MALDI-TOF-Massenspektrometrie nutzen zu können, werden, falls möglich, kombinierte Messungen von GPC und MALDI-TOF-MS verwendet. Dabei wird das Polymergemisch durch GPC aufgetrennt und die erhaltenen Fraktionen durch Massenspektrometrie untersucht.⁹⁰ Neben dem Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung können auch die oligomeren Wiederholungseinheiten und die Endgruppen bestimmt werden, wodurch es zudem möglich ist, Nebenprodukte zu identifizieren. Die quantitative Auswertung der Signalintensitäten ist aufgrund des tatsächlichen, unterschiedlichen Desorptionsverhaltens der Homologen problematisch.

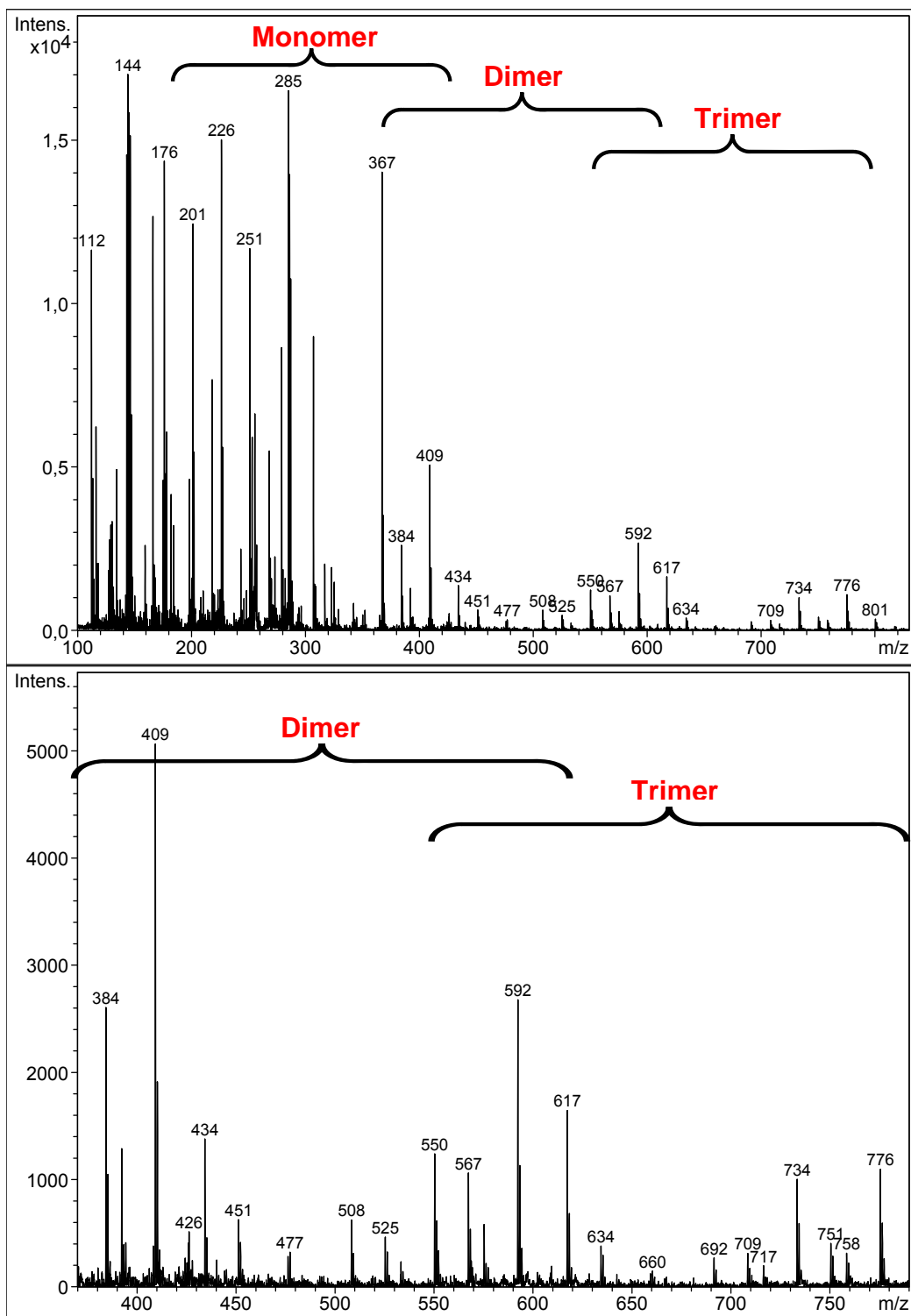
Die Vorteile der MALDI-TOF-MS bestehen in der kurzen Analysendauer, in einem minimalen Substanzbedarf und der hohen Massengenauigkeit. Außerdem ist das Ergebnis unabhängig von der Polymerstruktur. Die Nachteile sind, dass ausschließlich lösliche Polymere gemessen werden können, da eine Mischung aus Matrix und Analyt hergestellt werden muss und dass die Desorptions- und Ionisationsprozesse noch nicht vollständig geklärt sind, weshalb für jedes neue Polymersystem zuerst die Messbedingungen eruiert werden müssen.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Auftrennung des Polymer/Oligomeren-Gemisches nicht über die GPC, da die synthetisierten Biguanide auf sämtlichen GPC-Säulen adsorbierten, sondern, wie in *Kapitel 3.3* beschrieben, über die fraktionierende Gradienten-HPLC. Die MALDI-TOF-MS dient in diesem Fall daher ausschließlich der Charakterisierung der Biguanidserie **33**, **34**, **35**, **36** (s. Seite 35, *Tab. 2.2.3*) und insbesondere der Bestimmung ihrer Wiederholungseinheiten und etwaiger Endgruppen. Da die gemessenen Biguanide allesamt recht instabil bezüglich der Laserdesorption und der folgenden Ionisation sind, wird auf Aussagen bezüglich der jeweiligen Molekulargewichtsverteilungen bewusst verzichtet.

Die vorgeleistete Arbeit von O'Malley et al. am System Polyhexamethylenbiguanid (PHMB) (**33**), welches auch als Antiseptikum und Imprägniermittel von Textilien Anwendung findet, erwies sich als sehr hilfreich:⁸³ so wurden hieraus die Messbedingungen der MALDI-TOF-MS für die vorliegende

Biguanidserie wie z.B. der einstrahlende Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von 337 nm bei einer Pulszeit von 3 ns, die Beschleunigungsspannung von 20 kV und vor allem die Konzentrationsangaben der erforderlichen (exotischen) Matrix 6-Aza-2-thiothymin übernommen.

Abb. 3.4-1 zeigt Ausschnitte vom MALDI-TOF-Spektrum von PHMB (**33**):



b.w.

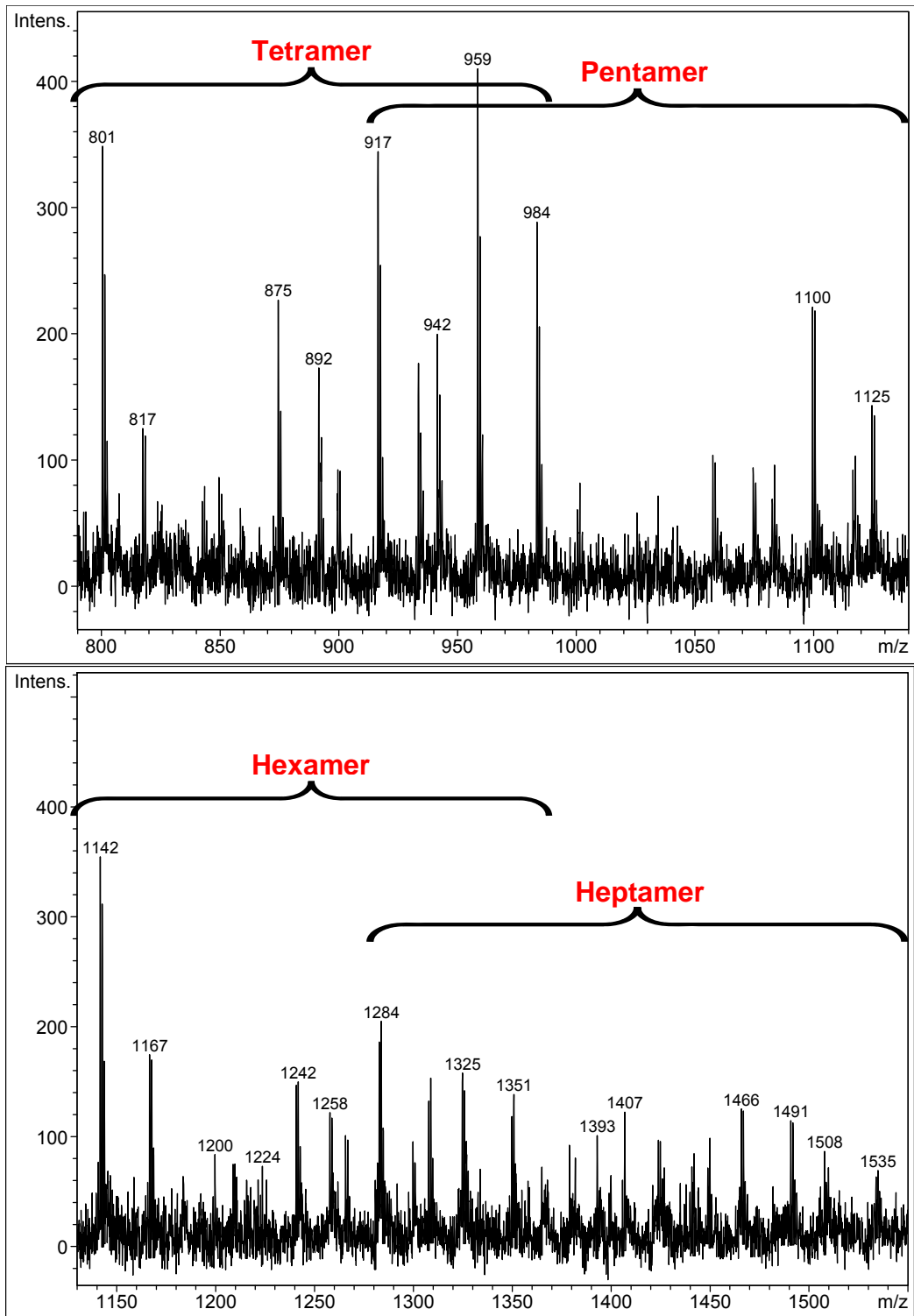


Abb. 3.4-1: Ausschnitte des MALDI-TOF-Spektrums von Polyhexamethylenbiguanid (PHMB) (**33**) mit 6-Aza-2-thiothymin als Matrix, Stickstofflaser ($\lambda = 337 \text{ nm}$, $U = 20 \text{ kV}$, Pulszeit: 3 ns , Reflektormodus).

Es ist zu erkennen, dass PHMB (**33**) äußerst instabil hinsichtlich der Laserdesorption und Ionisation ist und in zahlreiche Massenfragmente zerfällt, wobei die intensivsten Signale dem Monomeren von PHMB und kleineren Bruchstücken

zugeordnet werden können. Dies gilt für alle gemessenen Polyalkylenbiguanide. Die intensiven Signale von 144 bzw. 285 m/z werden den Massen des protonierten Matrixmoleküls 6-Aza-2-thiothymin ($M = 143,17 \text{ g mol}^{-1}$) $[M+H^+]$ bzw. dessen deprotoniertem Dimer $[2M-H^+]$ zugeschrieben. Die Ausschnitte erlauben zudem eine Fokussierung zu stetig kleiner werdenden Signalen größerer Massen. Um die Zuordnung der einzelnen, geladenen Massenfragmente zu strukturieren, werden die thermodynamisch stabilsten Endgruppen (I–VI) mit den unterschiedlichen oligomeren Wiederholungseinheiten n und variierender Spacerlänge m der Biguanidserie nach aufsteigender Masse kombiniert (Abb. 3.4-2):

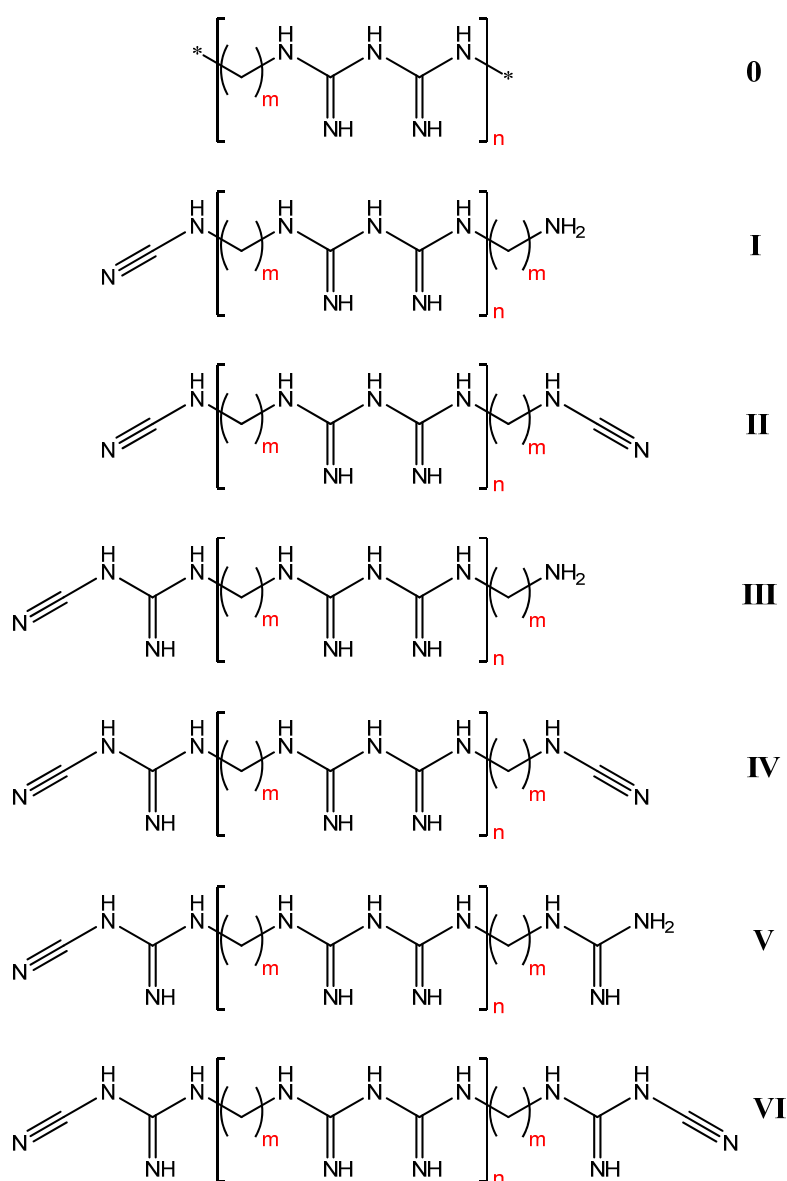


Abb. 3.4-2: Strukturelle Zuordnung der geladenen Massenfragmente nach variierender Ketten-, Spacerlänge (m bzw. n) und sechs Hauptprodukten, die in den MALDI-TOF-Massenspektren der Polybiguanidserie (33, 34, 35, 36) gemessen wurden.

Im Falle von PHMB (**33**) können die gemessenen Signale auf diese Weise bestimmten Oligomerbruchstücken mit definierten Endgruppen bis hin zum Heptamer zugeordnet werden (Abb. 3.4-1). Analog gelingt dies bei PTMB (**34**) bis zum Pentamer, PEB (**35**) bis zum Tetramer und bei PMB (**36**) nur bis zum Trimer.

Tab. 3.4-1 gibt gemäß der strukturellen Zuordnung von Abb. 3.4-2 eine Übersicht aller theoretisch resultierenden, protonierten Massenbruchstücke $[M+H]^+$ (für I-VI), wobei die real mittels MALDI-TOF-MS erhaltenen Massensignale mit einem Stern markiert und die markantesten Vertreter zusätzlich unterstrichen sind.

m/n		1	2	3	4	5	6	> 6
1 (PMB; 36)	<i>O</i> :	<u>113,1*</u>	<u>226,2*</u>	<u>339,3*</u>	452,4	565,5	678,6	791,7 (113,1) _n
	<i>I</i> :	<u>185,2*</u>	298,3*	411,4	524,5	637,6	750,7	863,8
	<i>II</i> :	<u>210,2*</u>	<u>323,3*</u>	436,4*	549,5	662,6	775,7	888,8
	<i>III</i> :	<u>227,2*</u>	<u>340,3*</u>	453,4*	566,5	679,6	792,7	905,8
	<i>IV</i> :	<u>252,2*</u>	<u>365,3*</u>	<u>478,4*</u>	591,5	704,6	817,7	930,8
	<i>V</i> :	269,2*	382,3*	495,4*	608,5	721,6	834,7	947,8
	<i>VI</i> :	<u>294,2*</u>	407,3*	520,4	633,5	746,6	859,7	972,8
2 (PEB; 35)	<i>O</i> :	<u>127,1*</u>	<u>254,2*</u>	<u>381,3*</u>	508,4*	635,5	762,6	889,7 (127,1) _n
	<i>I</i> :	<u>213,2*</u>	<u>340,3*</u>	<u>467,4*</u>	594,5*	721,6	848,7	975,7
	<i>II</i> :	<u>238,2*</u>	<u>365,3*</u>	<u>492,4*</u>	619,5	746,6	873,7	1000,8
	<i>III</i> :	<u>255,2*</u>	382,3*	509,4*	636,5	763,6	890,7	1017,8
	<i>IV</i> :	<u>280,2*</u>	407,3*	534,4*	661,5*	788,6	915,7	1042,8
	<i>V</i> :	297,3*	424,4*	551,5	678,6	805,7	932,8	1059,9
	<i>VI</i> :	322,3*	<u>449,4*</u>	576,5	703,6	830,7	957,8	1084,9
4 (PTMB; 34)	<i>O</i> :	155,2*	<u>310,4*</u>	<u>465,6*</u>	<u>620,8*</u>	<u>776,0*</u>	931,2	1086,4 (155,2) _n
	<i>I</i> :	269,4*	424,6*	579,8*	<u>735,0*</u>	890,2*	1045,4	1200,6
	<i>II</i> :	294,4*	449,6*	604,8*	<u>760,0*</u>	915,2*	1070,4	1225,6
	<i>III</i> :	<u>311,4*</u>	<u>466,6*</u>	<u>621,8*</u>	<u>777,0*</u>	932,2*	1087,4	1242,6
	<i>IV</i> :	336,4*	491,6*	646,8*	802,0*	957,2	1112,4	1267,6
	<i>V</i> :	<u>353,4*</u>	<u>508,6*</u>	<u>663,8*</u>	<u>819,0*</u>	974,2*	1129,4	1284,6
	<i>VI</i> :	378,4*	533,6*	688,8*	844,0*	999,2	1154,4	1309,6
6 (PHMB; 33)	<i>O</i> :	<u>183,2*</u>	<u>366,4*</u>	<u>549,6*</u>	<u>732,8*</u>	<u>916,0*</u>	<u>1099,2*</u>	<u>1282,4*</u> (183,2) _n
	<i>I</i> :	325,4*	508,6*	691,8*	875,0*	1058,2*	1241,4*	1424,6*
	<i>II</i> :	350,4*	533,6*	716,8*	900,0*	1083,2*	1266,4*	1449,6*
	<i>III</i> :	<u>367,4*</u>	<u>550,6*</u>	<u>733,8*</u>	<u>917,0*</u>	<u>1100,2*</u>	<u>1283,4*</u>	<u>1466,6*</u>
	<i>IV</i> :	392,4*	575,6*	758,8*	942,0*	1125,2*	1308,4*	1491,6*
	<i>V</i> :	<u>409,4*</u>	<u>592,6*</u>	<u>775,8*</u>	<u>959,0*</u>	<u>1142,2*</u>	<u>1325,4*</u>	1508,6*
	<i>VI</i> :	434,4*	<u>617,6*</u>	800,8*	<u>984,0*</u>	1167,2*	<u>1350,4*</u>	1533,6*

Tab. 3.4-1: Übersicht aller theoretisch resultierenden, geladenen Massenbruchstücke $[M+H]^+$ (für I-VI).

Die real mittels MALDI-TOF-MS erhaltenen Massensignale sind mit einem Stern markiert und die markantesten Vertreter zusätzlich unterstrichen (siehe hierzu auch Abb. 3.4-2).

Aus *Tab. 3.4-1* geht hervor, dass sich die den unterschiedlichen Oligomeren zugeordneten Massenfragmente je nach ihren Endgruppen überschneiden (siehe auch *Abb. 3.4-1*). Es fällt ebenfalls auf, dass insbesondere für PTMB (**34**) und PHMB (**33**) die Endgruppen III und V die markantesten, häufigsten Vertreter ihrer jeweiligen Oligomerspezies bilden. Die jeweiligen Oligomere (n) mit der Endgruppe III entsprechen hierbei bezüglich ihrer Summenformel der Oligomerspezies mit der reinen Wiederholungseinheit 0 für (n+1), wobei die Massenfragmente letzterer in *Tab. 3.4-1* für die unprotonierte Form angegeben sind.

Durch die Kombination der in *Kapitel 3.3* beschriebenen Methode der fraktionierten HPLC und einer anschließenden Untersuchung der einzelnen Fraktionen mittels MALDI-TOF-MS lässt sich feststellen, dass die Massen(bruchstücke) zeitlich später fraktionierter Proben sukzessiv größere m/z-Werte annehmen. Die Zuordnung der HPLC-Signale zu ihren analogen Oligomeren kann auf diese Weise verifiziert werden.

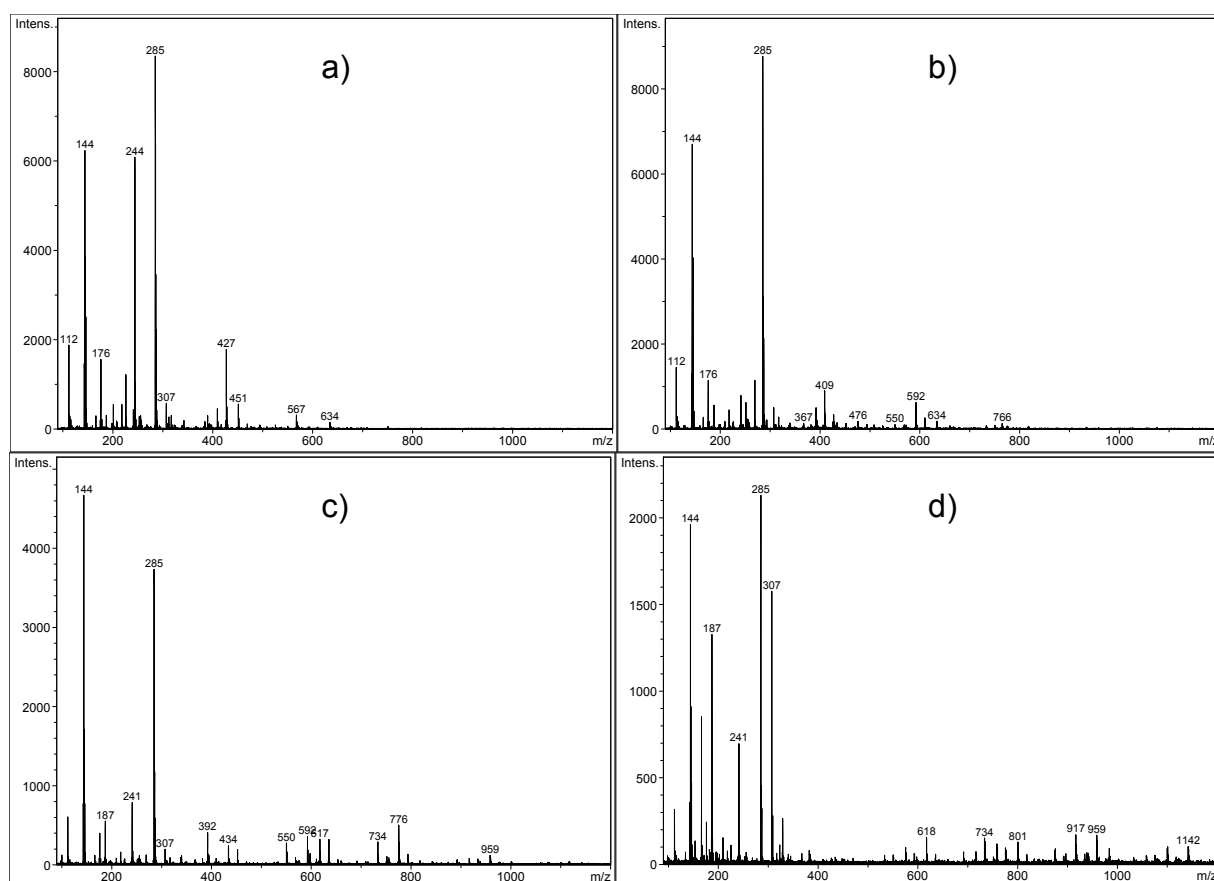


Abb. 3.4-3: MALDI-TOF-Massenspektren der mittels HPLC fraktionierten Dimere (a), Trimere (b), Tetramere (c) und Pentamere (d) von PHMB (**33**) (entsprechende Massenfragmente vgl. *Tab. 3.4-1*).

Trotz der guten Reproduzierbarkeit der HPLC-Messungen birgt die Methode der handgestoppten Fraktionierung eine gewisse Fehlerhaftigkeit, da die Übergänge zwischen den einzelnen Oligomeren fließend sind, was auch in den Chromatogrammen von PHMB (**33**) und PTMB (**34**) in *Abb. 3.3-1* bzw. *Abb. 3.3-2* zu erkennen ist. Der eindeutige Trend zu größeren m/z -Werten und somit größeren Massenfragmenten von entsprechend höheren Oligomeren lässt sich dennoch gut nachvollziehen: *Abb. 3.4-3* zeigt die MALDI-TOF-Massenspektren der via HPLC fraktionierten Dimere (a), Trimere (b), Tetramere (c) und Pentamere (d) von PHMB (**33**). Durch den Vergleich mit *Tab. 3.4-1* geht hervor, dass die detektierten Massenbruchstücke der MALDI-TOF-Spektren (im Idealfall) maximal die m/z -Werte derjenigen Oligomerspezies aufweisen, dessen Fraktion sie repräsentieren. Die Zuordnung der HPLC-Signale zu sukzessiv höheren Oligomeren (*Kapitel 3.3*) ist somit gerechtfertigt.

4. Stabilität und thermische Eigenschaften

4.1 Thermogravimetrische Analyse – TGA

Die Untersuchungen zur Ermittlung der thermischen Stabilität werden bei einer Heizrate von 10 K pro Minute und (falls nicht anders erwähnt) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dabei wird die Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gewogen, sprich die Gewichtsänderung thermogravimetrisch bestimmt. Die einsetzenden Zersetzungstemperaturen T_d werden bei einer deutlichen Abweichung vom konstanten Verhalten, spätestens jedoch ab einem Prozent unter dem Ausgangswert festgelegt.

4.1.1 Lithiumionenleitende Polymere

Alle Homopolymere sind bis mindestens 204 ± 8 °C stabil, wobei bei den Polymeren mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette PDOA (11), PDOBMA (12) und PDOBA (13) thermisch stabiler als PDOMA (10) sind, nämlich bis zu 234 °C im Falle von 13 (Abb. 4.1.1-1) (s.a. Übersichtstab. 2.1.4, S.27 und Tab. 3.2.1, S.46):

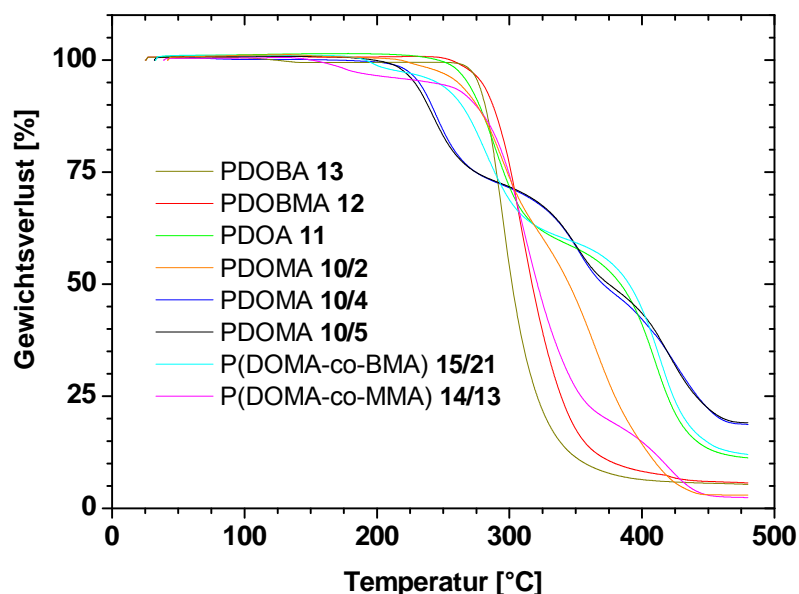


Abb. 4.1.1-1: TGA-Kurven für Homopolymere und repräsentative Copolymere mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette (unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1}). Siehe S.46 Tab. 3.2.1 zur Erläuterung der Kürzel, z.B. 10/2.

Die Unterschiede im Beginn der Zersetzungstemperatur (T_d) für unterschiedlich synthetisierte PDOA (**10**) lassen sich durch im Polymer eingelagerte Lösungsmittelsuren erklären, die auch nach einwöchigem Trocknen im Vakuum bei 100 °C verbleiben.

Die Copolymere P(DOMA-co-MMA) (**14**) und P(DOMA-co-BMA) (**15**) sind in sämtlichen Copolymerzusammensetzungen instabiler als die jeweiligen Homopolymere, was ebenfalls auf das Vorliegen von Lösungsmittelresten und/oder niedermolekularen bzw. oligomeren Ausgangsverbindungen zurückgeführt werden kann. Im instabilsten Fall von P(DOMA-co-MMA) (**14/1:3**) beginnt die Zersetzung bereits bei ca. 150 °C.

Dagegen sind die Homopolymere mit Pantolactonresten in der Seitenkette PDOTHFMA (**16**) und PDOTHFA (**17**) bis zu einsetzenden Zersetzungstemperaturen von 215 °C bzw. 244 °C stabil (*Abb. 4.1.1-2*):

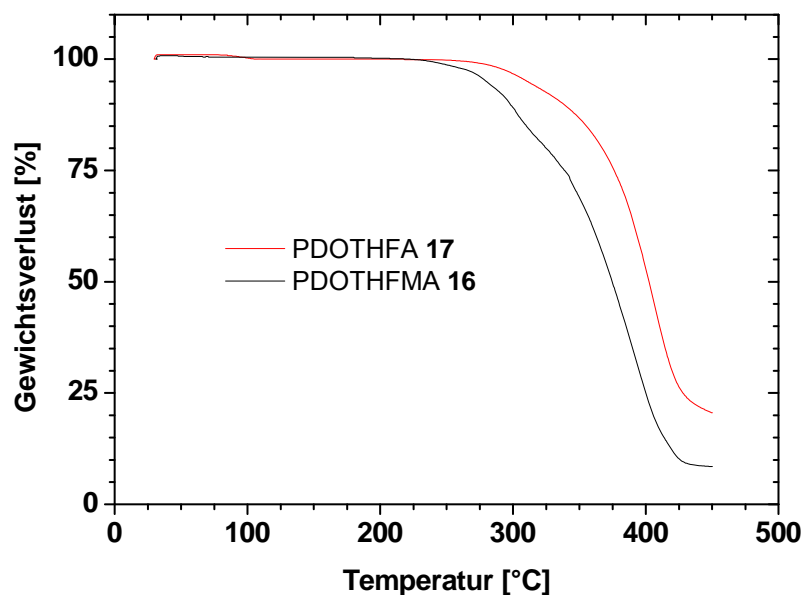


Abb. 4.1.1-2: TGA-Kurven für die Homopolymere **16** und **17** mit Pantolactonresten in der Seitenkette unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} (s.a. Übersichtstab. 2.1.4, S.27).

Es fällt zudem auf, dass sich die Polyacrylate allesamt bei höheren Temperaturen als die analogen Polymethacrylate zu zersetzen beginnen.

4.1.2 Protonenleiter

Abb. 4.1.2-1 zeigt die TGA-Kurven der niedermolekularen, zyklischen Nucleobasenderivate (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35):

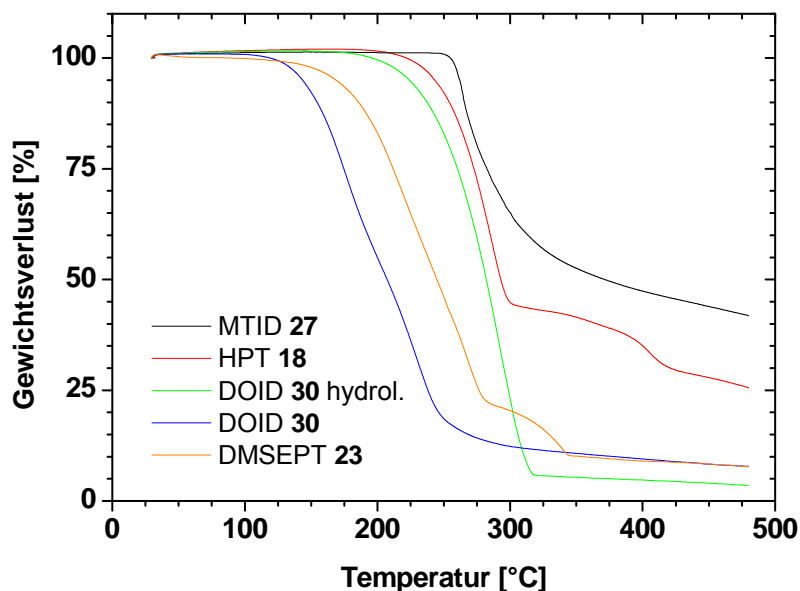


Abb. 4.1.2-1: TGA-Kurven der niedermolekularen, zyklischen Nucleobasenderivate unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35).

Die Zersetzungstemperaturen T_d von MTID (**27**), HPT (**18**), der hydrolysierten Form von DOID (**30_{hydrol.}**), DOID (**30**) und DMSEPT (**23**) betragen in der Reihenfolge abnehmender thermischer Stabilität 248, 196, 175, 104 und 93 °C. Die letzteren beiden sehr geringen Stabilitäten von **30** und **23** können mittels massengekoppelter TGAMS auf die Abspaltung von Ethanol ($M = 46 \text{ g mol}^{-1}$) zurückgeführt werden. Zudem weist **23** chemisch recht instabile Si-C-Bindungen auf. Während T_d von **18** und **30_{hydrol.}** im typischen Bereich für die Zersetzung von insbesondere C=O-, C-O- und C-N-Bindungen liegt, ist T_d im Falle von MTID (**27**) mit 248 °C bemerkenswert hoch.

Die Zersetzungstemperaturen T_d der protonenleitenden, polymergebundenen Nucleobasen PTPMA (**20**) und PPTDP (**26**) betragen im Vergleich hierzu 167 bzw. 205 °C, wobei die geringere thermische Stabilität von **20** höchstwahrscheinlich durch die Carbonylgruppe am Polymerrückgrat verursacht wird (Abb. 4.1.2-2).

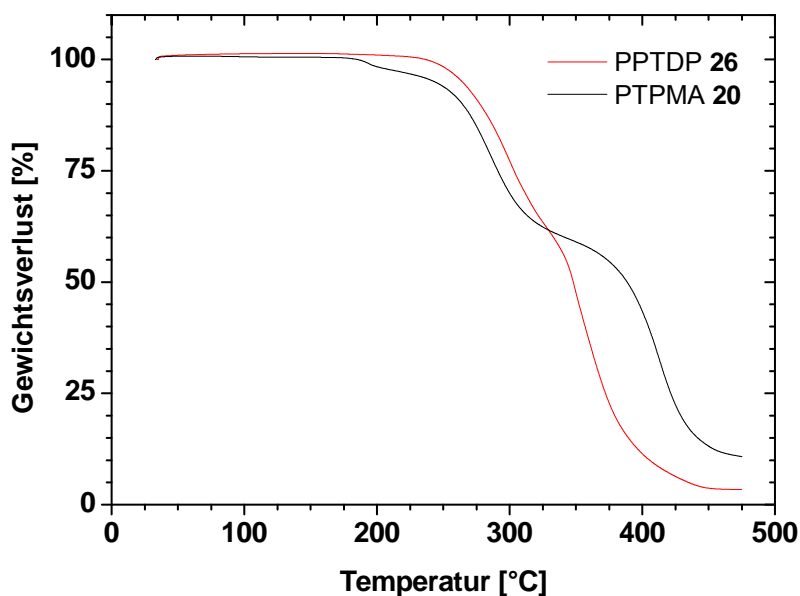


Abb. 4.1.2-2: TGA-Kurven der polymergebundenen Nucleobasen PTPMA (20) und PPTDP (26) unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35).

Die thermischen Stabilitäten der Poly(fluor)alkylenbiguanide (31 bis 36) können schließlich in Bezug zu den TGA-Kurven in *Abb. 4.1.2-3* gesetzt werden:

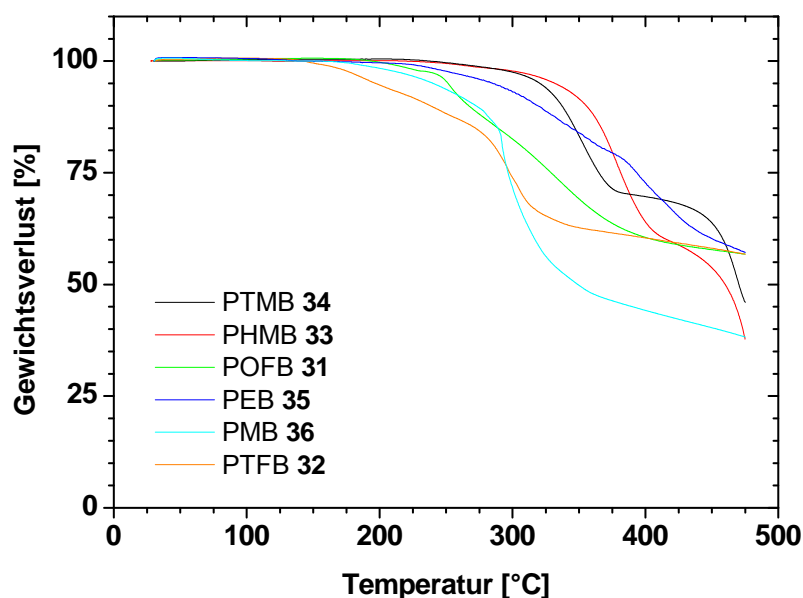


Abb. 4.1.2-3: TGA-Kurven der Poly(fluor)alkylenbiguanide (31 bis 36) unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35).

Daraus ergeben sich die einsetzenden thermischen Zersetzungstemperaturen für PTMB (34), PHMB (33), POFB (31), PEB (35), PMB (36) und PTFB (32) bei $T \geq$

228, 222, 195, 186, 172 und 143 °C. Die Polybiguanide mit Tetramethylen- **34** und Hexamethylenspacern **33** in der Polymerhauptkette sind demnach die thermisch stabilsten Vertreter. Der Grund für die geringe Wärmebeständigkeit des tetrafluorierten Polybiguanids **32** - auch im Vergleich zum octafluorierten **31** - ist nicht plausibel erklärbar. Zudem fällt auf, dass die TGA-Kurven der Polybiguanide (besonders der perfluorierten **31** und **32**) bis zu Temperaturen von 475 °C wesentlich flacher als bei allen anderen in der vorliegenden Arbeit gemessenen Substanzen und Polymere abfallen. Es liegt nahe, den Grund hierfür in den fehlenden Sauerstoffatomen der Biguanide im Gegensatz zu den zyklischen Stickstoffbasenderivaten zu suchen, so dass eine entscheidende Triebkraft der thermischen Zersetzung in Form der nicht zuletzt entropisch begünstigten Kohlendioxid- und/oder -monoxidbildung bei den Biguaniden unter den gegebenen Messbedingungen unter Stickstoffatmosphäre ausgeschlossen werden kann. D.h., dass der Kohlendioxid- und/oder -monoxidbildung bei den zyklischen (u.a. polymeren) Nucleobasenverbindungen **18**, **20**, **23**, **26**, **27**, **30** und **30**_{hydrol.} eine entscheidende Rolle zuteil wird, die die thermische Zersetzung sozusagen einleitend unterstützt, weshalb bei diesen Verbindungen mithilfe massengekoppelter TGAMS-Messungen im Unterschied zu den Polybiguaniden **31** bis **36** stets die Massen von Kohlenmonoxid ($M = 28 \text{ g mol}^{-1}$; gering) und Kohlendioxid ($M = 44 \text{ g mol}^{-1}$; deutlich) detektiert werden (s.a. *Übersichtstab. 2.2.3*, S.35 zur Erläuterung der Kürzel).

Eine Übersichtstabelle der Zersetzungs- und Glasübergangstemperaturen aller relevanten Protonenleiter ist im folgenden *Kapitel 4.2* angefügt.

4.2 Differentielle Wärmeflusskalorimetrie – DSC

Die Wärmeflusskalorimetrie (*engl.*: differential scanning calorimetry, DSC) ermöglicht die Detektion von wärmeaufnehmenden (endothermen) oder -abgebenden (exothermen) Prozessen. Diese beinhalten insbesondere Phasenübergänge erster Ordnung (z.B. Schmelzen, Kristallisation) und zweiter und höherer Ordnung (z.B. Glasübergang), aber auch z.B. chemische Zersetzungsprozesse.

Die Probe wird für die Messung zusammen mit einer Referenzprobe über ein voreingestelltes Temperatur-Zeit-Programm erhitzt, wobei die Referenz (meist ein Leergefäß) im zu untersuchenden Temperaturfenster keinen der o.a. Prozesse aufweisen darf. Während der Messung wird die Differenz der Wärmeströme sowohl von der Probe als auch der Referenz kontinuierlich verfolgt. Solange die thermischen Eigenschaften der Probe konstant bleiben, unterliegt der Differenzwert nur einem geringfügigen sog. temperaturabhängigen Drift. Findet dagegen einer der o.a. Prozesse statt, führt dies zu einem Signal, woraus sich die entsprechenden Übergangstemperaturen und über eine Eichung die Umwandlungswärmen bestimmen lassen.⁹¹ Auf diese Weise können die Schmelztemperatur T_m , die Schmelzenthalpie ΔH_m , die Glasübergangstemperatur T_g und die damit verbundene Änderung der Wärmekapazität Δc_p ermittelt werden.

Zur graphischen Darstellung trägt man den Wärmefluss [W g^{-1}] gegen die Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] auf (*Abb. 4.2.1-1*), wobei stets die zweite Heizkurve ausgewertet wird, die sich einer ersten Heiz- und Kühlkurve anschließt. Die Glasübergangstemperaturen T_g werden generell über die (jeweils ersten) Kurvenwendepunkte, an denen die zweite Ableitung Null beträgt ($f'' = 0$), bestimmt. Durch Extrapolation des linearen DSC-Kurvenverlaufs vor und nach dem Glasübergang und der Differenz der extrapolierten Linien zueinander wird der Betrag ermittelt, der der Änderung der Wärmekapazität Δc_p am Glasübergang entspricht.

Das Glasübergangsphänomen wird durch das sog. ‚freie Volumen Konzept‘ veranschaulicht, welches in *Kapitel 7.1.3.1* behandelt wird.^{92, 93} Im flüssigen, (hoch)viskosen, aber auch im elastischen gummiartigen Zustand liegt ein großes freies (unbesetztes) Volumen vor, welches leicht Molekülbewegungen, -relaxationen und Konformationswechsel gewährleistet. Bei sukzessiver Verringerung der

Temperatur schrumpft das zur Molekülbewegung notwendige freie Volumen, was schließlich zu einem schrittweisen Einfrieren von z.B. Molekülrotationen oder Segmenttranslationen führt. Makroskopisch erfolgt dabei der Übergang vom gummiartigen zum glasartigen Zustand. Die hierfür individuell beobachtete Temperatur wird als Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet.

Aus den genannten temperaturabhängigen Übergängen ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der jeweiligen Glasübergangstemperatur und den Eigenschaften der Polymere. Die Kettensteifigkeit bzw. -flexibilität von Polymeren lässt sich z.B. wie folgt diskutieren: Flexiblere Ketten sind in der Lage, leichter um Bindungen im Polymerrückgrat zu rotieren und tendieren somit zu niedrigeren T_g s. Durch Einführen von Gruppen, die die Rotation im Polymerrückgrat hemmen bzw. hindern und die Kette steifer machen, lässt sich gezielt Einfluss auf eine Zunahme der Glasübergangstemperatur nehmen.⁹⁴ Solche Gruppen können etwa Seitenketten oder steife voluminöse Substituenten im Polymer sein.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, stellen niedrige Glastemperaturen eine wesentliche Voraussetzung für hohe Leitfähigkeiten dar. Durch Variation der polymerisierbaren Gruppe und insbesondere der Spacerlänge m wurden Serien von Polymeren synthetisiert, die sowohl Unterschiede in der Flexibilität als auch der Glasübergangstemperatur (und somit des freien Volumens) zeigten, deren Ausmaß mit Hilfe von DSC-Messungen untersucht wurden und im folgenden diskutiert werden. Eine weitere Methode, um die Glastemperatur zu beeinflussen, stellt die Copolymerisation dar, welche in *Kapitel 5* explizit behandelt wird. Sämtliche Glasübergangstemperaturen wurden unter Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 10 K pro Minute ermittelt.

4.2.1 Lithiumionenleitende Polymere

Die DSC-Kurven für die zweite Aufheizkurve der Homopolymere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten in der Seitenkette zeigt *Abb. 4.2.1-1* (s.a. *Übersichtstab. 2.1.4*, S.27 und *Tab. 3.2.1*, S.46). Die ermittelten Glastemperaturen variieren von +11 °C für PDOBA (**13**) bis +92 °C für PDOMA (**10/4**). Ein allgemeiner Trend kann folgendermaßen formuliert werden:

Die Polymere mit dem flexiblen Butylenspacer ($m = 4$) haben die niedrigsten Glasübergangstemperaturen, während die Polymere mit dem kürzeren Methylenspacer ($m = 1$) die höchsten T_g s aufweisen. Erwartungsgemäß führen also die längeren Spacer bei einer vorgegebenen Temperatur aufgrund des größeren freien Volumens zu einer höheren lokalen Segmentbewegung, welche sich im Vergleich zu den kürzeren Spacern in einer gesteigerten freien Drehbarkeit um kovalente Bindungen äußert. Darüberhinaus verfügen Polyacrylate aufgrund der geringeren Steifigkeit ihrer Hauptketten über niedrigere Glastemperaturen als vergleichbare Polymethacrylate.

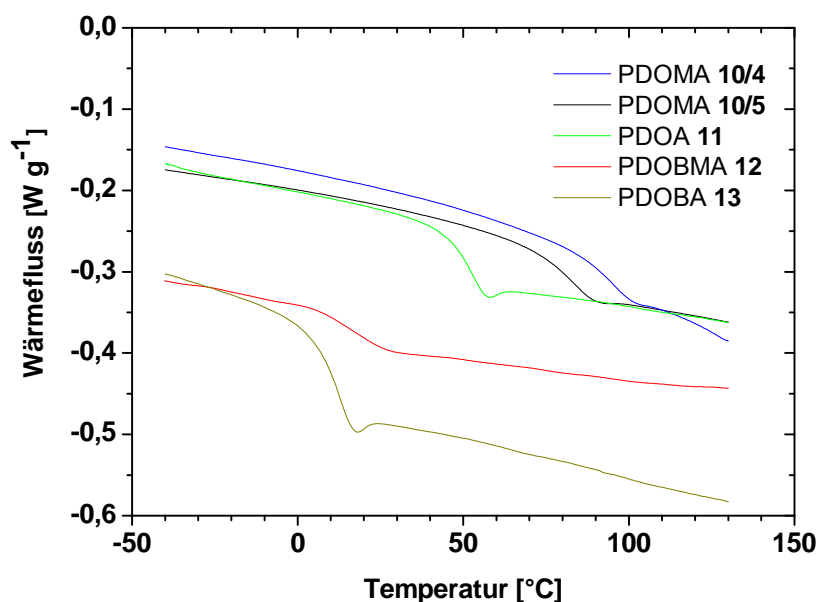


Abb. 4.2.1-1: DSC-Kurven für Homopolymere mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette (unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1}). Siehe Tab. 3.2.1 S.46 zur Erläuterung der Kürzel, z.B. 10/4.

Entsprechend zeigen die Copolymere im Fall von P(DOMA-co-MMA) (**14**) zunehmende Glastemperaturen mit steigendem Anteil von MMA in den Copolymeren. Der umgekehrte Effekt einer abnehmenden Glastemperatur mit zunehmendem molarem Verhältnis von BMA im Copolymeren lässt sich im Fall von P(DOMA-co-BMA) (**15**) beobachten (s. Tab. 3.2.1, S.46). Auch hier liegt die Ursache dafür in unterschiedlich hohen lokalen Segmentbewegungen und der sich daraus unterschiedlich ergebenden freien Drehbarkeit kovalenter Bindungen.

Die DSC-Kurven für die zweite Aufheizkurve der Homopolymere mit 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten in der Seitenkette PDOTHFMA (**16**) und PDOTHFA (**17**) ist in Abb. 4.2.1-2 dargestellt (s.a. Übersichtstab. 2.1.4, S.27 und

Tab. 3.2.1, S.46). Sie betragen im Fall von PDOTHFMA (**16**) +190 °C und von PDOTHFA (**17**) +148 °C. In Analogie zu den Polymeren mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette liegt T_g entsprechender Polyacrylate (im vorliegenden Fall rund 40 °C) unterhalb derer von Polymethacrylaten.

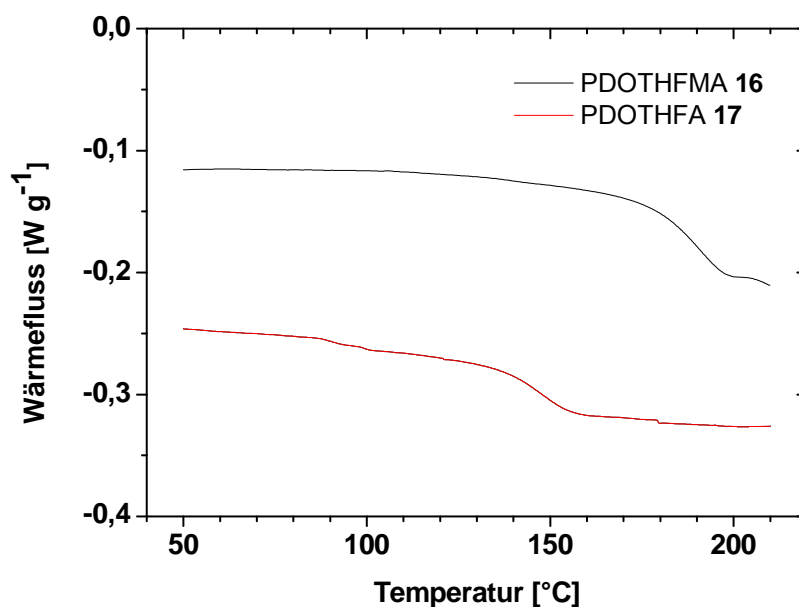


Abb. 4.2.1-2: DSC-Kurven für die Homopolymere mit Pantolactonresten in der Seitenkette PDOTHFMA (**16**) und PDOTHFA (**17**) (unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1}).

Vergleicht man die Änderungen der Wärmekapazitäten Δc_p der Homopolymere mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette (**10** bis **13**) in Tab. 4.2.1 miteinander, so fällt auf, dass die Δc_p -Werte der Polyacrylate mit $0,46 - 0,51 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ größer als diejenigen der Polymethacrylate sind. Die erhaltenen Wertebereiche und -verhältnisse entsprechen gut mit Erfahrungswerten der Wärmekapazitäten von Poly(meth)acrylaten aus der Literatur.⁸²

Im Falle der Polymere **16** und **17** mit Pantolactonresten in der Seitenkette jedoch ist Δc_p des Polymethacrylats PDOTHFMA (**16**) größer als beim Polyacrylat PDOTHFA (**17**). Die genauen Gründe hierfür sind nicht ersichtlich; es sei jedoch erwähnt, dass die Auswertung von Δc_p im Falle von **16** nicht leicht fällt, da die Glastemperatur ($T_g = 190 \text{ °C}$) recht nah an der einsetzenden thermischen Zersetzungstemperatur ($T_d = 215 \text{ °C}$) liegt und die DSC-Kurve daher nur bis zu einer Temperatur von inkl. 210 °C aufgenommen werden kann, bei welcher der Glasübergang zwar abgeschlossen, der weitere, zur Auswertung erforderliche DSC-Kurvenverlauf jedoch nur ansatzweise angedeutet ist (siehe Abb. 4.2.1-2).

Polymer	Bez.	$T_d^{a)}$ °C	$T_g^{b)}$ °C	$\Delta c_p^{c)}$ J g ⁻¹ K ⁻¹
PDOMA	10/4 ^{S.46}	198	92	0,39
PDOMA	10/5 ^{S.46}	196	85	0,42
PDOA	11	222	50	0,46
PDOBMA	12	225	16	0,31
PDOBA	13	234	11	0,51
PDOHFMA	16	215	190	0,37
PDOHFMA	17	244	148	0,27

- a) Zersetzungstemperatur durch thermogravimetrische Analyse (TGA)
b) Glasübergangstemperatur durch Wärmeflusskalorimetrie (DSC)
c) Änderung der Wärmekapazität durch Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Tabelle 4.2.1: Charakteristische thermische Daten der synthetisierten lithiumionenleitenden Polymere (Vgl. Übersichtstab. 2.1.4, S.27).

4.2.2 Protonenleiter

In Abb. 4.2.2-1 und 4.2.2-2 sind die DSC-Kurven der niedermolekularen Nucleobasen HPT (**18**), DMSEPT (**23**), MTID (**27**) und DOID (**30**) graphisch dargestellt (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35):

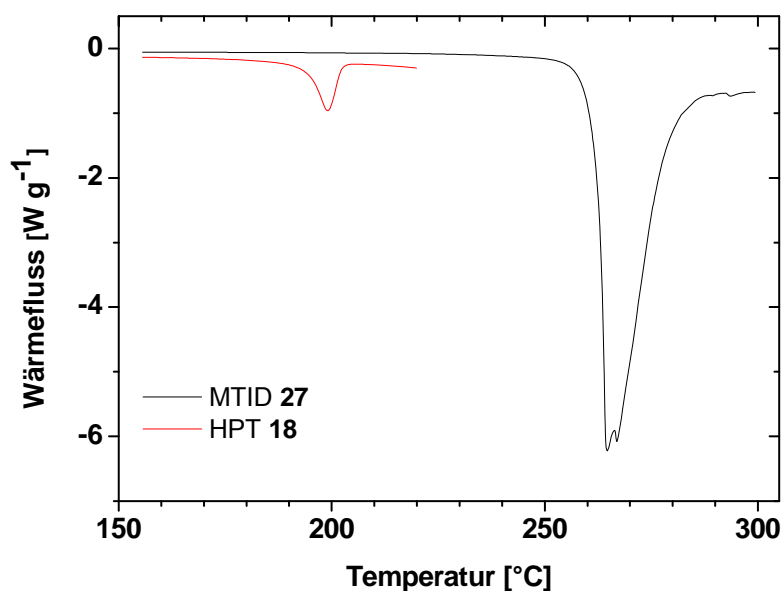


Abb. 4.2.2-1: DSC-Kurven der niedermolekularen, zyklischen Nucleobasenderivate HPT (**18**) und MTID (**27**) unter N₂ bei einer Heizrate von 10 K min⁻¹ (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35).

HPT (**18**) und MTID (**27**) in Abb. 4.2.2-1 weisen ausgeprägte Schmelzbereiche mit konkreten Schmelzpunkten T_m bei 199 bzw. 265-267 °C auf. Dagegen zeigt

DMSEPT (**23**) ein Glasübergangsverhalten ($T_g = -27\text{ °C}$) und DOID (**30**) ($T_m = -14\text{ °C}$) bildet eine Mischung aus Schmelz- und Glasverhalten. Aus diesem Grund werden für **18** und **27** in *Tab. 4.2.2* Schmelzenthalpien ΔH_m [J g^{-1}] angegeben, während sich die DSC-Kurven von **23** und **30** in *Abb. 4.2.2-2* nicht (sinnvoll) integrieren lassen, weshalb in diesem Fall die Änderungen der Wärmekapazitäten Δc_p [$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$] beigefügt sind. Die sehr großen Schmelzenthalpien von **18** und insbesondere **27** sind jedoch mit Vorsicht zu deuten, da in dem jeweiligen Temperaturbereich bereits die thermische Zersetzung eingesetzt hat (vgl. *Tab. 4.2.2*). Dieses Phänomen des Schmelzens unter Zersetzung wird sehr häufig bei Nukleobasen und ihren Derivaten beobachtet. Vielmehr sollten die Schmelztemperaturen bzw. -bereiche auf diese Weise untersucht werden: so gelingt es etwa, die Schmelztemperatur von **18** im Vergleich zur reinen Barbitursäure durch Substitution mittels einer Heptanoylgruppe am C-5-Atom von 252 °C auf 199 °C zu senken (vgl. *Tab. 2.2.1*, S.28). Die DSC-Abkühlkurven zeigen bei jeweils entsprechenden Temperaturen ($\Delta \sim -2\text{ K}$) exotherme Kristallisationspeaks, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

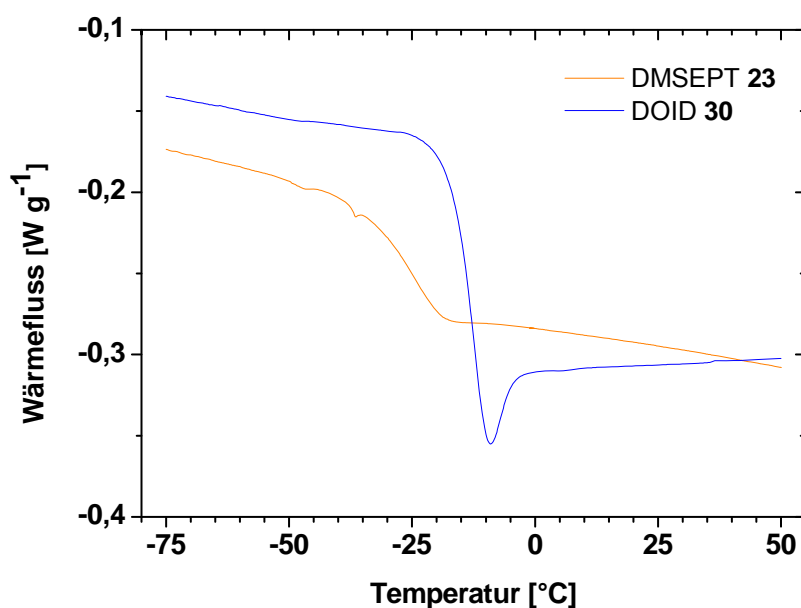


Abb. 4.2.2-2: DSC-Kurven der niedermolekularen, zyklischen Nukleobasenderivate DMSEPT (**23**) und DOID (**30**) unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35).

Die DSC-Kurven der polymergebundenen Nukleobasen PTPMA (**20**) und PPTDP (**26**) in *Abb. 4.2.2-3* weisen definierte Glasübergänge mit Δc_p -Werten von 0,45 bzw. $0,28\text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ auf, die erneut gut mit Erfahrungswerten aus der Literatur für

Polymethacrylate bzw. Polyvinyle übereinstimmen.⁸² Die Glastemperaturen T_g , die über die jeweiligen Kurvenwendepunkte erhalten werden, betragen 105 bzw. 81 °C.

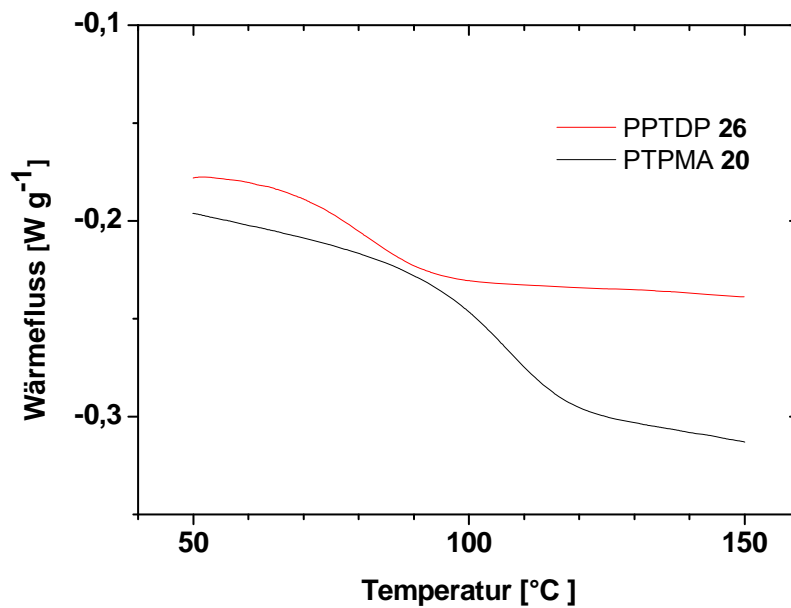


Abb. 4.2.2-3: DSC-Kurven der polymergebundenen Nucleobasen PTPMA (20) und PPTDP (26) unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35).

Zu den thermischen Eigenschaften der Poly(fluor)alkylenbiguanide (31 bis 36) wurden keine Literaturstellen gefunden, um ggf. Vergleiche anstellen zu können.

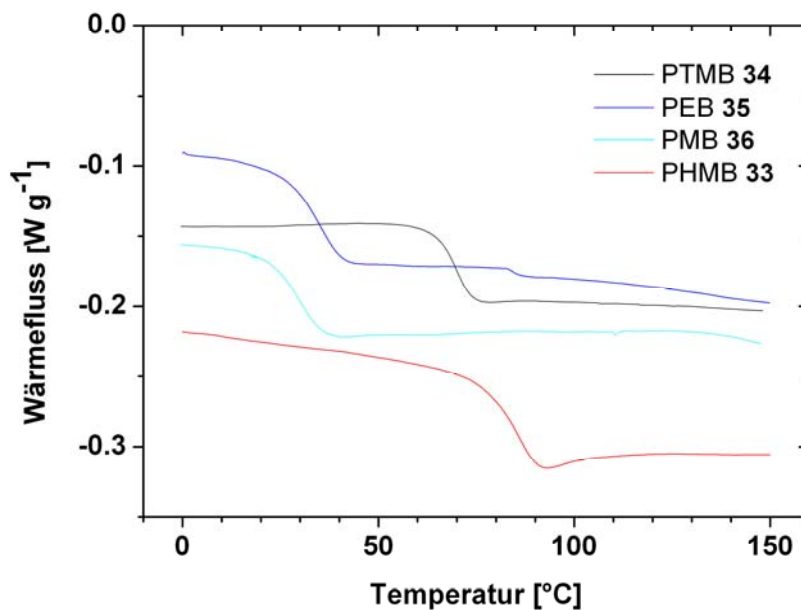


Abb. 4.2.2-4: DSC-Kurven der Polyalkylenbiguanide (33, 34, 35, 36) unter N_2 bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35).

Im Falle der perfluorierten Polybiguanide POFB (**31**) und PTFB (**32**) konnten im DSC-Temperaturmessbereich von -150 bis 210 °C keine mit einem endothermen Wärmefluss verbundenen Phasenübergänge beobachtet werden. Die Polyalkylenbiguanide in *Abb. 4.2.2-4* zeigen jedoch in der Reihe PHMB (**33**), PTMB (**34**), PEB (**35**) und PMB (**36**) eine deutliche Tendenz zu kleineren Glasktemperaturen (von 83 zu 30 °C; vgl. *Tab. 4.2.2*) mit kürzer werdenden Alkylenspacerlängen m (s.a. *Übersichtstab. 2.2.3*, S.35). Die entsprechenden Änderungen der Wärmekapazitäten Δc_p in *Tab. 4.2.2* liegen hierbei zwischen 0,30 und 0,55 J g⁻¹ K⁻¹.

Verbindung/Polymer	Bez.	$T_d^a)$ °C	$T_g^b)$ °C	$T_m^c)$ °C	$\Delta c_p^d)$ J g ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta H_m^e)$ J g ⁻¹
HPT	18	196	-	199	-	25,42
PTPMA	20	166	105	-	0,45	-
DMSEPT	23	93	-	-27	0,42	-
PPTDP	26	205	81	-	0,28	-
MTID	27	248	-	265-267	-	378,34
DOID	30	104	-	-14	0,87	-
DOID (hydrolysiert)	30 _{hydrol.}	175	-	n.d.	-	n.d.
POFB	31	195	n.d.	-	n.d.	-
PTFB	32	143	n.d.	-	n.d.	-
PHMB	33	222	83	-	0,34	-
PTMB	34	228	70	-	0,30	-
PEB	35	186	33	-	0,44	-
PMB	36	172	30	-	0,55	-

a) Zersetzungstemperatur durch thermogravimetrische Analyse (TGA)

b) Glasübergangstemperatur durch Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

c) Schmelztemperatur durch DSC, d) Änderung der Wärmekapazität durch DSC

e) Schmelzenthalpie durch DSC

n.d.: nicht detektiert

Tabelle 4.2.2: Charakteristische thermische Daten der synthetisierten Protonenleiter (Vgl. *Übersichtstab. 2.2.3*, S.35 zur Erläuterung der Kürzel).

5 Copolymerisation

Eine Copolymerisationsstudie wurde ausschließlich für die Lithiumionenleiter mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten in der Seitenkette am Beispiel von DOMA (**2**) angefertigt. Es sei vorweggenommen, dass die synthetisierten Copolymere im Vergleich zu den entsprechenden Homopolymeren keine erhöhte Lithiumionenleitfähigkeit aufweisen, weshalb sie in Kapitel 6 nur peripher behandelt werden. Trotzdem bietet die Copolymerisation für etwaige Folgeuntersuchungen interessante Aspekte, um neben dem Alkylenspacer m der Seitenketten und der Variation von Methacrylaten und Acrylaten die Glasübergangstemperatur und somit die Ionenleitfähigkeit $\sigma(T)$ beeinflussen zu können.

5.1 Lithiumionenleitende Polymere

Die Copolymerisation von DOMA (**2**) mit den als geeignet erachteten Comonomeren MMA und BMA wurde untersucht. Dazu wurden jeweils Copolymere von P(DOMA-co-MMA) (**14**) und P(DOMA-co-BMA) (**15**) unterschiedlicher Copolymerzusammensetzungen unter den gleichen Bedingungen wie bei der radikalischen Homopolymerisation (DMF, 1 Mol % AIBN, 80 °C, 4 h) hergestellt (siehe S.26 *Schema 2.1.3*). Um geeignete Daten zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter zu erhalten, wurden die Copolymerisationen bei niedrigen Umsätzen von ca. 10 % abgebrochen. Dies geschah über die Berechnung der Halbwertszeiten von AIBN gemäß Cowie und der Verfolgung mittels NMR-Spektroskopie.⁹⁵

Das Einbauverhalten von DOMA bezogen auf die jeweiligen Comonomere MMA bzw. BMA soll im Folgenden genauer untersucht werden. Durch den Vergleich von ¹H-NMR-Signalen und ihrer Integralwerte vor, während und nach der Reaktion bis zu einem Umsatz von ca. 10 % wird das Comonomerverhältnis im Polymer bestimmt. Als besonders geeignet hierfür erwiesen sich die ¹H-NMR-Signale des Protons am tertiären 2-Oxo-1,3-dioxolan-Kohlenstoff β (**2**) mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4,96$ ppm (**14**) bzw. 5,05 ppm (**15**) (siehe S.37 *Abb. 3.1.1-1*), die Signale der Methylgruppen am Polymerrückgrat der Methacrylate bei 1,00 ppm (**14**) bzw. 0,91 ppm (**15**) und die Signale der α -ständigen Protonen (**9**) an den Seitenketten der *Methylmethacrylate* bei 3,55 ppm (**14**) bzw. *Butylmethacrylate* bei

3,89 ppm (**15**). Dies gelingt, weil die entsprechenden Signale (4) von DOMA (**2**) bei 4,34–4,42 ppm ausreichend tieffeldverschoben sind.

Ist demnach das Integralverhältnis $\beta:\alpha(\text{MMA})$ in den NMR-Spektren im Fall von **14** z.B. 1:3, lässt sich auf ein Comonomerverhältnis im Polymer von 1:1 schließen. Analog schließt man von: 1:6 auf 1:2, 1:1 auf 3:1 usw. Ein Copolymerisationsverhältnis von 1:1 erhält man bei **15** dagegen, wenn das Integralverhältnis $\beta:\alpha(\text{BMA})$ 1:2 ist, da hier am α -Kohlenstoff von BMA nur zwei Protonen vorliegen.

Schließlich normiert man das Gesamtverhältnis auf 1 und stellt das Comonomerverhältnis im Polymer, d.h. die Copolymerzusammensetzung in Copolymerisationsdiagrammen dar.

Diese Copolymerisationsdiagramme veranschaulichen die Abhängigkeit des Molenbruchs X des Monomers DOMA (**2**) im gebildeten Copolymeren (Ordinate) vom Molenbruch x des Monomers DOMA (**2**) in der Monomermischung zu Reaktionsbeginn (Abszisse). Die Copolymerisationsdiagramme der Systeme Poly(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat-co-methylmethacrylat (**14**) und Poly(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat-co-butylmethacrylat (**15**) in *Abb. 5.1-1* zeigen, dass sich in beiden Fällen die Fitkurve der fünf experimentell ermittelten Messpunkte nur leicht vom erwarteten linearen Verlauf einer idealen, statistischen Copolymerisation unterscheidet:

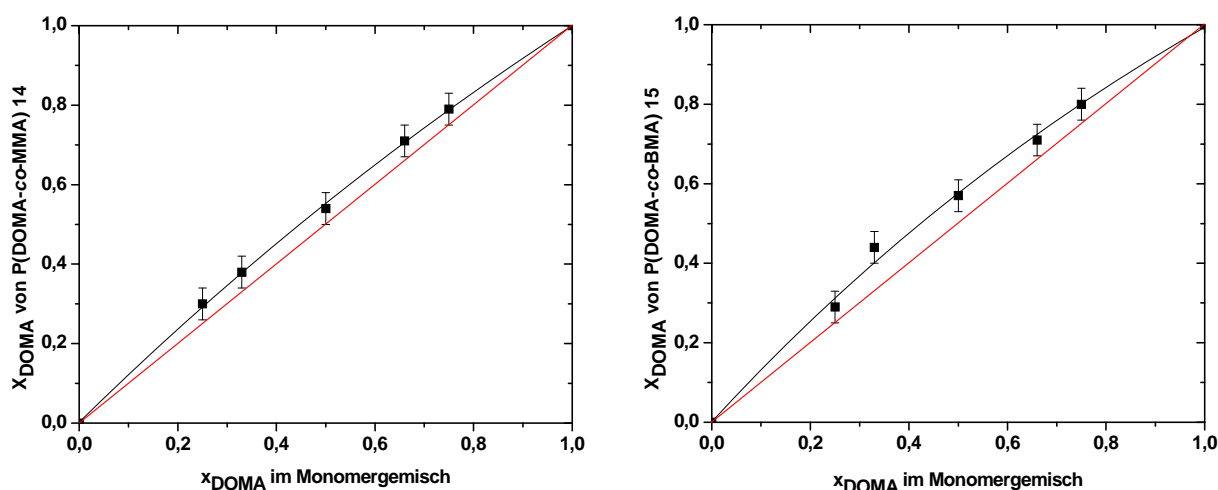


Abb. 5.1-1: Copolymerisationsdiagramme von $P(\text{DOMA-co-MMA})$ (**14**) (links) und $P(\text{DOMA-co-BMA})$ (**15**) (rechts) mit Fitkurve und erwartetem Verlauf einer idealen, statistischen Copolymerisation (rot).

Daher können die synthetisierten Copolymere im Falle von homogenen Monomerreaktionsgemischen näherungsweise als statistische Copolymere betrachtet werden. Alle Fehler dieser Methode wurden auf $\pm 5\%$ geschätzt und sind durch Fehlerbalken markiert.

Genauer betrachtet, erkennt man, dass DOMA bei der radikalischen Copolymerisation mit BMA bzw. MMA sowohl etwas reaktiver als BMA als auch MMA ist, d.h. die Einbauwahrscheinlichkeit von DOMA in der wachsenden Kette leicht größer ist als diejenige der hier verwendeten Comonomere. Dies kommt durch die Copolymerisationsparameter zum Ausdruck und soll im Folgenden näher untersucht werden:

Bei Kenntnis der Copolymerisationsparameter können Aussagen über die Zusammensetzung eines Copolymeren gemacht werden. Aus den folgenden vier Reaktionsgleichungen kann eine praktikable Gleichung zur Beschreibung von Copolymerisationen abgeleitet werden. Darin sind A und B die Comonomeren und k die Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion.⁹⁶

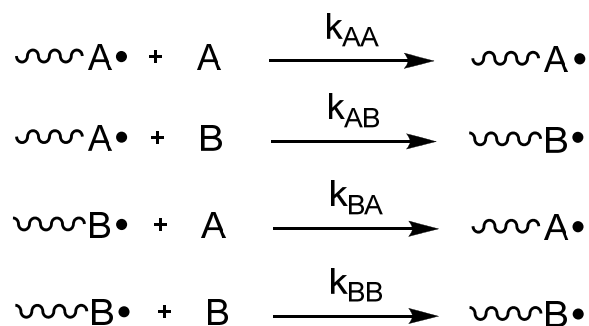


Abb. 5.1-2: Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion einer binären Copolymerisation.

Unter der Voraussetzung niedriger Umsätze (5-10 %) und der Näherung, die Reaktivität der Radikale sei ausschließlich von der Beschaffenheit der endständigen Ketteneinheit abhängig, gelangt man durch Umformung der Geschwindigkeitsgesetze zur sogenannten Lewis-Mayo-Copolymerisationsgleichung^{87, 97}

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \left(\frac{[A]}{[B]} \right) (r_A[A] + [B]) / ([A] + r_B[B]) \quad \text{Gl. 5-1}$$

mit den Copolymerisationsparametern $r_A = k_{AA}/k_{AB}$ und $r_B = k_{BB}/k_{BA}$, dem jeweiligen Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten eines Homopolymerisationsschrittes zu der eines Copolymerisationsschrittes.

Man unterscheidet allgemein drei Spezialfälle der Copolymerisation:

Sind r_A und r_B gleich groß und liegen im Bereich von annähernd 1, so ergeben sich statistische Copolymere, bei denen beide Monomere gleich gut mit dem wachsenden Kettenende reagieren. Liegen beide Copolymerisationsparameter dagegen deutlich unter 1, reagiert das Kettenende bevorzugt mit dem jeweils anderen Monomer und es entstehen alternierende Copolymere. Im dritten Spezialfall sind r_A und r_B beide deutlich größer als 1 und es entstehen Blockstrukturen, bei denen das Kettenende gegenüber identischen Monomeren am reaktivsten ist. Im Falle von deutlich unter *und* über 1 liegenden Copolymerisationsparametern findet keine Copolymerisation statt.

Entsprechend der Lewis-Mayo-Copolymerisationsgleichung *Gl. 5-1* wurden die Copolymerisationsparameter ermittelt. Im Falle von P(DOMA-co-MMA) (**14**) betragen $r_1(\text{DOMA}) = 1.16 \pm 0.03$ und $r_2(\text{MMA}) = 0.84 \pm 0.03$ und im Falle von P(DOMA-co-BMA) (**15**) betragen $r_1(\text{DOMA}) = 1.24 \pm 0.03$ und $r_2(\text{BMA}) = 0.80 \pm 0.03$.

6 Festkörper-NMR-Spektroskopie^{98, 99}

6.1 Einführung

Im folgenden Abschnitt sollen grundsätzliche Phänomene und Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie (*engl.*: solid state NMR) am Beispiel der ¹³C-Festkörper-NMR-Spektroskopie erläutert werden:

Festkörper-¹³C-NMR-Spektren, die mit der Puls-Fourier-Transform-Technik aufgenommen werden, weisen i.d.R. eine große Verbreiterung der Resonanzsignale auf. Die Gründe hierfür sind die folgenden:

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Kernen in einem Festkörper ist wesentlich stärker als im Lösungs-NMR, wo sie durch die freie Beweglichkeit der Moleküle herausgemittelt wird. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit der ¹³C-Isotope leisten heteronukleare, dipolare ¹³C-¹H-Kopplungen den größten Beitrag, deren Kopplungskonstanten bis zu mehreren kHz betragen. Als Folge wird nur eine breite, (mehr oder weniger) strukturlose Bande anstatt scharfer Signale erhalten.

Zudem bewirkt die Anisotropie der chemischen Verschiebung (*engl.*: chemical shift anisotropy) eine Signalverbreiterung: Die erhaltenen Signale bei einer definierten chemischen Verschiebung δ [ppm] stellen beim Lösungs-NMR die gemittelten Elektronenverteilungen um die Kerne dar. In einem Festkörper hat die elektronische Umgebung eines Kerns dagegen eine bestimmte Ausrichtung zum angelegten äußeren Magnetfeld. Diese Anisotropie von δ bewirkt eine breite Streuung der peaks, die überlagert eine breite Signalbande im Spektrum ergibt.

Schließlich muss berücksichtigt werden, dass Kerne wie z.B. ¹³C in Festkörpern über sehr lange Relaxationszeiten verfügen, da die Kernbewegung eingeschränkt ist, was starken Einfluss auf die Spin-Gitter-Relaxation nimmt.

Durch Einstrahlen einer zusätzlichen Frequenz während der Messung können die Kerne entkoppelt werden, so dass die Problematik der Verbreiterung der ¹³C-Signale, die aufgrund der heteronuklearen Dipol-Dipol-Kopplungen erfolgt, behoben wird.

Die dipolare Kopplung und die Anisotropie der chemischen Verschiebung weisen eine Winkelabhängigkeit von $(3\cos^2\theta-1)$ auf. Durch eine Probenrotation im

sog. magischen Winkel von $\theta = 54,73^\circ$ nimmt dieser Term den Wert Null an, so dass sich durch dieses „magic angle spinning“ (MAS) bei hohen Rotationsfrequenzen von 3 – 6 kHz auch die Signalverbreiterung, die durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung verursacht wird, beeinflussen lässt und isotrope Mittelwerte erhalten werden können. Die $54,73^\circ$ des magischen Winkels entsprechen hierbei dem Winkel, den die Raumdiagonalen eines Würfels mit den angrenzenden Würfelflächen bilden.

Die Magnetisierung B_1 der ^1H -Kerne kann zum Teil auf die ^{13}C -Kerne übertragen werden, indem zwei Frequenzen gleichzeitig eingestrahlt werden, die der Hartmann-Hahn-Bedingung

$$\omega(^1\text{H}) = \gamma(^1\text{H}) \cdot B_1(^1\text{H}) = \gamma(^{13}\text{C}) \cdot B_1(^{13}\text{C}) = \omega(^{13}\text{C}) \quad \text{Gl. 6-1}$$

folgen müssen. Durch diese Methode, die Kreuzpolarisation (*engl.*: cross polarisation, CP) genannt wird, gelingt es, auch das dritte Problem der langen Relaxationszeiten der ^{13}C -Kerne zu lösen und die Signalintensität zu verbessern, da für die Pulswiederholzeiten nunmehr die Relaxationszeiten der Protonen entscheidend sind. Hierbei bedingen die ^1H - ^{13}C -Abstände stark die Effizienz der Übertragung von B_1 gemäß Gl. 6-1. Prinzipiell gilt, dass größere Abstände eine schlechtere Übertragung bewirken, so dass etwa quartäre C-Atome oder sehr mobile Gruppen viel langsamer kreuzpolarisiert werden und daher eine schlechtere CP-Effizienz aufweisen als z.B. sekundäre C-Atome oder weniger bewegliche Segmente.

6.2 Festkörper-NMR-Spektren der Lithiumionenleiter

6.2.1 ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren*

Die ^{13}C CCP-MAS-Spektroskopie ist eine leistungsstarke Methode, um das Packungsverhalten von Polymeren und lokale Bewegungen einzelner Molekülteile zu untersuchen.^{100, 101} In der vorliegenden Arbeit soll darauf jedoch nicht näher eingegangen werden. *Abb. 6.2.1-1* vergleicht das ^{13}C -Lösungs-NMR von PDOA (**11**): LiTFSI im molaren Verhältnis von 10:3 in $\text{DMSO-}d^6$ und das entsprechende ^{13}C -

* Die Festkörper-NMR-Messungen am System PDOA (**11**):LiTFSI (10:3) wurden von Dr. Gunther Brunklaus aus dem Arbeitskreis von Prof. H. W. Spiess an einem 500-MHz-Spektrometer durchgeführt.

Festkörper-CP-MAS-Spektrum jeweils bei Raumtemperatur und im Falle des ^{13}C CP-MAS-Spektrums mit einer Kreuzpolarisationszeit von 1 ms.

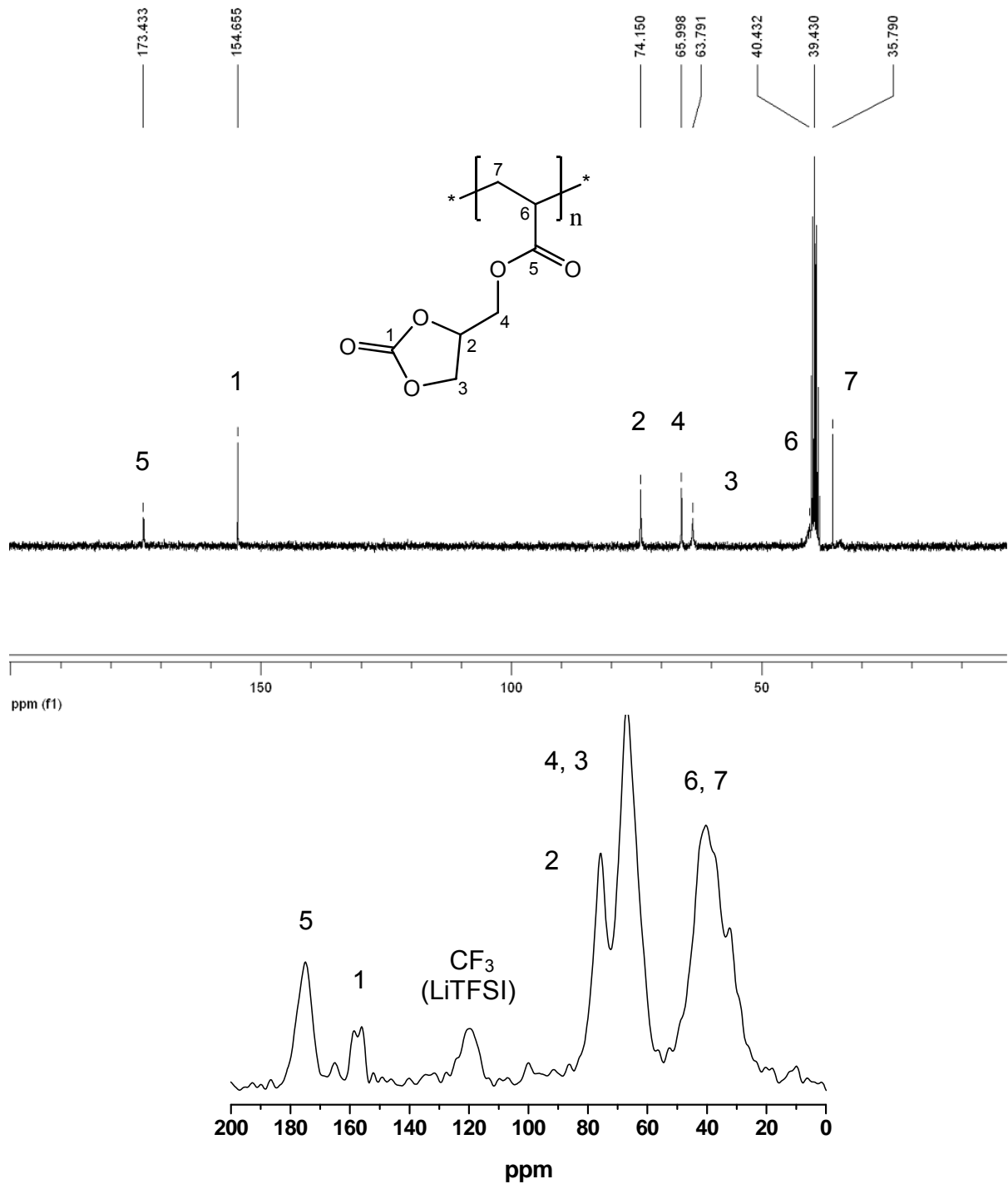


Abb. 6.2.1-1: ^{13}C -Lösungs-NMR von PDOA (11):LiTFSI im molaren Verhältnis von 10:3 in $\text{DMSO-}d_6$ (oben) und das entsprechende ^{13}C -Festkörper-CP-MAS-Spektrum jeweils bei Raumtemperatur und im Falle des ^{13}C CP-MAS-Spektrums mit einer Kreuzpolarisationszeit von 1 ms (unten).

Die Zuordnung der Resonanzen kann im Zweifelsfall über die zweidimensionale, heteronukleare ^1H - ^{13}C -Shiftkorrelationspektroskopie (engl.:

correlation spectroscopy, COSY) erfolgen. Die chemische Verschiebung δ der jeweiligen Signale von Lösungs- und Festkörperspektrum variiert leicht (Tab. 6.2.1-1),

C-Atom	δ [ppm] (Lösung)	δ [ppm] (Festkörper)
1	154,7	156 – 158
2	74,2	76
3	63,8	67
4	66,0	67
5	173,4	175
6	40,4	32 – 40
7	35,8	32 – 40

Tab. 6.2.1-1: Gegenüberstellung der Resonanzsignale aus Abb. 6.2.1-1.

da die chemische Verschiebung in einem Festkörper nicht nur durch die Molekülstruktur, sondern auch durch die Konformation und das Packungsverhalten beeinflusst wird. Die Resonanzsignale im hochfrequenten Bereich bei ca. 32 – 40 ppm werden den C-Atomen C-6 und C-7 des Polymerrückgrats zugeordnet. Während das C-6-Signal im Lösungsspektrum vom DMSO- d^6 -Signal überlagert wird, lässt es sich im $^{13}\text{CCP-MAS}$ -Spektrum in Überlagerung mit dem C-7-Signal detektieren. Es folgen im Bereich von ca. 64 – 76 ppm die Signale der CH_2 -Gruppen von C-3, C-4 und des tertiären C-2-Atoms, dem aufgrund seiner größeren Abschirmung das Signal im tieferen Feld zugeordnet ist. Im charakteristischen Tieffeldbereich von hier ca. 155 bzw. 174 ppm schließen sich die Resonanzsignale der Carbonylgruppen am C-1- bzw. C-5-Atom an.

Erwähnenswert ist in diesem System insbesondere, dass die beiden Kohlenstoffatome des Lithiumsalzes LiTFSI im Lösungsspektrum bei Raumtemperatur selbst bei sehr großer Scanzahl nicht aufzulösen sind, während sie im $^{13}\text{CCP-MAS}$ -Spektrum bei 120 ppm detektierbar sind. Dies liegt daran, dass die C-Atome von LiTFSI durch die jeweils drei umgebenden Fluoratome zu stark abgeschirmt werden, was durch die Kreuzpolarisation in der $^{13}\text{CCP-MAS}$ -Messung überkompensiert wird.

Weiterhin fällt auf, dass sich die Intensitäten der C-1- und C-5-Signale im Einpuls-Lösungs-NMR nahezu invers zum $^{13}\text{CCP-MAS}$ -Spektrum verhalten. Der Grund hierfür ist, dass das C-5-Atom mehr Protonen in unmittelbarer Umgebung vorfindet, mit denen es koppeln kann, wohingegen beim C-1-Atom nur Fernkopplungen zum C-2- oder C-3-Atom stattfinden können. Hinzu kommt, dass die

cyclocarbonatsubstituierte Seitenkette im Festkörper beweglicher als die Polymerhauptkette ist, an welche das C-5-Atom kovalent gebunden ist.

6.2.2 ^1H -Festkörper-NMR-Spektren

Abb. 6.2.2-1 zeigt das ^1H -Festkörper-NMR-Spektrum von PDOA (11):LiTFSI (10:3) bei Raumtemperatur. Durch den Vergleich zum ^1H -Lösungsspektrum in Abb. 3.1.1-1a (Seite 37) ist sofort ersichtlich, dass sich alle Resonanzsignale aufgrund der Anisotropie der chemischen Verschiebung (*engl.* auch: chemical shift dispersion) zu einer einzigen breiten Bande überlagern und keine konkreten Signale aufgelöst werden können.

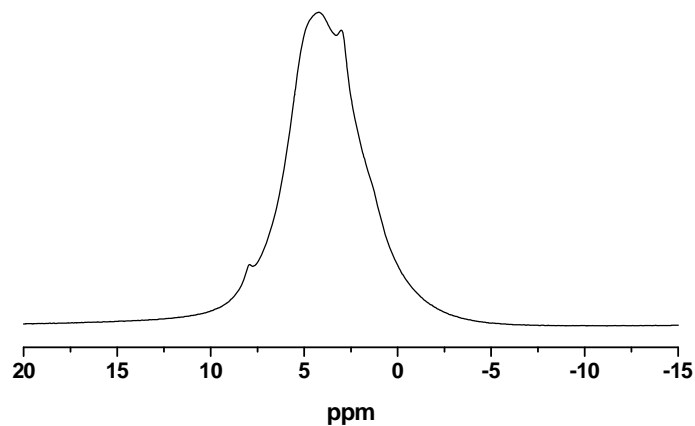


Abb. 6.2.2-1: ^1H -Festkörper-MAS-Spektrum von PDOA (11):LiTFSI im molaren Verhältnis von 10:3 bei Raumtemperatur.

Die gaußförmige Verteilung von diskreten Signalplätzen und der unsymmetrische Verlauf der Resonanzbande deuten hierbei auf eine geringe lokale Ordnung hin, was auf eine amorphe Polymermatrix schließen lässt.

6.2.3 ^7Li -Festkörper-NMR-Spektren

Zur direkten Beobachtung der Dynamik der Lithiumionen im Festkörpersystem PDOA (11):LiTFSI (10:3) wurde die ^7Li -NMR-Spektroskopie eingesetzt. Die Linienformen von ^7Li -Spektren werden sowohl durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Kernen als auch durch Wechselwirkungen des Kernquadrupolmoments und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort beeinflusst, da Lithiumionen einen Kernspin $I = 3/2$ und eine ellipsoide Form besitzen.¹⁰²

Die ^7Li -NMR-Spektroskopie ermöglicht, die Beweglichkeit der Lithiumionen in der Polymermischung zu untersuchen, wobei an dieser Stelle zu erwähnen ist, dass die beobachtete lokale Mobilität der freien Ionen nicht zwangsläufig ihrer translatorischen Diffusion in der Probe entspricht.¹⁰³

In *Abb. 6.2.3-1* sind die ^7Li -MAS-NMR-Spektren von PDOA (11):LiTFSI im molaren Verhältnis von 10:3 (Li:O = 0,06) für die Temperaturen 300, 380 und 420 K dargestellt:

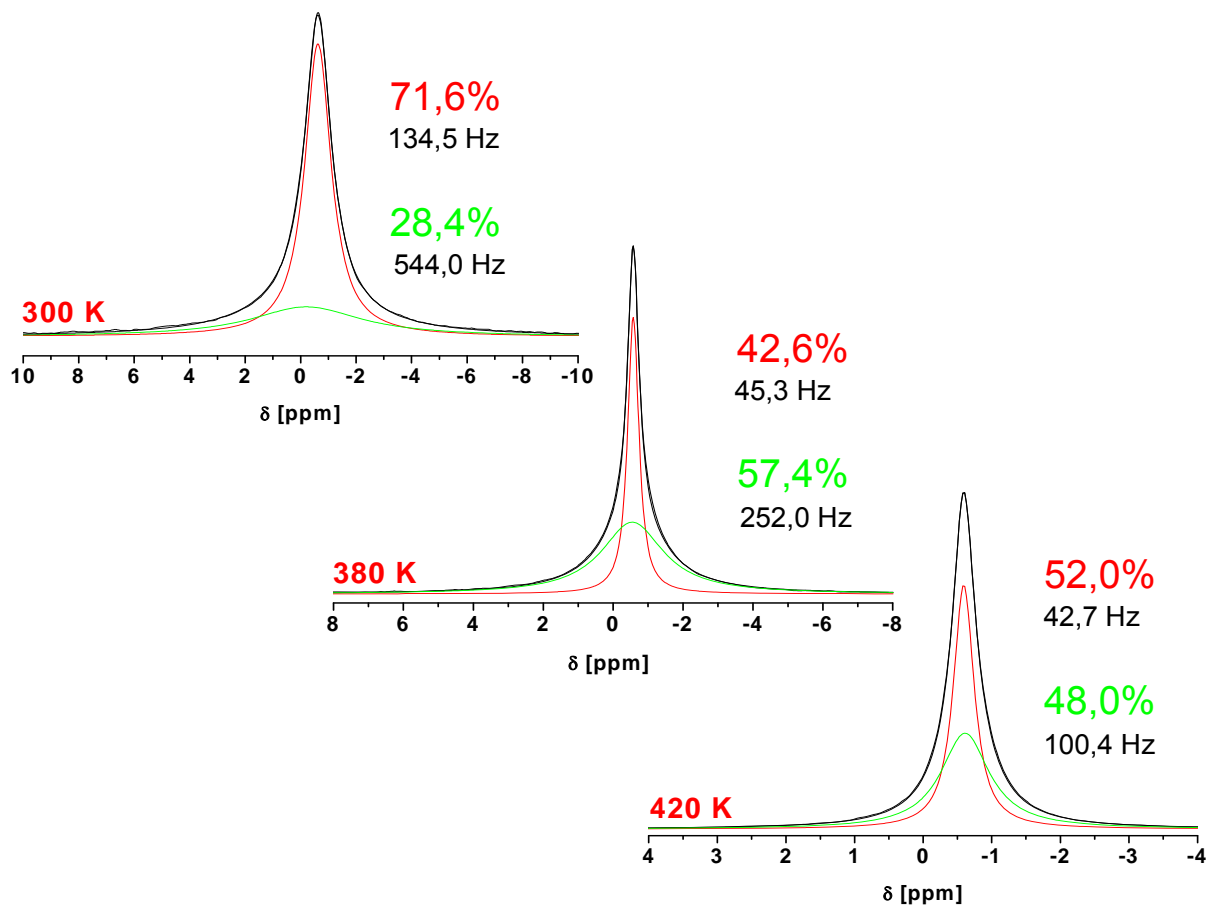


Abb. 6.2.3-1: ^7Li -MAS-NMR-Spektren von PDOA (11):LiTFSI im molaren Verhältnis von 10:3 (Li:O = 0,06) bei 300, 380 und 420 K, protonenentkoppelt.

Bei 300 K ist die Probe im Glaszustand. Die Glasübergangstemperatur T_g für dieses System wurde anhand von DSC-Messungen auf 327 K ermittelt. Die erhaltene Gesamtsignalbande (schwarz) setzt sich hier aus zwei überlagerten Banden mit (leicht) unterschiedlich detektierten chemischen Verschiebungsmaxima δ_{max} und mit unterschiedlich integralen Beiträgen zur Gesamtsignalbande zusammen. Demnach setzt sich die Gesamtsignalbande aus zwei verschiedenen Spezies an Lithiumionen zusammen. Die untere Bande (grün) wird bei $\delta_{max} = -0,2$ ppm detektiert, ihre Halbwertsbreite $B_{1/2}$ beträgt 544,0 Hz und ihr Beitrag zum Gesamtsignal 28,4 %. Dementsprechend liegt die obere Resonanzbande (rot) bei $\delta_{max} = -0,6$ ppm, weist eine Halbwertsbreite von 134,5 Hz auf und trägt die übrigen 71,6 % zur Gesamtbande bei. Während die untere Bande (grün) den unbeweglichen Lithiumionen zugeordnet wird, wird die obere Bande (rot) der beweglichen Lithiumspezies zugeschrieben, d.h. dass bereits knapp über RT bei 300 K ein großer Anteil der Lithiumionen zur Leitfähigkeit beiträgt. Es sei ausdrücklich erwähnt, dass aus dem o.a. Integrationsverhältnis keine quantitative Aussage über das Vorliegen von beweglicher oder unbeweglicher Li^+ -spezies möglich ist.

Die Halbwertsbreiten der jeweiligen Signale, die über die ^7Li -MAS-Methode erhalten werden, stellen ein nützliches Maß der Mobilität der Lithiumionen dar: Durch Vergleich der drei ^7Li -MAS-Spektren bei den Temperaturen 300, 380 und 420 K in *Abb. 6.2.3-1* und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Skalierung der Abszisse fällt auf, dass die Bandenhalbwertsbreiten sowohl der beweglichen als auch unbeweglichen Ionenspezies (und somit auch der Gesamtbande) mit steigender Temperatur deutlich abnehmen. Banden mit verkleinerten Halbwertsbreiten bei höherer Temperatur dürfen als ein Indiz für höhere Lithiumionenbeweglichkeiten gelten.

Abb. 6.2.3-1 zeigt, dass sich $B_{1/2}$ der beweglichen Lithiumionen zwischen 300 und 380 K von 134,5 auf 45,3 Hz verkleinert und mit weiterem Temperaturanstieg im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt, woraus sich folgern lässt, dass die molekulare Dynamik zwischen 300 und 380 K zunimmt und ab 380 K eine gewisse Enddynamik der beweglichen Li^+ erreicht ist. Man erkennt ebenfalls, dass sich die Halbwertsbreiten $B_{1/2}$ der unbeweglichen Lithiumionen über den gesamten Temperaturbereich zwischen 300 und 420 K kontinuierlich verschmälern, was darauf hindeutet, dass diese Ionenspezies mit steigender Temperatur auch etwa in Form von stärkeren Eigenrotationsbewegungen beweglicher wird. Es wird angenommen,

dass ein mit steigender Temperatur größer werdender Anteil an unbeweglichen Ionen in die bewegliche Spezies überführt wird, so dass die Übergänge fließend sind und eine exakte Differenzierung der beiden Ionenarten schwierig wird. Zusammenfassend beweist dies, dass die am Glasübergang einsetzende kooperativ koordinative, an die Segmente der Ketten gebundene Molekularbewegung einen Anstieg der Mobilität der Lithiumionen bewirkt (vgl. Seite 7, *Abb. 1.2-2*).¹⁰⁴

Aus *Abb. 6.2.3-1* geht ebenfalls hervor, dass selbst bei 420 K noch 48,0 % der Lithiumionen im System PDOA (**11**):LiTFSI 10:3 (Li:O = 0,06) unbeweglich sind. Da diese Temperatur jedoch zu den höchsten im gemessenen Temperaturbereich der Bestimmung der Ionenleitfähigkeiten mittels Impedanz gehörte und die Leitfähigkeiten bei diesem (und größerem) Li:O-Verhältnis trotzdem durchweg die höchsten waren (siehe *Abb. 8.1.1-1* in *Kapitel 8.1.1*), wurde zusätzlich das System PDOA (**11**):LiTFSI bei niedrigerer, molarer Lithiumsalzkonzentration von 6:1 (Li:O = 0,017) mittels ⁷Li-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Die vergrößerten Ausschnitte der temperaturabhängigen ⁷Li-MAS-NMR-Spektren dieses Systems sind in *Abb. 6.2.3-2* zu sehen.*

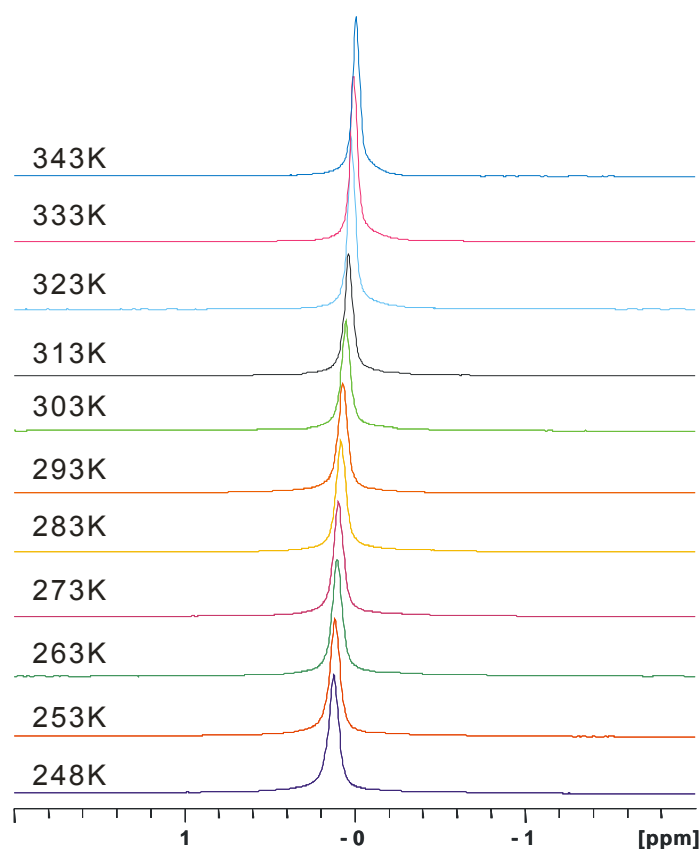


Abb. 6.2.3-2: Ausschnitte aus den ⁷Li-MAS-NMR-Spektren von PDOA (**11**):LiTFSI im molaren Verhältnis von 6:1 (Li:O = 0,017) zwischen 248 und 343 K, protonenentkoppelt.

* Die ⁷Li-MAS-NMR-Messungen am System PDOA (**11**):LiTFSI (6:1) wurden von Dr. Guangjin Hou aus dem Arbeitskreis von Prof. H. W. Spiess an einem 500-MHz-Spektrometer durchgeführt.

Im Vergleich zu *Abb. 6.2.3-1* erkennt man in *Abb. 6.2.3-2*, dass sich das Signal der unbeweglichen Lithiumionenspezies im System PDOA (11):LiTFSI (6:1) bereits bei 248 K nur noch leicht in der Basislinie bemerkbar macht und ab ca. 273 K quasi nicht mehr detektierbar ist. Zudem erfolgt mit zunehmender Temperatur zwischen 248 und 343 K eine Verschiebung des Maximums der Resonanz der beweglichen Ionen zu negativen ppm-Werten. Die Halbwertsbreite $B_{1/2}$ der Bande nimmt zwischen 256 und 301 K von ca. 13,6 auf ca. 12,7 Hz ab und erreicht nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur des Systems PDOA (11):LiTFSI (6:1) ($T_g = 324$ K) einen Plateauwert von ca. 9,4 Hz. Der temperaturabhängige Verlauf von $B_{1/2}$ ist in *Abb. 6.2.3-3* graphisch dargestellt.

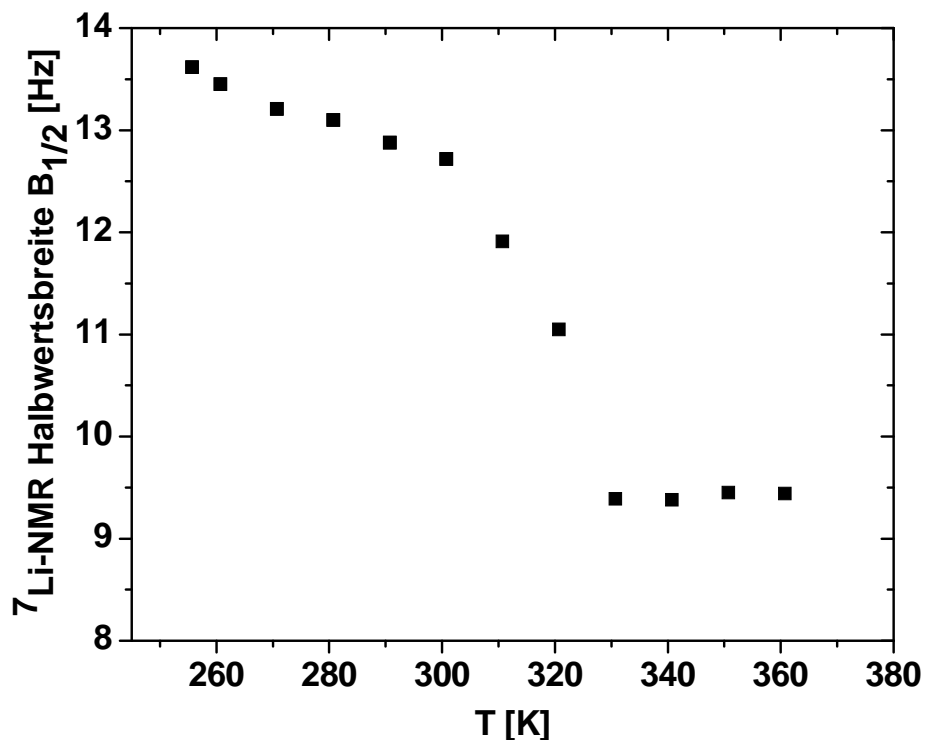


Abb. 6.2.3-3: Temperaturabhängigkeit der ${}^7\text{Li-MAS-NMR-Halbwertsbreite } B_{1/2}$ von PDOA (11):LiTFSI im molaren Verhältnis von 6:1 ($\text{Li}:\text{O} = 0,017$) zwischen 256 und 361 K.

Die Halbwertsbreite $B_{1/2}$, die effektive transversale Relaxationszeit T_2^* und die (im vorliegenden Fall Lithiumionen-) Austauschrate Ω sind durch folgende Beziehungen miteinander verknüpft:

$$\frac{1}{\Omega} = \frac{1}{\pi T_2^*} = B_{1/2} \quad . \quad \text{Gl. 6-2}$$

Durch die Auftragung von $(\log B_{1/2})$ gegen die inverse Temperatur ($1000/T$) lässt sich über eine Arrhenius-Auftragung (vgl. Gl. 7-27 in Kapitel 7.1.3)

$$\Omega = \Omega_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Gl. 6-3}$$

aus den experimentellen Daten die Aktivierungsenergie E_A bestimmen, die für die Lithiumionendiffusion bzw. (im vorliegenden Temperaturbereich des Systems PDOA(11):LiTFSI (6:1), s. Abb. 6.2.3-4) für den Hüpfprozess erforderlich ist.⁴⁴ Da die starke Abnahme der Halbwertsbreiten bei ca. 311 und 321 K bereits auf den Glasübergang des Systems PDOA(11):LiTFSI (6:1) ($T_g = 324$ K) zurückgeführt wird und die Lithiumionenmobilität ab ca. 331 K nahezu konstant bleibt, wurden nur die sechs Datenpunkte zwischen ca. 256 und 301 K gemäß Gl. 6-3 ausgewertet (s. Abb. 6.2.3-3 und Abb. 6.2.3-4). Aus der Steigung der resultierenden Fitgeraden ergibt sich E_A . Sie beträgt in diesem Temperaturbereich $10,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abb. 6.2.3-4).

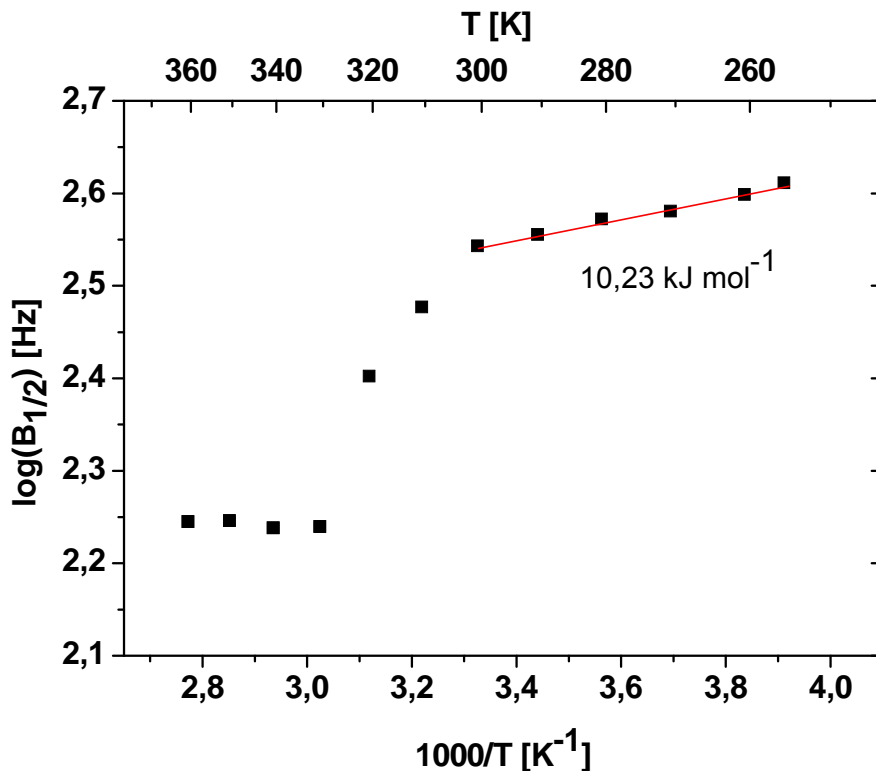


Abb. 6.2.3-4: Auftragung der ^7Li -MAS-NMR-Halbwertsbreite ($\log B_{1/2}$) von PDOA (11):LiTFSI im molaren Verhältnis von 6:1 ($\text{Li}:\text{O} = 0,017$) gegen $(1000/T)$. Die rote Linie beschreibt die lineare Anpassung an die Arrhenius-Gleichung 6-3 (s.a. Gl. 7-27 in Kapitel 7.1.3) im Temperaturbereich zwischen ca. 256 und 301 K.

6.3 Festkörper-NMR-Spektren der Protonenleiter*

6.3.1 ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren

Während die Kohlenstoffatome der Polyalkylenbiguanide PHMB (**33**), PTMB (**34**), PEB (**35**) und PMB (**36**) (vgl. *Übersichtstab. 2.2.3*, S.35) über die Lösungs-NMR-Spektroskopie nicht zu detektieren waren, gelang dies mittels der ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie. *Abb. 6.3.1-1* zeigt das ^{13}C CP-MAS-Spektrum (176 MHz und 20 kHz MAS) von PEB (**35**) bei RT, welches mittels 4096 T_1 -Inkrementen in Schritten von 5 μs gemessen wurde. Die Wartedauer zwischen den einzelnen Anregungen betrug jeweils 20 s.

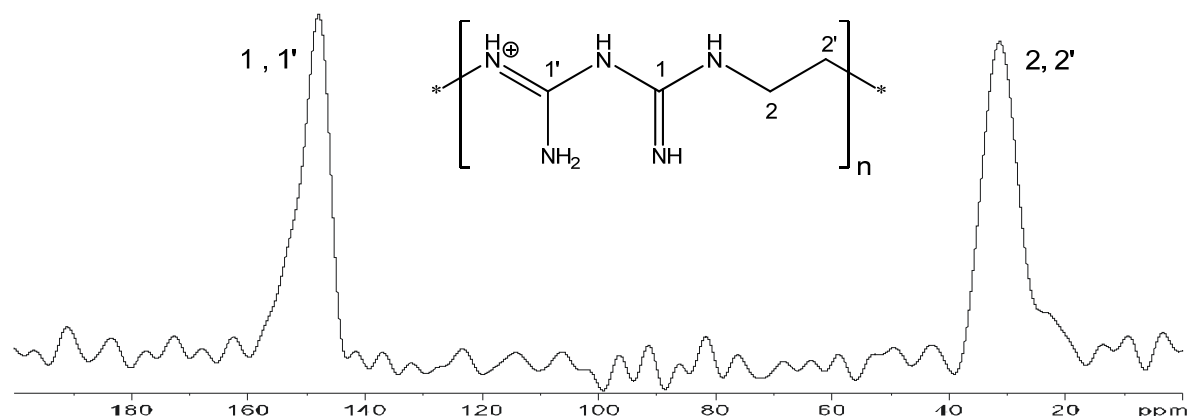


Abb. 6.3.1-1: ^{13}C CP-MAS-Spektrum von PEB (**35**) bei Raumtemperatur, 176 MHz und 20 kHz MAS.
 δ_{pos} [ppm (%)] = 149 (2C, C=NH, (47 %)); 31 (2C, CH₂NH, (53 %)).

Bei 149 ppm erkennt man die Kohlenstoffsignale der Biguanidgruppe (C=NH; 1, 1'). Ihr Beitrag zum detektierten Gesamtsignal beträgt 47 %. Dagegen liegen die Kohlenstoffsignale des Ethylenspacers (CH₂NH; 2, 2') hochfeldverschoben bei 31 ppm und tragen 53 % zum Gesamtsignal bei (*Abb. 6.3.1-1*). Dies stimmt gut mit den Ergebnissen von PHMB (**33**), PTMB (**34**) und PMB (**36**) überein, bei denen die jeweiligen Kohlenstoffsignale der Biguanidgruppe zwischen 149 - 159 ppm und diejenigen der Alkylgruppen zwischen 28 - 43 ppm liegen.

* Die Festkörper-NMR-Messungen der Protonenleiter wurden von Birgit Fassbender aus dem Arbeitskreis von Prof. H. W. Spiess an einem 500-MHz- (^{13}C ; Bruker asx), 300-MHz- (^{15}N ; Bruker drx) und 700-MHz-Spektrometer (^1H ; Bruker drx) durchgeführt.

6.3.2 ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektren

In Ergänzung zu den ^{13}C -Festkörper-NMR- und ^1H -Festkörper-NMR-Spektren (s. *Kapitel 6.3.3*) wurden auch ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen, auf die allerdings nur kurz eingegangen werden soll. *Abb. 6.3.2-1* zeigt das ^{15}NCP -MAS-Spektrum (21 MHz und 5 kHz MAS) von PHMB (**33**) bei $T = 300\text{ K}$, welches mittels 4096 T_1 -Inkrementen in Schritten von $5\ \mu\text{s}$ gemessen wurde. Die Wartedauer zwischen den einzelnen Anregungen betrug jeweils 20 s.

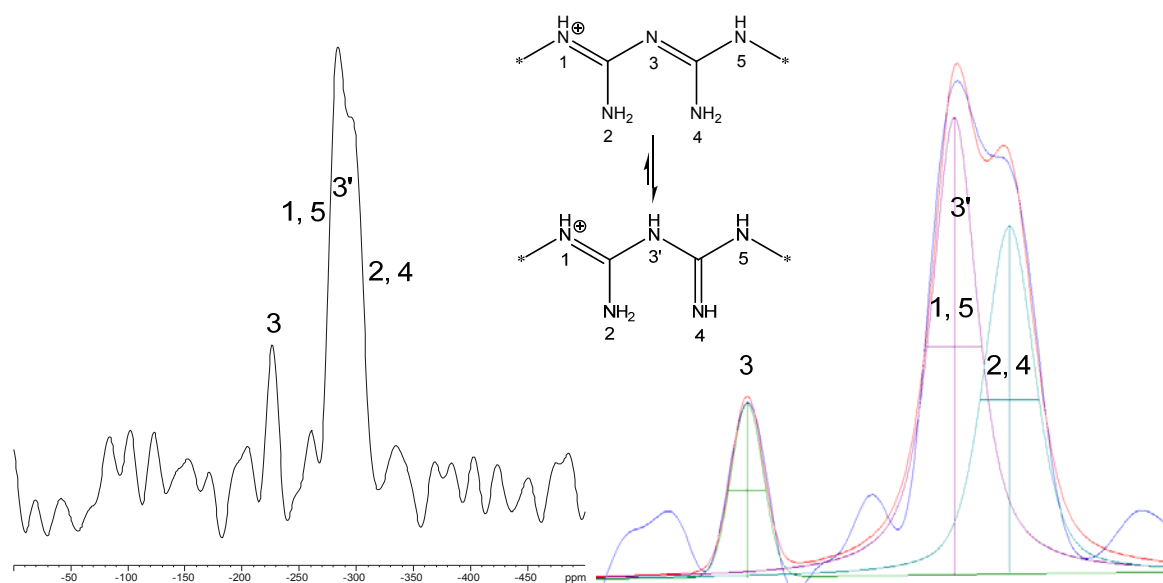


Abb. 6.3.2-1: ^{15}NCP -MAS-Spektrum von PHMB (**33**) bei $T = 300\text{ K}$, 21 MHz and 5 kHz MAS. $\delta\text{ pos [ppm (\%)]} = -226$ (1N; N-3 (10 %)), -283 (2N; N-1, N-5 (52 %)), -298 (2N; N-2, N-4 (38 %)).

Die detektierten Signale bei -226 ppm (10 % -), -283 ppm (52 % -) und -298 ppm (38 % des Gesamtsignal), von denen die letzteren beiden überlappen, werden in dieser Reihenfolge den Stickstoffatomen N -3, N -1/ N -5 und N -2/ N -4 der Biguanidfunktion von PHMB (**33**) zugeordnet (s. *Abb. 6.3.2-1*). Da das Gleichgewicht bei $T = 300\text{ K}$ mehr auf der Seite der unteren, in *Abb. 6.3.2-1* dargestellten tautomeren Grenzstruktur liegt (s.a. Lösungs-NMR-Spektren in *Kapitel 3.1.2* und *Abb. 3.1.2-6*, S.43), wird vermutet, dass das Signal des sekundären Amins von N -3' mit den Signalen der sekundären Aminstickstoffatome N -1 und N -5 bei -283 ppm überlagert, was zum einen die geringe Intensität des Signals von N -3 und zum anderen die (im Vergleich zu N -2/ N -4) große Signalintensität von N -1/ N -5 erklärt.

Die Tatsache, dass sich diese Signalintensitäten, d.h. die Bandenintegrale von $N-1/N-5$ und $N-2/N-4$ im Falle des (hier nicht gezeigten) $^{15}\text{NCP-MAS}$ -Spektrums von PTMB (**34**) bei $T = 300\text{ K}$ im Vergleich zu PHMB (**33**) gerade umgekehrt verhalten, deutet darauf hin, dass den unterschiedlichen Alkylenspacern der Polyalkylenbiguanide (vgl. *Übersichtstab. 2.2.3*, S.35) eine Rolle bezüglich der Gleichgewichtslage zwischen den tautomeren Grenzstrukturen zuteil wird. Es wird vermutet, dass kürzere Alkylenspacer aufgrund eingeschränkter intramolekularer Wechselwirkungen und eines leicht größeren $+I$ -Effektes die Ausbildung von primären Aminen begünstigen, so dass sich das Gleichgewicht in *Abb. 6.3.2-1* zugunsten der oberen tautomeren Grenzstruktur verschiebt und somit das Signal von $N-2/N-4$ größer als das Signal von $N-1/N-5$ wird.

6.3.3 ^1H -Festkörper-NMR-Spektren

Abb. 6.3.3-1 zeigt a) die ^1H -MAS-Spektren (700 MHz und 29,76 kHz MAS) von PEB (**35**) zwischen 268 und 381 K, welche mittels 8192 T_1 -Inkrementen in Schritten von $16,8\ \mu\text{s}$ gemessen wurden und b) das einzelne Spektrum bei 381 K. Die Wartedauer zwischen den einzelnen Anregungen betrug jeweils 20 s.

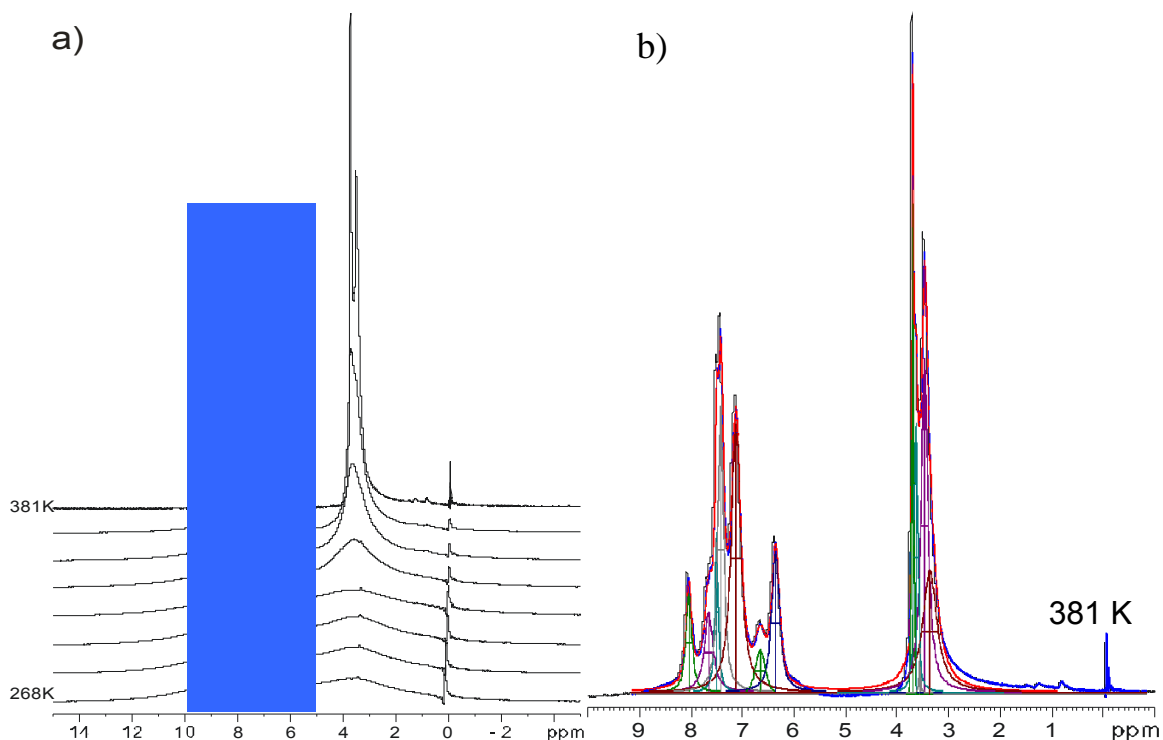


Abb. 6.3.3-1: a) ^1H -MAS-Spektren von PEB (**35**) zwischen 268 und 381 K bei 700 MHz und 29762 Hz MAS. b) Dekonvolution bei 381 K.

Analog zu den Ergebnissen der Lithiumionleiter am System PDOA (11):LiTFSI (6:1) in Kapitel 6.2.3, erkennt man in Abb. 6.3.3-1a) eine sukzessive Signalverschmälerung, d.h. Verringerung der Halbwertsbreite $B_{1/2}$ mit steigender Temperatur im Temperaturbereich zwischen 268 und 381 K. Banden mit verkleinerten Halbwertsbreiten $B_{1/2}$ bei höherer Temperatur dürfen als ein Indiz für höhere Protonenbeweglichkeiten gelten. Darüberhinaus lassen sich besonders im Falle von PEB (35) ab ca. 350 K, also ca. 44 K über der Glas temperatur T_g von 35, weitere Informationen zur Strukturaufklärung dieses Systems und dessen Dynamik erhalten, da die Signalbanden ab dieser Temperatur sowohl im chemischen Verschiebungsbereich der Biguanid- als auch der Ethylengruppe von 35 in scharfe Signale aufspalten (Abb. 6.3.3-1b). Betrachtet man die Dekonvolution dieses Systems bei 381 K in Abb. 6.3.3-1b näher, so kann man der Biguanidgruppe sieben und der Ethylengruppe vier konkrete, überlagerte Signale zuordnen, die zur jeweiligen Gesamtbande beitragen. Im Falle der Biguanidgruppe werden hierzu die protonierten und unprotonierten Formen der primären und sekundären Amine sowie

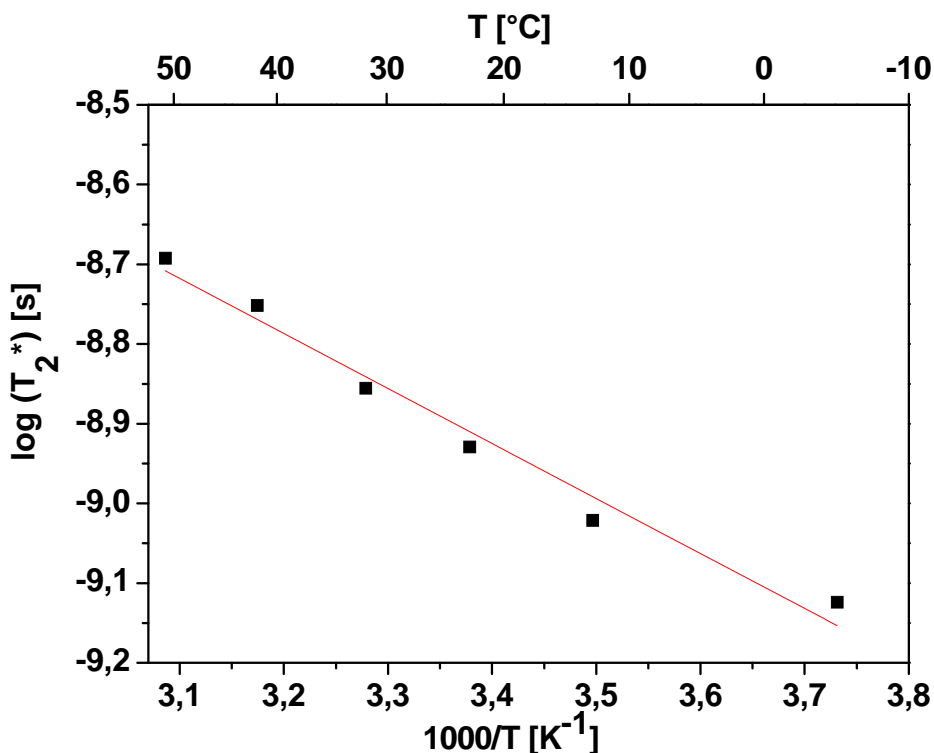


Abb. 6.3.3-2: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A von PEB (35) durch Auftragung $\log(T_2^*)$ gegen die inverse Temperatur ($1000/T$). Die rote Linie stellt die lineare Anpassung der Datenpunkte zwischen 268 K und 324 K gemäß Gl. 6-3 dar. E_A beträgt in diesem Temperaturbereich $5,7 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

der Imine gezählt. Die Protonen der Ethylengruppe unterscheiden sich je nach protonierter oder unprotonierter Umgebung der benachbarten Biguanidfunktion in Form von sekundären und je nach Temperatur auch tertiären Aminen (s.a. Lösung-NMR-Spektren in *Kapitel 3.1.2* und *Abb. 3.1.2-6*, S.43). Die genaue Zuordnung steht noch aus.

Die Halbwertsbreite $B_{1/2}$, die effektive transversale Relaxationszeit T_2^* und die (im vorliegenden Fall Protonen-) Austauschrate Ω sind durch folgende Beziehungen miteinander verknüpft:

$$\frac{1}{\Omega} = \frac{1}{\pi T_2^*} = B_{1/2} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Durch die Auftragung von $(\log T_2^*)$ gegen die inverse Temperatur $(1000/T)$ lässt sich über eine Arrhenius-Auftragung (vgl. *Gl. 7-27* in *Kapitel 7.1.3*)

$$\Omega = \Omega_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Gl. 6-3}$$

aus den experimentellen Daten die Aktivierungsenergie E_A bestimmen, die für die Protonendiffusion bzw. (im vorliegenden Temperaturbereich zwischen 268 K und 324 K des Systems PEB (**35**), s. *Abb. 6.3.3-2*) für den Hüpfprozess erforderlich ist.⁴⁴

Die sechs Datenpunkte zwischen ca. 268 und 324 K wurden gemäß *Gl. 6-3* ausgewertet. Aus der Steigung der resultierenden Fitgeraden ergibt sich E_A . Sie beträgt in diesem Temperaturbereich $5,7 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (*Abb. 6.3.3-2*).

In Analogie wurden die Aktivierungsenergien E_A für PHMB (**33**) und PTMB (**34**) (in diesen beiden Fällen jedoch ausschließlich unterhalb der jeweiligen T_g) bestimmt.

Verbindung / Polymer	T_g [K]	E_A [kJ mol ⁻¹]
PHMB (33)	356	$3,0 \pm 0,6$
PTMB (34)	343	$3,9 \pm 0,3$
PEB (35)	306	$5,7 \pm 0,4$

Tab. 6.3.3-1: Tabellarische Gegenüberstellung der Glasübergangstemperaturen T_g und der jeweils im Temperaturbereich zwischen 268 und 324 K ermittelten Aktivierungsenergien E_A der Polyalkylenbiguanide PHMB (**33**), PTMB (**34**) und PEB (**35**).

In *Tab. 6.3.3-1* sind die Aktivierungsenergien von **33**, **34** und **35** tabellarisch gegenübergestellt. Es fällt auf, dass die im Temperaturbereich zwischen 268 und 324 K ermittelten Aktivierungsenergien E_A mit kürzerem Alkylenspacer und niedrigerer Glastemperatur T_g in der Reihe PHMB (**33**) < PTMB (**34**) < PEB (**35**) größer werden. Ein Grund hierfür mag sein (wie bereits in *Kapitel 6.2.3* erwähnt), dass kürzere Alkylenspacer aufgrund eingeschränkter intramolekularer Wechselwirkungen und eines leicht größeren +I-Effektes die Ausbildung von primären Aminen begünstigen. Im Temperaturbereich zwischen 268 und 324 K zur Ermittlung von E_A lagen jedoch nur **33** und **34**, nicht aber **35** vollständig oberhalb von T_g . Dies gilt es, auch bei der Fehlerrechnung bzw. -abschätzung dieser Methode zu berücksichtigen.

Es scheint zunächst verwunderlich, dass PEB (**35**) die besten Protonenleitfähigkeiten aller Polyalkylenbiguanide liefert (siehe ab *Kapitel 8.2.2*, S.154), obwohl die Aktivierungsenergie E_A von PEB (**35**) größer als diejenige von **34** und **35** ist (*Tab. 6.3.3-1*). Dies deutet darauf hin, dass die Protonendiffusion bzw. (insbesondere unterhalb von T_g) der Hüpfprozess der Protonen durch kürzere Alkylenspacer begünstigt wird, da die Protonen von Potentialminimum zu Potentialminimum schlichtweg kürzere Wege zurücklegen müssen. Zudem liegt es nahe, dass der Hüpfprozess bei kurzen Alkylenspacern wesentlich einfacher entlang der Polymerhauptkette vonstatten gehen kann.

Abschließend sei erwähnt, dass die ermittelten Aktivierungsenergien E_A von PHMB (**33**), PTMB (**34**) und PEB (**35**) im Vergleich zur Polyvinylphosphonsäure (PVPA; $E_A \approx 20 \text{ kJ mol}^{-1}$) von Bingöl et al. deutlich geringer sind.⁴⁴ Dies erklärt auch die (unter wasserfreien Bedingungen und bei identischen Temperaturen) höheren, im Fall von PEB (**35**) und PMB (**36**) aus den im vorherigen Absatz genannten Gründen sogar wesentlich höheren Protonenleitfähigkeiten im Vergleich zu PVPA (s. *Kapitel 8.2.2*, ab S.154).

7 Leitfähigkeit und Diffusion der polymeren Elektrolyte

7.1 Theorie und Methoden

Die Leitfähigkeit ergibt sich aus dem Transport der jeweiligen Ladungsträgerspezies und hängt eng mit deren Eigendiffusion zusammen. Der Stofftransport wird hierbei durch den Diffusionskoeffizienten beschrieben.

Dabei unterscheidet sich die elektronische Leitfähigkeit von der ionischen Leitfähigkeit: Während die elektronische Leitfähigkeit auf Elektronentransport beruht, basiert der Ladungstransport bei der Ionenleitfähigkeit auf der translatorischen Bewegung von Ionen.

Das Phänomen der Ionenleitung in festen Materialien ist von großer Bedeutung für die Entwicklung neuer Technologien zur Speicherung und/oder Umwandlung elektrochemischer Energie, wie etwa in Brennstoffzellen oder wiederaufladbaren Lithiumbatterien. Transport von Ionen ist sowohl in anorganischen Materialien (z.B. in β - $\text{Na}_x\text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , AgI)¹⁰⁵ als auch in organischen Feststoffen wie z.B. amorphen Polymeren möglich. Wie bereits in der *Einleitung* beschrieben, ist Ionenleitung in Mischungen von Polymeren mit Salzen (wie im Falle der Lithiumionenleiter), aber auch in zahlreichen Polyelektrolyten, u.a. z.B. Ionenen,^{106, 107} diversen Phosphonsäure-¹⁰⁸ oder Sulfonsäurederivaten,¹⁰⁹ realisierbar. Während in Polymer-Salz-Mischungen, den sog. Festkörper-Polymerelektrolyten (*engl.*: solid polymer electrolyte; SPE), sowohl die Kationen als auch die Anionen zur Leitfähigkeit beitragen, ist in Polyelektrolyten eine Ionenart durch die kovalente Bindung an das Polymerrückgrat fixiert, so dass nur das Gegenion beweglich ist.

Über entsprechende Methoden können der Ladungs- und der Stofftransport separat untersucht werden, wobei durch den Vergleich der Ergebnisse miteinander z.B. Informationen über den vorliegenden Transportsmechanismus gewonnen werden können. Wie in der Einleitung in *Kapitel 1* schon erwähnt (siehe S.18), werden speziell bei den Protonenleitern zwei unterschiedliche Leitfähigkeitsmechanismen diskutiert: der Vehikelmehanismus in Form eines auf Diffusion beruhenden Stofftransports und der Strukturdiffusionsmechanismus (auch: Grotthuß-Mechanismus) in Form eines segmentbewegungsunterstützten Ladungstransports. Durch Messung beider Transportgrößen lassen sich demnach

etwa Aussagen über das Maß der Beteiligung eines jeweiligen Mechanismus am Gesamtmechanismus treffen. Dies lässt sich mit Hilfe der Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie (vgl. *Kapitel 6*), der dielektrischen Spektroskopie und der Gradienten-Kernresonanzspektroskopie (*engl.*: pulsed field gradient nuclear magnetic resonance, PFG-NMR) erreichen, die in *Kapitel 7.1.1* näher beschrieben werden.

7.1.1 Leitfähigkeitsmessungen via dielektrischer Spektroskopie

Zur Leitfähigkeitsbestimmung in Festkörpern kommen Gleichstrom- und Wechselstrommethoden in Frage.¹¹⁰ Die direkte Messung der Gleichstromleitfähigkeit erfordert allerdings aktive Elektroden, die dem Elektrolyten kontinuierlich Ladungsträger nachliefern und deren Grenzflächen zum Elektrolyten für die Ionen permeabel sein müssen. Hierbei resultieren in der Praxis häufig Probleme mit der Reversibilität der Elektroden für einen weiten Temperaturbereich.

Die gängigste Bestimmung der Ionenleitfähigkeit ist daher die Wechselstrommethode der Impedanzspektroskopie.^{94, 111, 112, 113} Dazu wird die Probe, die als Dielektrikum fungiert, zwischen zwei inerte Elektroden platziert, weshalb in diesem Zusammenhang von „blockierenden Elektroden“ die Rede ist. Es resultiert ein Plattenkondensator. Mit dieser Methode können der Einfluss der Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt sowie der des Elektrolyten selbst voneinander separiert werden.

Die Bewegung der in der Probe enthaltenen Ionenspezies zur entgegengesetzt geladenen Elektrode, die durch ein angelegtes, äußeres elektrisches Feld verursacht wird, geht einher mit einem ohmschen Widerstand R . Außerdem induziert das elektrische Feld Polarisationsphänomene. Zum einen handelt es sich dabei um die sog. Verschiebungspolarisation, die sich in der schnellen Polarisierung der Elektronenhülle der Moleküle äußert und zum anderen um die sog. Orientierungspolarisation, die sich in der Ausrichtung von geladenen Gruppen, Molekülen bzw. deren Segmente darstellt. In der Folge wird das elektrische Feld E im Kondensator abgeschwächt und es kommt im Vergleich zum leeren Kondensator zu einer Kapazitätssteigerung um den Faktor ϵ_r (siehe *Gl. 7-1*), der die relative dielektrische Konstante beschreibt. Anders formuliert setzt sich die mittels Impedanzspektroskopie bestimmbare Wechselstromleitfähigkeit also aus der durch die Wanderung der Ladungsträger im elektrischen Feld verursachten

Gleichstromleitfähigkeit und dem Beitrag der in der Probe stattfindenden Polarisationsphänomene zusammen, die durch frequenzabhängige Messungen ebenfalls voneinander separiert werden können.

Die Kapazität C eines Plattenkondensators ist definiert als

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{Gl. 7-1}$$

mit der Fläche der Elektrode A , dem Abstand zwischen den Elektroden bzw. der Probendicke d , der Permittivität (Dielektrizitätskonstante) des Vakuums ε_0 und der relativen dielektrischen Konstante ε_r .

Zur Analyse der Ionenleitfähigkeit kann ein den Aufbau der Messapparatur und Probe veranschaulichender Stromkreis, das sog. Ersatzschaltbild, betrachtet werden. *Abb. 7.1.1-1* zeigt ein solches Ersatzschaltbild, in dem ein ohmscher Widerstand R und ein Plattenkondensator der Kapazität C dargestellt sind, wodurch die Ionenbewegung und die Polarisationsphänomene zum Ausdruck gebracht werden. Da diese Prozesse wie oben beschrieben durch das äußere elektrische Feld unabhängig voneinander induziert werden, liegen der Widerstand R und der Kondensator C hierbei in Parallelschaltung vor.

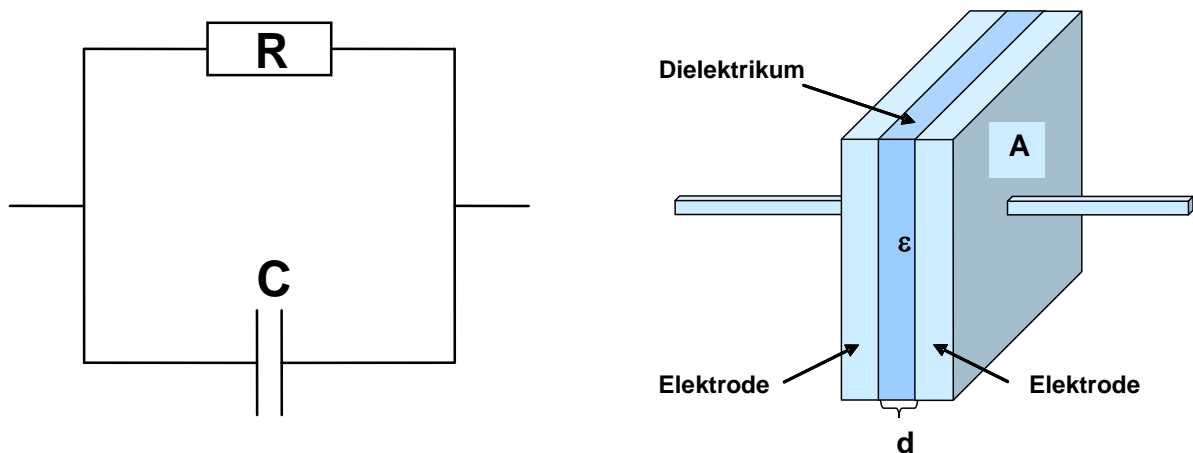


Abb. 7.1.1-1: Einfaches Ersatzschaltbild der Messapparatur für die Impedanzspektroskopie (links) und schematische Darstellung der dielektrischen Probe zwischen den Elektroden eines Plattenkondensators (rechts).

Das Prinzip der dielektrischen Spektroskopie ist wie folgt: Wird an eine dielektrische Probe, die sich zwischen zwei Elektroden eines Plattenkondensators befindet, eine sinusförmige Wechselspannung $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ angelegt, so lässt

sich die Amplitude I_0 und die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ des resultierenden sinusförmigen Stroms $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \Delta\varphi)$ messen, wobei der Strom der Spannung um $\Delta\varphi = \pi/2 = 90^\circ$ vorseilt. Wenn sich die Probe dem Ersatzschaltbild entsprechend verhält, so sind diese beiden Messgrößen I_0 bzw. U_0/I_0 und φ hinreichend, um das elektrische Verhalten der Probe zu beschreiben, da sowohl der Widerstand als auch der Kondensator durch eine Gerätekonstante R bzw. C gegeben sind. Oftmals machen es verschiedenartige Relaxationsphänomene in der Probe oder Polarisierungseffekte an den Elektrodenoberflächen notwendig, kompliziertere Ersatzschaltbilder zu verwenden.

Daraufhin folgt die Bestimmung der komplexen Impedanz $Z(\omega)$ (zu *lat.*: impedire: hemmen, verstricken; auch Wechselstrom- oder Scheinwiderstand genannt) einer dielektrischen Probe in Abhängigkeit der Frequenz. Aus der komplexen Impedanz lässt sich wiederum die Gleichstromleitfähigkeit bestimmen.

7.1.1A Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit aus der komplexen Impedanz

Zur physikalischen Auswertung der Wechselstromkreise werden die Größen für Spannung und Strom konjugiert komplex dargestellt und die Ausdrücke

$$U(t) = U_0 \exp(i(\omega t + \varphi_U)) \quad \text{Gl. 7-2}$$

$$I(t) = I_0 \exp(i(\omega t + \varphi_I)) \quad \text{Gl. 7-3}$$

mit $\omega = 2\pi\nu$ werden erhalten, so dass sich bei linearem Verhalten der Probe gemäß dem Ohmschen Gesetz $U = RI$ für die komplexe Impedanz

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \exp^{i\Delta\varphi} \quad \text{Gl. 7-4}$$

ergibt, wobei die Phasenverschiebung wie bereits beschrieben als $\Delta\varphi = \varphi_U - \varphi_I$ gegeben ist. Somit ist die Impedanz zeitunabhängig, aber nunmehr frequenzabhängig.

Das Ersatzschaltbild (*Abb. 7.1.1-1*) zeigt die Parallelschaltung von Widerstand R und Kondensatorkapazität C . Demnach lässt sich die Impedanz berechnen zu

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad \text{Gl. 7-5}$$

Hierbei entspricht die Impedanz für einen ohmschen Widerstand Z_R dem Widerstand R

$$Z_R = R \quad \text{Gl. 7-6}$$

und die Impedanz des Kondensators Z_C wird durch

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{Gl. 7-7}$$

ausgedrückt. Nach Einsetzen der Gl. 7-6 und Gl. 7-7 in Gl. 7-5 folgt für die komplexe Impedanz:

$$Z = \frac{1}{R^{-1} + i\omega C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{Gl. 7-8}$$

Hieraus ergeben sich aus dem ersten bzw. zweiten Term der Realteil Z' bzw. der Imaginärteil Z'' der Impedanz zu

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{und} \quad Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{Gl. 7-8a u. Gl. 7-8b}$$

In einem sog. Cole-Cole-Plot (auch Nyquist-Plot genannt) zur graphischen Darstellung der komplexen Impedanz wird entsprechend der Herleitung für Real- und Imaginärteil Z'' (Ordinate) gegen Z' (Abszisse) aufgetragen. Einen solchen Graphen zeigt *Abb. 7.1.1-2*, in dem zwei Grenzfälle in Abhängigkeit der Frequenz ω diskutiert werden können: Falls sich ω gegen 0 nähert ($\omega \rightarrow 0$), geht der Realteil Z' gegen R . Strebt ω jedoch gegen ∞ ($\omega \rightarrow \infty$), so geht Z' gegen 0. Der Imaginärteil Z'' hingegen wird in beiden Fällen 0. Der zur Ermittlung der Gleichstromleitfähigkeit relevante Achsenabschnitt mit der Abszisse (sog. Nullstelle) für jeweils eine bestimmte Temperatur T erfolgt bei diesen halbkreisförmigen Cole-Cole-Auftragungen daher idealerweise bei den Koordinaten $(R|0)$. Da diese Nullstelle der Messung einer

direkten Gleichstrommessung entspricht, lässt sich mit ihr die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} (engl.: direct current) bei einer bestimmten Temperatur T bestimmen.

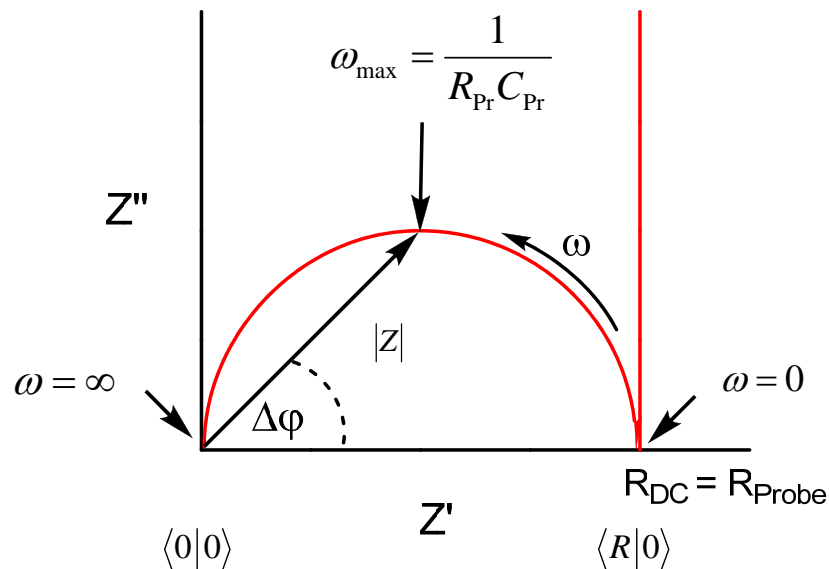


Abb. 7.1.1-2: Cole-Cole- (Nyquist-)Auftragung der komplexen Impedanz am Beispiel einer idealen Probe (Pr) entsprechend Abb. 7.1.1-3.

Wie bereits erwähnt erlauben die sog. blockierenden Elektroden der Wechselstrommethode der Impedanzspektroskopie, den Einfluss der Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt sowie der des Elektrolyten selbst voneinander zu separieren, solange der Elektrolyt allerdings nicht mit oder an den Elektroden reagiert. Einen unerwünschten Nebeneffekt hat jedoch die Elektrodenpolarisation, die einen weiteren Beitrag zur Impedanz liefert. Die Abhängigkeit der angelegten Wechselspannung von der Frequenz bewirkt gemäß der Debye-Hückel-Theorie ein periodisches Auf- und Abbauen einer Helmholtz-Doppelschicht, wobei die Elektrode selbst wie ein Kondensator wirkt. Dieser Effekt wird im Ersatzschaltbild durch eine in Reihe geschaltete zusätzliche Kapazität berücksichtigt, die sich aus den zwei Kapazitäten der Elektroden zusammensetzt. Demnach entspricht die Kapazität der blockierenden Elektroden C_{BE} den Beiträgen der beiden Einzelelektroden, also $2 C'_{E(Lelektrode)}$ (Abb. 7.1.1-3). Die Impedanzen der Einzelelektroden Z'_E lassen sich analog zu Z_{BE} zusammenfassen.

In Reihe (auch: Serie) geschaltete Impedanzen verhalten sich additiv. Es gilt:

$$Z_{gesamt} = Z_{Pr} + Z_{BE} \quad \text{Gl. 7-9}$$

Das Ersatzschaltbild in *Abb. 7.1.1-3* fasst die beiden Elektrodenkapazitäten C'_E zu C_{BE} zusammen:

$$Z_{BE} = \frac{1}{i\omega C_{BE}} \quad \text{Gl. 7-10}$$

Durch Einsetzen von *Gl. 7-8* und *Gl. 7-10* in *Gl. 7-9* ergibt sich für die gesamte komplexe Impedanz:

$$Z_{gesamt} = \frac{R}{1 + (\omega R C_{Pr})^2} - i \left[\frac{\omega R^2 C_{Pr}}{1 + (\omega R C_{Pr})^2} + \frac{1}{\omega C_{BE}} \right] \quad \text{Gl. 7-11}$$

mit C_{Pr} , was die Kondensatorkapazität der Probe als Dielektrikum beschreibt.

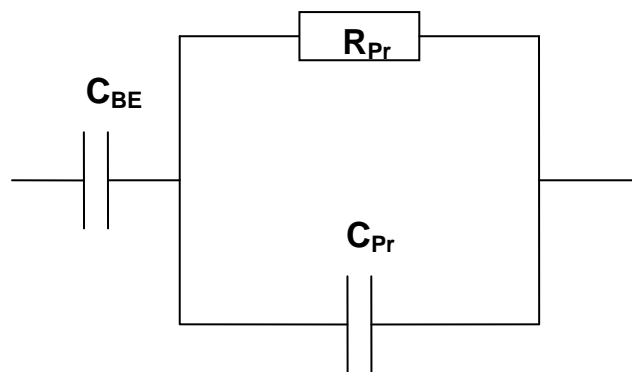


Abb. 7.1.1-3: Einfluss der Elektrodenpolarisation auf die Gesamtkapazität dargestellt anhand eines Ersatzschaltbildes.

Da die Kapazität der blockierenden Elektroden C_{BE} im Vergleich zur Kapazität der Probe C_{Pr} sehr viel größer ist ($C_{BE} \gg C_{Pr}$), ist der Beitrag der Elektrodenkapazität zur komplexen Impedanz (und damit zur Elektrodenpolarisation) bei hohen Frequenzen vernachlässigbar klein. Je kleiner die Frequenz jedoch wird, umso mehr steuert C_{BE} zur komplexen Impedanz bei. Gleichzeitig verhält sich die Probe zunehmend wie ein ohmscher Widerstand, bis schließlich bei sehr kleinen Frequenzen das Impedanzverhalten ausschließlich von der Elektrodenkapazität beschrieben wird. Im Cole-Cole-Plot spiegelt sich dies für den Fall von idealen Elektroden und Elektrolyten in einer senkrecht zur Abszisse stehenden Geraden wider (*Abb. 7.1.1-2*). In der Praxis weicht der Verlauf aufgrund nichtidealer Elektroden und Elektrolyte jedoch unterschiedlich stark von der Idealgeraden ab, so

dass die Nullstelle ($R|0$), die den Gleichstromwiderstand der Probe $R_{DC} = R_{Pr}$ für die theoretische Frequenz $\omega = 0$ darstellt, nur durch Extrapolation auf die Abszisse ermittelt werden kann. Auch die Nullstelle ($0|0$) bei der theoretischen Frequenz $\omega = \infty$ wird nie ganz erreicht, was mit dem o.a. wenn auch vernachlässigbaren Beitrag der Elektrodenkapazität zur komplexen Impedanz bei hohen Frequenzen einhergeht (Abb. 7.1.1-4).

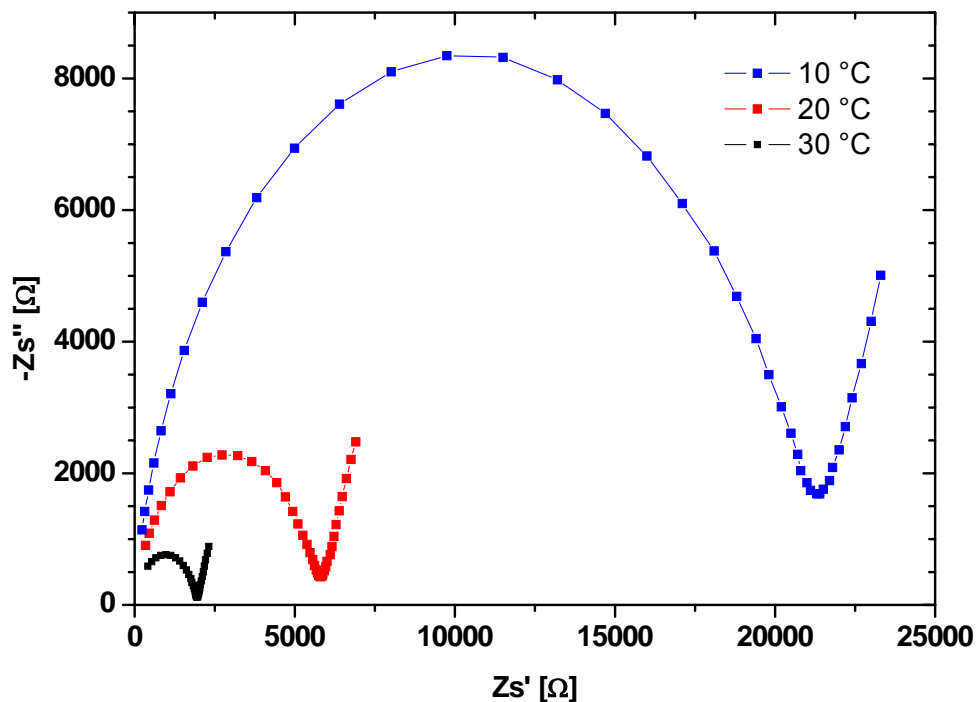


Abb. 7.1.1-4: Cole-Cole-Plot der komplexen Impedanz von PDOA(11):LiTFSI 10:3 im Frequenzbereich von 10^{-1} bis 10^6 Hz bei 10, 20 und 30 °C .

Abb. 7.1.1-4 verdeutlicht zudem die Temperaturabhängigkeit der komplexen Impedanz einer Probe, bei der die zu extrapolierende Nullstelle bei ($R|0$) auf der Abszisse mit niedrigeren Temperaturen zu größeren Realteilen Zs' verschoben ist und die Extrapolation selbst schwieriger wird. Dagegen fällt die Extrapolation auf den Ursprung ($0|0$) bei niedrigeren Temperaturen leichter.

Durch den Kehrwert des Gleichstromwiderstands R_{DC} bei ($R|0$) lässt sich die Gleichstromleitfähigkeit der Probe und unter zusätzlicher Berücksichtigung der Probengeometrie die spezifische Gleichstromleitfähigkeit der Probe σ_{DC} bestimmen. Falls $R_{DC} = R_{Pr}$ und ω_{max} bekannt sind, lässt sich zudem aus dem Maximum des Halbkreises durch

$$R_{Pr} \omega_{\max} C_{Pr} = 1$$

Gl. 7-12

die Kapazität der Probe C_{Pr} berechnen (Abb. 7.1.1-2). Unter Einbeziehen der Fläche der Probe A und der Probendicke d lässt sich gemäß Gl. 7-1 wiederum die relative Dielektrizitätskonstante der Probe $\varepsilon_r = \varepsilon_{Pr}$ ermitteln, was jedoch ein o.a. nahezu ideales Verhalten des Cole-Cole-Plots, d.h. einen nahezu idealen Halbkreis voraussetzt.

7.1.1B Gleichstromleitfähigkeit mittels Extrapolation der Wechselstromleitfähigkeit

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der spezifischen Gleichstromleitfähigkeit der Probe σ_{DC} bietet eine einfache Methode über die Wechselstromleitfähigkeit σ' . Abb. 7.1.1-5 zeigt in einem sog. Bode-Plot die Abhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit σ' von der Frequenz ω im Frequenzbereich von 10^{-1} bis 10^6 Hz für die Temperaturen von 80 bis 200 °C bei einer Temperaturdifferenz von jeweils 10 °C.

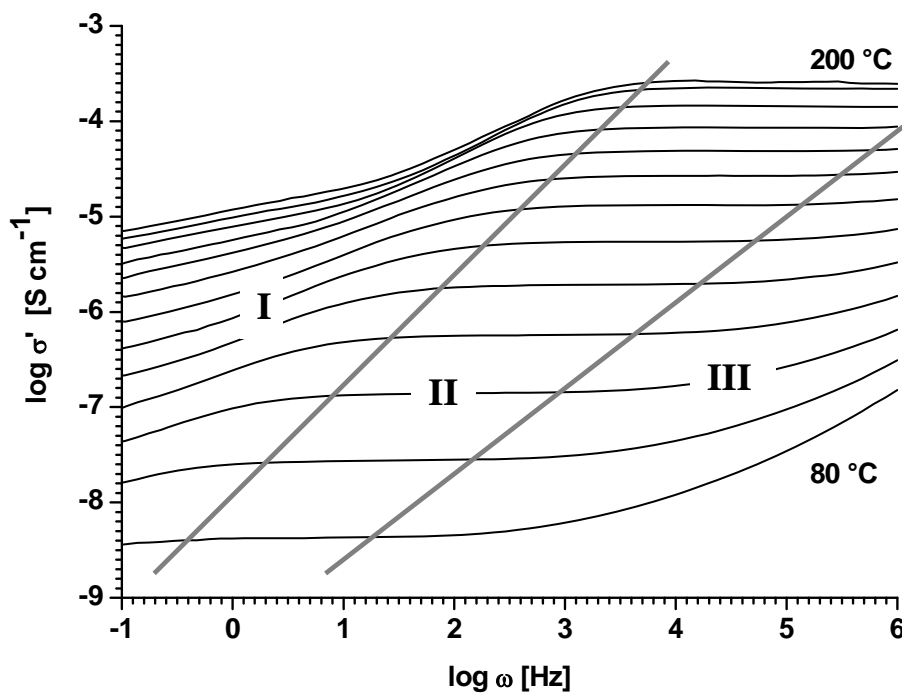


Abb. 7.1.1-5: Bode-Plot: Wechselstromleitfähigkeit σ' von PTMB (34) in Abhängigkeit von der Frequenz ω im Frequenzbereich von 10^{-1} bis 10^6 Hz für die Temperaturen von 80 bis 200 °C bei einer Temperaturdifferenz von jeweils 10 °C.

Der beobachtete Verlauf der erhaltenen Kurven lässt sich dabei vom niederfrequenten zum hochfrequenten in drei unterschiedliche Bereiche gliedern: Bei niedrigen Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) überwiegt wie bei der Cole-Cole-Auftragung die Elektrodenpolarisation. Folglich kommt es zum Abfall von σ' . Dieser Bereich entspricht der im Idealfall senkrechten Geraden zur Abszisse eines Cole-Cole-Plots (Bereich I). In einem charakteristischen mittleren Frequenzbereich liegt ein Plateau vor, welches der Gleichstromleitfähigkeit der Probe σ_{DC} gleichgesetzt wird, d.h. der Plateauwert wird für den Fall $\omega = 0$ betrachtet und auf die Ordinate der Wechselstromleitfähigkeit σ' extrapoliert (Bereich II). Schließlich folgt bei höheren Wechselspannungsfrequenzen ($\omega \rightarrow \infty$) ein Anstieg von σ' , der auf Relaxationen in der Probe zurückgeführt wird (Bereich III). Voraussetzung dieser Auswertungsmethode nach Bode sind eindeutige Plateaus. Mit der Genauigkeit und damit der Rechtfertigung dieser Extrapolationsmethode auf die Ordinate der Wechselstromleitfähigkeit σ' befasst sich u.a. das folgende Kapitel.

7.1.1C Gleichstromleitfähigkeit mittels komplexer dielektrischer Konstante^{114, 115}

Aus Gl. 7-11 in Kapitel 7.1.1A geht hervor, dass die Kapazität der Probe C_{Probe} in den Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz einfließt. Die Probe selbst kann gemäß Gl. 7-1 demnach als Kondensator angesehen werden, wobei ε_r die relative (*hier auch*: reale) Dielektrizitätskonstante des Kondensators beschreibt. Der Realteil ε' stellt die gespeicherte Energie im System dar, während die o.a. Ionenwanderung und die Relaxationsprozesse, die als dissipative (*lat.*: dissipäre: zerlegen, splittern) Prozesse bezeichnet werden, zum Imaginärteil ε'' beitragen. Die komplexe Dielektrizitätskonstante kann als

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad \text{Gl. 7-13}$$

formuliert werden, mit dem Realteil $\varepsilon' = \varepsilon_r$ und dem Imaginärteil ε'' , der den dielektrischen Verlust kennzeichnet.

Die Kapazität eines ‚leeren‘ Kondensators C_0 ergibt sich nach Gl. 7-1 zu

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{Gl. 7-14}$$

und für einen mit einer Probe besetzten Kondensator folgt die komplexe Kapazität

$$C^* = \varepsilon_0 \varepsilon^* \frac{A}{d} = \varepsilon^* C_0. \quad \text{Gl. 7-15}$$

Für den durch die Probe fließenden Strom $I(t)$ bei einer vorgegebenen, sinusförmigen Spannung $U(t) = U_0 \exp(i\omega t)$ gilt:

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = \frac{d[C^* U(t)]}{dt} \quad \text{Gl. 7-16}$$

mit der Ladung Q pro infinitesimalen Zeitabschnitt dt . Durch Einsetzen von Gl. 7-13 und Gl. 7-15 in Gl. 7-16 folgt

$$I(t) = (i\omega \varepsilon' + \omega \varepsilon'') C_0 U(t). \quad \text{Gl. 7-17}$$

Die Impedanz dieses Kondensators ist bereits durch Gl. 7-8 angegeben, so dass durch Einsetzen für $I(t)$

$$I(t) = \frac{U(t)}{Z} = \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right) U(t) \quad \text{Gl. 7-18}$$

resultiert. Gleichsetzen von Gl. 7-17 und Gl. 7-18 liefert schließlich den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Konstante:

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad \text{Gl. 7-19}$$

$$\text{und } \varepsilon'' = \frac{1}{\omega R C_0}. \quad \text{Gl. 7-20}$$

Wie erwähnt ist der Imaginärteil in zwei Anteile unterteilt, die von der Ionenwanderung bzw. der Ionenleitfähigkeit und den Relaxationsprozessen bestimmt werden und die sich durch zwei parallele Widerstände R_I und R_{Rel} darstellen lassen. R_I ist hierbei frequenzunabhängig, während R_{Rel} frequenzabhängig ist. Somit kann ε'' separiert werden zu:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_I + \varepsilon''_{Rel} = \frac{1}{\omega R_I C_0} + \frac{1}{\omega R_{Rel} C_0}. \quad \text{Gl. 7-21}$$

Die sog. absolute Gleichstromleitfähigkeit entspricht nun dem Kehrwert von R_I . Durch Einsetzen von Gl. 7-14 für C_0 ergibt sich die o.a. spezifische Leitfähigkeit σ'_{DC} , die invers zu R_I in Gl. 7-21 eingeht:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_I + \varepsilon''_{Rel} = \frac{\sigma'_{DC}}{\omega \varepsilon_0} + \frac{1}{\omega R_{Rel} C_0}. \quad \text{Gl. 7-22}$$

Durch Auflösen nach σ'_{DC} resultiert:

$$\sigma'_{DC} = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 - \frac{\varepsilon_0}{R_{Rel} C_0}. \quad \text{Gl. 7-23}$$

Der Subtrahend von Gl. 7-23 wird vernachlässigbar klein, falls die Frequenzen unterhalb der Relaxationsprozesse in der Probe liegen. In diesem Frequenzbereich verhält sich ε'' proportional zu ω^{-1} und der Minuend stellt eine Konstante dar. Folglich bleibt die Wechselstromleitfähigkeit σ' konstant, da sie dem Gleichstromwiderstand der Probe und daher dem o.a. Plateau im Frequenzbereich II in Abb. 7.1.1-5 entspricht. Somit ist die in Kap. 7.1.1B angewandte Extrapolationsmethode des Plateauwerts auf die Ordinate der Wechselstromleitfähigkeit σ' zur Ermittlung der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} ungeachtet des sich anschließenden Beitrags der Elektrodenpolarisation berechtigt. Der Anstieg des Plateauwerts mit zunehmender Frequenz lässt sich erklären, indem ε''_{Rel} in diesem Frequenzbereich wesentlich zur Wechselstromleitfähigkeit σ' beiträgt, was Bereich III in Abb. 7.1.1-5 entspricht.

7.1.1D Messzellgeometrien im Plattenkondensator mit blockierenden Elektroden

Für die Impedanzmessungen der zwischen den externen Elektroden des Plattenkondensators platzierten dielektrischen Proben wurden je nach Aggregatzustand, Konsistenz und ausgewähltem Temperaturmessbereich der Probe unterschiedliche Messzellgeometrien und -anordnungen verwendet:

Flüssigkeiten und stark fließfähige Proben wurden in einem befüllbaren Teflonmesszylinder mit lateral integrierten Platinkontaktelektroden gemessen, die über festgelegte Elektrodenflächen und Elektrodenabstand verfügen (Abb. 7.1.1-6 a).

Festkörper und Polymere ohne Fließverhalten wurden in Form von Presslingen untersucht, die man bei hohen mechanischen Drücken von bis zu 8 t presste. Die Probendicke bzw. der Elektrodenabstand d wurden hierbei mit Hilfe einer Mikrometerschraube bestimmt (ca. 2-3 mm), während die Elektrodenfläche A über die kleinste (in Abb.7.1.1-6 b obere) verwendete Elektrode berechnet wird.

Mäßig- bis nichtfließfähige Proben können für die Impedanzmessung mittels sehr feiner Glasfasern oder Teflonspacer äquidistant zwischen den externen Elektroden fixiert werden. Die Probendicke d entspricht in diesem Fall der Dicke des Spacers von (hier:) 0,1 mm (Abb.7.1.1-6 c).

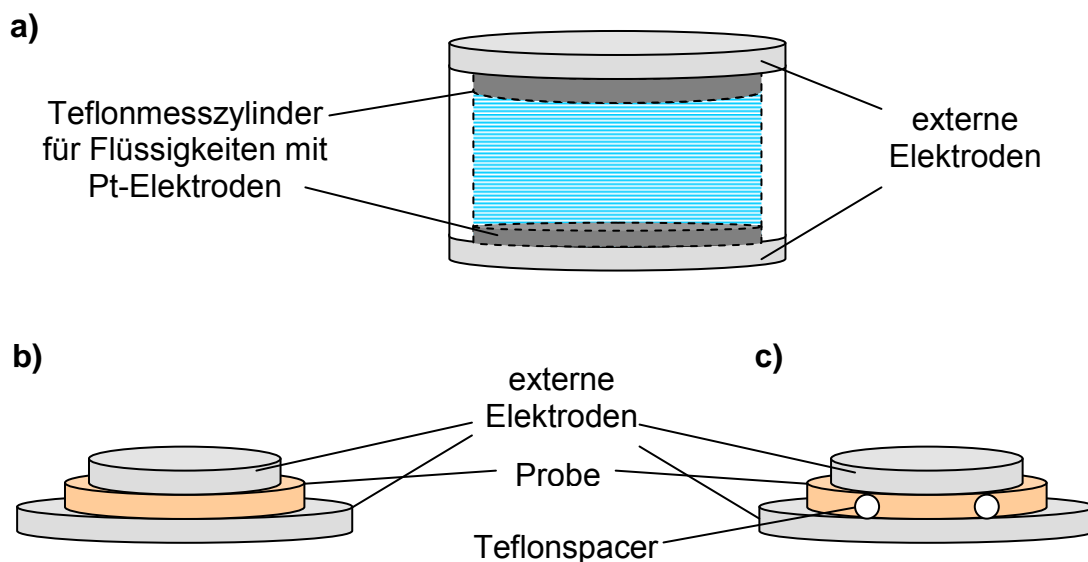


Abb. 7.1.1-6: Unterschiedliche verwendete Messzellgeometrien und -anordnungen der Impedanzmessungen: a) Teflonmesszylinder für Flüssigkeiten, b) Presslingmessung für Festkörper und c) Spacermessung für mäßig- bis nichtfließfähige Proben.

Als externe Elektroden dienen vor der Messung polierte münzförmige Bronze-, Messing-, Edelstahl- oder Platinelektroden mit verfügbaren Durchmessern von 5, 10 und 20 mm, so dass sich die jeweiligen Elektrodenflächen A zu 19,63, 78,54 und 314,16 mm² berechnen. Die Auswahl der unterschiedlichen externen Elektroden nimmt in der Regel nur eine untergeordnete Rolle auf die erhaltenen Gleichstromleitfähigkeiten ein, jedoch sind in einigen Fällen die edleren Edelstahl- und Platinelektroden vorteilhaft, da sie keine elektrochemische Reaktionen an der Grenzfläche Elektrode – Elektrolyt eingehen.

Generell lässt sich sagen, dass sich mit größerem Elektrodenabstand eine verbesserte Reproduzierbarkeit der Messwerte einstellt. Bei den Presslingen der Messzellanordnung gemäß *Abb. 7.1.1-6 b* wurden daher ausreichende Probendicken beachtet: Wird der Elektrodenabstand vergrößert, so erhöht sich der (absolute) ohmsche Probenwiderstand und verringert sich die Probenkapazität. Der durch die Probenmesszelle fließende Strom verringert sich also ebenfalls, womit sich gezielt Einfluss auf den Messbereich nehmen lässt.

Zusätzlich verkleinert sich der absolute Fehler bei der Messung der Probendicke, was sich positiv auf den relativen Fehler der Messung auswirkt. Es wird hierbei vorausgesetzt, dass sich die Probendicke der Presslinge während der Messung nicht verändert, was sich leicht nach der Messung kontrollieren lässt.

Der gesamte experimentelle Aufbau der Impedanzmessungen ist in *Abb. 7.1.1-7* dargestellt. Er gliedert sich in die die Probe (analog zu *Abb. 7.1.1-6*) einspannende Messzellanordnung, die über einen Kryostaten von -150 °C bis 350 °C auf 0,2 °C genau temperierbar ist, den Analysator mit dielektrischem Converter (alpha high resolution dielectric analyzer) für Frequenzen von 10⁻³ Hz bis 10 MHz und den PC zur Datenauswertung.

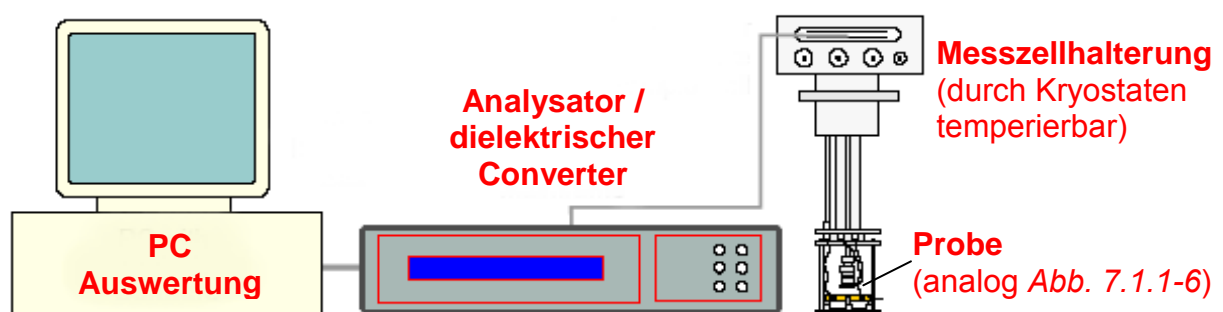


Abb. 7.1.1-7: Gesamtaufbau der Impedanzmessungen zur Leitfähigkeitsbestimmung.

7.1.2 Diffusionskoeffizient mittels gepulster Feldgradienten-NMR^{116, 117, 118, *}

Die PFG-NMR ist eine Methode der Kernspinresonanzspektroskopie, die es erlaubt, mittels gepulsten Feldgradienten (*engl.*: pulsed field gradient) Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Hierzu erfolgt die Auswertung des sog. Spinechos. Eine bewährte Variante ist das von Stejskal und Tanner entwickelte Spin-Echo-Pulsprogramm (PFGSE: pulsed field gradient spin echo), welches auf einem Hahn-Echo basiert und um zwei Gradientenpulse G erweitert wurde.^{119, 120, 121} Auf diese, in der vorliegenden Arbeit verwendete Variante soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden:

Kernspins sind mit Vektoren darstellbar, die den Betrag und die Richtung der magnetischen Momente angeben. *Abb. 7.1.2-1* zeigt die Pulssequenz des PFGSE-Programms. Vor dem Puls sind die magnetischen Momente der Probe (u.a. von Protonen) kegelförmig um das per Konvention in z-Richtung liegende Magnetfeld B_0 ausgerichtet, so dass sich daraus eine Gesamtmagnetisierung M_0 in z-Richtung ergibt (*Abb. 7.1.2-1 I*). Erfolgt nun ein lateraler 90° -Hochfrequenzpuls HF , so bewirkt dies eine Auslenkung der Magnetisierung M_0 auf die (x,y)-Ebene, wo M_0 in einer Präzessionsbewegung mit der sog. Larmorfrequenz um die z-Achse rotiert. Dabei sind die magnetischen Momente internen (z.B. Spin-Spin- oder dipolare Kopplungen, chemische Verschiebung) und externen Wechselwirkungen (z.B. Magnetfeldinhomogenitäten) ausgesetzt, die wiederum die Larmorfrequenz beeinflussen. Die geringen Unterschiede der Spins zueinander führen schrittweise zur Phaseninkohärenz, d.h. zu einer Aufspreizung der Kernspinvektoren, was als Dephasierung bezeichnet wird (*Abb. 7.1.2-1 II*). Während der Dephasierung nimmt das durch die sog. Empfängerspule empfangene Signal schrittweise ab. Durch einen nach der Zeit τ folgenden 180° -Hochfrequenzpuls HF entlang der x- oder y-Achse lässt sich die Aufspreizung der Kernspinvektoren umkehren. Die Spins werden also an der (x,z)-Ebene gespiegelt. Dies setzt jedoch voraus, dass die verantwortlichen Wechselwirkungen konstant sind und nur einige Spins betreffen. In der Folge bündeln sich die Spins wieder und die Signalintensität nimmt zu. Nach einem weiteren Zeitintervall τ fallen die Spins schließlich wieder zusammen und das detektierte Signal erreicht im sog. Spinecho sein Maximum (*Abb. 7.1.2-1 III*).

* Die PFG-NMR-Messungen wurden von Dr. Carla C. de Araujo am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt.

Intensitätsverluste durch zeitlich fluktuierende Wechselwirkungen wie die transversale Spin-Spin-Relaxation T_2 werden im Spinecho-Experiment nicht wieder umgekehrt. (Dies kann jedoch durch eine alternative Methode der stimulierten echo-Sequenz (bzw. PFGSTE) von Tanner erreicht werden, bei der die häufig sehr kurzen T_2 -Zeiten durch eine longitudinale T_1 -Abhängigkeit (Spin-Gitter-Relaxation) ersetzt werden, wobei $T_1 \gg T_2$ ist. Dadurch findet eine deutlich geringere Dämpfung des Signals statt und die Diffusionszeit Δ kann sehr viel länger gewählt werden).^{122, 123, 124}

Die Gradientenpulse G werden mittels einer Gradientenspule erzeugt, welche eine lineare Ortsabhängigkeit des Magnetfelds im NMR-Magneten (meistens) in Richtung der z-Achse bewirkt.

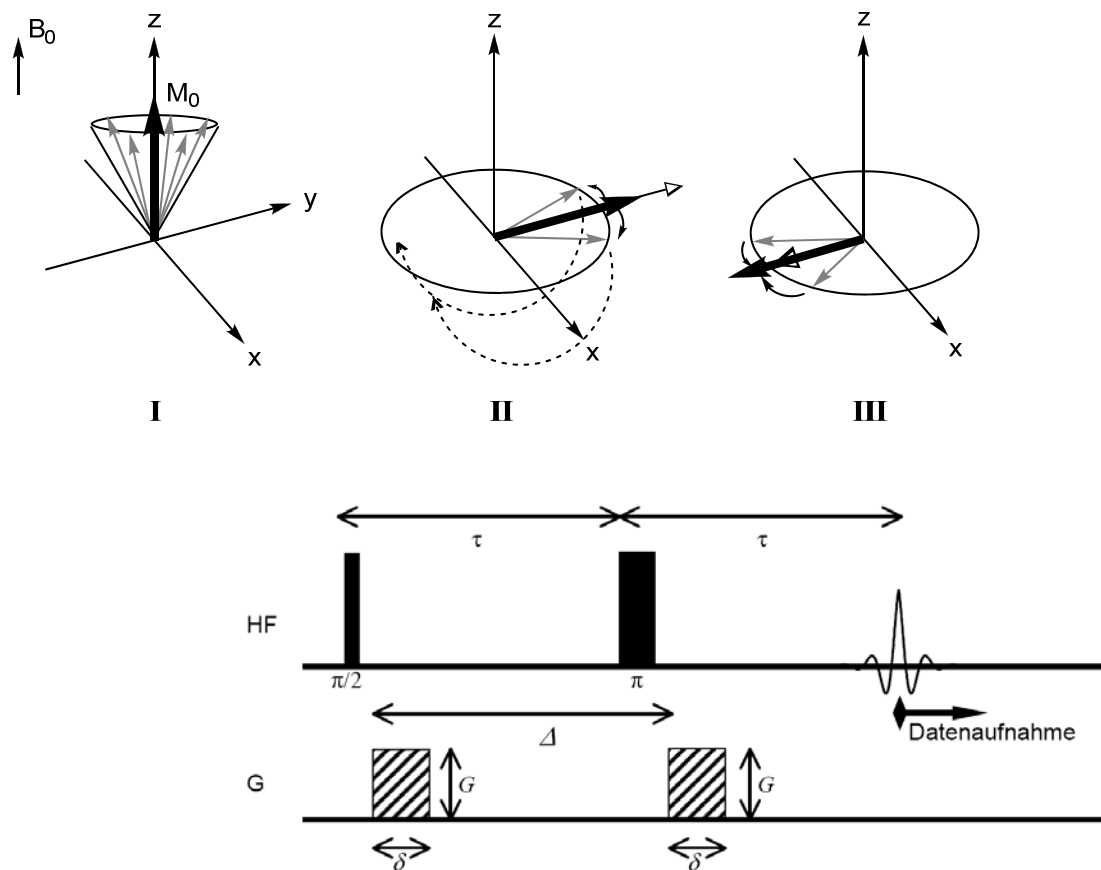


Abb. 7.1.2-1: PFGSE (pulsed field gradient spin echo)-Pulssequenz. Oben: Induzierter Pulssequenzverlauf (I \rightarrow III) der magnetischen Momente. Unten: Zeitgleich induzierender Verlauf der Hochfrequenzpulse (HF) und der Gradientenpulse (G).

Beim PFGSE-Experiment wird dieser zusätzliche, magnetische Gradientenpuls G unmittelbar nach dem 90° -Hochfrequenzpuls für die Zeitdauer δ angelegt, wodurch den Kernspins und ihren Larmorfrequenzen eine Ortskodierung

durch die Signalphase entlang der z-Achse zugeteilt wird. Je nach Ort im Gradientenfeld präzedieren die Kernspins mit einer charakteristischen Larmorfrequenz um die z-Achse und fächern unterschiedlich schnell auf. Unmittelbar nach dem 180°-Hochfrequenzpuls folgt ein identischer weiterer magnetischer Gradientenpuls G . Falls sich die Spins zu diesem Zeitpunkt am gleichen Ort entlang des z-Gefälles wie beim ersten 90°-Hochfrequenzpuls befinden, heben sich die beiden Gradientenpulse auf. Nach dem o.a. zweiten Zeitintervall τ resultiert erneut die maximale Signalintensität des Spinechos, die in diesem Fall der Signalintensität des Spinecho-Experiments ohne Gradientenpulse entspricht. Sofern sich die Wirkungen der beiden Gradientenpulse G jedoch nicht aufheben, d.h. die Kompensation unvollständig ist, muss die Differenz auf denjenigen Kernspins beruhen, die während der Zeit zwischen den Gradientenpulsen Δ ihren Ort entlang der z-Achse durch Diffusion geändert haben, da unterschiedliche magnetische Feldstärken während der Gradientenpulse auf sie einwirkten. Die in dieser Zeit stattfindende mittlere Verschiebung der untersuchten Teilchen führt also zu einer Verwischung der Ortskodierung und damit zu einem Verlust an Signalintensität über die gesamte Probe. Es gilt hierbei, dass je weiter und je mehr Kernspins zwischen den Pulsen in eine Richtung auf der z-Achse diffundiert sind, desto größer ist die Abweichung vom Maximalsignal des Spinechos. Die Diffusionszeit Δ zwischen den beiden Gradientenpulsen muss daher lang gegenüber der Pulslänge δ sein.

Der Selbstdiffusionskoeffizient D eines Kernspins bzw. Teilchens, lässt sich nun gemäß Gl. 7-24 aus dem Abfall der Echointensität M in Abhängigkeit von der Intensität G des Gradientenpulses, seiner Dauer δ und den Zeitintervallen zwischen jeweils zwei Hochfrequenzpulsen τ bzw. zwei Gradientenpulsen Δ ermitteln.

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - (\gamma\delta G)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad \text{Gl. 7-24}$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ des untersuchten Kerns und der Zeitkonstante der transversalen Spin-Spin-Relaxation T_2 , die auch als natürliche Relaxation bezeichnet wird. Wird $\ln(M/M_0)$ gegen G^2 aufgetragen, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung nach Gl. 7-24 proportional zum Diffusionskoeffizienten D ist.

Die PFGSE-Methode erlaubt es zudem, die Diffusionskoeffizienten mehrerer Kerne mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen (ppm) unabhängig voneinander zu messen (sog. DOSY, diffusion-ordered spectroscopy).

7.1.3 Ionentransport in polymeren Matrices¹²⁵

Im folgenden Abschnitt wird der Ionentransportprozess in Polymeren mit besonderem Bezug auf seine Temperaturabhängigkeit theoretisch beschrieben:

Im Unterschied zu den Polyelektrolyten, bei denen das Gegenion chemisch am Polymerrückgrat gebunden ist und die man daher auch als Einzelionenleiter bezeichnet, tragen bei festen Polymerelektrolyten (SPEs) sowohl die Äquivalentionenleitfähigkeiten λ_{\pm} der Anionen als auch der Kationen (ähnlich wie bei idealen Lösungen) zur Grenzleitfähigkeit σ_0 für $T \rightarrow \infty$ bei:

$$\sigma_0 = \lambda_+ + \lambda_- . \quad \text{Gl. 7-25}$$

Eine sehr vereinfachte Beschreibung der temperaturabhängigen Ionenleitfähigkeit $\sigma(T)$ in SPEs stellt

$$\sigma(T) = \sum_i q_i n_i(T) \mu_i(T) \quad \text{Gl. 7-26}$$

dar, mit $q_i = z_i e$, der Anzahl an Ionenladungen pro Träger, n_i , der effektiven Anzahl an beweglichen Ionen der Sorte i pro Volumeneinheit und μ_i , der durchschnittlichen Ionenbeweglichkeit im elektrischen Feld für die Ionensorte i .

Dagegen beschreibt die *Arrhenius-Gleichung*

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Gl. 7-27}$$

die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ als Funktion der Grenzleitfähigkeit σ_0 für $T \rightarrow \infty$, wobei E_A die zu überschreitende Aktivierungsenergie des Transportprozesses und k_B die Boltzmannkonstante ist. Der Ionentransport durch die Polymermatrix wird thermisch aktiviert, wobei die betreffenden Ladungsträger zunächst jeweils eine Potentialbarriere überschreiten müssen, um in freie, energetisch günstigere Minima

zu gelangen. Beim sog. Arrhenius-Verhalten, das i.d.R. streng für $T < T_g$ gilt, wird der Teilchentransport als Hüpfprozess aufgefasst, in dem der Aktivierungsenergie E_A der entscheidende Beitrag zur Leitfähigkeit zugeordnet wird. Steigt die mittlere thermische Energie mit steigender Temperatur, so nimmt demnach auch die Leitfähigkeit zu, da mehr Teilchen die zum Überschreiten der Potentialbarriere erforderliche Energie aufweisen. Aus diesem Zusammenhang folgt zudem bei typischerweise logarithmischen Arrhenius-Auftragungen gegen T^{-1} ein lineares Arrhenius-Verhalten der Leitfähigkeit $\sigma(T)$.

Die empirische *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Gleichung*

$$\sigma(T) = A_T \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad \text{Gl. 7-28}$$

beschreibt den Ionentransport in amorphen Polymeren und Flüssigkeiten oberhalb der Referenztemperatur T_0 , der sog. kritischen Temperatur, die auch Vogel-Temperatur genannt wird. Hier ist $A_T \propto T^{0,5}$.¹⁰⁹ Diese Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors A_T lässt sich durch die experimentell erhaltenen Daten nicht eindeutig verifizieren.⁹⁸ Trotzdem wird sie im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit als solche angenommen, um übergreifende Vergleiche der unterschiedlichen Systeme anstellen zu können. Auf die Parameter A_T , B und T_0 wird weiter unten explizit eingegangen. Als sog. VFT-Verhalten wird ein auf einer kooperativen Bewegung der Polymerkettensegmente basierender Ionentransport (*engl.*: segmental motion assisted ion transport) verstanden (siehe Seite 7, *Abb. 1.2-2*).

Die *VFT-Gleichung* wurde ursprünglich zur Beschreibung von Viskositätseigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten hergeleitet.

$$\eta(T) = C_T \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad \text{Gl. 7-29}$$

mit $C_T \propto T^{0,5}$, wobei sich die Korrelation zwischen Leitfähigkeit bzw. Diffusion und Viskosität direkt aus der *Stokes-Einstein-Beziehung*

$$D_i(T) = \frac{k_B T}{6\pi r_{i,hydr} \eta} \quad \text{Gl. 7-30}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D_i , dem hydrodynamischen Radius $r_{i \text{ hydr.}}$ der Ionensorte i und der *Nernst-Einstein-Beziehung*

$$\sigma_i(T) = \frac{c_i q_i^2 D_i}{k_B T} \quad \text{Gl. 7-31}$$

mit der Konzentration c_i und der Ladungszahl q_i der Ionensorte i ergibt. Ursprünglich ist Gl. 7-30 für die Diffusion ungeladener Kugeln in einem idealen Medium definiert, jedoch lässt sich die Diffusion geladener Teilchen und somit die Leitfähigkeit ebenfalls in guter Näherung mit der VFT-Gleichung ausdrücken.

Wie bereits aus Gl. 7-25 hervorgeht, setzt sich auch in diesem Fall die auf Diffusion beruhende Gesamtleitfähigkeit $\sigma(T)$ additiv aus den Einzelbeiträgen der im untersuchten System vorhandenen Ionenspezies i zusammen.

7.1.3.1 Das „Freie Volumen Modell“

Aufgrund einer nicht perfekten, dichtesten Packung in amorphen Polymeren wird im „Freien Volumen Modell“ davon ausgegangen, dass sich zwischen den Polymerhaupt- und -seitenketten Hohlräume - das sog. freie Volumen - befinden.⁸⁶

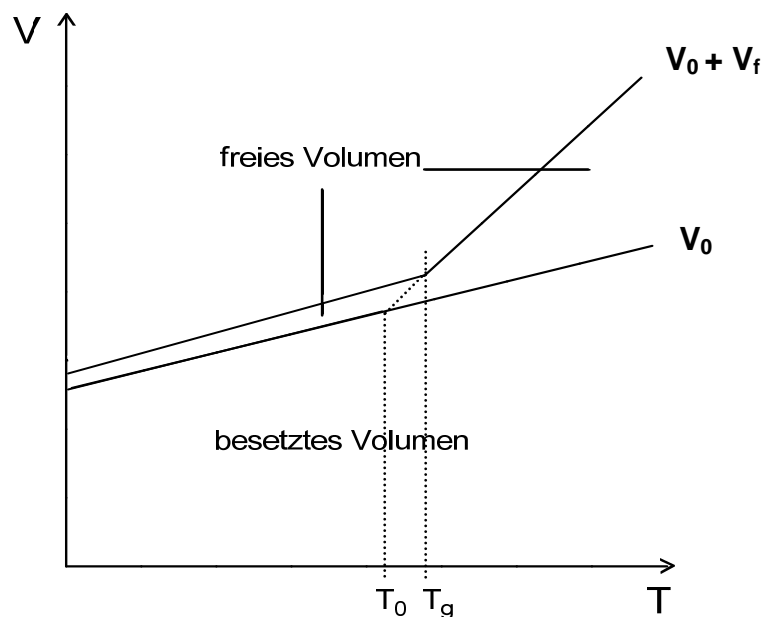


Abb. 7.1.3-1: Volumen-Temperatur-Diagramm zur Veranschaulichung des freien und besetzten Volumens in amorphen Polymeren.

Das spezifische Volumen $V(T)$ einer amorphen Substanz setzt sich in diesem Modell aus dem van der Waals-Volumen $V_0(T)$, d.h. der energetisch günstigsten Dichtepackung der Moleküle und dem freien Volumen zwischen dieser Dichtepackung $V_f(T)$ zusammen, wobei beide Volumina charakteristisch für das jeweils beobachtete Gesamtsystem sind:

$$V(T) = V_0(T) + V_f(T). \quad \text{Gl. 7-32}$$

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Summanden stellt sich unterschiedlich dar: Aufgrund der zunehmenden thermischen Energie, die ein Ansteigen der Molekülschwingungen bewirkt, wächst V_0 mit steigender Temperatur linear. Bei Polymeren ist das freie Volumen V_f bis zur Glasübergangstemperatur T_g annähernd konstant und nimmt ab $T \geq T_g$ schnell zu (*Abb. 7.1.3-1*). Schließlich wird das freie Volumen so groß, dass die Polymerkettensegmente z.B. ihre Konformation ändern können, was sich makroskopisch als Phasenübergang vom Glaszustand zum gummiartigen Zustand oder zur zähfließenden Schmelze darstellt. Steigt die Temperatur nun weiter an, nimmt auch die Molekularbewegung immer mehr zu und dem wachsenden freien Volumen wird ein entscheidender Beitrag zur thermischen Volumenexpansion des Gesamtsystems zugeschrieben.

Die Tatsache, dass die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ und damit der Transportprozess beim Übergang vom Glas- in den Gummizustand größer wird, deckt sich ebenfalls gut mit diesem Modell, da der thermisch aktivierte Hüpfprozess in ein benachbartes Energieminimum, den die Arrhenius-Gleichung 7-27 beschreibt, mit größer werdendem freien Volumen leichter vonstatten geht. Weiterhin veranschaulicht *Abb. 7.1.3-1*, dass das freie Volumen nicht den Wert Null annehmen kann ($V_f \neq 0$), da die molekulare Bewegung der Polymersegmentketten ab der Glastemperatur bereits so weit eingeschränkt ist, dass eine weitere Volumenkontraktion unmöglich wird und daher zwangsläufig freies Volumen resultiert. In diesem Zusammenhang ist auch vom Einfrieren der molekularen Dynamik beim Unterschreiten von T_g die Rede, bei dem ein charakteristisches kritisches Volumen erreicht und konserviert wird.

Sofern der thermische Ausdehnungskoeffizient bekannt ist, kann durch Extrapolation die sog. kritische Temperatur bzw. Vogel-Temperatur T_0 aus *Gl. 7-28* bestimmt werden, die derjenigen Temperatur entspricht, bei der das freie Volumen hypothetisch den Wert Null annehmen würde. Mathematisch gesehen ist T_0 ein

empirischer Fitparameter.¹⁰⁹ Die kritische Temperatur T_0 liegt für amorphe Polymersysteme i.d.R. ungefähr 50 K unterhalb von T_g (Abb. 7.1.3-1). Demnach weisen Systeme mit ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei ihrer analog reduzierten Temperatur $T-T_0$ das näherungsweise gleiche freie Volumen und die jeweils in den Systemen vorhandenen Teilchen die ungefähr gleiche Beweglichkeit auf. Die Auftragung der experimentellen Daten erfolgt deshalb für gewöhnlich gegen die reduzierte Temperatur $T-T_0$, da sich der Einfluss des freien Volumens auf diese Weise vernachlässigen lässt und die Vergleiche der Leitfähigkeit unterschiedlicher Systeme somit aussagekräftiger werden.

Alternativ lassen sich die Transportprozesse auch in Abhängigkeit des o.a. freien Volumens ausdrücken. Ein empirischer, von *Doolittle* gefundener Zusammenhang zwischen dem freien Volumen V_f und der Viskosität η , der streng genommen für Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen definiert ist, wird durch

$$\eta(T) = A \exp\left(B \frac{V_0(T)}{V_f(T)}\right) \quad \text{Gl. 7-33}$$

formuliert. Mit dem Vorfaktor A und einer dimensionslosen Konstanten B , die mit dem Verhältnis von besetztem zu freiem Volumen den Exponenten der E-Funktion bildet.¹²⁶

Der Diffusionskoeffizient D_i kann ebenfalls als Funktion des freien Volumens dargestellt werden. In der *Cohen-Turnbull-Beziehung*¹²⁷

$$D_i(T) = g a^* u \exp\left(-\gamma \frac{V^*}{V_f(T)}\right) \quad \text{Gl. 7-34}$$

wird angenommen, dass der Diffusionsprozess nicht durch Überwinden einer Aktivierungsbarriere (gemäß der Arrhenius-Gleichung 7-27) erfolgt, sondern durch die sukzessive Um- bzw. Neugestaltung des freien Volumens durch molekulare Kettensegmentbewegung (ähnlich wie bei der VFT-Gleichung 7-28) gesteuert wird. Der Vorfaktor in Gl. 7-34 setzt sich aus einem geometrischen Faktor g , dem molekularen Durchmesser a^* und der thermischen Energie u zusammen, wobei in Analogie zu den Vorfaktoren der VFT-Gleichungen 7-28 und 7-29 von $\sigma(T)$ bzw. $\eta(T)$ die Temperaturabhängigkeit von $u \propto T^{0,5}$ gilt. Weiterhin beinhaltet Gl. 7-34 den

Korrekturfaktor γ , der etwaige überlappende freie Volumina der Makromoleküle berücksichtigt und das kritische freie Volumen V^* , das ein Teilchen bzw. Molekül benötigt, um einen Diffusionsprozess einzugehen. Nach Cohen und Turnbull kann das freie Volumen $V_f(T)$ temperaturabhängig als

$$V_f(T) = V_0 \left(\exp \left(\int_{T_0}^T \chi(T) dT \right) - 1 \right) \quad \text{Gl. 7-35}$$

ausgedrückt werden. Dies ist möglich, da die Ausdehnung des freien Volumens ebenfalls temperaturabhängig ist (Abb. 7.1.3-1). In Gl. 7-35 beschreibt $\chi(T)$ den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, T_0 die kritische Temperatur, für die das freie Volumen den hypothetischen Wert Null annimmt und V_0 ein konstantes Volumen über den gesamten Integrationsbereich von T_0 bis T . Wird nun $\chi(T)$ und V_0 durch deren Mittelwerte $\langle \chi \rangle$ und $\langle V_0 \rangle$ ersetzt, die allerdings für das gesamte betrachtete Integrationsintervall gelten sollten, so folgt vereinfachend und in Näherung:

$$V_f(T) = \langle \chi \rangle \langle V_0 \rangle (T - T_0). \quad \text{Gl. 7-36}$$

Einsetzen von Gl. 7-36 in Gl. 7-34 liefert den Diffusionskoeffizienten D_i in direkter Abhängigkeit von der Temperatur

$$D_i(T) = ga^* u \exp \left(\frac{-\gamma W^*}{\langle \chi \rangle \langle V_0 \rangle (T - T_0)} \right) \quad \text{Gl. 7-37}$$

und durch Einsetzen in die Nernst-Einstein-Beziehung 7-31 ergibt sich die o.a. VFT-Gleichung 7-28, so dass sich die Parameter A_T und B nach dieser Herleitung als

$$A_T = \frac{ga^* uc_i q_i^2}{k_B \sqrt{T}} \quad \text{Gl. 7-38}$$

$$B = \frac{\gamma W^*}{\langle \chi \rangle \langle V_0 \rangle} \quad \text{Gl. 7-39}$$

schreiben lassen. Wie bereits erwähnt, lässt sich die Temperaturabhängigkeit $A_T \propto T^{-0,5}$ aus den experimentellen Daten nicht belegen, da willkürlich gewählte

Exponenten n für T^n mit $0 \leq n \leq 1$ eine praktisch gleiche Anpassung gewährleisten.⁹⁸ Die Temperaturabhängigkeit wird daher von $A_T \propto T^{0,5}$ angenommen.

Um die Leitfähigkeitsdaten insbesondere der Protonenleiter mit vorherigen Arbeiten vergleichen zu können, wurden daher folgende Gleichungen mit temperaturkonstanten Parametern A verwendet:^{98, 102}

$$\sigma(T) = \frac{A_\sigma}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{B}{(T-T_0)}\right) \quad \text{mit} \quad A_\sigma = \frac{ga^*uc_iq_i^2}{k_B\sqrt{T}}, \quad \text{Gl. 7-40a u. Gl. 7-40b}$$

$$D(T) = A_D\sqrt{T} \exp\left(-\frac{B}{(T-T_0)}\right) \quad \text{mit} \quad A_D = \frac{ga^*u}{\sqrt{T}}. \quad \text{Gl. 7-41a u. Gl. 7-41b}$$

Gl. 7-40a entspricht in diesem Fall der Leitfähigkeitsform der Vogel-Fulcher-Tammann-Gl. 7-28, wobei sich mit den Parametern A und B nun ihr Einfluss auf die Leitfähigkeit diskutieren lässt.

Der Parameter A_T (Gl. 7-38) bzw. A_σ (Gl. 7-40b) fungiert mathematisch gesehen als Skalierungsfaktor in Ordinate-Richtung. Er setzt sich aus dem o.a. geometrischen Faktor g , der thermischen Energie der Moleküle u , deren Durchmesser a^* und der Ladungsträgerkonzentration c_i unter Berücksichtigung der Ladungszahl q_i zusammen, die allesamt die Diffusion bzw. den Ladungstransport und somit die Ionenleitfähigkeit beeinflussen. Eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration c_i trägt nach dieser Vorstellung und gemäß der Nernst-Einstein-Gl. 7-31 zu einer erhöhten Leitfähigkeit bei, weshalb bei den protonenleitenden Membranen häufig eine zusätzliche Dotierung mit Brønsted-Säuren erfolgt, während bei den Lithiumionenleitern die Lithiumsalzkonzentration über einen sinnvollen Bereich zwischen $\text{Li}:\text{O} \approx 0,02 - 0,06$ variiert wird.

Aus Gl. 7-39 geht hervor, dass sich B aus dem Verhältnis von korrigiertem kritischem freiem Volumen γV^* zum Produkt des gemittelten konstanten Volumens $\langle V_0 \rangle$ und dem Mittelwert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\langle \chi \rangle$ ergibt. Der Parameter B stellt ein Maß über die Krümmung der Kurve dar. Bei einer Abnahme des kritischen Volumens V^* und Zunahme des freien Volumens $\langle \chi \rangle \langle V_0 \rangle$ nimmt B kleine Werte an. Dies wiederum führt zu einem steileren Anstieg von $\sigma(T)$, da die Kurvenkrümmung entsprechend größer ist.

*Die Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung*¹⁰⁹

$$\log a(T) = \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad \text{Gl. 7-42}$$

beschreibt die Temperaturabhängigkeit des logarithmierten Verschiebungsfaktors $\log a(T)$, wobei der Verschiebungsfaktor $a(T)$ eine dimensionslose Größe ist. $a(T)$ gibt das Verhältnis der Relaxationszeiten τ bei einer Temperatur T zu einer Referenztemperatur T_{ref} an:

$$a(T) = \frac{\tau(T)}{\tau(T_{ref})}. \quad \text{Gl. 7-43}$$

Ersetzt man die dimensionslosen Konstanten C_1 und C_2 mit experimentell gefundenen Werten ($C_1 \sim 8,9$; $C_2 \sim 102$ K; $C_2 = T_g - T_0$), lässt sich die WLF-Gleichung 7-42 in ihrer Leitfähigkeitsform unter Verwendung von T_g wie folgt schreiben:

$$\sigma(T) = \sigma(T_g) \exp\left(\frac{17,44(T - T_g)}{51,6 + T - T_g}\right). \quad \text{Gl. 7-44}$$

Die VFT-Gleichungen 7-28 und 7-29 können demnach in ihre entsprechenden WLF-Formen überführt werden. Gleiches gilt für die Viskosität η und den Diffusionskoeffizienten D_i .

Das „Freie Volumen Modell“ und die empirischen VFT- und WLF-Gleichungen 7-28 bzw. 7-42 beziehen sich also auf denselben physikalischen Sachverhalt: sie ordnen den amorphen Polymerdomänen den Ionentransport und die Ionenleitfähigkeit zu, die über eine koordinative, kettensegmentunterstützte, molekulare Bewegung erfolgen.

Die temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren $a(T)$ von polymeren Systemen liegen für geeignete Referenztemperaturen T_{ref} annähernd im gleichen Bereich. Hierfür hat sich die Referenztemperatur $T_0 = T_g - 50$ K, die der o.a. kritischen- oder Vogeltemperatur entspricht, besonders bewährt. Teilweise wird als T_{ref} aber auch einfach T_g gewählt. Durch eine Auftragung der Verschiebungsfaktoren von z.B. $\sigma(T)$, $\eta(T)$ oder $D_i(T)$ gegen die auf diese Weise erhaltene reduzierte Temperatur $T - T_{ref}$ lässt sich graphisch ein Zusammenfallen der von unterschiedlichen Proben gemessenen Kurven beobachten. Dies wird als die sog. WLF-Masterkurve bezeichnet, die einen Zusammenhang der untersuchten Prozesse und dem

Mechanismus der segmentunterstützten Bewegung indiziert und somit die Theorie des „Freien Volumen Modells“ verifiziert.

Da bei den lithiumionenleitenden Polymer-Salz-Mischungen in der vorliegenden Arbeit weder eine WLF-Kurvenanpassung noch eine WLF-Masterkurve der gemessenen Daten über die herkömmlichen WLF-Gleichungen 7-42 bzw. 7-44 möglich war, wurde eine modifizierte Variante der WLF-Gleichung verwendet, mit der dies gelang: Die *Rössler-Sillescu-Gleichung*¹²⁸

$$\log \sigma(T) = \frac{\log A}{\sqrt{T}} - \frac{B}{T - T_{ref}} \quad \text{Gl. 7-45}$$

berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Mediums, in dem der Ionentransport erfolgt, durch einen temperaturabhängigen, präexponentiellen Faktor. A , B und T_{ref} sind phänomenologische Konstanten, die durch die experimentellen Daten erhalten werden. T_{ref} wird der Temperatur zugeordnet, bei der die Relaxationsprozesse die dominierende Rolle des Ionentransports einnehmen bis schließlich die Wirtsmatrix ganz aufhört, aktiv zu sein, da alle weiteren Dynamiken bis auf die Relaxationen einfrieren. Diese Temperaturen liegen weit unterhalb der kritischen Temperatur T_0 und können durch eine vorherige Auftragung der Messdaten über einen konventionellen WLF-Algorithmus ermittelt werden. Die Parameter A und B werden sodann durch eine beste Anpassung von Gl. 7-45 erhalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das o.a. Arrhenius-Verhalten starre (und kristalline) Systeme meist unterhalb von T_g recht gut beschreibt, bei dem der Ionentransport an einen thermisch aktivierten Hüpfprozess zur Überschreitung einer gewissen Energiebarriere gekoppelt ist (Gl. 7-27).

Dagegen befassen sich die Gleichungen von Vogel-Fulcher-Tammann (Gl. 7-28), Cohen-Turnbull (Gl. 7-34) und Williams-Landel-Ferry (Gln. 7-42 u. 7-44) mit diffusiven Transportprozessen und Ionenleitung in glasbildenden und (zäh)fließenden Systemen oberhalb und um T_g herum. Die bestimmende Triebkraft ist jedoch kein (ausschließlich) thermisch aktivierter Hüpfprozess, sondern eine kooperative, koordinative, kettensegmentunterstützte, molekulare Dynamik der Matrix, in der die zu transportierenden Ladungsträgerpartikel ein sukzessiv um- bzw. neugestaltetes freies Volumen vorfinden (siehe Seite 7, Abb. 1.2-2).

8 Leitfähigkeit und molekulare Diffusion - Ergebnisse

8.1 Lithiumleiter

Zur Bestimmung der Lithiumionenleitfähigkeiten wurden in einer ‚glove-box‘ dünne Filme auf Messing-, Platin- oder Edelstahlelektroden unterschiedlichen Durchmessers ($\varnothing = 5, 10$ oder 20 mm) präpariert, indem man die jeweiligen, gut getrockneten Homo- bzw. Copolymere in möglichst wenig, trockenem und aminfreiem N,N-Dimethylformamid (DMF)¹²⁹ löste und in den molaren Verhältnissen 10:1, 10:2, 10:3 und 10:4 (im Folgenden immer auf die jeweilige Polymerwiederholungseinheit bezogen) mit den Lithiumsalzen a) Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI; $\text{Li}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$; $M = 287,1 \text{ g mol}^{-1}$)^{29, 30} oder b) Lithium-bis-oxalatoborat (LiBOB; $\text{Li}^+\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$; $M = 193,8 \text{ g mol}^{-1}$) homogen mischte (Abb. 8.1-1).

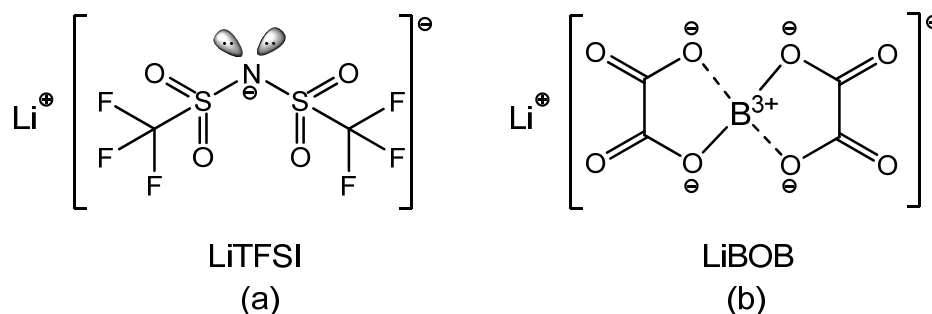


Abb. 8.1-1: Strukturformeln der verwendeten Lithiumsalze in den Polymer-Salz-Mischungen:
a) Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI) und b) Lithium-bis-oxalatoborat (LiBOB).

Diese Polymer-Salz-Mischungen wurden auf die Elektroden gegeben, das Lösungsmittel zunächst bei RT unter Inertgasatmosphäre abdampfen gelassen und zusätzlich drei bis vier Tage im Vakuumtrockenschrank bei ca. 20 mbar und 100 °C getrocknet. In diesem Zeitraum wurde sich durch stichprobenartige Lösungs-NMR-Messungen vergewissert, dass die Mischungen (*engl.*: blends) lösungsmittelfrei, d.h. DMF-frei, vorlagen. Im Anschluss daran wurden die Polymer-Salz-Mischungen zur eigentlichen Probenpräparation unter zügigem Handeln bis kurz über ihrem Erweichungspunkt auf einer Heizplatte erwärmt und die Teflonspacer gemäß Abb.

7.1.1-6c in Kapitel 7.1.1D als definierte Abstandhalter zwischen den Elektroden in die Probe platziert.

8.1.1 Lithiumionenleitfähigkeit der Polymere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten in der Seitenkette

Da alle Homopolymere mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette PDOA (10), PDOA (11), PDOBMA (12) und PDOBA (13) über jeweils fünf Sauerstoffatome pro Wiederholungseinheit verfügen, liegt das molare Verhältnis von Lithium zu Sauerstoff im Falle der Konzentration von 10:1 (Polymerwiederholungseinheit:Salz) bei $1:50 = 0,02$, von 10:2 bei $2:50 = 0,04$, von 10:3 bei $0,06$ und von 10:4 bei $0,08$, so dass der Bereich der Salzkonzentration ($\text{Li/O} \approx 0,04$), der laut Literatur ein Optimum an freien Ionen gewährleistet, gut abgedeckt ist (siehe Kapitel 1.2, S.8).

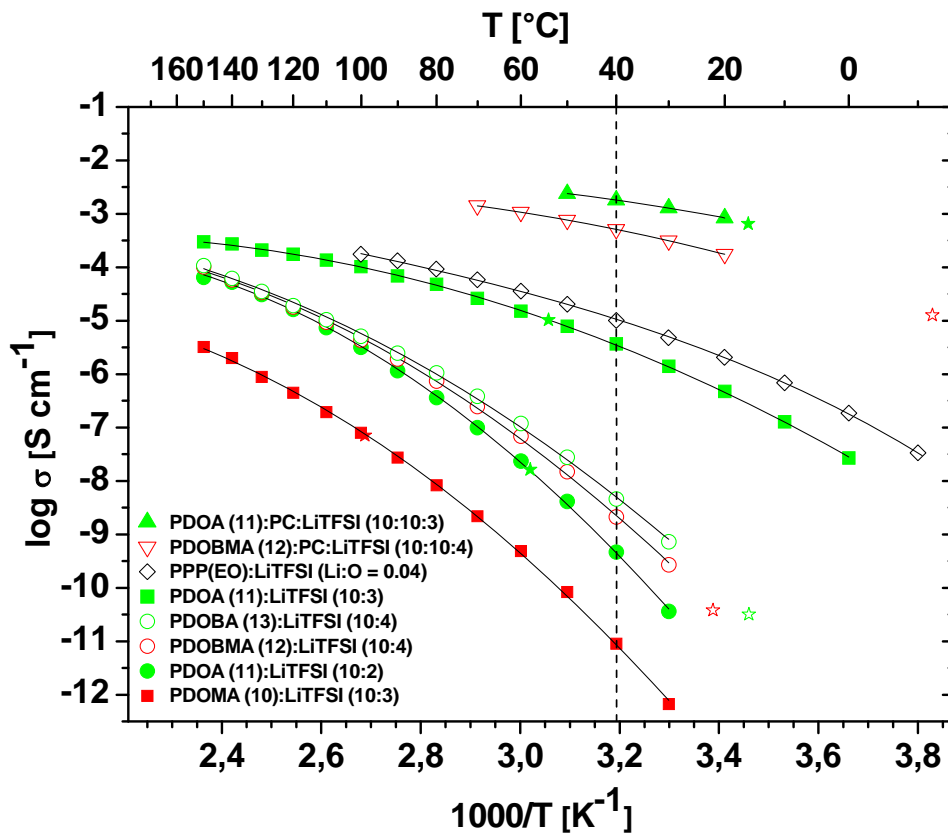


Abb. 8.1.1-1: Temperaturabhängige, gefittete Lithiumionenleitfähigkeiten der Mischungen der Homopolymere mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette mit LiTFSI und Mischungen, die zusätzlich mit Propylencarbonat (PC) als Weichmacher versetzt wurden in verschiedenen molaren Verhältnissen. Die entsprechenden Glasübergangstemperaturen T_g sind mit Sternen markiert. Die Datenpunkte (◇) sind Ergebnisse von Lauter et al. und beziehen sich auf Mischungen von Poly(*p*-phenylenen) mit Oligo(oxyethylen)seitenketten mit LiTFSI.²⁴

Abb. 8.1.1-1 zeigt die temperaturabhängigen Lithiumionenleitfähigkeiten der Mischungen der Homopolymere mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette mit Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI) und Mischungen, die zusätzlich mit Propylencarbonat (PC) als Weichmacher versetzt wurden in verschiedenen molaren Verhältnissen. Sämtliche Datenpunkte wurden als Gleichstromleitfähigkeiten mittels Extrapolation der Wechselstromleitfähigkeit gemäß *Abb. 7.1.1-5* der in *Kapitel 7.1.1B* behandelten Bode-Auftragung $\log \sigma'$ gegen $\log \omega$ erhalten. Dies gelingt zwar auch über die Cole-Cole-Auftragung (vgl. *Kapitel 7.1.1A*; *Abb. 7.1.1-4*), jedoch ist die dazu erforderliche Extrapolation ungenauer und führt zu größeren Fehlern. Bei der Verbindungslinie zwischen den Datenpunkten handelt es sich um eine Anpassungskurve, die die Anpassungsparameter *A* und *B* enthält, auf die später explizit eingegangen wird. Die entsprechenden Glasübergangstemperaturen T_g sind mit Sternen markiert.

Die jeweils im molaren Verhältnis von 10:4 mit LiTFSI homogen gemischten Homopolymere PDOBMA (**12**) und PDOBA (**13**) weisen Li^+ -Leitfähigkeiten auf, die $1,02 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bzw. $1,08 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erreichen. Dagegen beträgt die Li^+ -Leitfähigkeit im Polymer-Salz-Gemisch PDOA (**11**):LiTFSI (10:3) bereits bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ $1,02 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ und erreicht bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ $2,99 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

In *Abb. 8.1.1-1* fällt auf, dass die Leitfähigkeit bei einer gegebenen Temperatur nicht mit der Spacerlänge *m* der Seitenkette skaliert, d.h. dass längere Spacer zwischen den lithiumionenlösenden Seitengruppen und der Polymerhauptkette nicht notwendigerweise zu höheren Li^+ -Leitfähigkeiten führen. Dies lässt sich damit erklären, dass der Anteil der solvatisierten freien Ionen stark von der Dielektrizitätskonstanten des Mediums abhängt, welche sich jedoch durch einen langen, aliphatischen Spacer im System verkleinert. Wie in der Einleitung bereits dargelegt wurde, beruht die Li^+ -Leitfähigkeit auf einer Vielzahl unterschiedlicher Effekte, so dass sich kein einfacher Zusammenhang zwischen Strukturelementen wie der Spacerlänge aufstellen lässt.^{125, 127, 130} Daher weisen PDOBMA (**12**) und PDOBA (**13**) im molaren Verhältnis von 10:3 mit LiTFSI gemischt nur sehr geringe Li^+ -Leitfähigkeiten von ca. $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Für tiefere Temperaturen wird, ähnlich wie im Fall von PDOMA (**10**):LiTFSI (10:3), rasch die Nachweisgrenze für Li^+ -Leitfähigkeit von ca. $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ erreicht.

Die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsdaten der Arrhenius-Auftragung in *Abb. 8.1.1-1* belegen jedoch, dass nennenswerte Li^+ -Leitfähigkeiten erhalten werden

können, die sich im Fall von PDOA (**11**):LiTFSI (10:3) gut mit den Li⁺-Leitfähigkeitsergebnissen des auf PEO-basierten Systems (◇) von Lauter et al. vergleichen lassen, bei dem es sich um Mischungen von Poly(p-phenylenen) mit Oligo(oxyethylen)seitenketten (PPP(EO)) mit LiTFSI handelt.²⁴

Probe	T _g K	log σ (40 °C) S cm ⁻¹	T _{ref} K	A K ^{1/2}	B 10 ³ K
PDOMA (10) pur	365	-	-	-	-
PDOMA (10):LiTFSI (10:3)	372	-11,05	205	23,1	1,21
PDOA (11) pur	323	-	-	-	-
PDOA (11):LiTFSI (10:2)	331	-9,33	227	20,9	0,81
PDOA (11):LiTFSI (10:3)	327	-5,43	167	22,9	0,82
PDOA (11):PC:LiTFSI (10:10:3)	289	-2,74	121	24,0	0,56
PDOBMA (12) pur	289	-	-	-	-
PDOBMA (12):LiTFSI (10:4)	295	-8,67	216	21,9	0,85
PDOBMA (12):PC:LiTFSI (10:10:4)	261	-3,29	137	7762,5	1,85
PDOBA (13) pur	284	-	-	-	-
PDOBA (13):LiTFSI (10:3)	289	-8,29	210	22,0	0,87

Tab. 8.1.1-1: Glasübergangstemperaturen T_g , Lithiumionenleitfähigkeiten $\log \sigma$ bei 40 °C und die ermittelten Anpassungsparameter T_{ref} , A und B der mit Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI) in unterschiedlichen molaren Verhältnissen homogen gemischten und teilweise mit Propylencarbonat (PC) weichgemachten Homopolymere (**10**), (**11**), (**12**) und (**13**) mit Cyclocarbonatresten in der Seitengruppe.

Eine beträchtliche Steigerung der Li⁺-Leitfähigkeit konnte erhalten werden, indem das Polymer-Salz-Gemisch PDOA (**11**):LiTFSI (10:3) zusätzlich mit Propylencarbonat (PC) als Weichmacher im molaren Verhältnis von 1:1 (ebenfalls bezogen auf die Polymerwiederholungseinheit) versetzt wurde. Die Glastemperatur T_g der auf diese Weise erhaltenen Mischung verringerte sich dabei von 327 auf 289 um 38 K, während die Li⁺-Leitfähigkeit bei 40 °C um ca. 2,7 Größenordnungen auf $1,82 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ anstieg (Tab. 8.1.1-1). Analog verringerte sich die Glastemperatur T_g des Gemisches von PDOBMA (**12**):LiTFSI (10:4) infolge der Weichmachung mittels PC im molaren Verhältnis von 1:1 um 34 K, jedoch stieg die Li⁺-Leitfähigkeit bei 40 °C in diesem Falle sogar um ca. 5,4 Größenordnungen auf $5,13 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ an (Tab. 8.1.1-1). Die mit PC gemischten, weichgemachten Materialien wiesen dabei eine hochviskose, honigartige Konsistenz auf.

Es ist erwähnenswert, dass dieser Effekt einer großen Steigerung der Li^+ -Leitfähigkeit mittels Weichmachen mit einem niedermolekularen Lösungsmittel für Lithiumsalze auch von Lauter et al. im Fall der Pfpf-Copolymere, deren Daten in *Abb. 8.1.1-1* zum Vergleich dargestellt sind, beobachtet wurde. Durch zusätzliches Mischen und Weichmachen dieser Pfpf-Copolymer-Salz-Mischung PPP(EO):LiTFSI mittels niedermolekularen Oligoethern in Form von Triglyme im molaren Verhältnis von 1:1 konnte hierbei ein Anstieg der Li^+ -Leitfähigkeit um ca. 2,5 Größenordnungen bei 40 °C erzielt werden.²⁴

Betrachtet man *Abb. 8.1.1-1*, so scheint die Temperaturabhängigkeit der Li^+ -Leitfähigkeit für die unterschiedlichen Systeme ganz offensichtlich nicht einem einfachen, proportionalem Verhalten in Form von $\log \sigma(T) \sim T^{-1}$, sondern eher einem komplexeren Zusammenhang zu folgen. Versuche, die Li^+ -Leitfähigkeitsdaten mit der Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung (vgl. *Gl. 7-42* in *Kapitel 7.1.3.1*) anzupassen, die die beobachtete Glasübergangstemperatur T_g als Referenztemperatur verwendet, funktionierten daher nicht. Dies wird aus den Li^+ -Leitfähigkeitsdaten in *Abb. 8.1.1-1* sofort ersichtlich, in der die entsprechende T_g des jeweiligen Systems mit einem Stern markiert ist (s.a. *Tab. 8.1.1-1* für die T_g -Werte). Während sich die von Lauter et al. erhaltenen Li^+ -Leitfähigkeiten des Systems der mit LiTFSI homogen gemischten Pfpf-Copolymere PPP(EO) gut mit dem herkömmlichen WLF-Algorithmus in *Gl. 7-42* mit T_g als Referenztemperatur anpassen ließen (siehe Verbindungslinie in *Abb. 8.1.1-1*), war im vorliegenden Fall ein komplexerer Algorithmus vonnöten. Hierzu machten wir Gebrauch von einer Anregung von Rössler und Sillescu, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Mediums, in dem der Ionentransport stattfindet, durch einen temperaturabhängigen präexponentiellen Faktor zur WLF-Gleichung 7-42 wie folgt zu berücksichtigen:¹²⁸

$$\log \sigma(T) = \frac{\log A}{\sqrt{T}} - \frac{B}{T - T_{ref}} \quad \text{Gl. 8-1}$$

In dieser Gleichung handelt es sich bei A , B und T_{ref} um phänomenologische Konstanten, die aus den experimentellen Li^+ -Leitfähigkeitsdaten gewonnen werden müssen. Außerdem ist T_{ref} nicht die Glasübergangstemperatur, sondern hängt mit derjenigen Temperatur in den einzelnen, behandelten Systemen zusammen, bei der Relaxationsprozesse, die die dominierende Rolle im Ionentransport einnehmen, einfrieren. Die Verbindungslinien zwischen den Li^+ -Leitfähigkeitsdatenpunkten in *Abb.*

8.1.1-1 repräsentieren die entsprechenden Anpassungslinien (*engl.*: fit) mit den phänomenologischen Konstanten bzw. Anpassungsparametern A , B und T_{ref} , die in Tab. 8.1.1-1 aufgelistet sind.

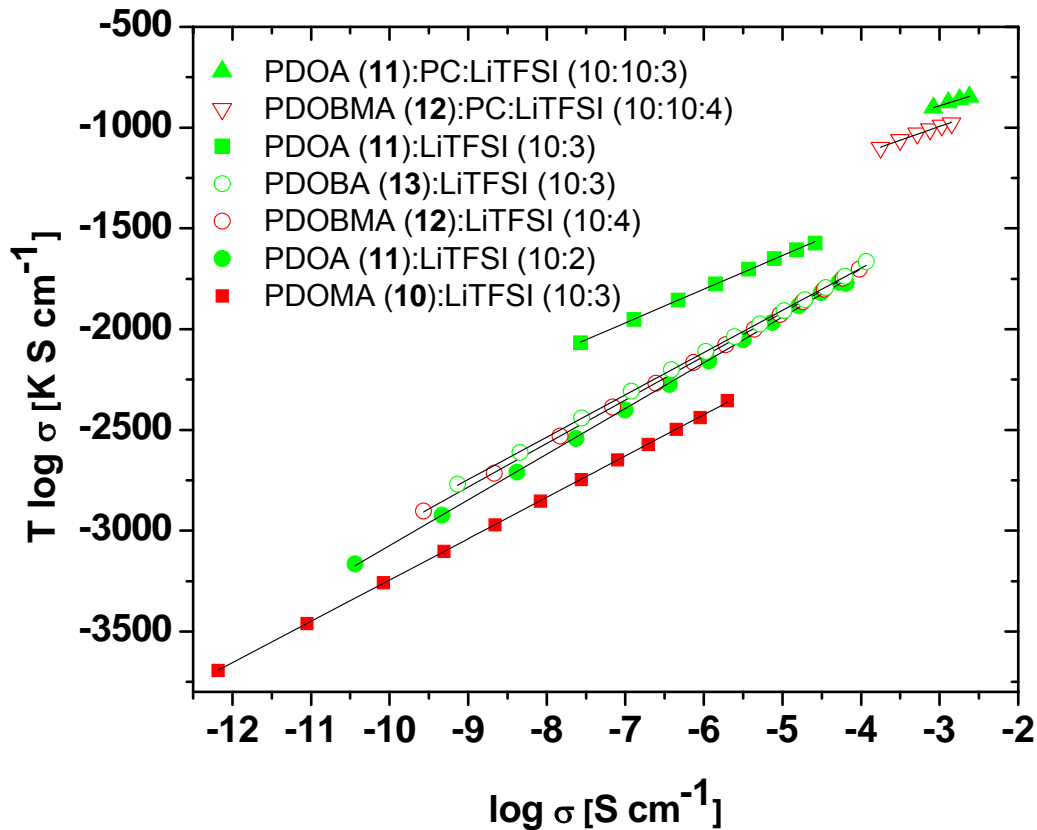


Abb. 8.1.1-2: Auftragung zur Bestimmung der Referenztemperaturen T_{ref} für die Mischungen der Homopolymere mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette mit LiTFSI und Mischungen, die zusätzlich mit Propylencarbonat (PC) als Weichmacher versetzt wurden in verschiedenen molaren Verhältnissen.

Die Referenztemperaturen T_{ref} für die Mischungen der Homopolymere mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette mit LiTFSI und Mischungen, die zusätzlich mit Propylencarbonat (PC) als Weichmacher versetzt wurden, konnten durch die Auftragungen der Li^+ -Leitfähigkeitsdaten über einen konventionellen WLF-Algorithmus in Form von $(T \log \sigma)$ gegen $(\log \sigma)$ ermittelt werden (Abb. 8.1.1-2). Die Steigungen m der Geraden der Form $(y = mx + b)$ stellen in diesen Auftragungen die entsprechenden Referenztemperaturen T_{ref} dar. Ihre Werte liegen zwischen 121 und 227 K, was Temperaturen von 80 bis 168 K unterhalb der ermittelten Glastemperaturen T_g der jeweiligen Systeme entspricht. Zudem ist keine Korrelation zwischen T_g und T_{ref} erkennbar (s. Tab. 8.1.1-1). Dies deutet darauf hin, dass die

Ionenmobilität durch die Dipolrelaxation der Polymerseitenketten gesteuert wird, worauf jedoch später genauer eingegangen werden soll.

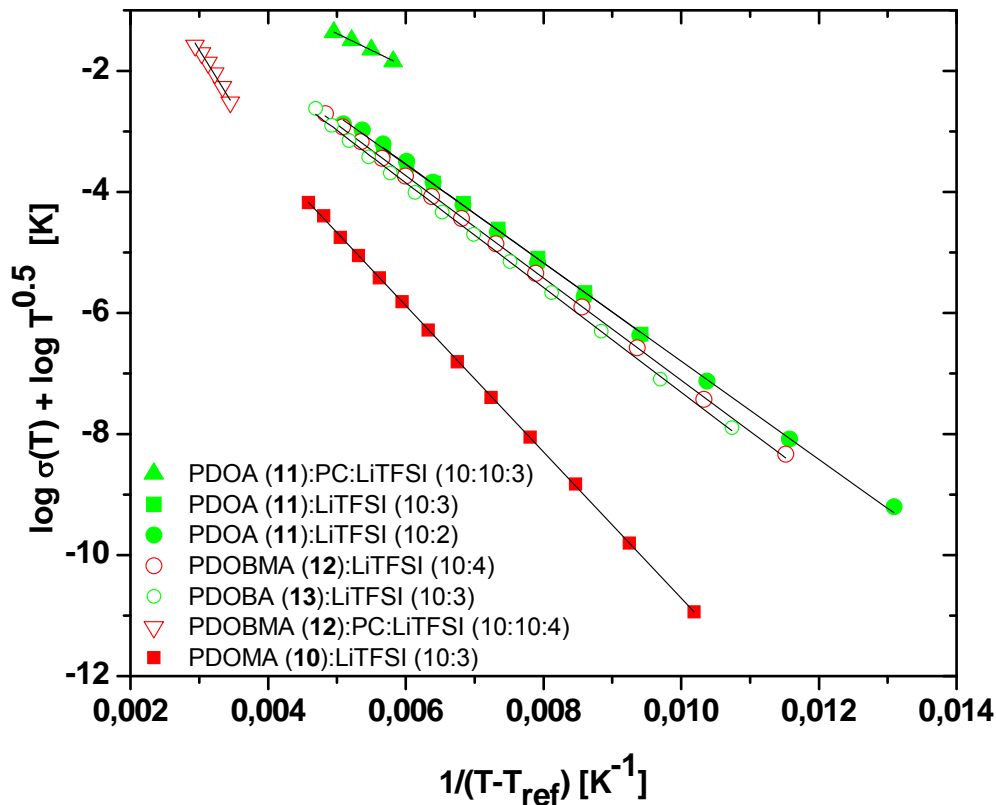


Abb. 8.1.1-3: Auftragung zur Bestimmung der Anpassungsparameter A und B für die Mischungen der Homopolymere mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette mit LiTFSI und Mischungen, die zusätzlich mit Propylencarbonat (PC) als Weichmacher versetzt wurden in verschiedenen molaren Verhältnissen.

Die Anpassungsparameter A und B wurden dann durch eine beste Anpassung an Gl. 8-1 in Form einer Auftragung von $(\log \sigma(T) + \log T^{0,5})$ gegen $(1/(T-T_{ref}))$ bestimmt (Abb. 8.1.1-3), bei der $(\log A)$ den Achsenabschnitt und B die (negative) Steigung darstellen. A [K^{0,5}] nimmt Werte zwischen 20,9 und 23,1 und B [10³ K] Werte zwischen 0,81 und 1,21 an (bei Vernachlässigung der Werte von A und B der mittels PC weichgemachten Systeme; vgl. Tab. 8.1.1-1).

Durch eine Auftragung $(\log \sigma)$ gegen $(T-T_{ref})$ lässt sich nun graphisch ein im Rahmen der Fehlertoleranz annäherndes Zusammenfallen der angepassten Kurven der unterschiedlichen Polymer-Salz-Gemische (ohne Weichmacher) beobachten (Abb. 8.1.1-4). Dies wird als die sog. (in vorliegenden Falle nach Gl. 8-1 modifizierte) WLF-Masterkurve bezeichnet, die einen Zusammenhang der untersuchten Prozesse

und dem Mechanismus der kooperativ koordinativ, kettensegmentunterstützten Bewegung (vgl. *Abb. 1.2-2*, S.7) indiziert und somit die Theorie des „Freien Volumen Modells“ verifiziert, wenn auch gleichzeitig bei den hier verwendeten Referenz-

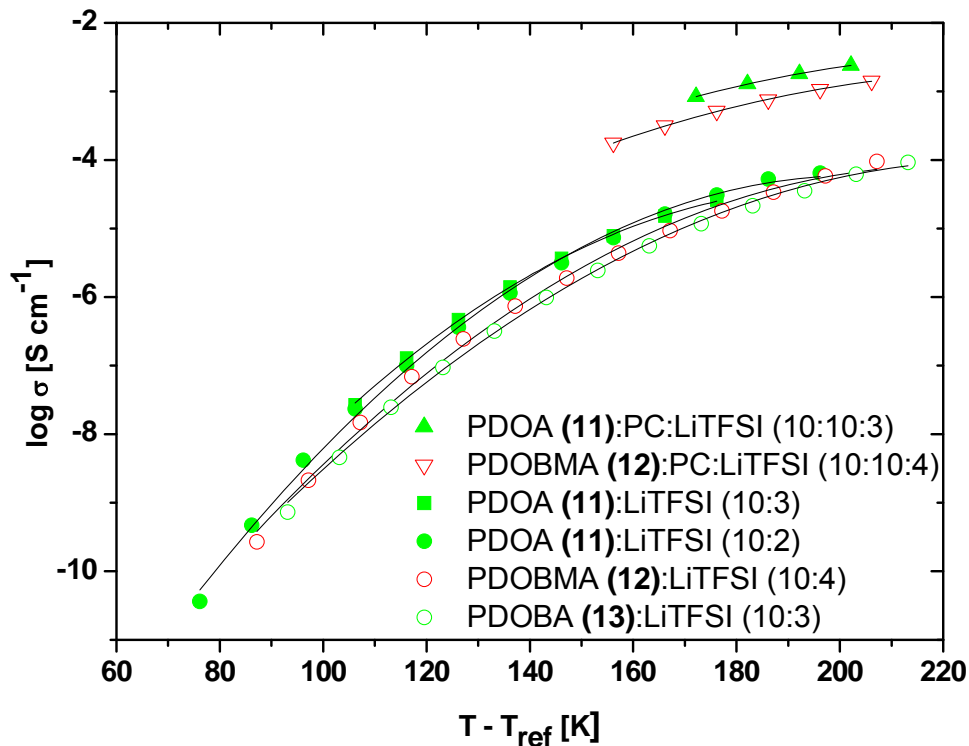


Abb. 8.1.1-4: WLF-Auftragung der Lithiumionenleitfähigkeit $\log \sigma$ der Polymer-Salz-Gemische mit Cyclocarbonatresten in der Seitengruppe und Mischungen davon, die zusätzlich mit Propylencarbonat (PC) als Weichmacher versetzt wurden, gegen die reduzierte Temperatur $T - T_{ref}$. Die Anpassungsparameter T_{ref} , A und B , die dazu gemäß Gl. 8-1 benötigt werden, sind in Tab. 8.1.1-1 tabelliert.

temperaturen T_{ref} angenommen wird, dass die Dipolrelaxation der Polymerseitenketten dominiert. Deshalb unterscheiden sich die Kurven der zusätzlich mit PC als Weichmacher gemischten Polymer-Salz-Mischungen deutlich und liegen näherungsweise um eine Größenordnung parallel zur Ordinate verschoben vor (*Abb. 8.1.1-4*).

Angeichts dessen, was über die Struktur der tetraedrisch angeordneten Solvationshülle um das Lithiumion und die Dynamik des Austauschs der Solvationsmoleküle und -seitenketten seitens der Literatur bekannt ist (s.a. *Einleitung 1.2*, S.5)^{9, 10, 11, 12}, ist man geneigt, auf ein Modell hinzuweisen, in dem die Polymerseitenketten mit ihren endständigen Cyclocarbonatgruppen wahllos, d.h. sowohl intra- als auch intermolekular Lithiumionen koordinieren (*Abb. 8.1.1-5*). Diese Koordination erfolgt bei Cyclocarbonatresten insbesondere über das

elektronegravere Sauerstoffatom der Carbonylfunktion.⁹ Der Austausch der solvatisierenden Reste kann dann als ein Prozess angesehen werden, der an örtlich festgelegte Rotationen der Endgruppen um eine Spacerbindung koppelt. Diese örtlich festgelegten Bewegungen wiederum sind typisch für Dipolrelaxationen in Polymeren, die unabhängig von Relaxationen der Hauptkettensegmente sind und typischerweise bereits bei Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g auftreten.¹³¹ Die Diffusion der Lithiumionen kann (insbesondere bei diesen Temperaturen) als ein Hüpfprozess beschrieben werden, der durch Fluktuationen der Dipoldichte um die Position des Lithiumions aktiviert wird (Abb. 8.1.1-5). Das vorliegende Modell wird durch die ^7Li -Festkörper-NMR-Ergebnisse (vgl. Kapitel 6.2) bekräftigt.

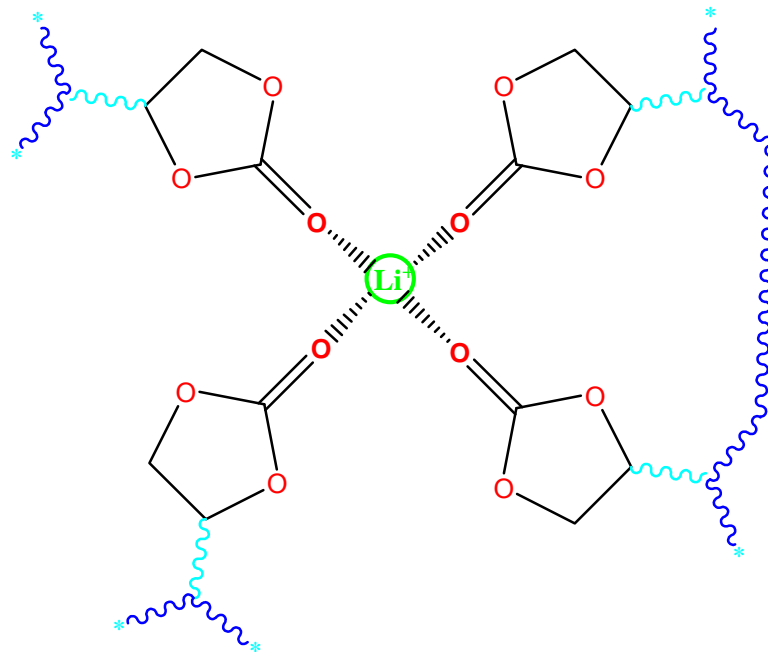


Abb. 8.1.1-5: Modell der Lithiumionenkoordination in einer Polymermatrix mit Cyclocarbonatresten in der Seitengruppe.

Eine abschließende Einschätzung und Bewertung der Li^+ -Leitfähigkeiten der Polymere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten in der Seitenkette erfolgt in der Zusammenfassung in Kapitel 9.1.1.

8.1.2 Lithiumionenleitfähigkeit der Polymere mit 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten in der Seitenkette

Basierend auf den Ergebnissen der Lithiumionenleitfähigkeiten in polymeren Matrices mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette, nämlich dass den Dipolrelaxationen der Seitenkette eine dominierende Rolle beim Ionentransport zukommt (vgl. *Kapitel 8.1.1*), liegt es nahe, nach alternativen Zyklen zu suchen, nicht zuletzt da andere Ansätze, die sich größtenteils auf lineare, EO-basierte Polymere (in der Seitenkette) konzentrieren, bereits gut erforscht sind.²⁴ Diese Zyklen sollten in der Lage sein, Lithiumionen ähnlich wie die zyklische Carbonatgruppe zu koordinieren. In *Tab. 8.1.2-1* sind die Dielektrizitätskonstanten (relative Permittivitäten) ϵ_r , die Viskositäten η , die Schmelzpunkte Sp und die Dichten ρ der wichtigsten, in lithiumionenleitenden Materialien eingesetzten Weichmachern gegenübergestellt.¹³² Dimethylcarbonat (DMC) und Diethylcarbonat (DEC) finden nur aufgrund ihrer geringen Viskosität als Weichmacher in lithiumionenleitenden Materialien Anwendung. Dagegen liegt bei γ -Butyrolacton (γ -BL) im Vergleich zu EC und PC bei deutlich geringerer Viskosität eine immer noch recht hohe Dielektrizitätskonstante von 39,1 bei 298 K vor. Daraus ergab sich die Motivation, Polymere mit Butyrolactonderivaten in der Seitenkette zu synthetisieren. Man entschied sich für die Veresterung von (Meth)acrylsäurechlorid mit 3-Hydroxy-4,4-dimethyldihydrofuran-2(3H)-on (Pantolacton) als leicht zugängliche Syntheseroute der Monomere, die in der Folge radikalisch polymerisiert wurden (s. *Kapitel 2.1.2*, S.24).

Weichmacher	ϵ_r (25 °C)	η (25 °C) mPa s	Sp °C	ρ g ml ⁻¹
Ethylencarbonat (EC)	89,0 ^(40°C)	1,90 ^(40°C)	38	1,32
Propylencarbonat (PC)	64,4	2,53	-49	1,19
γ -Butyrolacton (γ -BL)	39,1	1,75	-45	1,12
Dimethylcarbonat (DMC)	3,1	0,58	3	1,07
Diethylcarbonat (DEC)	2,8	0,75	-43	0,98

Tab. 8.1.2-1: Tabellarische Gegenüberstellung der Dielektrizitätskonstanten (relative Permittivitäten) ϵ_r , der Viskositäten η , der Schmelzpunkte Sp und der Dichten ρ von den wichtigsten, in lithiumionenleitenden Materialien eingesetzten Weichmachern.¹³²

Die Homopolymere mit Pantolactonresten in der Seitenkette PDOTHFMA (**16**) und PDOTHFA (**17**) verfügen über jeweils vier Sauerstoffatome pro Wiederholungseinheit. Das molare Verhältnis von Lithium zu Sauerstoff liegt somit im

Falle der Konzentration von 10:1 (Polymerwiederholungseinheit:Salz) bei 1:40 = 0,025, von 10:2 bei 2:40 = 0,05 und von 10:3 bei 0,075, so dass der Bereich der Salzkonzentration ($\text{Li/O} \approx 0,04$), der laut Literatur ein Optimum an freien Ionen gewährleistet, gut abgedeckt ist (siehe *Kapitel 1.2*, S.8).

Abb. 8.1.2-1 zeigt die temperaturabhängigen Lithiumionenleitfähigkeiten der Mischungen der Homopolymere mit Pantolactonresten in der Seitenkette mit Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI) bzw. Lithium-bis-oxalatoborat (LiBOB) in molaren Verhältnissen von 10:3. Sämtliche Datenpunkte wurden als Gleichstromleitfähigkeiten mittels Extrapolation der Wechselstromleitfähigkeit gemäß *Abb. 7.1.1-5* der in *Kapitel 7.1.1B* behandelten Bode-Auftragung $\log \sigma'$ gegen $\log \omega$ erhalten. Dies gelingt zwar auch über die Cole-Cole-Auftragung (vgl. *Kapitel 7.1.1A*; *Abb. 7.1.1-4*), jedoch ist die dazu erforderliche Extrapolation ungenauer und führt zu größeren Fehlern. Bei der Verbindungslinie zwischen den Datenpunkten handelt es sich um eine Anpassungskurve, die ebenfalls die Anpassungsparameter A und B enthält, auf die bereits in *Kapitel 8.1.1* explizit eingegangen wurde. Die entsprechenden Glasübergangstemperaturen T_g sind mit Sternen markiert.

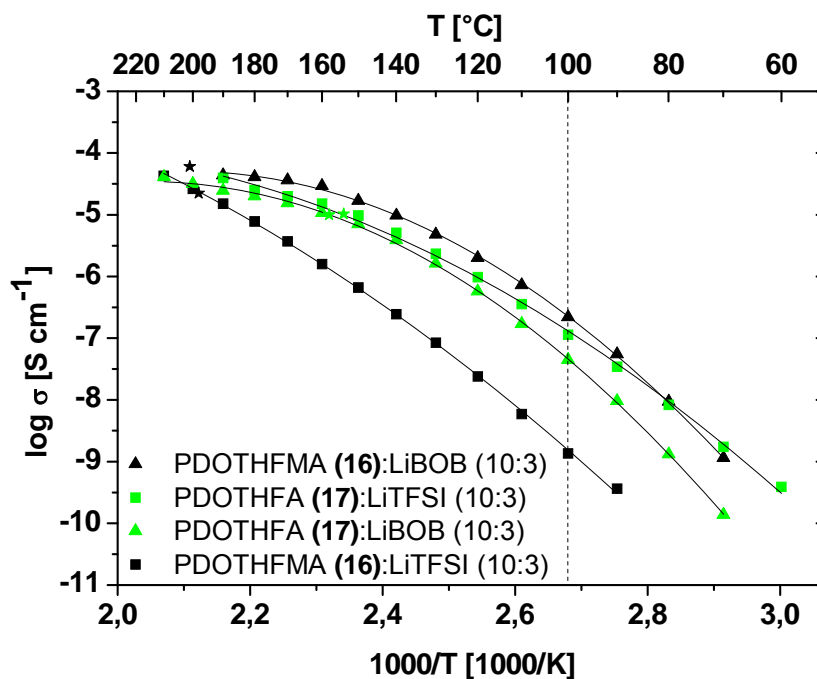


Abb. 8.1.2-1: Temperaturabhängige, gefittete Lithiumionenleitfähigkeiten der Mischungen der Homopolymere mit Pantolactonresten in der Seitenkette mit Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI) bzw. Lithium-bis-oxalatoborat (LiBOB) in molaren Verhältnissen von 10:3. Die entsprechenden Glasübergangstemperaturen T_g sind mit Sternen markiert.

Die mit LiTFSI bzw. LiBOB homogen gemischten Homopolymere PDOTHFMA (**16**) und PDOTHFA (**17**) weisen mit die höchsten Li⁺-Leitfähigkeiten in diesen Systemen im molaren Verhältnis von 10:3 auf. Sie erreichen $1,70 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (**16**:LiTFSI), $9,77 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (**17**:LiBOB), $7,08 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (**17**:LiTFSI) bzw. $6,61 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ (**16**:LiBOB) bei 150 °C und liegen somit bei entsprechenden Temperaturen rund 1,3 bis 2,7 Größenordnungen unterhalb des höchstleitfähigen Systems PDOA (**11**):LiTFSI (10:3) mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette (Abb. 8.1.2-1; s.a. Abb. 8.1.1-1). Dies wird vor allem auf die wesentlich höheren T_g s von **16** und **17**, aber auch auf die niedrigere Dielektrizitätskonstante ϵ_r der Pantolacton- im Vergleich zur Cyclocarbonatgruppe zurück- (und weiter unten näher aus-)geführt.

Betrachtet man Abb. 8.1.2-1, so scheint die Temperaturabhängigkeit der Li⁺-Leitfähigkeit für die unterschiedlichen Polymer-Salz-Gemische mit Pantolactonresten in der Seitenkette ganz offensichtlich nicht einem einfachen, proportionalem Verhalten in Form von $\log \sigma(T) \sim T^{-1}$, sondern eher einem komplexeren Zusammenhang zu folgen. Dies steht in Analogie zu den Systemen mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette in Kapitel 8.1.1. Versuche, die Li⁺-Leitfähigkeitsdaten mit der Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung (vgl. Gl. 7-42 in Kapitel 7.1.3.1) anzupassen, die die beobachtete Glasübergangstemperatur T_g als Referenztemperatur verwendet, funktionierten hier ebenfalls nicht. Dies wird aus den Li⁺-Leitfähigkeitsdaten in Abb. 8.1.2-1 sofort ersichtlich, in der die entsprechende T_g des jeweiligen Systems mit einem Stern markiert ist (s.a. T_g -Werte in Tab. 8.1.2-2).

Probe	T_g K	$\log \sigma$ (100 °C) S cm ⁻¹	T_{ref} K	A K ^{1/2}	B 10 ³ K
PDOTHFMA (16):LiTFSI (10:3)	471	-8,87	264	18,5	1,03
PDOTHFMA (16):LiBOB (10:3)	474	-6,66	241	25,6	0,97
PDOTHFA (17):LiTFSI (10:3)	427	-6,94	233	13,4	1,00
PDOTHFA (17):LiBOB (10:3)	431	-7,35	257	19,5	0,85

Tab. 8.1.2-2: Glasübergangstemperaturen T_g , Lithiumionenleitfähigkeiten $\log \sigma$ bei 100 °C und die ermittelten Anpassungsparameter T_{ref} , A und B der mit Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI) bzw. Lithium-bis-oxalatoborat (LiBOB) in molaren Verhältnissen von 10:3 homogen gemischten Homopolymere (**16**) und (**17**) mit Pantolactonresten in der Seitengruppe.

Zudem fällt auf, dass die Li⁺-Leitfähigkeit in PDOTHFMA (**16**) mit LiBOB bei identischen molaren Mischungsverhältnissen von 10:3 höher als mit LiTFSI ist,

während sich dieser Sachverhalt bei PDOTHFA (**17**) gerade umgekehrt verhält, d.h., dass die höheren Li^+ -Leitfähigkeiten im Falle von PDOTHFA (**17**) mit LiTFSI als Salz erhalten werden (auch wenn die Unterschiede der Li^+ -Leitfähigkeiten von PDOTHFA (**17**) in den Mischungen mit LiBOB im Vergleich zu LiTFSI insbesondere bei höheren Temperaturen geringer ausfallen). Die genauen Gründe hierfür sind nicht ersichtlich. Es kann nur spekuliert werden, dass LiBOB bzw. LiTFSI in der jeweiligen Polymermatrix unterschiedlich gut gelöst vorliegen. Obwohl die Probenpräparation wie bei den Systemen mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette in *Kapitel 8.1.1* aus o.a. homogenen, konzentrierten Lösungen erfolgt, könnten die im vorliegenden Fall wesentlich höheren T_g s hierfür verantwortlich sein: Im Vakuumtrockenschrank kann zwar das organische Lösungsmittel (DMF) nach einer Woche bei 100 °C vollständig beseitigt werden, jedoch liegt diese Temperatur immer noch ca. 50 bzw. 100 °C unterhalb der T_g s der Polymer-Salz-Gemische von **17** bzw. **16** (vgl. *Tab. 8.1.2-2*).

Um die Li^+ -Leitfähigkeitsdaten in *Abb. 8.1.2-1* mit Kurven nach der WLF-Theorie anzupassen, wurde erneut Gebrauch von der Anregung von Rössler und Sillescu gemacht, welche die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Mediums, in dem der Ionentransport stattfindet, durch einen temperaturabhängigen präexponen-

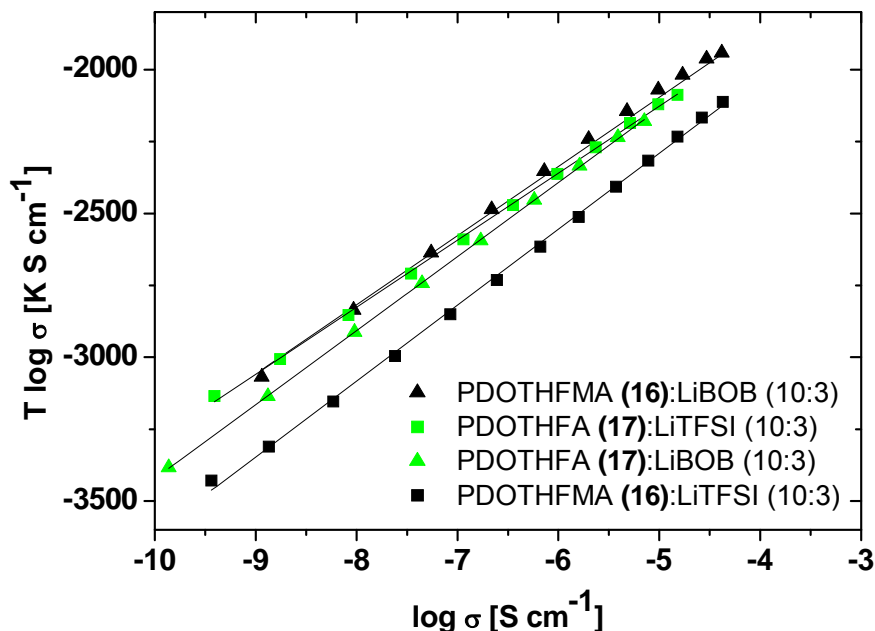


Abb. 8.1.2-2: Auftragung zur Bestimmung der Referenztemperaturen T_{ref} für die Mischungen der Homopolymere mit Pantolactonresten in der Seitenkette mit Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI) bzw. Lithium-bis-oxalatoborat (LiBOB) in molaren Verhältnissen von 10:3.

tiellen Faktor zur WLF-Gleichung 7-42 berücksichtigt (vgl. Gl. 8-1 in Kapitel 8.1.1).¹²⁸ Die hierzu benötigten Anpassungsparameter A , B und T_{ref} wurden analog zu Kapitel 8.1.1 aus den experimentell ermittelten Li^+ -Leitfähigkeitsdaten gewonnen. Auch hier stellt T_{ref} nicht die Glasübergangstemperatur dar, sondern hängt mit derjenigen Temperatur in den einzelnen, behandelten Systemen zusammen, bei der die Relaxationsprozesse, die die dominierende Rolle im Ionentransport einnehmen, einfrieren. Die Verbindungslinien zwischen den Li^+ -Leitfähigkeitsdatenpunkten in Abb. 8.1.2-1 repräsentieren die entsprechenden Anpassungslinien (*engl.*: fit) mit den phänomenologischen Konstanten bzw. Anpassungsparametern A , B und T_{ref} , die in Tab. 8.1.2-2 aufgelistet sind.

Die Referenztemperaturen T_{ref} für die Mischungen der Homopolymere mit Pantolactonresten in der Seitenkette mit LiTFSI bzw. LiBOB konnten durch die Auftragungen der Li^+ -Leitfähigkeitsdaten über einen konventionellen WLF-Algorithmus in Form von $(T \log \sigma)$ gegen $(\log \sigma)$ ermittelt werden (Abb. 8.1.2-2). Die Steigungen m der Geraden der Form $(y = m x + b)$ stellen in diesen Auftragungen die entsprechenden Referenztemperaturen T_{ref} dar. Ihre Werte liegen zwischen 233 und 264 K, d.h. bei Temperaturen von 174 bis 233 K unterhalb der ermittelten T_g s der jeweiligen Systeme (s. Tab. 8.1.2-2).

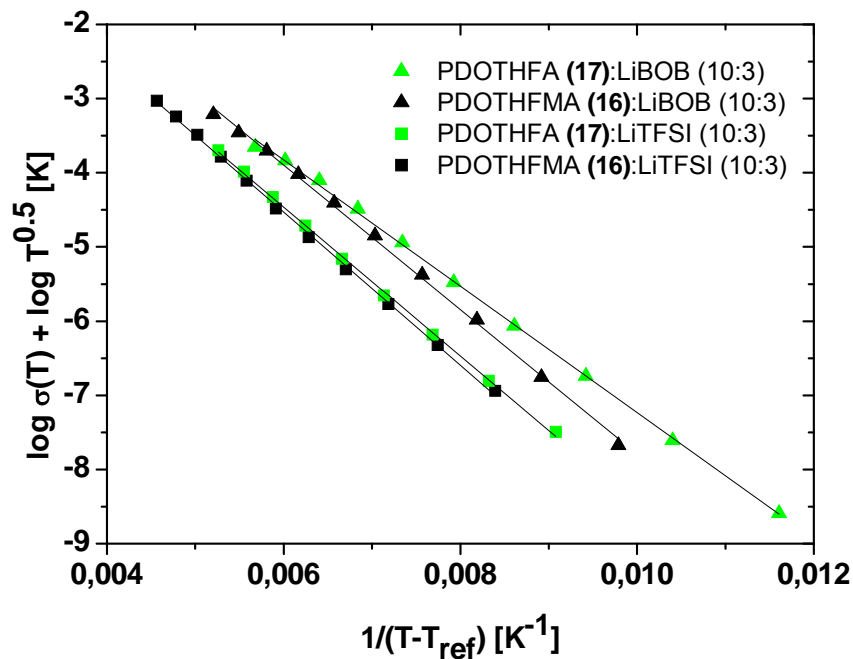


Abb. 8.1.2-3: Auftragung zur Bestimmung der Anpassungsparameter A und B für die Mischungen der Homopolymere mit Pantolactonresten in der Seitenkette mit Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI) bzw. Lithium-bis-oxalatoborat (LiBOB) in molaren Verhältnissen von 10:3.

Die Anpassungsparameter A und B wurden dann durch eine beste Anpassung an Gl. 8-1 in Form einer Auftragung von $(\log \sigma(T) + \log T^{0,5})$ gegen $(1/(T-T_{ref}))$ bestimmt (Abb. 8.1.2-3), bei der $(\log A)$ den Achsenabschnitt und B die (negative) Steigung darstellen. A [$K^{0,5}$] nimmt Werte zwischen 13,4 und 25,6 und B [10^3 K] Werte zwischen 0,85 und 1,03 an (vgl. Tab. 8.1.2-2).

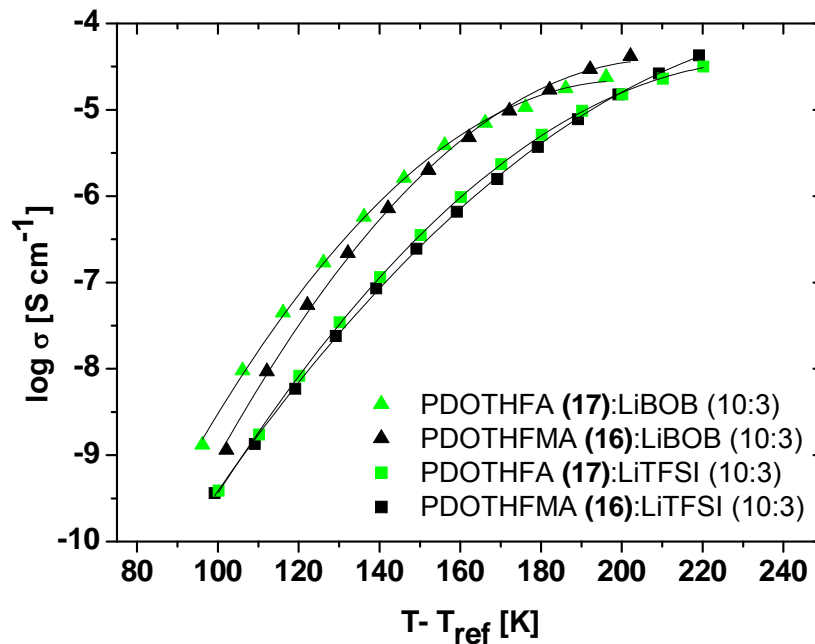


Abb. 8.1.2-4: WLF-Auftragung der Lithiumionenleitfähigkeit $\log \sigma$ der Polymer-Salz-Gemische mit Pantolactonresten in der Seitengruppe gegen die reduzierte Temperatur $T - T_{ref}$. Die Anpassungsparameter T_{ref} , A und B , die dazu gemäß Gl. 8-1 benötigt werden, sind in Tab. 8.1.2-2 tabelliert.

Durch eine Auftragung $(\log \sigma)$ gegen $(T - T_{ref})$ lässt sich nun graphisch sowohl ein annäherndes Zusammenfallen (die sog. WLF-Masterkurve) für die jeweils mit LiBOB als auch für die jeweils mit LiTFSI gemischten Systeme beobachten (Abb. 8.1.2-4). Dies ist umso bemerkenswerter und kann als Bestätigung dafür verstanden werden, dass (in Analogie zu den in Kapitel 8.1.1 beschriebenen Polymer-Salz-Mischungen mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette) die Dipolrelaxation der Polymerseitenketten eine dominierende Rolle im Li^+ -Leitfähigkeitsmechanismus insbesondere bei niedrigen Temperaturen einnimmt. Wie man in Abb. 8.1.2-4 nämlich erkennt, wird die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Systemfamilie, sofern die Seitenketten identisch sind, nicht durch die Polymerhauptkette und somit auch nicht durch die Glasübergangstemperatur der jeweiligen Polymermatrix, sondern durch das jeweilige Lithiumsalz bestimmt. Eine besonders große Bedeutung wird in

diesem Zusammenhang dem Gegenanion zuteil, das durch große, stark elektronegative und polarisierbare Substituenten gewährleisten bzw. helfen soll, die Gitterenergie des Salzes zu senken und den Dissoziationsgrad in der Polymermatrix demzufolge zu erhöhen, wobei gleichzeitig der Ionentransport durch das Vorliegen der Gegenanionen in der Polymermatrix im Idealfall nicht beeinträchtigt werden soll (s.a. *Einleitung 1.2*, S.5f). Letzteres wird in der Praxis jedoch nicht erreicht, worauf im folgenden *Kapitel 8.1.3* explizit eingegangen werden soll.

Analog zum Modell in *Abb. 8.1.1-5* koordinieren die Polymerseitenketten mit ihren endständigen Pantolactongruppen sowohl intra- als auch intermolekular Lithiumionen. Diese Koordination wird auch bei den Pantolactonresten insbesondere über das elektronegativere Sauerstoffatom der Carbonylfunktion erfolgen.⁹ Der Austausch der solvatisierenden Reste kann (ebenfalls analog zu *Kapitel 8.1.1*) als ein Prozess angesehen werden, der an örtlich festgelegte Rotationen der Endgruppen um eine Spacerbindung koppelt. Diese örtlich festgelegten Bewegungen wiederum sind typisch für Dipolrelaxationen in Polymeren, die unabhängig von Relaxationen der Hauptkettensegmente sind und typischerweise bereits bei Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g auftreten. Die Diffusion der Lithiumionen kann als ein Hüpfprozess beschrieben werden, der durch Fluktuationen der Dipoldichte um die Position des Lithiumions aktiviert wird (*Abb. 8.1.1-5*).

Anhand dieser Erkenntnisse lässt sich vermuten, dass die bei identischen Temperaturen um ca. eins bis zwei Größenordnungen niedrigeren Li^+ -Leitfähigkeiten der Polymer-Salz-Mischungen (PDOTHFMA **16**, PDOTHFA **17**) mit Pantolacton- im Vergleich zu Systemen (PDOA **11**, PDOBMA **12**, PDOBA **13**) mit Cyclocarbonatresten in der Seitenkette in erster Linie durch die niedrigere Dielektrizitätskonstante der Pantolactongruppe verursacht wird und weniger (aber sicherlich auch) durch die um mindestens 100 °C höheren Glasübergangstemperaturen T_g der Polymer-Salz-Mischungen mit Pantolactonresten in der Seitenkette (vgl. *Abb. 8.1.1-1* und *Abb. 8.1.2-1*)!

Eine abschließende Einschätzung und Bewertung der Li^+ -Leitfähigkeiten der Polymere mit 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten in der Seitenkette erfolgt in der *Zusammenfassung* in *Kapitel 9.1.2*.

8.1.3 Überföhrungszahlen aus den Li⁺-Leitfähigkeiten der Polymer-Salz-Gemische gegen nichtblockierende, metallische Lithiumelektroden

Um den Beitrag der jeweiligen Gegenionen zur Gesamtleitfähigkeit zu ermitteln (s.a. Gl. 7-25 in Kapitel 7.1.3), wurden die Li⁺-Überföhrungszahlen aus den Li⁺-Leitfähigkeiten der Polymer-Salz-Gemische gegen nichtblockierende, metallische Lithiumelektroden (Sp = 180,5 °C) bestimmt. Bei den Gegenanionen handelt es sich im vorliegenden Fall um die a) bis-Trifluormethansulfonimidanionen (TFSI⁻) und b) bis-Oxalatoboratanionen (BOB⁻) (s.a. Abb. 8.1-1 in Kapitel 8.1). Wie in der Einleitung 1.2 (S.5) beschrieben, sollte der Einfluss der Gegenanionen auf den Lithiumionentransport bzw. ihr Beitrag auf die Leitfähigkeit im Idealfall vernachlässigbar sein. Dies sieht in der Praxis jedoch ganz anders aus, worauf im Folgenden näher eingegangen werden soll.

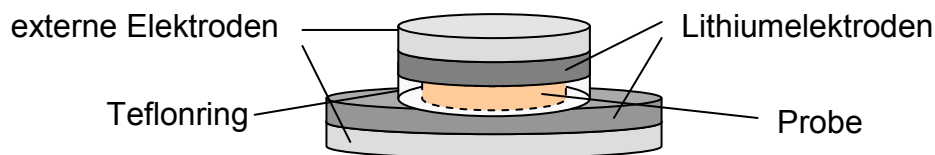


Abb. 8.1.3-1: Schematische Messzellanordnung der Impedanzmessungen zur Ermittlung der Li⁺-Überföhrungszahlen.

In Abb. 8.1.3-1 ist die Messzellanordnung der Impedanzmessungen zur Ermittlung der Li⁺-Überföhrungszahlen schematisch dargestellt. Das jeweilige, zu messende Polymer-Salz-Gemisch wurde dazu in Form eines ausgestanzten Filmes in einen Teflonring entsprechender Dicke platziert, an den lateral zwei metallische Lithiumelektroden grenzten, die ihrerseits wiederum von zwei externen Edelstahlelektroden umgeben waren (Abb. 8.1.3-1). Dem Teflonring kam hierbei sowohl die Fixierung der Probe als auch die Rolle des Abstandshalters während der Messung zu. Diese Probenpräparation erfolgte in einer Glove-Box unter Argonatmosphäre. Da metallisches Lithium mit Stickstoff in einer exothermen Reaktion zu Lithiumnitrid reagiert, musste auch die Proben temperierung während der Impedanzmessung unter Argonatmosphäre bzw. mittels Argon ausgeführt werden.

In der Literatur wird die Bestimmung der Li⁺-Überföhrungszahl t_{Li^+}

$$t_{Li^+} = \frac{I_{Li^+}}{I_{sum}} \quad , \quad \text{Gl. 8.1.3-1}$$

die als Verhältnis des durch Lithiumionen bedingten Stroms I_{Li^+} zum Gesamtstrom I_{sum} definiert ist, durch eine Kombination der komplexen Impedanz mittels einer Wechselstrom(AC)-Impedanzmessung und einer direkt im Anschluss folgenden Bias-Gleichstrom(DC)-Polarisationsmessung beschrieben.^{133, 134, 135} P.G. Bruce et al. führten diese Messungen u.a. am System Li | PEO:LiCF₃SO₃ (LiTF) (9:1) | Li in einer versiegelten Glasampulle (Marke Eigenbau) aus und ermittelten die Li⁺-Überföhrungszahl über die Beziehung

$$t_{Li^+} = \frac{R_b}{(U/I_\infty) - R_i} \quad \text{Gl. 8.1.3-2}$$

zu $t_{Li^+} = 0,47$ bei 90 °C.¹³⁵ R_b und R_i beschreiben in dieser Gleichung den intrinsischen Systemwiderstand der Probe (*engl.*: bulk -) bzw. den Grenzflächenwiderstand der Probe zu den metallischen Lithiumelektroden (*engl.*: interfacial resistance). Sie gehen aus der (beim Vorliegen von metallischen Lithiumelektroden typischerweise) zweifach halbkreisförmigen Cole-Cole-Auftragung der komplexen Impedanz, die über die Wechselstrom(AC)-Impedanzmessung erfolgt,

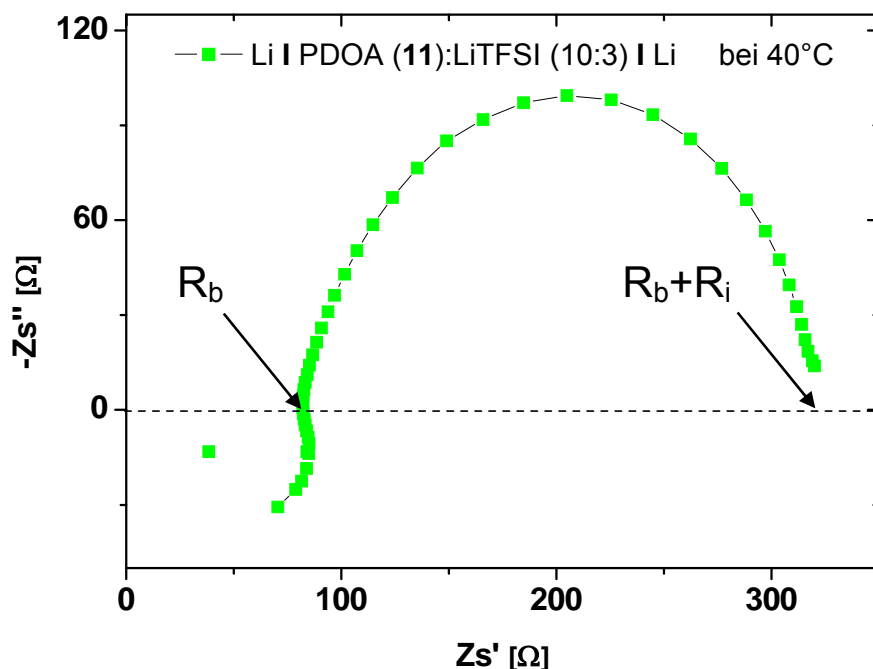


Abb. 8.1.3-2: Auftragung des Imaginärteils $-Zs''$ gegen den Realteil Zs' der komplexen Impedanz in einem sog. Cole-Cole-Plot des Systems Li / PDOA (11):LiTFSI (10:3) / Li bei 40 °C (s.a. Abb. 7.1.1-2 und Abb. 7.1.1-4 in Kapitel 7.1.1). R_b und R_i beschreiben hier den Systemwiderstand der Probe (*engl.*: bulk-) bzw. den Grenzflächenwiderstand der Probe zur Lithiumelektrode (*engl.*: interfacial resistance).

durch die (ggf. extrapolierten) Abszissenabschnitte an der Stelle $-Zs'' = 0$ für ein jeweiliges System bei einer bestimmten Temperatur hervor (Abb. 8.1.3-2). I_∞ wird aus der Bias-Gleichstrom(DC)-Polarisationsmessung ermittelt und beschreibt die Stromstärke bei maximaler Polarisation, d.h. im stationären Zustand nach der Zeit t , bei Anlegen einer bestimmten Gleichspannung U . Bruce et al. fanden im o.a. System, dass der Strom bei einer konstanten Gleichspannung von 0,1 V multiexponentiell abnimmt und der stationäre Zustand des Stroms I_∞ erst nach einer Polarisationszeit von ca. 30 Std. erreicht wird.¹³⁵

Da die Messzelle im Falle unseres zur Messung vorhandenen Impedanzspektrometers nicht in Glasampullen versiegelt werden konnte, erfolgte die Temperierung der Probe, wie oben bereits erwähnt, durch einen kontinuierlichen Argonstrom über einen eigens zur Messung umgebauten Thermostaten. Während der erforderliche Argonstrom für die Ermittlung der Werte R_b und R_i (bei geringen Temperaturen noch) ausreichte, wie der zweifach halbkreisförmige Cole-Cole-Plot in Abb. 8.1.3-2 andeutet, so gelang es jedoch nicht, die Temperatur für die Bias-Gleichstrom(DC)-Polarisationsmessung zur Bestimmung von I_∞ über einen ausreichenden Zeitraum konstant zu halten. Es kommt erschwerend hinzu, dass auch die Ermittlung von R_b und R_i mit steigender Temperatur aufgrund erforderlicher

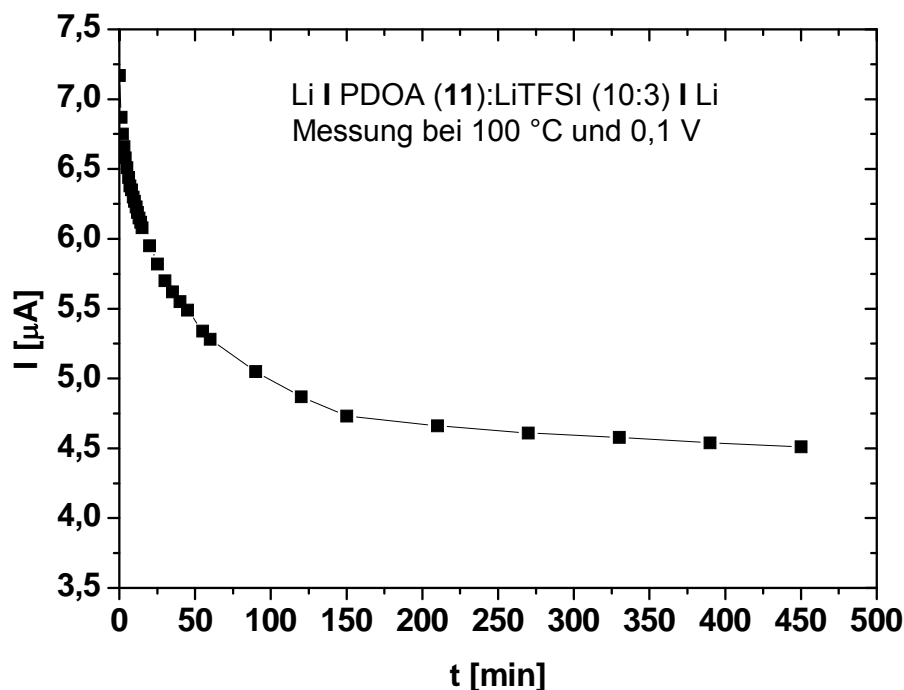


Abb. 8.1.3-3: Zeitabhängige, multiexponentielle Abnahme der Stromstärke I für das System Li / PDOA (11):LiTFSI (10:3) / Li bei 100 °C und einer Gleichspannung von 0,1 V.

Extrapolationen zunehmend ungenauer wird. Zudem bewirken interne Referenzmessungen nach jedem Messpunkt beim Betrieb mit Bias-Spannung zusätzliche Ungenauigkeiten seitens des vorhandenen Impedanzspektrometers.

Aus diesen Gründen konnten die Li^+ -Überführungszahlen t_{Li^+} nicht nach der beschriebenen, physikalisch korrekten Methode von Bruce et al. ermittelt werden.

Dennoch wurde ein Polarisationsexperiment am System $\text{Li} \mid \text{PDOA (11): LiTFSI (10:3)} \mid \text{Li}$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Gleichspannung von $0,1\text{ V}$ (ohne Bias) separat durchgeführt (*Abb. 8.1.3-3*). Beim Einschalten der Spannung bei $t = 0$ beträgt der Strom $7,17\text{ }\mu\text{A}$. In der Folge separieren sich die Lithiumkationen und die bis-Trifluormethansulfonimidanionen (TFSI^-) der Probe unter Ausbildung einer geladenen Helmholtz-Doppelschicht. Dieser Vorgang erfolgt je nach Vorzeichen der angelegten Spannung durch Diffusion der Ionen zur jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode, wobei die Lithiumionen in die metallischen Lithiumelektroden eindringen und sich entladen können, weshalb in diesem Zusammenhang von nichtblockierenden Elektroden die Rede ist.¹³⁵ Die multiexponentielle Abnahme des Stroms von $t = 0$ bis zum Erreichen des stationären Zustands I_∞ bei t_∞ wird auf zwei Prozesse zurückgeführt: Zum einen auf das Wachstum passivierter Schichten einer bestimmten Dicke, welches auftritt, egal ob Strom fließt oder nicht. Zum anderen auf die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten im Elektrolyten, welche den Ionentransport beeinflusst.¹³⁵ Beide Effekte bewirken eine sukzessive Zunahme des Gesamtwiderstands, die sich im vorliegenden Fall des Systems $\text{Li} \mid \text{PDOA (11): LiTFSI (10:3)} \mid \text{Li}$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ auf eine Abnahme des Stroms auf $4,51\text{ }\mu\text{A}$ nach $t = 7,5\text{ h}$ bemerkbar macht, bei der I_∞ immer noch nicht erreicht ist (*Abb. 8.1.3-3*).

Es sei angemerkt, dass durch sofortiges Umpolen der Gleichspannung von $0,1\text{ V}$ bei $t = 0$ (erwartungsgemäß) keine Vorzugsrichtung der Ionen auszumachen ist, d.h., dass der Strom bei $t = 0$ durch schnelles Umpolen in beide Richtungen (im Rahmen der Messgenauigkeit) den Ausgangswert von $7,17\text{ }\mu\text{A}$ annimmt. Polt man dagegen die polarisierte Probe nach $7,5\text{ h}$ um, so beträgt der Strom direkt nach der Umpolung nur noch $6,88\text{ }\mu\text{A}$. Durch Kurzschließen der Probe für eine Dauer von zwei Stunden lässt sich dieser Wert nur leicht auf $6,94\text{ }\mu\text{A}$ erhöhen. Dieses Verhalten kann als Indiz sowohl für eine gute Reversibilität der Ionenleitung bzw. der Ionenseparation als auch für die Ausbildung einer passivierten Schicht, die wesentlich schlechter reversibel abläuft, angesehen werden.

Abb. 8.1.3-4 zeigt die Bode-Auftragung der Form ($\log \sigma$) gegen ($\log \nu$) für das System Li | PDOA (11):LiTFSI (10:3) | Li im Temperaturbereich zwischen 70 und 160 °C. Man erkennt deutlich, dass die Elektrodenpolarisation, welche bei blockierenden Elektroden auftritt und sich in einem Abfall der Wechselstromleitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen äußert (vgl. Abb. 7.1.1-5), im Falle von nichtblockierenden metallischen Lithiumelektroden vernachlässigbar gering ist. Stattdessen bilden sich ab Temperaturen von ca. 120 °C fast über den gesamten Frequenzbereich Plateaus aus, von denen sich gut auf die entsprechende Gleichstromleitfähigkeit schließen lässt (s.a. Kapitel 7.1.1B). Der genaue Grund für den teilweise sogar leichten Anstieg der ($\log \sigma$)-Werte in Abb. 8.1.3-4 bei niedrigen Frequenzen ist nicht ersichtlich.

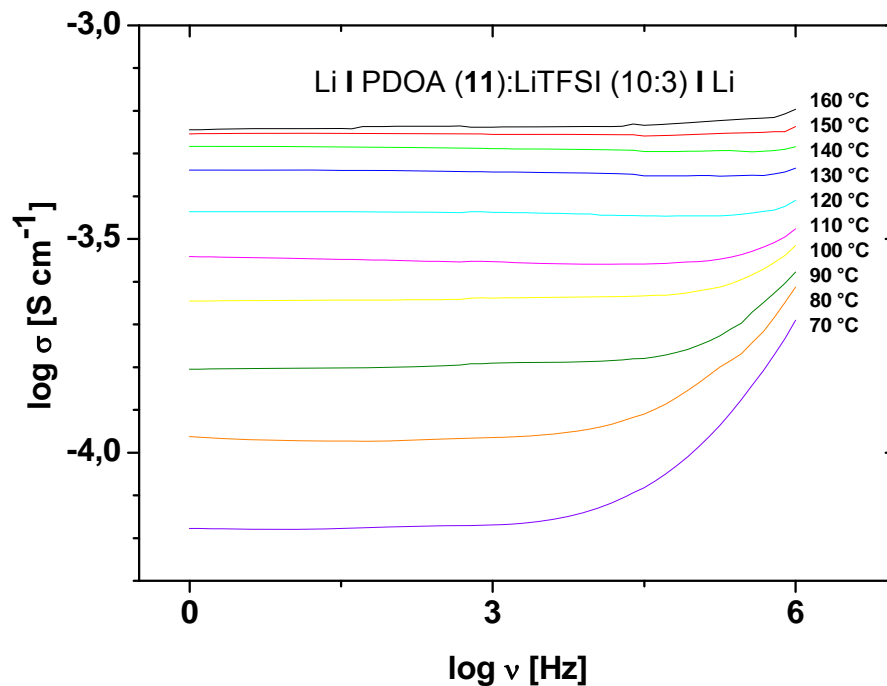


Abb. 8.1.3-4: Bode-Plot des Systems Li / PDOA (11):LiTFSI (10:3) / Li im Temperaturbereich zwischen 70 und 160 °C.

Durch den Vergleich der Gleichstromleitfähigkeiten u.a. des Systems PDOA (11):LiTFSI (10:3), welche mit blockierenden Edelstahl- bzw. nichtblockierenden metallischen Lithiumelektroden ermittelt wurden, fällt auf, dass letztere allesamt höher sind (Abb. 8.1.3-5).

Unter der Annahme, dass dieser Unterschied allein auf den nichtblockierenden Elektroden, d.h. auf den Lithiumionen, die in diese eindringen können, beruhen kann,

lassen sich die Li^+ -Überführungszahlen t_{Li^+} durch einfache Division der jeweils unterschiedlich gemessenen Gleichstromleitfähigkeiten des selben Polymer-Salz-Gemisches ermitteln. Am Beispiel von PDOA (11):LiTFSI (10:3) beträgt das Verhältnis der Gleichstromleitfähigkeit, die mittels blockierenden Edelstahl-Elektroden bestimmt wurde, zur Gleichstromleitfähigkeit, die mittels nichtblockierenden Lithiumelektroden bestimmt wurde, bei jeweils 30 °C ($10^{-5,85}/10^{-5,11}$) = 0,18 = t_{Li^+} . In Analogie beträgt t_{Li^+} = ($10^{-3,49}/10^{-3,23}$) = 0,55 bei 160 °C (Abb. 8.1.3-5 u. Abb. 8.1.3-6).

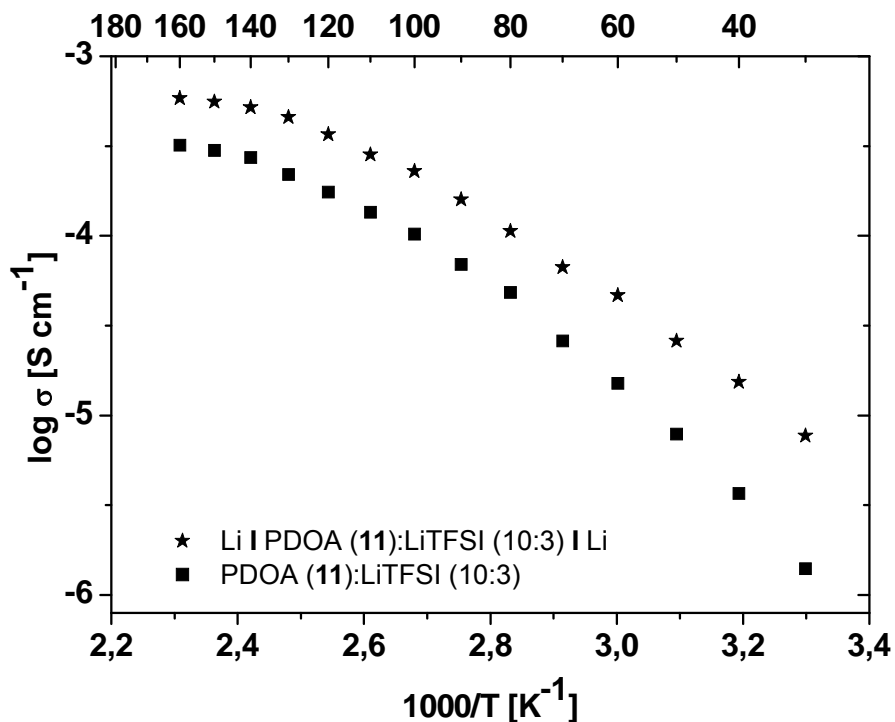


Abb. 8.1.3-5: Vergleichende Arrhenius-Auftragung der Gleichstromleitfähigkeiten des Systems PDOA (11):LiTFSI (10:3), welche mit blockierenden Edelstahl- (■) bzw. nichtblockierenden metallischen Lithiumelektroden (*) ermittelt wurden.

Die Fehler der über diese Methode ermittelten Li^+ -Überführungszahlen t_{Li^+} sind gewiss größer als bei der oben beschriebenen, physikalisch korrekten Methode von Bruce et al.¹³⁵ und werden auf $\pm 0,05$ geschätzt. Mit Hinblick auf die generell schwierige Handhabung mit metallischem Lithium und den großen apparativen Aufwand bietet die vorliegende Methode demnach eine relativ einfache und schnelle Möglichkeit zur Ermittlung der Li^+ -Überführungszahlen t_{Li^+} in guter Näherung.

In Abb. 8.1.3-6 sind sämtliche auf diese Weise ermittelten temperaturabhängigen Li^+ -Überführungszahlen t_{Li^+} für die Systeme PDOA (11):LiTFSI, PDOA (11):LiBOB, PDOBMA (12):LiTFSI und PDOBMA (12):LiBOB

(jeweils im molaren Verhältnis von 10:3, bezogen auf die jeweilige Polymerwiederholungseinheit) graphisch dargestellt. Durch den Vergleich der jeweiligen Systeme, lässt sich erkennen, dass die t_{Li^+} -Werte von PDOA (11):LiBOB (10:3) und PDOBMA (12):LiBOB (10:3) zwischen 40 und 160 °C sukzessive, im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu linear von ca. 0,13 auf ca. 0,53 ansteigen. Dagegen unterscheiden sich PDOBMA (12):LiTFSI (10:3) und insbesondere PDOA (11):LiTFSI (10:3) zwischen Temperaturen von 40 - 120 °C um 0,1 bis 0,2 größere Li^+ -Überführungszahlen t_{Li^+} im Vergleich zu den Polymer-Salz-Gemischen mit LiBOB. Dies mag ein zum einen ein Grund dafür sein, dass die höheren Leitfähigkeiten dieser Systeme mit LiTFSI erreicht werden und zum anderen, dass insbesondere die Leitfähigkeiten von PDOA (11):LiTFSI (10:3) zwischen 40 - 120 °C deutlich höher als diejenigen anderer Systeme sind (vgl. *Abb. 8.1.1-1*). Jedoch betragen die Li^+ -Überführungszahlen sämtlicher Systeme in *Abb. 8.1.3-6* ab ca. 150 °C im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identische Werte von ca. $0,54 \pm 0,02$. Die t_{Li^+} von PDOA (11):LiTFSI (10:3) bei 90 °C von $0,44 \pm 0,05$ liegt im selben Bereich, den Bruce et al. für das System Li | PEO:LiCF₃SO₃ (LiTF) (9:1) | Li auf 0,47 bei 90 °C ermittelten.¹³⁵

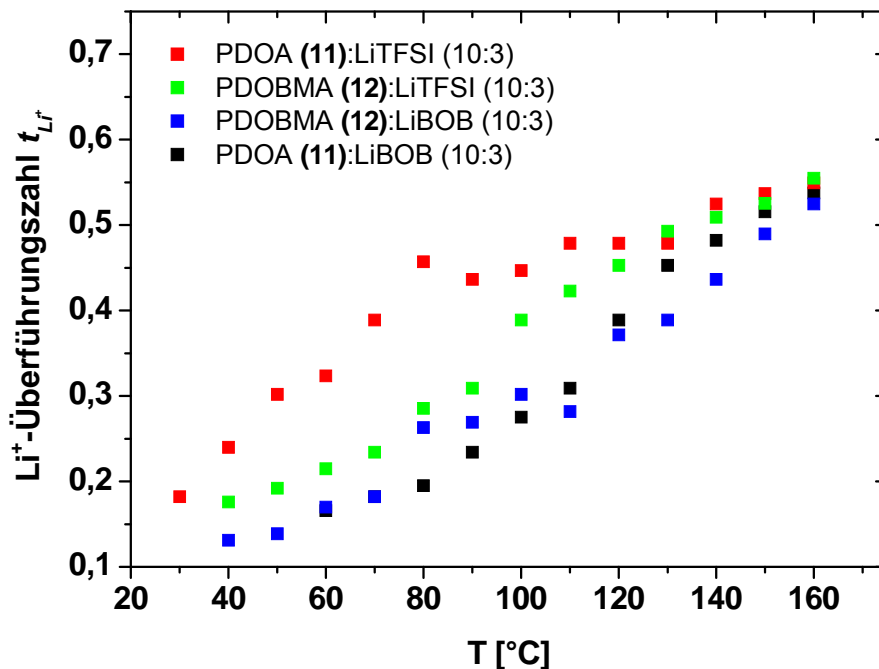


Abb. 8.1.3-6: Ermittelte Li^+ -Überführungszahlen t_{Li^+} aus dem Vergleich der jeweiligen Gleichstromleitfähigkeiten der vier Systeme 11 und 12:LiTFSI bzw. LiBOB (jeweils 10:3), welche mit blockierenden Edelstahl- bzw. nichtblockierenden metallischen Lithiumelektroden gemessen wurden.

8.2 Protonenleiter

Sämtliche Daten zur Leitfähigkeit der Protonenleiter wurden ebenfalls als Gleichstromleitfähigkeiten mittels Extrapolation der Wechselstromleitfähigkeit gemäß *Abb. 7.1.1-5* der in *Kapitel 7.1.1B* behandelten Bode-Auftragung ($\log \sigma'$) gegen ($\log \omega$) erhalten. Zwar gelingt dies auch über die Cole-Cole-Auftragung (vgl. *Kapitel 7.1.1A*; *Abb. 7.1.1-4*), jedoch ist die dazu erforderliche Extrapolation ungenauer und führt zu größeren Fehlern.

8.2.1 Protonenleitfähigkeit der Modellverbindungen, Oligomere und Polymere mit zyklischen Nucleobasen in der Seitenkette

In einer anfänglichen Messreihe wurden zunächst die Protonenleitfähigkeiten der reinen, zu derivatisierenden Protonensolventien Barbitursäure (BS), Hypoxanthin (HX), Glykoluril (GU) und Cyanursäure (CS) ermittelt (siehe *Tab. 2.2.1*, S.28). Hierzu wurden Presslinge dieser Verbindungen angefertigt und gemäß *Abb. 7.1.1-6b* in *Kapitel 7.1.1D* temperatur- und frequenzabhängig mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die H^+ -Leitfähigkeiten waren sehr gering und erreichten im besten Fall bei den kristallinen Systemen HX und BS nur ca. $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Zudem wurde insbesondere bei CS im Bereich zwischen 100 und $200 \text{ }^\circ\text{C}$ eine (anomale) Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur beobachtet.

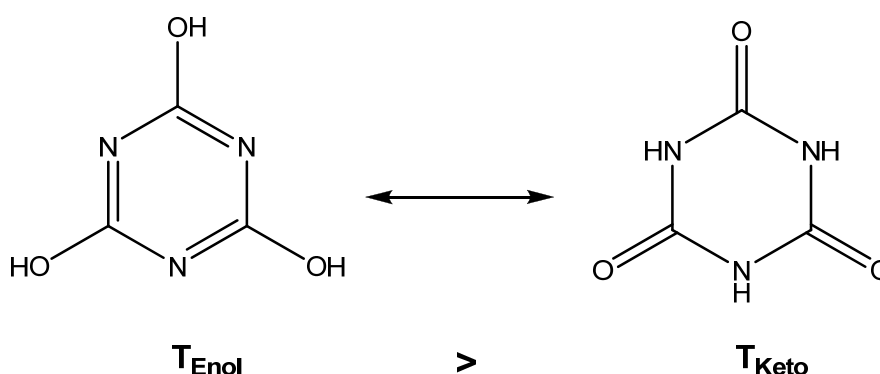


Abb. 8.2.1-1: Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel der Cyanursäure (CS).

Dies kann mit der Keto-Enol-Tautomerie erklärt werden. Bei niedrigen Temperaturen liegt die Ketoform mit sekundären Amingruppen vor, die azidere Protonen, d.h. kleinere pK_s -Werte aufweist als die bei höheren Temperaturen auftretende Enolform (*Abb. 8.2.1-1*).⁶⁶⁻⁶⁹

Um die auf den o.a. Protonensolventien basierenden, maximal erreichbaren H^+ -Leitfähigkeiten grob einordnen zu können, löste man BS und CS (für HX konnte kein einziges Lösungsmittel gefunden werden) in frisch destillierten, aprotischen Lösungsmitteln N-Methylimidazol (NMI), N-Methylpyrrolidon (NMP) und Dimethylsulfoxid (DMSO). Die Leitfähigkeiten wurden in einer Flüssigkeitsmesszelle gemäß *Abb. 7.1.1-6a* in *Kapitel 7.1.1D* temperatur- und frequenzabhängig via Impedanzspektroskopie gemessen (*Abb. 8.2.1-2*). Bei den Linien zwischen den Datenpunkten handelt es sich lediglich um Verbindungslinien und nicht um WLF-Fits.

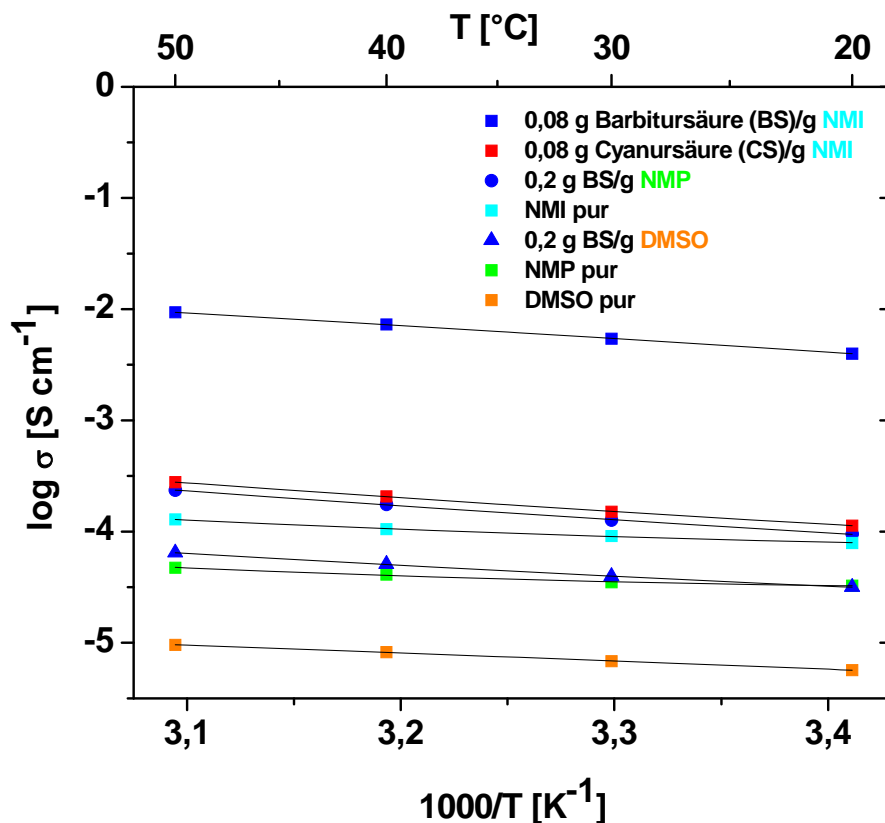


Abb. 8.2.1-2: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeiten der zu derivatisierenden Protonensolventien Barbitursäure (BS) und Cyanursäure (CS) in den aprotischen Lösungsmitteln N-Methylimidazol (NMI), N-Methylpyrrolidon (NMP) und Dimethylsulfoxid (DMSO). Bei den Linien handelt es sich lediglich um Verbindungslinien und nicht um WLF-Fits.

Man erkennt in *Abb. 8.2.1-2*, dass die höchste Leitfähigkeit im Fall der Lösung von 0,08 g BS pro g NMI ($\cong 0,64 \text{ mol l}^{-1}$) erhalten wird. Sie erreicht $9,36 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 50 °C und liegt damit rund 1,86 Größenordnungen höher als die Leitfähigkeit der Blindprobe von reinem NMI. Dagegen beträgt die Leitfähigkeit der Lösung von 0,08 g CS pro g NMI ($\cong 0,64 \text{ mol l}^{-1}$) $2,79 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 50 °C und liegt nur 0,34 Größenordnungen über purem NMI. Dieser relativ große Unterschied der

Leitfähigkeit kann durch die andere Lage des Gleichgewichts der Keto-Enol-Tautomerie und daher höheren pK_s -Werten von CS im Vergleich zur BS erklärt werden.^{66, 67, 68, 69} Mit den aprotischen Lösungsmitteln NMP bzw. DMSO werden im Falle von BS Leitfähigkeiten von $2,35 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bzw. $6,45 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ nur dann erreicht, wenn die Konzentration des Substrats BS im Vergleich zur NMI-Lösung ca. zweieinhalbfach höher gewählt wird ($\cong 1,61 \text{ mol l}^{-1}$).

Die durchweg hohen Leitfähigkeiten in diesen Systemen überraschen, wobei sich die hohen Leitfähigkeiten der reinen aprotischen Lösungsmittel leider nicht vernachlässigen lassen. Letztere sind (trotz Destillation und Trocknung) wohl auch auf Verunreinigungen, u.a. Stabilisatoren und ein gewisses Maß an Autoprotolyse zurückzuführen. Es wird jedoch vermutet, dass die Leitfähigkeit im System NMI/BS vorzugsweise auf dem Strukturdiffusionsmechanismus beruht, wie er bei Imidazol auftritt (vgl. *Abb. 1.3-6*, S.18). Die Leitfähigkeit von reinem Imidazol ($S_p = 91 \text{ }^\circ\text{C}$) erreicht im Vergleich dazu ca. $6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ erst bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (s. *Abb. 1.3-5*, S.17).

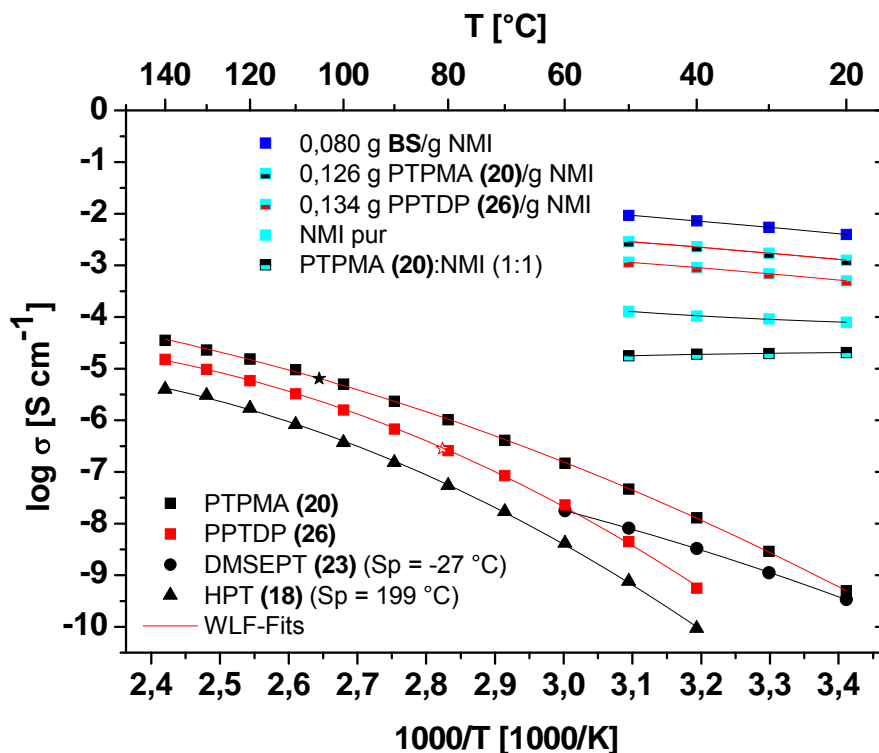


Abb. 8.2.1-3: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeiten der Modellverbindungen HPT (**18**), DMSEPT (**23**) und sowohl der reinen als auch der zusätzlich mit NMI als Weichmacher versetzten bzw. konzentriert in NMI gelösten Polymere PTPMA (**20**) und PPTDP (**26**) (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35). Bei den roten Kurven handelt es sich um WLF-Fits. Die Datenpunkte von **18** und **23** konnten mit den unten angegebenen WLF-Fitparametern von **20** gefittet werden.

Abb. 8.2.1-3 zeigt die temperaturabhängigen Protonenleitfähigkeiten der Modellverbindungen HPT (**18**), DMSEPT (**23**) und sowohl der reinen als auch der zusätzlich mit NMI als Weichmacher versetzten bzw. konzentriert in NMI gelösten Polymere PTPMA (**20**) und PPTDP (**26**) (s.a. *Übersichtstab. 2.2.3*, S.35) im Vergleich zum System NMI/BS.

In *Abb. 8.2.1-3* wurden die Datenpunkte derjenigen Proben, die einen Glasübergang aufweisen, mit Hilfe der WLF-Gleichung (s. *Gl. 7-42* in *Kapitel 7.1.3*) bzw. der VFT-Gleichung (s. *Gl. 7-28* in *Kapitel 7.1.3*) angepasst (rote Verbindungslinien). Die Glastemperaturen T_g von **20** und **26** sind zudem durch Sterne markiert. Die H^+ -Leitfähigkeit der niedermolekularen Modellverbindung DMSEPT (**23**), die aufgrund des geringen Schmelzpunktes von -27 °C in der Flüssigkeitsmesszelle gemäß *Abb. 7.1.1-6a* in *Kapitel 7.1.1D* gemessen werden konnte, weist trotzdem nur $1,78 \times 10^{-8}\text{ S cm}^{-1}$ bei 60 °C auf. Die Gründe hierfür sind nicht bekannt. Die H^+ -Leitfähigkeiten von HPT (**18**), der reinen Polymere PPTDP (**26**) und PTPMA (**20**), die mittels Abstandhaltern aus Teflon gemäß *Abb. 7.1.1-6c* in *Kapitel 7.1.1D* gemessen wurden, erreichen bei 140 °C $4,24 \times 10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$, $1,51 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ und $3,55 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$. Demnach ist **20** trotz einer um 24 °C höheren T_g bei gleicher Temperatur leitfähiger als **26**, was an der unterschiedlichen Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts liegen mag.

Löst man $0,126\text{ g}$ **20** bzw. $0,134\text{ g}$ **26** pro Gramm NMI, was der gleichen Konzentration von $0,64\text{ mol l}^{-1}$ des Systems BS/NMI entspricht (vgl. *Abb. 8.2.1-2*), so werden nahezu gesättigte Lösungen dieser Systeme erhalten. Die H^+ -Leitfähigkeiten von **20**/NMI bzw. **26**/NMI betragen bei 50 °C $2,88 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ bzw. $1,15 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ und sind ca. 0,5 bzw. 0,8 Größenordnungen geringer als im Falle des Systems BS/NMI. Es wird beobachtet, dass die höchsten Leitfähigkeiten dieser in der Flüssigkeitsmesszelle untersuchten Systeme bei den o.a. gesättigten Lösungen erzielt werden, d.h., dass sowohl bei höherem NMI- als auch höherem Anteil von **20**, **26** oder **BS** die Leitfähigkeit im jeweiligen System sinkt. Im Falle des im molaren Verhältnis von 1:1 (bezogen auf die Polymerwiederholungseinheit) mit NMI weich gemachten PTPMA (**20**) liegen die Leitfähigkeiten rund zwei Größenordnungen niedriger als bei den gesättigten Lösungen. Zudem sinkt die Leitfähigkeit im System PTPMA (**20**):NMI (1:1) von $2,06 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ bei 20 °C sukzessive auf $1,78 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ bei 50 °C ab. Der Grund hierfür ist, dass die Mischungen, in denen NMI lediglich als Weichmacher verwendet wird, nicht mehr in der Flüssigkeitsmesszelle gemessen

werden können, sondern nur mittels einer Messung mit Abstandhaltern aus Teflon, bei der die NMI-Konzentration trotz dessen hohen Siedepunkts ($K_{p,Lit.} = 198 \text{ °C}$) nicht aufrechterhalten werden kann und kontinuierlich sinkt (Abb. 8.2.1-3).

Probe	C_1	C_2 [K]	$T_g^{a)}$ [K]	$\log \sigma(T_g)$ [S cm ⁻¹]	$T_0^{b)}$ [K]	$\log A$ [S cm ⁻¹ K ^{0,5}]	B [10 ³ K]
PTPMA (20)	4,44	169,13	378	-5,19	209	0,34	0,72
0,126 g PTPMA (20) / g NMI	4,42	134,55	221	-4,01	87	1,34	0,62
PPTDP (26)	5,38	122,83	354	-6,55	231	0,20	0,67
0,134 g PPTDP (26) / g NMI	4,07	96,23	223	-5,01	127	1,15	0,54

a) kalorimetrisch bestimmte Glasstemperatur (invariant)

b) $T_0 = T_g - C_2$ (invariant)

Tab. 8.2.1-1: WLF- und VFT-Fitparameter für die temperaturabhängigen Protonenleitfähigkeiten sowohl der reinen als auch der konzentriert in NMI gelösten Polymere PTPMA (20) und PPTDP (26).

Durch Einsetzen der kalorimetrisch bestimmten Glasstemperatur T_g als Referenztemperatur T_{ref} der WLF-Gleichung (s. Gl. 7-42 in Kapitel 7.1.3) werden zunächst die Parameter C_1 und C_2 erhalten. Über die Beziehung $T_0 = T_g - C_2$ lässt

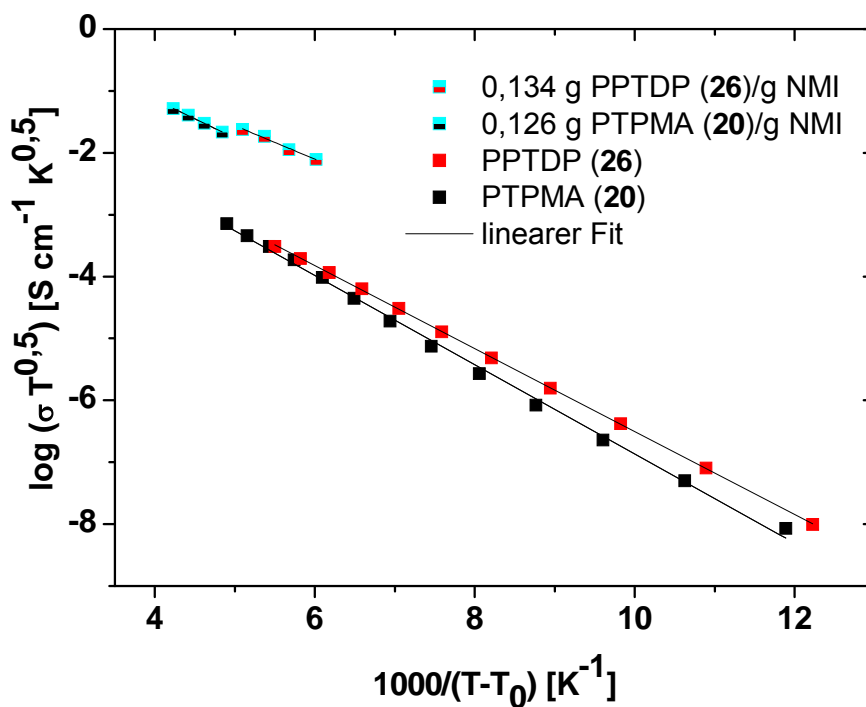


Abb. 8.2.1-4: VFT-Plot sowohl der reinen als auch der konzentriert in NMI gelösten Polymere PTPMA (20) und PPTDP (26).

sich sodann die zur VFT-Auftragung benötigte Vogel-Temperatur T_0 ermitteln. Durch die VFT-Auftragung von $(\log \sigma(T) + \log T^{0.5})$ gegen $(1000/(T-T_0))$ erfolgt die Bestimmung von $(\log A)$ als Ordinatenabschnitt und B als (negative) Steigung einer linearen Anpassung der Form $y = -B x + (\log A)$ (Abb. 8.2.1-4). Sämtliche ermittelte WLF- und VFT-Anpassungsparameter für die temperaturabhängigen H^+ -Leitfähigkeiten sowohl der reinen als auch der konzentriert in NMI gelösten Polymere PTPMA (**20**) und PPTDP (**26**) sind in Tab. 8.2.1-1 aufgeführt.

Die C_2 -Werte der in NMI konzentriert gelösten Polymere **20** bzw. **26** in Tab. 8.2.1-1 sind ca. 35 bzw. 27 K und ihre ermittelten Vogel-Temperaturen T_0 122 bzw. 104 K geringer als diejenigen der reinen Polymere **20** bzw. **26**. Dagegen liegen die entsprechenden Werte von $(\log A)$ rund eine Größenordnung über denen der reinen Polymere und die Parameter B sind um ca. 100 - 130 K niedriger. Die um 1,18 - 1,54 Größenordnungen höheren Leitfähigkeiten $(\log \sigma(T_g))$ der in NMI gelösten Polymere bei T_g lassen sich auf eine höhere Mobilität μ_i der Ladungsträger zurückführen, die durch die niedermolekularen NMI-Moleküle gewährleistet wird (s. Gl. 7-26 in Kapitel 7.1.3). Vergleicht man die C_2 -Werte mit denen, die Scharfenberger et al. für diverse niedermolekulare und polymere Imidazolderivate gefunden hat und 50 - 60 K betragen,¹¹⁸ so fällt auf, dass die C_2 -Werte in Tab. 8.2.1-1 um ca. 40 - 110 K wesentlich größer sind. Wegen $T_0 = T_g - C_2$ bedeutet das, dass die ermittelten Vogel-Temperaturen T_0 im Verhältnis, d.h. trotz wesentlich größerer T_g s im Vergleich zu den Imidazolderivaten, deutlich geringer sind. Zudem fällt auf, dass die Leitfähigkeiten $(\log \sigma(T_g))$ der reinen Imidazolderivate von Scharfenberger et al. beim jeweiligen T_g lediglich ca. -11 bis -13 S cm⁻¹ betragen, wohingegen die Leitfähigkeiten der vorliegenden reinen und in NMI gelösten Systeme von **20** und **26** ca. -4 bis -7 S cm⁻¹ bei T_g erreichen. Dieser recht große Unterschied lässt sich wohl auf die im Vergleich zu den Imidazolderivaten bei PTPMA (**20**) doppelt - und bei PPTDP (**26**) dreifach so hohe Anzahl an Ladungsträgern n_i (s. Gl. 7-26 in Kapitel 7.1.3) bzw. aziden Protonen, d.h. dem Vorliegen von mehreren Protonendonoren und -akzeptoren pro Heterozyklus, zurückführen. Es wird daher vermutet, dass es sich bei den T_0 -Werten in Tab. 8.2.1-1 nicht um klassische Vogel-Temperaturen handelt, die mit der kritischen Temperatur korrelieren, bei der das freie Volumen der Polymermatrix einfriert, sondern dass sie eher denjenigen Temperaturen zugeordnet sind, bei denen sich der thermisch aktivierte Hüpfprozess einstellt.

Normiert man in einer WLF-Auftragung ($\log \sigma(T) - \log \sigma(T_g)$) gegen $(T-T_0)$ die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ auf den Wert $\sigma(T_g)$ bei der Glas-temperatur und auf die reduzierte

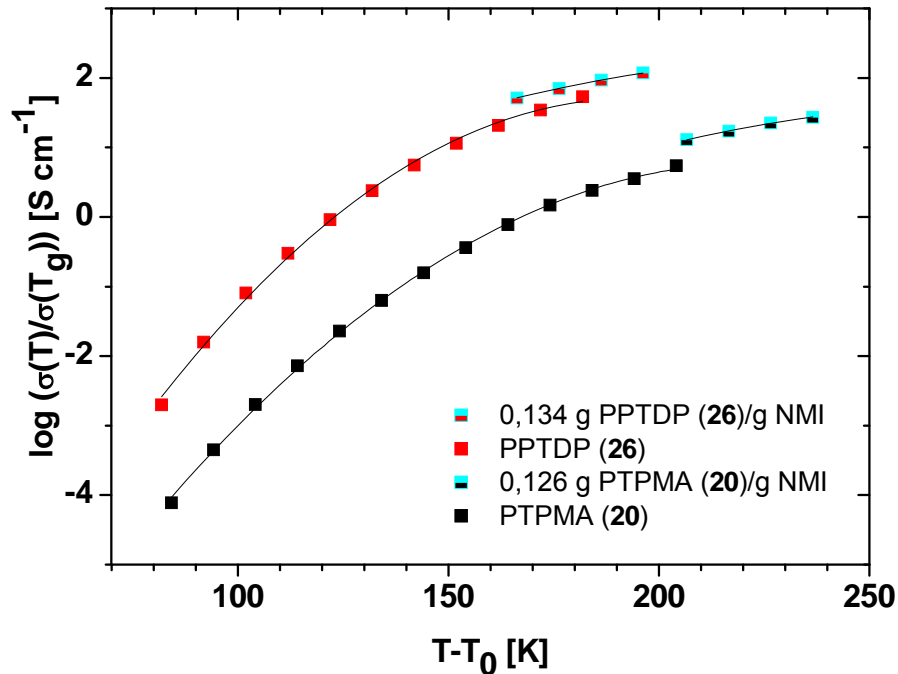


Abb. 8.2.1-5: WLF-Auftragung der Leitfähigkeit sowohl der reinen als auch der konzentriert in NMI gelösten Polymere PTPMA (20) und PPTDP (26), normiert auf die jeweilige Vogel-Temperatur T_0 und die Leitfähigkeit $\sigma(T_g)$ bei T_g (WLF-Masterkurve).

Temperatur ($T-T_0$), so kommen die jeweiligen Leitfähigkeitskurven der reinen mit denen der konzentriert in NMI gelösten Polymere von PTPMA (20) bzw. von PPTDP (26) im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu zur Deckung (Abb. 8.2.1-5). Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird mittels dieser Auftragung unabhängig vom Produkt von μ_i und n_i (s. Gl. 7-26 in Kapitel 7.1.3), so dass Systeme, in denen der Protonentransport nach demselben Mechanismus abläuft, im Idealfall zur vollständigen Deckung kommen (WLF-Masterkurve). Dies ist bei den reinen und den in NMI gelösten Systemen sowohl von PTPMA (20) als auch von PPTDP (26) recht gut der Fall. Ähnlich lässt sich auch eine WLF-Masterkurve durch die Auftragung von $(\log \sigma(T) - \log \sigma(T_g))$ gegen die reduzierte Temperatur ($T-T_g$) erhalten.

Die Verschiebungsfaktoren $(\log \sigma(T) - \log \sigma(T_g))$ (s.a. Gl. 7-43 in Kapitel 7.1.3) liegen bei den diskutierten Systemen von 20 und 26 zwischen ca. -4 und 2 S cm^{-1} (Abb. 8.2.1-5). Aufgrund der o.a. wesentlich niedrigeren Leitfähigkeiten $\log \sigma(T_g)$ bei

T_g liegen die Verschiebungsfaktoren der Imidazolsysteme von Scharfenberger et al. im Vergleich dazu zwischen ca. 1 bis 9 S cm^{-1} .¹¹⁸

In *Abb. 8.2.1-6* sind die temperaturabhängigen Protonenleitfähigkeiten sowohl der reinen als auch der konzentriert in NMI gelösten Modellverbindungen MTID (**27**) und DOID (bzw. $\text{DOID}_{\text{hydrol.}}$) (**30**) dargestellt (s.a. *Übersichtstab. 2.2.3*, S.35). Da diese Verbindungen keine Glasübergangstemperatur aufweisen, wurden keine WLF-Anpassungen vorgenommen. Bei den Kurven in *Abb. 8.2.1-6* handelt es sich daher lediglich um Verbindungslinien der Datenpunkte.

Im Falle von MTID (**27**) mit einem Schmelzpunkt von $265 - 267 \text{ °C}$ erreicht die Leitfähigkeit, die mittels Abstandhaltern aus Teflon bestimmt wurde (s. *Abb. 7.1.1-6c* in *Kapitel 7.1.1D*), nur $1,12 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei 180 °C . Die Leitfähigkeiten der übrigen Systeme in *Abb. 8.2.1-6* wurden in der Flüssigkeitsmesszelle gemessen (s.a. *Abb. 7.1.1-6a* in *Kapitel 7.1.1D*). In den annähernd gesättigten Lösungen von ca. $0,1 \text{ g } \mathbf{27}$ pro Gramm NMI ($\cong 0,64 \text{ mol l}^{-1}$) bzw. ca. $0,15 \text{ g DOID}_{\text{hydrol.}}$ (**30**) pro Gramm NMI ($\cong 0,64 \text{ mol l}^{-1}$) lässt sich die Leitfähigkeit auf $2,31 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bzw. $5,54 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 50 °C erhöhen. Der Grund hierfür ist ebenfalls in der hohen Mobilität der Ladungs-

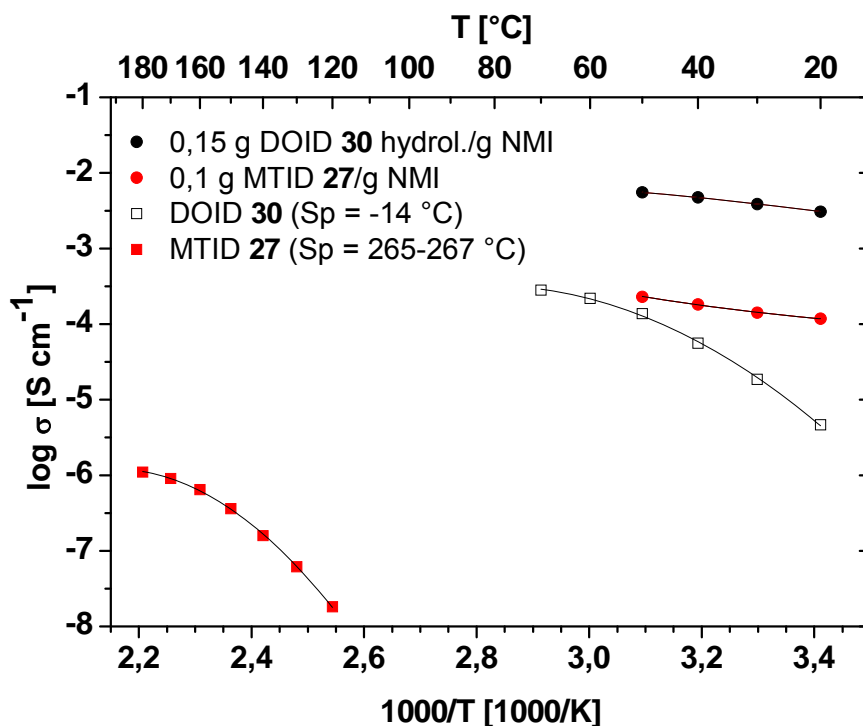


Abb. 8.2.1-6: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeiten sowohl der reinen als auch der konzentriert in NMI gelösten Modellverbindungen MTID (**27**) und DOID(hydrol.) (**30**) (s.a. *Übersichtstab. 2.2.3*, S.35). Bei den Kurven handelt es sich um Verbindungslinien der Datenpunkte und nicht um WLF-Fits.

träger zu sehen, die durch die niedermolekularen NMI-Moleküle hervorgerufen wird. Wie bei den oben diskutierten, in NMI gelösten Polymeren PTPMA (**20**) und PPTDP (**26**) werden auch die höchsten Leitfähigkeiten dieser Systeme in den gesättigten Lösungen erhalten.

Besonders erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist die Leitfähigkeit der reinen Verbindung DOID (**30**) ($S_p = -14\text{ °C}$), die $2,82 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ bei 70 °C erreicht. Leider zersetzt sich diese Verbindung ab 104 °C unter Abspaltung von Ethanol zur kristallinen Verbindung $\text{DOID}_{\text{hydrol.}}$ (**30**), deren (in *Abb. 8.2.1-6* nicht aufgeführte) Leitfähigkeit bei entsprechenden Temperaturen ca. 4 Größenordnungen geringer ist. Die Derivatisierung von DOID (**30**) bzw. von ähnlichen Glykolorilzyklen mit polymerisierbaren Gruppen gelang unter der Maßgabe, die aziden Protonen nicht einzubüßen, nicht.

Es sei angemerkt, dass die Polymere PTPMA (**20**) und PPTDP (**26**) im molaren Verhältnis von 1:1, 1:2 und 1:3 (jeweils bezogen auf die Polymerwiederholungseinheit) auch mit Phosphorsäure (PA) gemischt wurden. Die Leitfähigkeiten dieser Systeme liegen jeweils etwa 0,5, 0,7 bzw. 0,8 Größenordnungen über denen der reinen Systeme. Im Falle von DOID (**30**) bewirkt die Anwesenheit von PA dagegen eine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur von 104 °C auf 65 °C . Da die Problematik des „washing out-Effekts“ der niedermolekularen PA-Moleküle sowie die Ausbildung von Anhydriden unter Wasserabspaltung bei längerem Verharren bei Temperaturen $T \geq 150\text{ °C}$, was beides ein Absinken der Leitfähigkeit zur Folge hat (s.a. *Einleitung 1.3*, S.15f), hinlänglich gut erforscht ist,^{43, 48, 108, 136} soll in der vorliegenden Arbeit nicht näher auf die Leitfähigkeiten der mit PA gemischten Systeme eingegangen werden! Der Umgang mit der äußerst hygroskopischen wasserfreien PA bei der Probenvorbereitung und während der impedanzspektroskopischen Messung macht es darüberhinaus nahezu unmöglich, den Beitrag von Wasser (auch durch die o.a. Ausbildung von Anhydriden unter Wasserabspaltung bei höheren Temperaturen) zur Leitfähigkeit zu separieren. Zudem liegt bei mit PA dotierten Systemen ein nicht vernachlässigbarer ionischer Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit seitens der Phosphat- bzw. Hydrogenphosphatgegenionen vor, der sich nur schwer abschätzen lässt (s.a. *Gl. 7-25* in *Kapitel 7.1.3*). Es sei daher ausdrücklich erwähnt, dass es sich bei den Leitfähigkeiten der behandelten Systeme um Leitfähigkeiten absolut wasserfreier

Materialien und Mischungen handelt, wie sie Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen zum Betrieb von bis zu 200 °C erfordern.

Zudem sei gesagt, dass die Auswertung sehr hoher Leitfähigkeiten von $\log \sigma(T) \geq -2,5 \text{ S cm}^{-1}$ schwierig ist, da sich die Plateaubereiche der Bode-Auftragung, die die jeweiligen Gleichstromleitfähigkeiten indizieren (vgl. Bereich II der *Abb. 7.1.1-5* in *Kapitel 7.1.1B*), ab diesen Leitfähigkeiten zunehmend aufwölben. Dies liegt an der Auflösungsgrenze des vorhandenen Impedanzspektrometers, da die Zuleitungen bei hohen Strömen vermehrt zur Impedanz beitragen.

Eine abschließende Einschätzung und Bewertung der H^+ -Leitfähigkeiten der Modellverbindungen, Oligomere und Polymere mit zyklischen Nucleobasen in der Seitenkette erfolgt in der *Zusammenfassung* in *Kapitel 9.2.1*.

8.2.2 Protonenleitfähigkeit der Poly(fluor)alkylenbiguanide

In *Abb. 8.2.2-1* sind die temperaturabhängigen Protonenleitfähigkeiten der Polyfluoralkylenbiguanide POFB (**31**) und PTFB (**32**) dargestellt (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35). Beide Polymere weisen bis zu ihrer jeweiligen Zersetzungstemperatur T_d keine Glasübergangstemperatur T_g auf (s.a. *Tab. 4.2.2*, S.74), was wohl auf die Fluoralkylengruppen zurückzuführen ist, die Rotationen um Bindungen in der Hauptkette stark einschränken.⁹⁶ Daher mussten die Leitfähigkeiten der reinen Polymere **31** und **32** in Form von Presslingen bestimmt werden (s.a. *Abb. 7.1.1-6b* in *Kapitel 7.1.1D*) und eine WLF-Anpassung der Datenpunkte konnte nicht erfolgen. Bei den Kurven in *Abb. 8.2.2-1* handelt es sich also um Verbindungslinien der Datenpunkte und nicht um WLF-Fits.

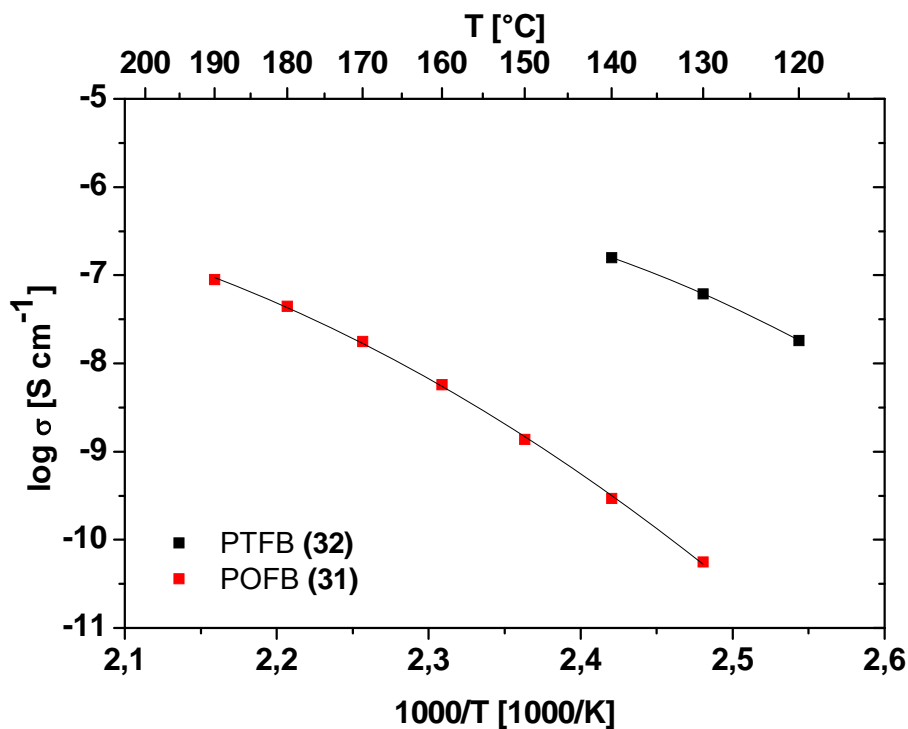


Abb. 8.2.2-1: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeiten der Polyfluoralkylenbiguanide POFB (**31**) und PTFB (**32**) (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35). Bei den Kurven handelt es sich um Verbindungslinien der Datenpunkte und nicht um WLF-Fits.

Die H^+ -Leitfähigkeiten von **31** bzw. **32** erreichen lediglich $8,91 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ bei 190 °C bzw. $1,58 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ bei 140 °C , wobei die um ca. 3 Größenordnungen höheren Leitfähigkeiten von **32** im Vergleich zu **31** bei gleichen Temperaturen als Beleg dafür angesehen werden kann, dass die o.a. Bindungsrotation umso

eingeschränkter ist, je mehr Fluoralkylengruppen in der Polymerhauptkette vorliegen. Selbst bei Messung unter Wasserdampf bei 1 atm und einer relativen Feuchtigkeit von 100 % (hierauf wird weiter unten noch näher eingegangen) konnten die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten von **31** und **32** nicht nennenswert gesteigert werden. Die Intention der Synthese der Polyfluoralkylenbiguanide **31** und **32** ergab sich nach dem Vorbild von perfluoriertem Nafion® (s. *Einleitung 1.3, Abb. 1.3-3, S.12*), da in einer vorherigen Reihe von Oligo- und Polyalkylenbiguaniden substantielle Protonenleitfähigkeiten gemessen wurden, die nachfolgend diskutiert werden sollen:

In einer ersten Messung wurde die Leitfähigkeit der kommerziell erhältlichen Verbindung 1,1'-Hexamethylen-bis-5-(4-chlorphenyl)biguanid (**HMCB**; Chlorhexidin, **CH**) untersucht. Dabei handelt es sich um ein antibakterielles Agens und Biozid ($S_p = 135\text{ °C}$), dessen funktionelle Biguanidgruppen ausdrücklich in der unprotonierten und nicht in der protonierten (z.B. Hydrochlorid-) Form vorliegen (vgl. *Abb. 2.2.2-1, S.34*).

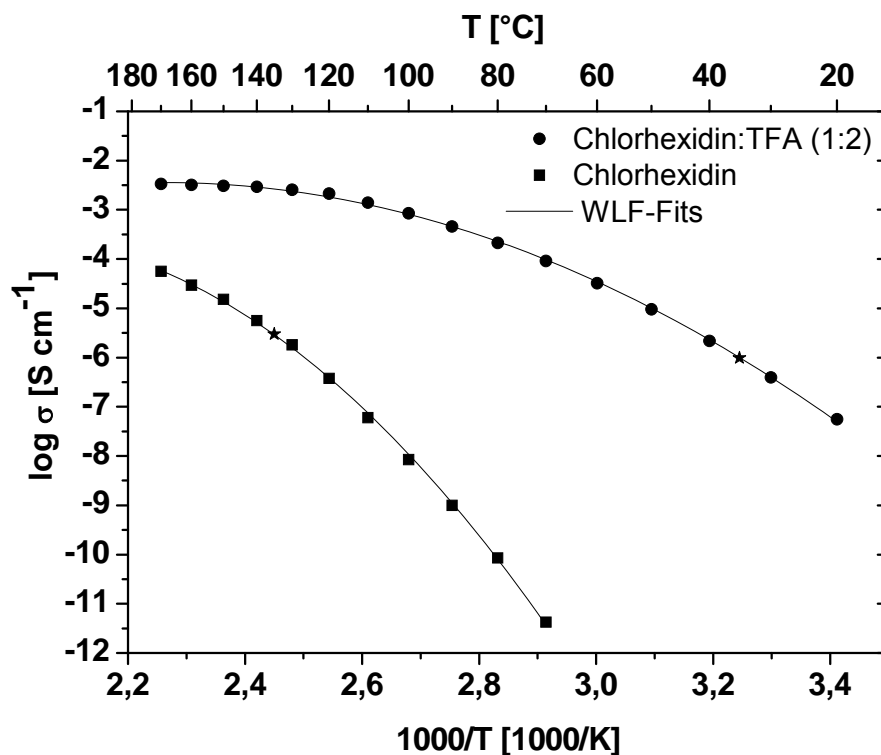


Abb. 8.2.2-2: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeiten der Modellverbindung Chlorhexidin (CH) und zusätzlich mit Trifluoressigsäure (TFA) im molaren Verhältnis von 1:2 dotiertem CH. Bei den Kurven handelt es sich um WLF-Fits, die mit Hilfe der entsprechenden Schmelztemperaturen S_p (durch Sterne markiert) erstellt wurden.

In *Abb. 8.2.2-2* sind die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der niedermolekularen Modellverbindung Chlorhexidin (CH) und CH, welches zusätzlich mit Trifluoressigsäure (TFA) im molaren Verhältnis von 1:2 gemischt wurde, dargestellt.

Die Leitfähigkeiten, die mit Hilfe von Abstandhaltern bestimmt wurden (s.a. *Abb. 7.1.1-6c* in *Kapitel 7.1.1D*), betragen am Schmelzpunkt $2,97 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ und $5,47 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Dotiert man CH dagegen in einem molaren Verhältnis von 1:2 mit Trifluoressigsäure (TFA) (dies erfolgte unter homogenen Bedingungen von in Methanol gelöstem CH und der vollständigen Entfernung des Methanols im Anschluss), wodurch die beiden Biguanidgruppen (theoretisch) in der jeweils einfach protonierten Form vorliegen (vgl. *Abb. 2.2.2-1*, S.34), so sinkt der Schmelzpunkt dieses Systems im Vergleich zum reinen CH um 100 K auf $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (s.a. *Tab. 8.2.2-1*) und die Leitfähigkeit steigt stark an. Sie beträgt am Schmelzpunkt $9,80 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ und erreicht über einen sehr flachen Kurvenverlauf bereits $1,41 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und schließlich $3,59 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (*Abb. 8.2.2-2*). Der Grund für diesen enormen Anstieg der Leitfähigkeit, der sich zwischen 70 und $170 \text{ }^\circ\text{C}$ auf ca. 8 bis 1,8 Größenordnungen beläuft, ist zum einen auf den Zusatz von TFA, aber nicht zuletzt auf die große pK_s -Verschiebung von ca. $\text{pK}_s = 14$ auf ca. $\text{pK}_s = 3$ zurückzuführen, die aus der Überführung der unprotonierten in die einfach protonierte Biguanidform mittels der Dotierung mit TFA resultiert (vgl. *Abb. 2.2.2-1*, S.34).

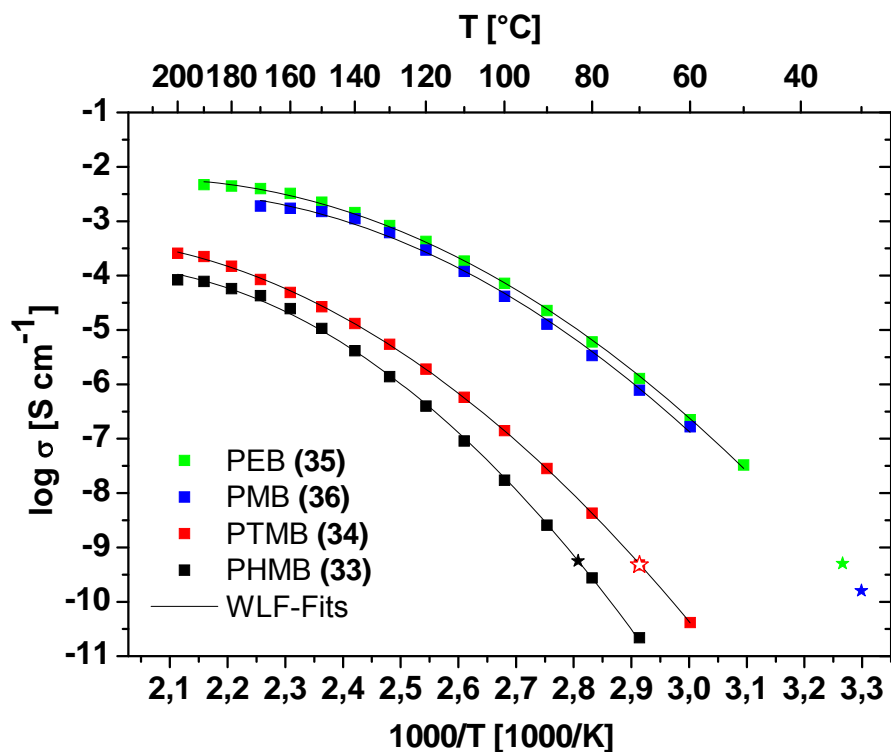


Abb. 8.2.2-3: Temperaturabhängige Protonenleitfähigkeiten der Polyalkylbiguanide PHMB (33), PTMB (34), PEB (35) und PMB (36) (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35). Bei den Kurven handelt es sich um WLF-Fits. Die entsprechenden Glasübergangstemperaturen T_g sind durch Sterne markiert.

Aus den Leitfähigkeitsergebnissen von CH und zusätzlich mit TFA gemischtem CH (Abb. 8.2.2-2) entstand die Motivation, eine Serie an Polyalkylenbiguaniden zu synthetisieren und bezüglich ihrer Leitfähigkeiten zu untersuchen. Abb. 8.2.2-3 zeigt die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der Polyalkylenbiguanide PHMB (**33**), PTMB (**34**), PEB (**35**) und PMB (**36**) (s.a. Übersichtstab. 2.2.3, S.35). Bei den Kurven handelt es sich um WLF-Fits. Die entsprechenden Glasübergangstemperaturen T_g sind durch Sterne markiert. Die Leitfähigkeiten der einfach protonierten Hydrochloridformen dieser Polybiguanidserie nehmen in der Reihenfolge **33** < **34** < **36** < **35** zu und erreichen konkret im Falle von PHMB (**33**) $8,32 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei 200 °C, PTMB (**34**) $2,57 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 200 °C, PMB (**36**) $1,91 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 170 °C und PEB (**35**) $4,68 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 190 °C. Mit kleiner werdender T_g des Systems nimmt die Leitfähigkeit (bei vergleichbaren Temperaturen) mit Ausnahme von PMB (**36**) also sukzessive zu. Der Grund für die Ausnahmestellung von **36** ist nicht zu erklären. Auch die Leitfähigkeiten ($\log \sigma(T_g)$) betragen bei **33**, **34**, **35** ca. $-9,3 \text{ S cm}^{-1}$ und bei **36** lediglich $-9,8 \text{ S cm}^{-1}$ (Tab. 8.2.2-1).

Probe	C_1	C_2	T_g ^{a)}	$\log \sigma(T_g)$	T_0 ^{b)}	$\log A$	B
		[K]	[K]	[S cm ⁻¹]	[K]	[S cm ⁻¹ K ^{0,5}]	[10 ³ K]
Chlorhexidin (CH)	6,13	124,67	408 ^{*)}	-5,52 ^{*)}	283	2,19	0,80
CH:TFA (1:2)	5,74	70,72	308 ^{*)}	-6,01 ^{*)}	237	1,60	0,46
PHMB (33)	9,79	93,24	356	-9,25	263	2,32	0,96
PTMB (34)	10,51	99,75	343	-9,32	243	2,65	1,07
PEB (35)	10,78	76,49	306	-9,30	230	3,39	0,90
PMB (36)	11,47	79,53	303	-9,80	224	3,94	1,05

^{a)} kalorimetrisch bestimmte Glastemperatur (invariant)

^{b)} $T_0 = T_g - C_2$ (invariant)

^{*)} bezogen auf den Schmelzpunkt

Tab. 8.2.2-1: WLF- und VFT-Fitparameter für die temperaturabhängigen Protonenleitfähigkeiten der Modellverbindung Chlorhexidin (CH) (zusätzlich mit Trifluoressigsäure (TFA) im molaren Verhältnis von 1:2 dotiert) und der Polyalkylenbiguanide PHMB (**33**), PTMB (**34**), PEB (**35**) und PMB (**36**).

Durch Einsetzen der kalorimetrisch bestimmten Glastemperatur T_g als Referenztemperatur T_{ref} der WLF-Gleichung (s. Gl. 7-42 in Kapitel 7.1.3) werden zunächst die Parameter C_1 und C_2 erhalten. Im Falle von CH und CH:TFA (1:2) wurden hierfür die jeweiligen Schmelzpunkte S_p verwendet. Über die Beziehung $T_0 = T_g - C_2$ lässt sich sodann die zur VFT-Auftragung benötigte Vogel-Temperatur T_0 ermitteln. Durch die

VFT-Auftragung von $(\log \sigma(T) + \log T^{0,5})$ gegen $(1000/(T-T_0))$ erfolgt die Bestimmung von $(\log A)$ als Ordinatenabschnitt und B als (negative) Steigung einer linearen Anpassung der Form $y = -B x + (\log A)$ (Abb. 8.2.2-4). Sämtliche ermittelte WLF- und VFT-Anpassungsparameter für die temperaturabhängigen Protonenleitfähigkeiten der Modellverbindung Chlorhexidin (CH), zusätzlich mit Trifluoressigsäure (TFA) im molaren Verhältnis von 1:2 dotiertem CH und der Polyalkylenbiguanide PHMB (33), PTMB (34), PEB (35) und PMB (36) sind in Tab. 8.2.2-1 aufgeführt.

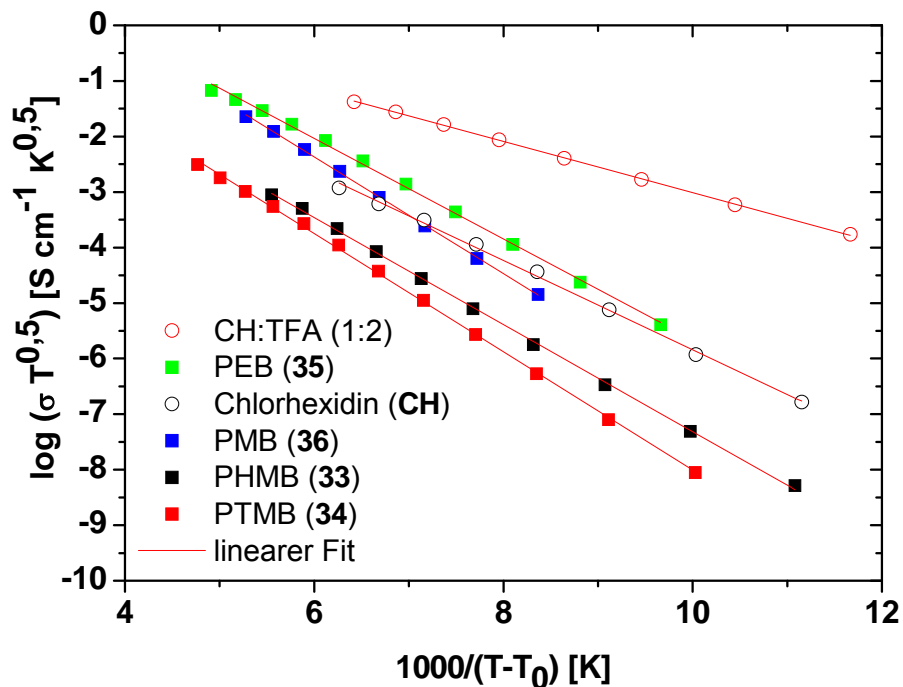


Abb. 8.2.2-4: VFT-Plot der Modellverbindung Chlorhexidin (CH) (zusätzlich mit Trifluoressigsäure (TFA) im molaren Verhältnis von 1:2 dotiert) und der Polyalkylenbiguanide PHMB (33), PTMB (34), PEB (35) und PMB (36).

Auf die VFT- und WLF-Anpassungsparameter von CH und CH:TFA (1:2) soll nicht näher eingegangen werden, da sie aus den jeweiligen Schmelztemperaturen dieser Systeme ermittelt wurden. Die Datenpunkte von CH und CH:TFA (1:2) in Abb. 8.2.2-2 konnten dennoch mittels diesen Parametern über die WLF-Gleichung 7-42 gefittet werden. Es fällt auf, dass sich die Steigungen von CH und CH:TFA (1:2) in Abb. 8.2.2-4 von denen der Polyalkylenbiguanide unterscheiden, was auf einen leicht anderen Leitfähigkeitsmechanismus in den niedermolekularen CH-Systemen schließen lässt. Die C_2 -Werte der Polyalkylenbiguanide 33, 34, 35 und 36 in Tab. 8.2.2-1 variieren zwischen ca. 76 und 100 K und ihre ermittelten Vogel-Temperaturen T_0 liegen daher zwischen 224 bzw. 263 K. Die Werte der phänomenologischen

Konstanten von $(\log A)$ bzw. B schwanken zwischen 2,32 und 3,94 S cm⁻¹ bzw. 960 und 1070 K. Ein Vergleich mit anderen Systemen fällt bei den Polyalkylenbiguaniden generell schwer, da in der Literatur keine vergleichbaren Systeme bekannt sind. Vergleicht man die C_2 -Werte jedoch mit denen, die Scharfenberger et al. für diverse niedermolekulare und polymere Imidazolderivate gefunden hat und 50 - 60 K betragen,¹¹⁸ so fällt auf, dass die C_2 -Werte der Polyalkylenbiguanide in *Tab. 8.2.2-1* um ca. 16 - 50 K höher liegen. Wegen $T_0 = T_g - C_2$ bedeutet das, dass die ermittelten Vogel-Temperaturen T_0 trotz größerer T_g s im Vergleich zu den Imidazolderivaten im ungefähr gleichen Temperaturbereich von 240 ± 20 K liegen. Zudem fällt auf, dass die Leitfähigkeiten $(\log \sigma(T_g))$ der reinen Imidazolderivate von Scharfenberger et al. beim jeweiligen T_g lediglich ca. -11 bis -13 S cm⁻¹ betragen, wohingegen die Leitfähigkeiten der vorliegenden Polyalkylenbiguanide **33**, **34**, **35** und **36** -9,3 bis -9,8 S cm⁻¹ bei T_g erreichen (vgl. bei den Systemen von **20** und **26** in *Tab. 8.2.1-1, Kapitel 8.2.1*: -4 bis -7 S cm⁻¹). Dieser Unterschied um ca. eins bis drei Größenordnungen lässt sich auf die im Vergleich zu den Imidazolderivaten azideren Protonen der Polyalkylenbiguanidhydrochloride und dem Vorliegen insbesondere mehrerer Protonenakzeptoren pro Polymerwiederholungseinheit zurückführen.

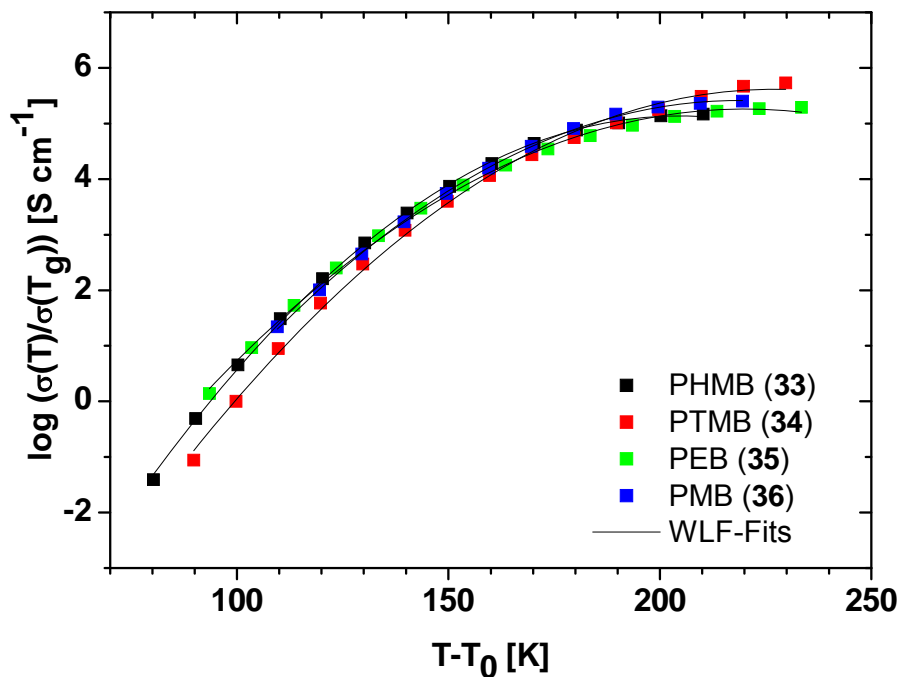


Abb. 8.2.2-5: WLF-Auftragung der Leitfähigkeit der Polyalkylenbiguanide PHMB (**33**), PTMB (**34**), PEB (**35**) und PMB (**36**), normiert auf die jeweilige Vogel-Temperatur T_0 und die Leitfähigkeit $\sigma(T_g)$ bei T_g (WLF-Masterkurve).

Normiert man in einer WLF-Auftragung ($\log \sigma(T) - \log \sigma(T_g)$) gegen $(T-T_0)$ die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ auf den Wert $\sigma(T_g)$ bei der Glasübergangstemperatur und auf die reduzierte Temperatur $(T-T_0)$, so kommen die jeweiligen Leitfähigkeitskurven der Polyalkylenbiguanide **33**, **34**, **35** und **36** im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu zur Deckung (*Abb. 8.2.2-5*). Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird mittels dieser Auftragung unabhängig vom Produkt von μ_i und n_i (s. *Gl. 7-26* in *Kapitel 7.1.3*), so dass Systeme, in denen der Protonentransport nach demselben Mechanismus abläuft, im Idealfall zur vollständigen Deckung kommen (WLF-Masterkurve). Dies ist bei **33**, **34**, **35** und **36** recht gut der Fall. Ähnlich lässt sich auch eine WLF-Masterkurve durch die Auftragung von $(\log \sigma(T) - \log \sigma(T_g))$ gegen die reduzierte Temperatur $(T-T_g)$ erhalten.

Die Verschiebungsfaktoren $(\log \sigma(T) - \log \sigma(T_g))$ (s.a. *Gl. 7-43* in *Kapitel 7.1.3*) liegen bei **33**, **34**, **35** und **36** zwischen ca. -1 und 6 S cm^{-1} (*Abb. 8.2.2-5*). Aufgrund der um eins bis drei Größenordnungen niedrigeren Leitfähigkeiten $\log \sigma(T_g)$ bei T_g liegen die Verschiebungsfaktoren der Imidazolsysteme von Scharfenberger et al. im Vergleich dazu zwischen ca. 1 bis 9 S cm^{-1} .¹¹⁸

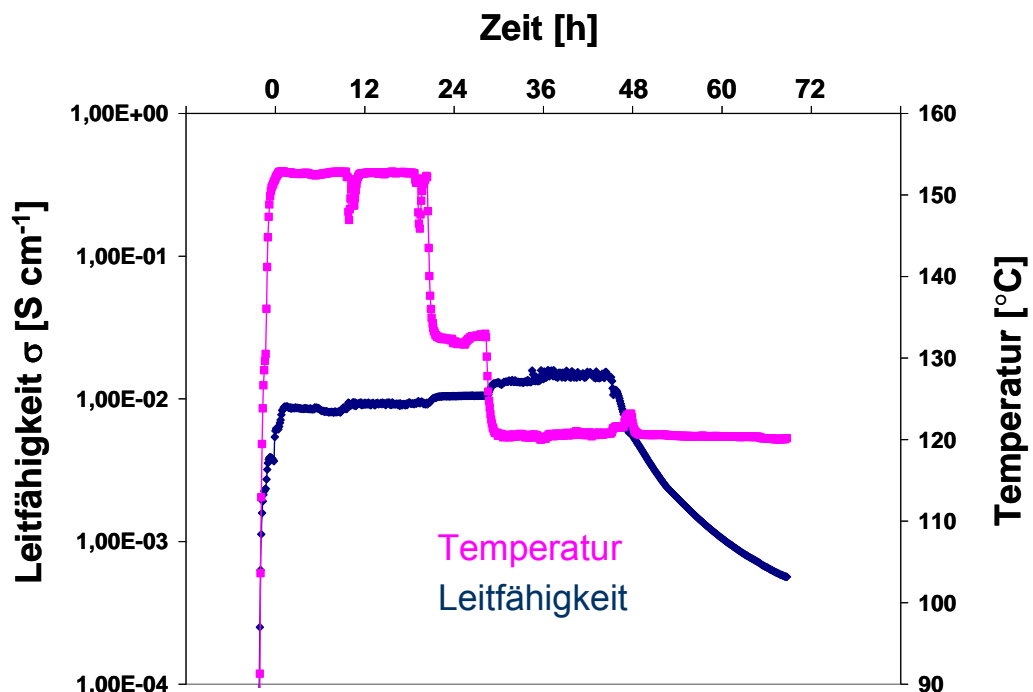


Abb. 8.2.2-6: Leitfähigkeit von PEB (35) unter Wasserdampf bei 1 atm und verschiedenen Temperaturen.

Die Leitfähigkeit des höchstleitfähigen Polyalkylenbiguanids PEB (**35**), das bei trockenen Bedingungen $4,68 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 190 °C erreicht (*Abb. 8.2.2-3*), wurde

zusätzlich unter Wasserdampf bei 1 atm und verschiedenen Temperaturen untersucht (*Abb. 8.2.2-6*). In *Abb. 8.2.2-6* erkennt man, dass die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ von PEB (**35**), die mit Hilfe von Abstandhaltern aus Teflon bestimmt wurde (s.a. *Abb. 7.1.1-6c* in *Kapitel 7.1.1D*), (nach 72-stündigem Spülen mit Stickstoff und Einregeln des Wasserdampfs) beim Temperieren auf ca. 153 °C sofort rapide ansteigt und sich innerhalb von ca. 20 min bei ca. $9,84 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ($\log \sigma = -2,01 \text{ S cm}^{-1}$) bei 153 °C einpendelt. Die Leitfähigkeit bei trockenen, wasserfreien Bedingungen beträgt im Vergleich dazu $2,34 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 153 °C ($\log \sigma = -2,63 \text{ S cm}^{-1}$) und liegt damit rund 0,6 Größenordnungen niedriger. Durch Reduzierung der Temperatur auf 133 °C nach 21 Stunden bzw. weiterer Reduzierung auf 121 °C nach 28 Stunden wird die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ auf ca. $1,05 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ($\log \sigma = -1,98 \text{ S cm}^{-1}$) bzw. ca. $1,18 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ($\log \sigma = -1,93 \text{ S cm}^{-1}$) erhöht (*Abb. 8.2.2-6*). Dagegen betragen die Leitfähigkeiten bei trockenen, wasserfreien Bedingungen $9,86 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($\log \sigma = -3,01 \text{ S cm}^{-1}$) bei 133 °C bzw. $4,39 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($\log \sigma = -3,36 \text{ S cm}^{-1}$) bei 121 °C und liegen somit 1,03 bzw. 1,43 Größenordnungen niedriger (*Abb. 8.2.2-3*). Die Tatsache, dass die Leitfähigkeiten mit abnehmender Temperatur von 153 °C über 133 °C zu 121 °C größer werden, kann so erklärt werden, dass der Wassergehalt, der die Leitfähigkeit begünstigt, im System **35** bei diesen Temperaturen unterschiedlich groß ist, d.h. mit steigender Temperatur abnimmt. Dies deckt sich gut mit den Ergebnissen von Jiang.¹³⁶

Wird nach 45 Stunden die Wasserdampfzufuhr gestoppt, die Temperatur jedoch konstant bei 121 °C gehalten, so sinkt die Leitfähigkeit und nähert sich sukzessive dem Wert von $4,39 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ($\log \sigma = -3,36 \text{ S cm}^{-1}$) wie sie bei trockenen, wasserfreien Bedingungen bei 121 °C beträgt (vgl. *Abb. 8.2.2-3* und *Abb. 8.2.2-6*).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Leitfähigkeiten der Polyalkylenbiguanide **33**, **34**, **35** und **36** durch Wasserdampf gesteigert werden können, wobei die jeweils höchsten Leitfähigkeiten dieser Systeme in Anwesenheit von Wasserdampf bei Temperaturen zwischen ca. 105 und 120 °C erreicht werden.

Abschließend sei erwähnt, dass Versuche, die Chloridgegenionen der Polyalkylenbiguanidhydrochloride (s.a. *Syntheschema 2.2.2*, S.33) vollständig gegen andere Gegenionen wie z.B. Triflatanionen mittels Natriumtrifluormethansulfonat auszutauschen, nicht funktionierten, da das entstehende NaCl nie vollständig zu entfernen war. Während die Säulenchromatographie bei diesen

Systemen, wie bereits in *Kapitel 3.2.2* (S.47) beschrieben, nicht gelingt, da es durch die funktionellen Biguanidgruppen zur Adsorption auf dem Trägermaterial kommt, bewirkt die Dialyse ein unvollständiges Herausdiffundieren beider Spezies, sowohl der Natrium- und Chlorid- als auch der Triflationen in Form von Trifluormethansulfonsäure. Auch durch Aus- bzw. Umfällen der Polyalkylenbiguanidhydrochloride **33**, **34**, **35** und **36**, welche ausschließlich in Wasser und Methanol (und DMSO) löslich sind, lässt sich das NaCl nicht entfernen bzw. wird auch das Triflatanion mitausgeschwemmt.

Aus Gründen der Unmischbarkeit der Polyalkylenbiguanide mit Poly(4-styrolsulfonsäure) Natriumsalz (PSSNa) gelang es ebenfalls nicht, die Cl-Gegenanionen polymeranalog auszutauschen. Eine weitere Problematik in diesem Zusammenhang stellt die Erkenntnis dar, dass sich die zweifach protonierten Formen der Polyalkylenbiguanide (vgl. *Abb. 2.2.2-1*, S.34) in Methanollösung bereits knapp über Raumtemperatur zersetzen, was ein Dotieren von **33**, **34**, **35** und **36** mittels zusätzlicher Säure (wie z.B. Phosphorsäure oder Trifluoressigsäure) zur Messung der Leitfähigkeit stark einschränkt bzw. überflüssig macht. Es wird vermutet, dass diese Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von intermediären Carbeniumionen erfolgt, was sich jedoch durch TGA/MS-Analyse nicht beweisen lässt.

Aufgrund dieser Einschränkungen lässt sich der Beitrag der Chloridionen der Polyalkylenbiguanidhydrochloride zur Leitfähigkeit nur schwer abschätzen, d.h. in welchem Maße es sich (gemäß *Gl. 7-25* in *Kapitel 7.1.3*) bei den Leitfähigkeiten in *Abb. 8.2.2-2* und *Abb. 8.2.2-3* um reine Protonenleitfähigkeiten bzw. um ionische Beiträge zur Leitfähigkeit seitens der Chloridionen handelt.

Vergleicht man jedoch die sehr ähnlichen Leitfähigkeiten der sehr ähnlichen Verbindungen von 1,1'-Hexamethylen-bis-5-(4-chlorphenyl)biguanid (Chlorhexidin: unprotonierte funktionelle Biguanidgruppen; chloridfrei; $S_p = 135$ °C) in *Abb. 8.2.2-2* und von PHMB (**33**) (einfach protonierte funktionelle Biguanidgruppen; Hydrochloridform; $T_g = 83$ °C) in *Abb. 8.2.2-3*, lässt sich mutmaßen, dass sich der Beitrag der Chloridionen auf eine höhere Gesamtleitfähigkeit bei 70 °C um ca. 0,7 Größenordnungen, bei 100 °C noch um ca. 0,3 Größenordnungen und ab 120 °C im Rahmen der Messgenauigkeit nur gering auswirkt.

Eine weitere Aussage über den Beitrag der Chloridionen der Polyalkylenbiguanidhydrochloride zur Leitfähigkeit ermöglicht das folgende *Kapitel 8.2.3*.

8.2.3 H⁺-Diffusionskoeffizienten von Polyethylenbiguanid (PEB) (35)

In Abb. 8.2.3-1 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten der NH-Protonen $D(H_{NH})$ von PEB (35) in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Sie wurden mittels einem ¹H-PFG-NMR-Spektrometer (50 MHz, Eigenbau) bei Temperaturen zwischen ca. 107 und 126 °C bestimmt.*

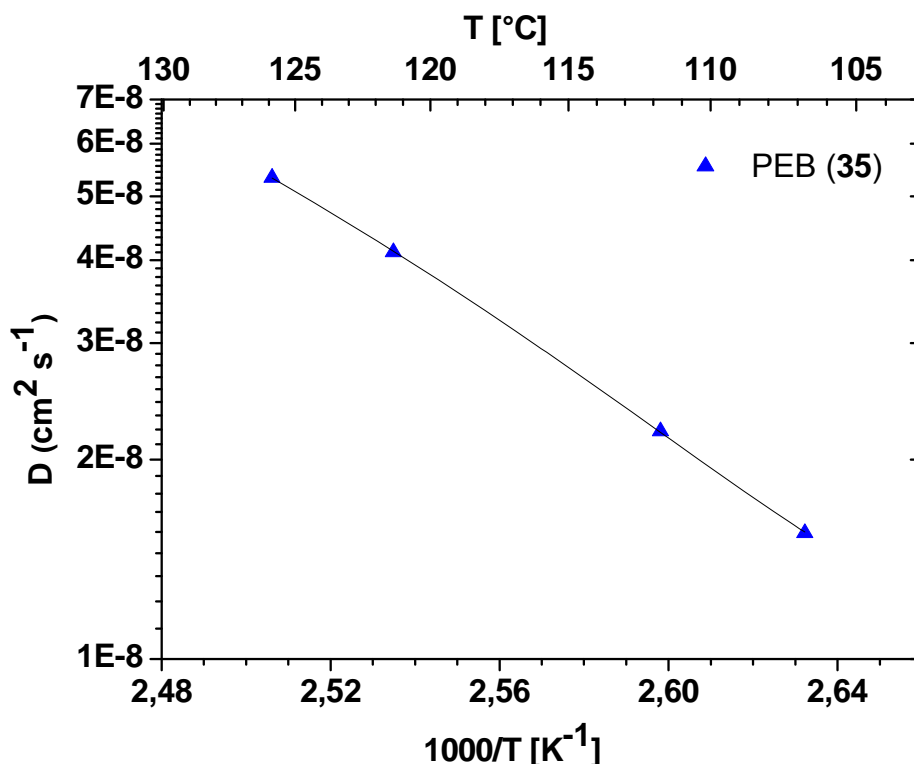


Abb. 8.2.3-1: Arrhenius-Auftragung der Selbstdiffusionskoeffizienten der NH-Protonen $D(H_{NH})$ von PEB (35).*

Über die PFG-NMR-Methode (vgl. Kapitel 7.1.2) ist es unabhängig von Modellannahmen möglich, die Selbstdiffusionskoeffizienten mobiler Spezies auf einer makroskopischen Skala zu bestimmen ($\sim \mu\text{m}$).¹³⁷ Im Falle der ¹H-PFG-NMR stellen insbesondere die NH-Protonen der funktionellen Biguanidgruppen aber auch die Poly- und Oligoethylenbiguanid-Moleküle selbst diese mobilen Spezies im System PEB (35) dar. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der NH-Protonen $D(H_{NH})$ betragen im vorliegenden Temperaturbereich zwischen $1,55 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $5,33 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Abb. 8.2.3-1). Wie bei den Leitfähigkeiten von 35 in Abb. 8.2.2-3 in Kapitel 8.2.2

* Die PFG-NMR-Messungen wurden von Dr. Carla C. de Araujo am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt.

lässt sich bei den Diffusionsdaten trotz des recht kleinen Temperaturbereichs ein Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Verhalten erkennen. Die genauen Selbstdiffusionskoeffizienten der NH-Protonen $D(H_{NH})$ von PEB (**35**) sind für vier Temperaturen in *Tab. 8.2.3-1* aufgeführt.

T (°C)	T (K)	1000/T (K ⁻¹)	D (10 ⁻⁸ cm ² s ⁻¹)
106,9	379,9	2,63	1,55
111,9	384,9	2,60	2,19
121,5	394,5	2,53	4,08
126,0	399,0	2,51	5,33

*Tab. 8.2.3-1: Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten der NH-Protonen $D(H_{NH})$ von PEB (**35**) bei Temperaturen zwischen ca. 107 und 126 °C wie sie in *Abb. 8.2.3-1* aufgetragen sind.*

Dagegen liegen die molekularen Diffusionskoeffizienten $D(H_{CH})$ größerer Moleküle (wie z.B. der zyklischen Oligomere mit Imidazolresten von Scharfenberger et al.) in diesem Temperaturbereich bei ca. 10^{-10} bis 10^{-11} cm² s⁻¹.⁴⁷ Da bei PEB (**35**) keine molekularen Diffusionskoeffizienten innerhalb der Auflösungsgrenze detektiert werden konnten, bedeutet dies, dass die Poly- und Oligoethylenbiguanid-Moleküle **35** im Vergleich zu den zyklischen Oligomeren mit Imidazolresten von Scharfenberger et al. wesentlich unbeweglicher sind, was sich auch in der ca. 30 °C höheren Glasktemperatur von PEB (**35**) widerspiegelt. Scharfenberger et al. berechneten, dass die in den untersuchten Imidazolsystemen temperaturabhängige Leitfähigkeit, die ausschließlich durch die molekulare Diffusion, d.h. durch den Vehikelmechanismus hervorgerufen wird, ca. 10^{-7} bis 10^{-8} S cm⁻¹ beträgt.⁴⁷ Daraus folgt wiederum, dass die Leitfähigkeit im vorliegenden Fall **35** noch dominierender als bei den Imidazolderivaten von Scharfenberger über den Strukturdiffusionsmechanismus abläuft und dem Vehikelmechanismus unter den trockenen, wasserfreien Bedingungen bei **35** in *Abb. 8.2.2-3* so gut wie keine Bedeutung zukommt (s.a. *Einleitung, Abb. 1.3-6*, S.18). Es liegt jedoch auf der Hand, dass man die Erhöhung der Leitfähigkeit um bis zu 1,43 Größenordnungen bei 121 °C, die bei Messung unter Wasserdampf bei 1 atm, d.h. in Anwesenheit von Wassermolekülen erreicht wurde (*Abb. 8.2.2-6*), vor allem auf den stark vergrößerten Beitrag durch den Vehikelmechanismus zurückführt.

Es sei erwähnt, dass weitere Aussagen und analoge Berechnungen etwa zu einer genaueren Bestimmung der Beiträge von Vehikel- und Strukturdiffusionsmechanismus zur Leitfähigkeit, wie sie Scharfenberger et al. machten, an dieser

Stelle nicht möglich waren, da die hierzu benötigten Daten in Stuttgart zu voreilig gelöscht wurden.

Sowohl die Leitfähigkeitswerte unter wasserfreien, undotierten Bedingungen als auch die Selbstdiffusionskoeffizienten der NH-Protonen $D(\text{H}_{\text{NH}})$ von PEB (**35**) und den zyklischen Oligomeren mit Imidazolresten von Scharfenberger et al. liegen (im vorliegenden Temperaturbereich für **35**) zwischen 107 und 126 °C in der gleichen Größenordnung.⁴⁷ Dies kann (unter Einbeziehen der o.a. Beiträge von Vehikel- und Strukturdiffusionsmechanismus zur Leitfähigkeit) als Bekräftigung der Vermutung in *Kapitel 8.2.2* angesehen werden, dass der Beitrag der Chloridionen zur Gesamtleitfähigkeit bei 110 °C nicht mehr als ca. 0,20 Größenordnungen ausmachen und ab 120 °C im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu vernachlässigt werden kann.

Vergleicht man hierzu allerdings die Selbstdiffusionskoeffizienten der mobilen Spezies in gequollenem Nafion[®], die bereits $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei RT betragen und auf der sehr hohen Mobilität von Wasser-Trägermolekülen beruhen (s.a. *Einleitung, Abb. 1.3-3, S.12f*), so lässt sich schlussfolgern, dass der Vehikelmechanismus in solchen Systemen demjenigen in wasserfreien Materialien bei weitem überlegen ist. Genau hierin liegt die große Herausforderung an wasserfreie Materialien, die Anwendung in HT-Brennstoffzellen bei mindestens gleich hohen Leitfähigkeiten finden sollen.

Eine abschließende Einschätzung und Bewertung der H^+ -Leitfähigkeiten der Poly(fluor)alkylenbiguanide erfolgt in der *Zusammenfassung* in *Kapitel 9.2.2*.

9 Zusammenfassung

9.1 Lithiumleiter

9.1.1 Li⁺-Leitfähigkeiten der Polymere mit 2-Oxo-1,3-dioxolanresten in der Seitenkette

Während sich der überragende Anteil der aktuellen Forschung im Rahmen von Festkörper-Polymerelektrolyten für sekundäre Lithiumionenbatterien damit befasst, niedermolekulare organische Lösungsmittel für Lithiumsalze gegen Polymere zu ersetzen, die auf Polyethylenoxid (PEO) basieren bzw. Oligoethylenoxidsegmente aufweisen, zeigt die vorliegende Arbeit eine alternative Herangehensweise auf.

Angesichts der Tatsache, dass Mischungen von Ethylen- (EC) und Propylencarbonat (PC) in der Praxis als geeignete Lösungsmittel für gängige Lithiumsalze verwendet werden und als Elektrolyte in Lithiumionenbatterien Anwendung finden, wird vorliegend ein effizienter synthetischer Zugang zu einer Reihe von Polymeranalogen dieser Lösungsmittel vorgestellt. Die radikalische Polymerisation von Methacrylat- bzw. Acrylatestern mit zyklischen Carbonatresten in ihrer Esterseitenkette liefert hochmolekulare Polymere, die ausreichende thermische Stabilitäten von 196–234 °C und je nach Typ der Polymerhauptkette und Seitenkettenlänge Glasübergangstemperaturen T_g zwischen 11 und 94 °C aufweisen. Alle entsprechend synthetisierten Polymere sind gute Lösungsmittel für die Lithiumsalze Lithium-bis-trifluormethansulfonimid (LiTFSI) und Lithium-bis-oxalatoborat (LiBOB), die übliche Komponenten in Festkörper-Polymerelektrolyten in Lithiumionenbatterien darstellen. Mischungen der Homopolymere mit diesen Salzen mit ergaben hohe Ionenleitfähigkeiten, die mittels Impedanzspektroskopie ermittelt wurden. Die Zugabe von äquimolaren Mengen an Propylencarbonat als Weichmacher bewirkt einen substantiellen Anstieg der Leitfähigkeit um fast drei Größenordnungen auf ca. $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 40 °C im Falle des höchstleitfähigen Systems von Poly(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylacrylat (PDOA) (**11**), welches im molaren Verhältnis von 10:3 (bezogen auf die Polymerwiederholungseinheit) mit LiTFSI homogen gemischt wurde. Die auf diese Weise erzielte Leitfähigkeit ist durchaus interessant für technische Anwendungen.

Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit folgt einem modifizierten WLF-Verhalten und verläuft nicht linear gemäß Arrhenius. Vergleicht man die

temperaturabhängigen Ionenleitfähigkeiten der unterschiedlichen Systeme untereinander, so können die jeweiligen $T_{g,s}$ dieser Polymer-Salz-Mischungen (im Gegensatz zu Polymeren, die auf PEO bzw. EO basieren) jedoch nicht als dienliche Referenztemperaturen T_{ref} für eine konventionelle WLF-Anpassung der experimentellen Daten herangezogen werden. Stattdessen werden $T_{ref,s}$ zwischen 121 und 227 K gefunden, die somit mehr als 100 K unterhalb der $T_{g,s}$ der entsprechenden Systeme liegen. Dies deutet darauf hin, dass die Ionenmobilität durch Dipolrelaxationen der Seitenketten, wie sie für aliphatische Polymere mit Esterresten in der Seitenkette typisch sind, gesteuert wird.

In Übereinstimmung mit Erkenntnissen aus der Literatur wird ein Modell vorgeschlagen, in dem die tetraedrische Lithiumionenkoordination über die Carbonylfunktionen von vier vicinalen inter- und/oder intramolekularen Cyclocarbonatgruppen erfolgt (s.a. *Kapitel 8.1.1*, S.129). Die Diffusion der Lithiumionen kann demnach als ein Hüpfprozess beschrieben werden, der durch Fluktuationen der Dipoldichte um die Position des Lithiumions aktiviert wird. Die Aktivierungsenergie E_A für diesen Hüpfprozess wurde für das System PDOA (11):LiTFSI (6:1) mittels ^7Li -Festkörper-NMR-Spektroskopie ermittelt und beträgt unterhalb von T_g $10,24 \text{ kJ mol}^{-1}$. Kurz oberhalb von T_g stellt sich dagegen rasch eine gewisse Enddynamik der Lithiumionen ein.

Zusätzlich wurden für vier Polymer-Salz-Mischungen von PDOA (11) und PDOBMA (12) die Lithiumüberführungszahlen t_{Li^+} gegen metallische Lithiumelektroden bestimmt. In allen untersuchten Fällen steigt t_{Li^+} mit zunehmender Temperatur an. Im Falle von PDOA (11):LiTFSI (10:3) nimmt t_{Li^+} von 0,18 bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf 0,54 bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ zu.

9.1.2 Li^+ -Leitfähigkeiten der Polymere mit 4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuranresten in der Seitenkette

In Analogie zu *Kapitel 9.1.1* wird die Synthese, polymerchemische Charakterisierung jeweils eines Polymethacrylats und Polyacrylats mit zyklischen Pantolactonresten in der Esterseitenkette beschrieben. Die erzielten Ionenleitfähigkeiten der entsprechenden Systeme sind bei identischen Temperaturen jedoch ca. 1–2 Größenordnungen niedriger als diejenigen von PDOA (11):LiTFSI (10:3), was vor allem auf die niedrigere Dielektrizitätskonstante der Pantolactongruppe im Vergleich zur Cyclocarbonatgruppe, aber auch auf die deutlich

höheren $T_{g,s}$ der jeweiligen Polymer-Salz-Mischungen zurückgeführt wird. Da auch bei diesen Systemen die temperaturabhängige Ionenleitfähigkeit durch ein modifiziertes WLF-Verhalten beschrieben wird und die mittels DSC bestimmten $T_{g,s}$ nicht als Referenztemperaturen T_{ref} für eine konventionelle WLF-Anpassung der experimentellen Daten dienen, wird angenommen, dass die Diffusion der Lithiumionen ebenfalls als ein Hüpfprozess beschrieben werden kann, der durch Fluktuationen der Dipoldichte um die Position des Lithiumions aktiviert wird. Der große Einfluss der Dipolrelaxation der Polymerseitenketten kann in diesen Systemen also ebenfalls beobachtet werden, da Systeme mit niedrigeren $T_{g,s}$ nicht gleichbedeutend mit höheren erzielten Leitfähigkeiten sind. Die Tatsache, dass die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Systemfamilie in einer WLF-Masterkurve nicht durch die Polymerhauptkette, sondern – bei identischen Seitenketten – durch die Art des jeweiligen Lithiumsalzes bestimmt wird, kann als zusätzliche Bestätigung hierfür verstanden werden.

9.2 Protonenleiter

9.2.1 H⁺-Leitfähigkeiten der Modellverbindungen, Oligomere und Polymere mit zyklischen Nucleobasen in der Seitenkette

Durch die Notwendigkeit wasserfreier, protonenleitender Materialien für den Betrieb in HT-Brennstoffzellen bei 120 bis 200 °C, ergab sich am Vorbild von immobilisierten Imidazolderivaten die Motivation, eine Reihe von Modellverbindungen, Oligomeren und Polymeren mit Barbitursäure-, Hypoxanthin- und Imidazolidinongruppen bzw. -resten in der Seitenkette zu synthetisieren und polymerchemisch zu charakterisieren.

Über teils schwer zugängliche Synthesewege wurden Poly(2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trioxypyrimidin-5-yl)methacrylat (PTPMA) (**20**) und in schlechter Ausbeute Poly(8-(propen-2-yl)-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-purin-6(9*H*)-on) (PPTDP) (**26**) synthetisiert. Während diese Verbindungen hinreichende thermische Stabilitäten und T_{gs} von 105 bzw. 81 °C aufweisen, betragen ihre Protonenleitfähigkeiten, die einem WLF-Verhalten folgen, lediglich 3,6 bzw. $1,5 \times 10^{-5}$ S cm⁻¹ bei 140 °C. Die mittels DSC bestimmten T_{gs} dienen dabei als Referenztemperaturen T_{ref} für eine konventionelle WLF-Anpassung der experimentellen Daten, die über die Impedanzspektroskopie erhalten werden. Leitfähigkeiten, die von technischer Relevanz sein könnten, lassen sich bei sämtlichen Modellverbindungen, Oligomeren und Polymeren lediglich durch Zugabe des aprotischen Lösungsmittels N-Methylimidazol (NMI) erzielen und dadurch auf bis zu $5,5 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹ bei 50 °C steigern. Es sei jedoch explizit erwähnt, dass es sich hierbei um Leitfähigkeiten absolut wasserfreier Verbindungen handelt.

9.2.2 H⁺-Leitfähigkeiten der Poly(fluor)alkylenbiguanide

Im Falle der wasserfreien Protonenleiter für den Einsatz in HT-Brennstoffzellen bei Betriebstemperaturen von bis zu 200 °C wird in der vorliegenden Arbeit eine Alternative vorgestellt, in der die Polymerhauptkette gekoppelt und direkt am Protonentransportmechanismus beteiligt ist, d.h. dass der translatorisch diffusive Ionentransport auch entlang der Hauptkette und nicht (wie bei den Polymeren mit zyklischen Nucleobasen) ausschließlich zwischen benachbarten inter- und intramolekularen Seitenketten stattfindet. Die ursprüngliche Idee war hierbei, die

Abstände für die Protonen, um von Potentialminimum zu Potentialminimum zu hüpfen, insbesondere aufgrund der Abwesenheit von Wasser auf ein Minimum einzuschränken.

Daher wurden eine Reihe von Poly(fluor)alkylenbiguaniden mit unterschiedlicher Spacerlänge m synthetisiert und polymerchemisch charakterisiert. Die Molekulargewichte konnten nicht über die GPC, dafür aber via MALDI-TOF-Massenspektrometrie (u.a. nach vorheriger Fraktionierung mittels HPLC) bestimmt werden. Die thermischen Stabilitäten der Polyalkylenbiguanide liegen zwischen 172 und 228 °C und ihre T_{gs} sinken mit abnehmender Spacerlänge von 83 auf 30 °C. Sämtliche Polyalkylenbiguanide weisen sehr gute Fließ- und filmbildende Eigenschaften auf. Während die Leitfähigkeiten der Polyfluoralkylenbiguanide von ca. $1,6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ bei 140 °C zu vernachlässigen sind, weist insbesondere Polyethylenbiguanid (PEB) (**35**) eine bemerkenswert hohe Leitfähigkeit von ca. $4,7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 190 °C auf, die sich in Anwesenheit von Wasserdampf auf bis zu ca. $1,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 121 °C steigern lässt. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit sämtlicher synthetisierter Polybiguanide folgt einem WLF-Verhalten. Als Referenztemperaturen T_{ref} zur WLF-Anpassung der experimentellen Daten, die durch die Impedanzspektroskopie erhalten werden, dienen sowohl die entsprechenden T_{gs} als auch die ermittelten Vogel-Temperaturen T_0 .

Durch intensive Lösungs- und Festkörper-NMR-Untersuchungen lassen sich die zahlreichen, temperaturabhängigen tautomeren Grenzstrukturen der Biguanidfunktion detektieren und zuordnen. Darüber hinaus werden über die Festkörper-NMR-Spektroskopie die Aktivierungsenergien E_A für den Hüpfprozess der Protonen bestimmt. Im Falle von PEB (**35**) beträgt E_A im Temperaturbereich zwischen 268 und 324 K $5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese sehr niedrige E_A kann als Indiz dafür angesehen werden, dass tatsächlich Protonenleitfähigkeit gemessen wurde und der Beitrag der vorliegenden Chloridionen zur Ionenleitfähigkeit ab ca. 120 °C im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbar gering wird.

Es werden ebenfalls Diffusionskoeffizienten von PEB (**35**) präsentiert, die mittels PFG-NMR bestimmt wurden. Die Richtigkeit der Ergebnisse wird allerdings angezweifelt.

10 Experimenteller Teil

10.1 Geräte, Methoden und Chemikalien

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Merck, Riedel-de Haën und BASF in p.a.-Qualität bezogen und, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Gase Argon und Kohlendioxid wurden von der Firma Westfalen in Druckflaschen bezogen. Alle Polymerisationen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Für säulenchromatographische Reinigungen wurde Kieselgel 60 (F₂₅₄; 0.063-0.200 mm) von Merck verwendet.

DSC-Messungen

Zur Durchführung der DSC-Messung diente ein Mettler DSC-30 Differentialkalorimeter. Die Proben mit einer Masse um 10 mg wurden in Standard-Aluminium-Pfännchen unter Stickstoffatmosphäre vermessen. Dabei wurden die Proben jeweils drei aufeinanderfolgenden Heiz-Kühl-Zyklen unterworfen. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug 10 K/min. Vor den Messungen wurden die Proben im Vakuumtrockenschrank bei 50-70 °C getrocknet.

TGA-Messungen

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einer Thermowaage der Firma Mettler durchgeführt. Die Proben wurden vor den Messungen im Ölpumpenvakuum bei 50-70 °C getrocknet. Ca. 10 mg einer jeden Probe wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einer Rate von 10 K/min aufgeheizt.

GPC-Analysen (Ausschlusschromatographie)

Alle Elugramme wurden mit einem Equipment der Firma Waters erstellt. Sie wurden mit verschiedenen Säulen der Firma PSS aufgenommen, die mit GRAM[®]-Gel gepackt waren. Das Gel hatte unterschiedliche Porositäten von 100, 1000 und 3000 Å. Die Kalibrierung erfolgte mit PS. Als Eluent wurde in der Regel DMF benutzt. Die GPC-Analysen wurden mit Hilfe einer WinGPC Scientific Software (V 4.0 beta-14)

ausgewertet. Die Detektion erfolgte über UV-Absorption ($\lambda=270$ nm) und/oder Messung des Brechungsindex (RI 7512; Firma ERC).

HPLC-Analysen (Absorptionschromatographie)

Die Chromatogramme wurden mittels einer Merck Kartusche Purostar[®] RP 18e (3 μ m Partikelgröße) mit einer Säulenlänge von 125 mm und einem Durchmesser von 4mm erstellt und ggf. mit einem Säulensystem Spherisorb[®] ODS 2 (5 μ m; l=250 mm; \varnothing =4mm) der Firma Waters oder Interchim ODB (5 μ m; l=100 mm; \varnothing =4mm) verglichen. Die Detektion erfolgte über UV-Absorption bei 254 nm und Raumtemperatur. Als Fließmittel diente ein Gradient, angefangen mit THF:H₂O im Volumenverhältnis 1:19 bis zu reinem THF nach 10 bis 15 min bei einem Fluss von 1,0 ml/min. Durch Druckschwankungen der Pumpe HP 1100 von 20 bis 160 bar variierten die Retentionszeiten.

Kernresonanzspektren

Für die ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzspektrometrie standen ein Bruker AC-300 FT-NMR-Spektrometer (300 MHz), ein Bruker Spectrospin 250 (250 MHz) und ein Bruker AMX (500 MHz) zur Verfügung. Die chemische Verschiebung δ [ppm] der gemessenen Nuklide ist auf das angegebene deuterierte Lösungsmittel kalibriert. Die Aufspaltungen der Signale werden mit folgenden Abkürzungen beschrieben: s=Singulett, d=Dublett, dd=Doppel-Dublett, t=Triplett, m=Multiplett (jeweils Angabe des Schwerpunktes), ²J_H=geminale Kopplungskonstante, ³J_{HH}=vicinale Kopplungskonstante, ^{n>3}J_{HH}=Fernkopplungskonstante, c=cis, t=trans, b=breit.

FD-Massenspektrometrie

Die FD-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer ZAB2-SAFPD der Firma VG-Analytical bei einer Betriebsspannung von 8 kV aufgenommen.

TOF-Massenspektrometrie (TOF: time of flight)

Die TOF-Massenspektren wurden an einem Bruker Reflex TOF-Massenspektrometer mit 15-35 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Das Target wurde mit einem N₂-Laser (337nm, 3-5 ns-Pulse) beschossen.

IR-Spektroskopie

Die FTIR-Messungen wurden am Paragon 1000 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Messungen von Feststoffen wurden an KBr-Presslingen bzw. von Flüssigkeiten zwischen NaCl-Platten vorgenommen. Folgende Abkürzungen werden verwendet: ν =Valenzschwingung, δ =Deformationsschwingung; s, m, w: starke, mittlere, schwache Absorption; b: breites Signal.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Anorganisch Chemischen Institut der Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, ausgeführt.

Wechselstromleitfähigkeitsmessungen

Das Leitfähigkeitsverhalten der Polymere wurde ermittelt, indem dünne Filme der Polymere als Dielektrikum in einem Plattenkondensator vermessen wurden. Dazu wurden gesättigte Lösungen der Polymere und ggf. mit einem Lithiumsalz in einer ‚glove box‘ angesetzt, auf polierte Messingelektroden ($\varnothing=5-40$ mm) aufgebracht und das Lösungsmittel im Trockenschrank langsam abgedampft. Nach Bestimmung der Schichtdicke und eventueller Bedampfung mit Gold erfolgte die frequenzabhängige (10^{-3} Hz bis 10 MHz) Widerstandsmessung mit einem Solartron SI 1260 impedance / gain phase Analysator mit hochauflösendem dielektrischem Konverter (Alpha High Resolution Dielectric Analyzer) der Fa. Novocontrol. Die Messtemperatur wurde mit einem Thermostaten auf 0,2 K genau kontrolliert.

Dünnschichtchromatographie

Es wurden als stationäre Phase Alugram[®]-DC-Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator ($\lambda=254$ nm) verwendet, die eine Sichtbarmachung mittels UV-Detektor oder durch Anfärben mit Permanganat ermöglichten und somit zur Reaktionskontrolle beitrugen.

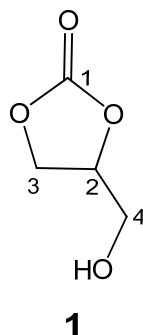
Trocknung

Das Trocknen der Monomere für die radikalische Polymerisation wurde im Ölpumpenvakuum bei ca. 10^{-2} mbar durchgeführt. Für anionische Polymerisationen wurden die Monomere an einem Diffusionspumpenstand CM Crystal der Firma Alcatel im Hochvakuum bei bis zu 10^{-5} mbar zusätzlich getrocknet. Alle Reaktionsgefäße hierzu waren aus Borosilikatglas und mit Teflon[®]-Hähnen versehen.

10.2 Synthesen

10.2.1 Synthesen der lithiumionenleitenden Monomere

4-Hydroxymethyl-[1,3]dioxolan-2-on (Glycerincarbonat) (**1**)^{55, 56, 57}



In einem 1l-Rundkolben mit Vigreux-Kolonne und Destillationsapparatur werden 199,48 g (2,27 mol) [1,3]Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat) in 130,38 g (1,42 mol) Propan-1,2,3-triol (Glycerin; 87 %ig) gelöst. Nach Zugabe von 1,0 g (10 mmol) katalytischem α -Aluminiumoxid wird 5 h lang bei 135–140 °C unter vermindertem Druck (15–60 mbar) hydrolysiertes Ethan-1,2-diol (Ethylenglykol; $K_{p_{\text{gef.}}}$ 88–90 °C [7 mbar]; $K_{p_{\text{Lit.}}}$ 196–198 °C) kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Man heizt das Ölbad langsam auf 200 °C und fraktioniert bei 0,02 mbar nacheinander überschüssiges Ethylencarbonat ($K_{p_{\text{gef.}}}$ 87–89 °C [0,02 mbar]; $K_{p_{\text{Lit.}}}$ 247 °C), nicht umgesetztes Glycerin ($K_{p_{\text{gef.}}}$ 112–114 °C [0,02 mbar]; $K_{p_{\text{Lit.}}}$ 290 °C) und schließlich Glycerincarbonat (**1**) ($K_{p_{\text{gef.}}}$ 128–133 °C [0,02 mbar]). Da Glycerin und Glycerincarbonat ein schlecht fraktionierbares Azeotrop bilden, schließt man eine säulenchromatographische Reinigung mit Essigester als Laufmittel an. Die Retardationsfaktoren betragen $R_f(\text{Glycerin, EE})=0.50$; $R_f(\text{Glycerincarbonat (1), EE})=0.44$. Auf diese Weise wird eine ölige, leicht gelbliche Flüssigkeit **1** erhalten, $n_D^{20}=1,4588$.

Ausbeute: 44,46 g (0,38 mol; 27 % d. Th.; Lit.⁵⁵: quantitativ).

NMR (250 MHz, CDCl_3):

$^1\text{H-NMR}$:

$\delta[\text{ppm}]$ = 2.69 (s, 1H, OH); 3.68 (dd, 1H, 4- CH_2 , $^2J_{4,4'}=13,0$ Hz, $^3J_{4,2}=3,5$ Hz); 3.97 (dd, 1H, 4'- CH_2 , $^2J_{4',4}=13,0$ Hz, $^3J_{4',2}=3,0$ Hz); 4.47 (m, 2H, 3- CH_2 , $^3J_{3,2}=8,5$ Hz); 4.79 (m, 1H, 2-CH, $^3J_{2,3}=8,5$ Hz, $^3J_{2,4}=3,5$ Hz, $^3J_{2,4'}=3,2$ Hz).

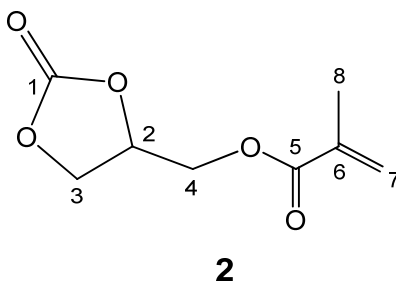
¹³C-NMR:

δ_C = 62.9 (3-C); 69.9 (4-C); 78.3 (2-C); 156.0 (1-C).

FTIR (NaCl):

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}]$ = 3406.1^b $\nu(\text{O-H})$; 2984.2^s $\nu(\text{C}^2\text{-H})$; 1857.5^s, 1799.0^s $\nu(\text{O-C(=O)-O})$; 1476.3^m, 1389.9^s $\delta(\text{CH}_2)$; 1177.8^s, 1115.8^m $\nu(\text{C-O-C})$; 1049.0^s $\nu(\text{C-O})$; 780.3^m $\delta(\text{CH}_2)$.

4-Methacryloxymethyl-[1,3]dioxolan-2-on
((2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat; DOMA) (2)^{52, 53, 54}



Variante A⁵³

Zu einem Gemisch von 10,18 g (86 mmol) Glycerincarbonat (**1**) und 6,47 g (65 mmol) Methylmethacrylat in einem 100ml-Reaktionskolben werden 1,11 g (21 mmol) frisch hergestelltes Natriummethanolat und 0,20 g (2 mmol) inhibierendes Hydrochinon hinzugegeben. Unter kräftigem Rühren und Inertgasatmosphäre kocht man 4,5 h bei 100–102 °C unter Rückfluss. Entstehendes Methanol und nicht umgesetztes Methylmethacrylat werden bei 106 °C und 20 mbar abdestilliert. Dann löst man den Rückstand in Benzol, wäscht mehrmals mit 30 %iger CaCl_2 -Lösung, 15 %iger Natronlauge und Wasser und erhält nach Abrotieren des organischen Lösungsmittels einen spröden, farblosen Feststoff **2**. Auch bei Zugabe von größeren Mengen Inhibitor zeigen die ¹H-Resonanzspektren im Widerspruch zur Literatur⁵³, dass ein niedermolekulares Homooligomer vorliegt, das keine Vinylgruppen mehr aufweist. Ausbeute: 15,08 g (81 mmol; 94 % d. Th.).

Bessere Darstellungsmöglichkeiten bieten:

Variante B⁵²

Eine Lösung von 6,41 g (54 mmol) Glycerincarbonat (**1**), 90 ml THF und 5,10 g (50 mmol) frisch destilliertem Triethylamin (über KOH getrocknet) wird mit einer Eis-

Kochsalz-Mischung auf 0 °C heruntergekühlt. Unter Rühren tropft man in einer Argonatmosphäre eine Lösung von 5,60 g (52 mmol) Methacrylsäurechlorid (97 %ig) in 30 ml THF so zu, dass die Reaktionstemperatur nicht über 5 °C steigt. Nach dem Zutropfen wird die Lösung weitere 10 min gerührt, kalt filtriert, mehrmals mit halbgesättigter NaCl-Lösung, sodann mit Wasser gewaschen und schließlich mit insgesamt 150 ml Diethylether extrahiert. Zuletzt trocknet man über MgSO₄, engt ein und erhält 7,94 g (43 mmol; 79 % d. Th.) des Rohprodukts **2**. Weitere Reinigung wird erzielt, indem man Säulenchromatographie anschließt. Der Retardationsfaktor der öligen, blass gelben Flüssigkeit **2** beträgt $R_f(\mathbf{2}, \text{DE})=0.60$.

Ausbeute: 4,23 g (23 mmol; 42 % d. Th.; Lit.⁵²: 35%).

Variante C⁵⁴

In einen 500ml-Zweihalskolben werden zu 93,93 g (661 mmol) Glycidylmethacrylat (98 %ig) 5,51 g (13 mmol) Tributylzinnjodid, 4,88 g (13 mmol) Tetrabutylammoniumjodid und katalytische Mengen Hydrochinon gegeben. Unter kräftigem Rühren leitet man 8 h lang bei 40 °C einen kontinuierlichen Strom Kohlendioxid in das Reaktionsgemisch ein. Anschließend extrahiert man mehrmals mit DE, neutralisiert die vereinten organischen Phasen mit einer halbgesättigten NaHCO₃-Lösung und wäscht mit Wasser. Zuletzt wird über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel abrotiert. Die Trennung der öligen, blass gelben Flüssigkeit **2** von nicht umgesetztem Edukt erfolgt säulenchromatographisch mit DE als Laufmittel. $R_f(\text{GMA}, \text{DE})=0.95$; $R_f(\mathbf{2}, \text{DE})=0.60$.

Ausbeute: 94,83 g (509 mmol; 77 % d. Th.).

NMR (250 MHz, CDCl₃):

¹H-NMR:

$\delta[\text{ppm}] = 1.95$ (s, 3H, 8-CH₃); 4.34 (dd, 1H, 4-CH₂, ²J_{4,4'}=12,6 Hz, ³J_{4,2}=3,2 Hz); 4.42 (dd, 1H, 4'-CH₂, ²J_{4',4}=12,6 Hz, ³J_{4',2}=3,2 Hz); 4.32–4.60 (m, 2H, 3-CH₂, ³J_{3,2}=8,5 Hz); 4.96 (m, 1H, 2-CH, ³J_{2,3}=8,5 Hz, ³J_{2,4; 2,4'}=3,2 Hz); 5.64 (s, 1H, 7^t-CH₂); 6.14 (s, 1H, 7^c-CH₂).

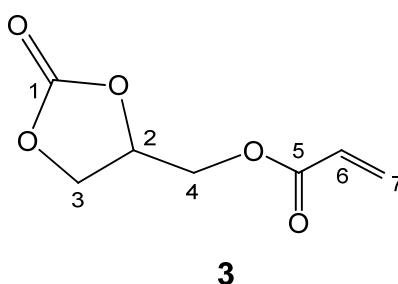
¹³C-NMR:

$\delta_{\text{C}} = 8.1$ (8-C); 63.4 (3-C); 66.0 (4-C); 73.8 (2-C); 127.3 (7-C); 135.1 (6-C); 154.4 (1-C); 166.6 (5-C).

FTIR (NaCl):

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}] = 3106.2^{\text{w}} \nu(\text{=C-H}); 2994.4^{\text{m}} \nu(\text{C}^2\text{-H}); 2969.2^{\text{m}} \nu(\text{C-H}; \text{CH}_3); 1797.6^{\text{s}} \nu(\text{O-C(=O)-O}); 1731.9^{\text{s}} \nu(\text{C=O}); 1636.3^{\text{m}} \nu(\text{C=C}); 1482.1^{\text{m}}, 1451.3^{\text{w}}, 1394.8^{\text{m}} \delta(\text{CH}_2; \text{CH}_3); 1166.5^{\text{s}}, 1050.0^{\text{s}}, 1028.3^{\text{s}} \nu(\text{C-O-C}); 880.0^{\text{s}} \delta(\text{=C-H}); 772.0^{\text{m}} \delta(\text{CH}_2).$

4-Acryloxymethyl-[1,3]dioxolan-2-on
((2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylacrylat; DOA) (3)^{65, (52)}



14,10 g (119 mmol) Glycerincarboxat (1), 11,07 g (119 mmol) Acrylsäurechlorid (97 %ig) und 15 ml THF werden in einem 200ml-Reaktor vereint und mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0 °C heruntergekühlt. Unter Rühren tropft man in einer Argonatmosphäre 23,7 ml einer 5 N Kalilauge bis zum Neutralisationspunkt so zu, dass die Reaktionstemperatur nicht über 5 °C steigt. Nach dem Zutropfen wird die Lösung weitere 10 min kräftig geschüttelt, mit wenig Wasser gewaschen und schließlich mit insgesamt 150 ml Diethylether extrahiert. Zuletzt trocknet man über MgSO_4 und trennt vom Lösungsmittel. Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie erhält man eine farblose, ölige Flüssigkeit **3** mit Retardationsfaktor $R_f(\mathbf{3}, \text{DE})=0.64$.

Ausbeute: 3,13 g (18 mmol; 15 % d. Th.).

NMR (250 MHz, CDCl_3):

$^1\text{H-NMR}$:

$\delta[\text{ppm}] = 4.27$ (dd, 1H, 4- CH_2 , $^2J_{4,4'}=12,6$ Hz, $^3J_{4,2}=3,0$ Hz); 4.39 (dd, 1H, 4'- CH_2 , $^2J_{4',4}=12,6$ Hz, $^3J_{4',2}=3,2$ Hz); $4.26\text{--}4.58$ (m, 2H, 3- CH_2 , $^3J_{3,2}=8,5$ Hz); 4.94 (m, 1H, 2- CH , $^3J_{2,3}=8,5$ Hz, $^3J_{2,4}=3,0$ Hz, $^3J_{2,4'}=3,2$ Hz); 5.88 (d, 1H, 7^t- CH_2 ,

$^2J_{7t,7c}=1,3$ Hz, $^3J_{7t,6}=10,4$ Hz); 6.09 (t, 1H, 6-CH, $^3J_{6,7t}=10,4$ Hz, $^3J_{6,7c}=17,1$ Hz); 6.40 (d, 1H, 7^c-CH₂, $^2J_{7c,7t}=1,3$ Hz, $^3J_{7c,6}=17,1$ Hz).

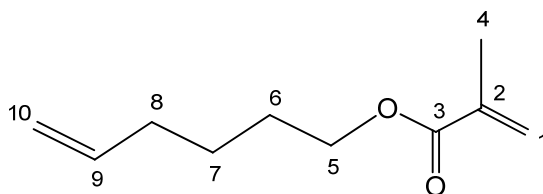
¹³C-NMR:

δ_C = 63.0 (3-C); 65.9 (4-C); 73.8 (2-C); 127.0 (6-C); 132.5 (7-C); 154.4 (1-C); 165.3 (5-C).

FTIR (NaCl):

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}]$ = 3108.5^w $\nu(\text{=C-H})$; 2991.1^m $\nu(\text{C}^2\text{-H})$; 2969.7^m $\nu(\text{C-H})$; 1799.1^s $\nu(\text{O-C(=O)-O})$; 1731.0^s $\nu(\text{C=O})$; 1637.4^m $\nu(\text{C=C})$; 1482.3^m, 1450.5^m, 1394.2^m $\delta(\text{CH}_2)$; 1167.0^s, 1090.8^s, 1049.2^s $\nu(\text{C-O-C})$; 990.7^s $\delta(\text{=C-H})$; 771.4^m $\delta(\text{CH}_2)$.

(Hex-5-enyl)methacrylat (4a)⁶⁵



4a

Eine Lösung von 10,00 g (99 mmol) 5-Hexen-1-ol (99 %ig) und 47,10 g (465 mmol) frisch destilliertem Triethylamin (über KOH getrocknet) wird auf 0 °C heruntergekühlt und kräftig gerührt. Man tropft unter Schutzgasatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss 16,47 g (153 mmol) Methacrylsäurechlorid (97 %ig) langsam zu, ohne dass die Reaktionstemperatur über 5 °C steigt. Achtung, es handelt sich hierbei um eine äußerst exotherme Reaktion. Nach dem Zutropfen wird weitere 10 min gerührt, bevor die Lösung auf Eiswasser gegossen und mit 30,75 g (312 mmol) konzentrierter Salzsäure vorsichtig angesäuert wird. Dann wäscht man mit verdünnter NaHCO₃-Lösung und beobachtet ein kräftig gelbes Öl **4a** über der wässrigen Phase, welches filtriert und mit EE umkristallisiert werden kann. Aufgrund NMR-spektrometrisch nachgewiesener Reinheit von ca. 97 %, wird **4a** für nachfolgende Reaktionen ohne zusätzliche, säulenchromatographische Aufreinigung eingesetzt.

Ausbeute: 14,55 g (86 mmol; 87 % d. Th.).

NMR (250 MHz, CDCl₃):**¹H-NMR:**

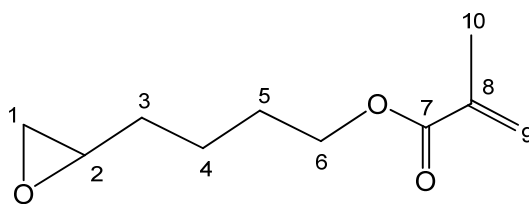
δ [ppm] = 1.45 (m, 2H, 7-CH₂, ³J_{7,6}=7,0 Hz, ³J_{7,8}=7,3 Hz); 1.65 (m, 2H, 6-CH₂, ³J_{6,5}=6,3 Hz, ³J_{6,7}=7,0 Hz); 1.93 (s, 3H, 4-CH₃); 2.06 (m, 2H, 8-CH₂, ³J_{8,7}=7,3 Hz, ³J_{8,9}=7,0 Hz); 4.11 (t, 2H, 5-CH₂, ³J_{5,6}=6,3 Hz); 4.93 (d, 1H, 10^t-CH₂, ²J_{10t,10c}=1,9 Hz, ³J_{10t,9}=10,1 Hz); 4.99 (d, 1H, 10^c-CH₂, ²J_{10c,10t}=1,9 Hz, ³J_{10c,9}=17,1 Hz); 5.52 (s, 1H, 1^t-CH₂); 5.77 (m, 1H, 9-CH, ³J_{9,8}=7,0 Hz, ³J_{9,10c}=17,1 Hz, ³J_{9,10t}=10,1 Hz); 6.06 (s, 1H, 1^c-CH₂).

¹³C-NMR:

δ_C = 17.5 (4-C); 24.2 (7-C); 27.6 (6-C); 32.9 (8-C); 63.4 (5-C); 114.1 (10-C); 124.7 (1-C); 136.7 (2-C); 138.2 (9-C); 167.1 (3-C).

FTIR (NaCl):

λ^{-1} [cm⁻¹] = 3105.4^w ν (=C¹-H); 3079.5^m ν (=C^{9,10}-H); 2955.1^m ν (C-H; CH₃); 2933.7^m ν (C-H; CH₂); 1723.9^s ν (C=O); 1637.8^m, 1639.5^m ν (C=C); 1440.2^m, 1438.3^m, 1382.1^m δ (CH₂; CH₃); 1164.0^s ν (C-O-C); 990.3^s, 942.4^s, 910.6^s δ (=C-H); 820.7^m δ (CH₂); Vgl. Methylmethacrylat ¹³⁸: 2954.3, 1725.2, 1639.2, 1439.6, 1163.5, 941.8, 815.7; 5-Hexen-1-ol ¹³⁹: 2934.6, 1641.3, 1439.7, 1379.8, 993.6, 909.8.

(4-Oxiranylbutyl)methacrylat (5a) ⁶²**5a**

Zu einer Lösung von 19,71 g (80 mmol) MCPBA (70 %ig) in 100 ml Diethylether gibt man bei 0 °C vorsichtig 12,42 g (72 mmol) **4a**. Die Lösung bleibt unter häufigem Umschütteln 24 h bei 0 °C stehen. Der Fortgang der Reaktion wird verfolgt, indem man von Zeit zu Zeit 2 ml der Lösung entnimmt, diese zu einem Gemisch von 15 ml Chloroform, 10 ml Eisessig und 2 ml gesättigter wässriger Kaliumjodidlösung gibt und 5 min stehen lässt. Nach Zugabe von 75 ml Wasser

titriert man das ausgeschiedene Jod mit 0,1 N NaS₂O₃-Lösung. Das Reaktionsende der Epoxidierung erkennt man daran, dass kein blauer Jodkomplex mehr entsteht. Dann wird mehrmals mit wenig 10 %iger Natronlauge, sodann mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Trennung der farblosen Flüssigkeit **5a** von der nunmehr *m*-Chlorbenzoesäure erfolgt für nachfolgende Reaktionen in hinreichender Reinheit, indem man **5a** im HV zügig über eine Destillationsbrücke in eine durch flüssigen Stickstoff gekühlte Kühlfalle destilliert. Ausbeute: 9,24 g (50 mmol; 70 % d. Th.).

NMR (250 MHz, CDCl₃):

¹H-NMR:

δ[ppm] = 1.54 (m, 2H, 4-CH₂, ³J_{4,3}=6,6 Hz, ³J_{4,5}=6,6 Hz); 1.60 (m, 2H, 3-CH₂, ³J_{3,4}=6,6 Hz); 1.68 (m, 2H, 5-CH₂, ³J_{5,4}=6,6 Hz, ³J_{5,6}=6,3 Hz); 1.89 (s, 3H, 10-CH₃); 2.45 (dd, 1H, 1-CH₂, ²J_{1,1'}=3,8 Hz, ³J_{1,2}=1,6 Hz); 2.73 (dd, 1H, 1'-CH₂, ²J_{1',1}=3,8 Hz, ³J_{1',2}=1,6 Hz); 2.89 (m, 1H, 2-CH, ³J_{2,1; 2,1'}=1,6 Hz); 4.11 (t, 2H, 6-CH₂, ³J_{6,5}=6,3 Hz); 5.51 (s, 1H, 9^t-CH₂, ²J_{9t,9c}=1,4 Hz); 6.05 (s, 1H, 9^c-CH₂, ²J_{9c,9t}=1,4 Hz).

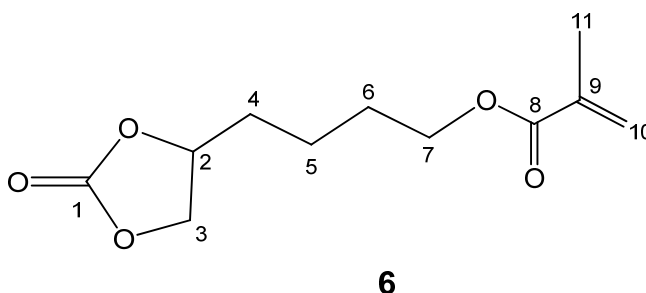
¹³C-NMR:

δ_C = 18.1 (10-C); 20.9 (4-C); 27.9 (5-C); 33.2 (3-C); 47.5 (1-C); 50.4 (2-C); 64.9 (6-C); 125.3 (9-C); 136.0 (8-C); 167.2 (7-C).

FTIR (NaCl):

λ⁻¹[cm⁻¹] = 3105.9^w ν(=C-H); 2955.5^m ν(C-H; CH₃); 2931.7^s ν(C²-H; CH₂); 1725.8^s ν(C=O); 1639.9^m ν(C=C); 1469.2^m, 1439.3^m, 1408.1^m δ(CH₂; CH₃); 1260.7^s, 1163.9^s ν(C-O-C); 942.4^s δ(=C-H); 836.1^m, 817.7^m δ(CH₂); Vgl. Methylmethacrylat ¹³⁸: 2954.3, 1725.2, 1639.2, 1439.6, 1163.5, 941.8, 815.7; 1,2-Epoxyhexan ¹⁴⁰: 2931.9, 1467.8, 1410.3, 1262.0, 836.1.

4-Methacryloxybutyl-[1,3]dioxolan-2-on
((2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylmethacrylat; DOBMA) (6)⁵⁴



In einen 100ml-Zweihalskolben gibt man zu 9,24 g (50 mmol) **5a** 0,84 g (2 mmol) Tributylzinnjodid, 0,74 g (2 mmol) Tetrabutylammoniumjodid und katalytische Mengen Hydrochinon. Unter Rühren leitet man 14 h lang bei 40 °C einen kontinuierlichen Strom Kohlendioxid in das Reaktionsgemisch ein. Anschließend extrahiert man mehrmals mit insgesamt 150 ml DE, neutralisiert die vereinten organischen Phasen mit einer halbgesättigten NaHCO₃-Lösung und wäscht mit Wasser. Zuletzt wird über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel getrennt. Die Trennung der öligen, farblosen Flüssigkeit **6** von nicht umgesetztem Edukt **5a** erfolgt säulenchromatographisch mit DE als Laufmittel. $R_f(\mathbf{5a}, \text{DE})=0.91$; $R_f(\mathbf{6}, \text{DOBMA}, \text{DE})=0.54$.

Ausbeute: 3,16 g (14 mmol; 28 % d. Th.).

NMR (250 MHz, CDCl₃):

¹H-NMR:

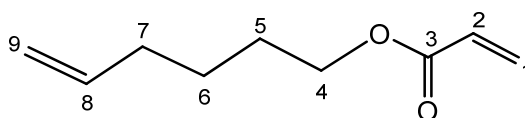
$\delta[\text{ppm}]$ = 1.52 (m, 2H, 5-CH₂, ³J_{5,4}=6,7 Hz, ³J_{5,6}=7,9 Hz); 1.65 (m, 2H, 6-CH₂, ³J_{6,5}=7,9 Hz, ³J_{6,7}=6,3 Hz); 1.74 (m, 2H, 4-CH₂, ³J_{4,2}=7,6 Hz, ³J_{4,5}=6,7 Hz); 1.90 (s, 3H, 11-CH₃); 4.07 (dd, 1H, 7-CH₂, ²J_{7,7'}=12,7 Hz, ³J_{7,6}=6,3 Hz); 4.12 (dd, 1H, 7'-CH₂, ²J_{7',7}=12,7 Hz, ³J_{7',6}=6,3 Hz); 4.03–4.50 (m, 2H, 3-CH₂, ²J_{3,3'}=8,2 Hz, ³J_{3,2}=7,3 Hz); 4.68 (m, 1H, 2-CH, ³J_{2,3}=7,3 Hz, ³J_{2,4}=7,6 Hz); 5.52 (s, 1H, 10^t-CH₂); 6.04 (s, 1H, 10^c-CH₂).

¹³C-NMR:

δ_{C} = 18.2 (11-C); 21.1 (5-C); 28.0 (6-C); 33.4 (4-C); 63.8 (7-C); 69.2 (3-C); 76.7 (2-C); 125.4 (10-C); 136.1 (9-C); 154.9 (1-C); 167.3 (8-C).

FTIR (NaCl):

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}] = 3099.9^{\text{w}} \nu(\text{C-H}); 2989.5^{\text{m}} \nu(\text{C}^2\text{-H}); 2960.3^{\text{m}} \nu(\text{C-H}; \text{CH}_3); 1793.9^{\text{s}} \nu(\text{O-C(=O)-O}); 1722.8^{\text{s}} \nu(\text{C=O}); 1640.3^{\text{m}} \nu(\text{C=C}); 1483.3^{\text{m}}, 1454.0^{\text{m}}, 1390.4^{\text{m}} \delta(\text{CH}_2; \text{CH}_3); 1169.4^{\text{s}}, 1121.6^{\text{s}}, 1050.2^{\text{s}} \nu(\text{C-O-C}); 939.8^{\text{s}} \delta(\text{C-H}); 775.7^{\text{m}} \delta(\text{CH}_2);$ Vgl. Propylencarbonat ¹⁴¹: 2988.7, 1791.2, 1484.0, 1388.8, 1120.5, 1053.0, 776.7; Butylmethacrylat ¹⁴²: 2960.9, 1721.4, 1639.2, 1454.2, 1168.8, 939.0.

(Hex-5-enyl)acrylat (4b) ⁶⁵**4b**

Eine Lösung von 12,51 g (124 mmol) 5-Hexen-1-ol (99 %ig) und 58,40 g (577 mmol) frisch destilliertem Triethylamin (über KOH getrocknet) wird auf 0 °C heruntergekühlt und kräftig gerührt. Man tropft unter Inertgasatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss 21,91 g (235 mmol) Acrylsäurechlorid (97 %ig) so zu, dass die Reaktionstemperatur nicht über 5 °C steigt. Achtung, es handelt sich hierbei um eine äußerst exotherme Reaktion. Nach dem Zutropfen wird weitere 15 min gerührt, bevor die Lösung auf Eiswasser gegossen und mit 33,72 g (342 mmol) konzentrierter Salzsäure vorsichtig angesäuert wird. Dann wäscht man mit verdünnter NaHCO₃-Lösung und beobachtet ein bräunlich rotes Öl **4b** über einer gelben wässrigen Phase, welches filtriert und mit EE umkristallisiert werden kann. Aufgrund NMR-spektrometrisch nachgewiesener Reinheit von ca. 97 %, wird **4b** für nachfolgende Reaktionen ohne zusätzliche, säulenchromatographische Aufreinigung eingesetzt. Ausbeute: 17,69 g (115 mmol; 93 % d. Th.).

NMR (250 MHz, CDCl₃):**¹H-NMR:**

$\delta[\text{ppm}] = 1.44$ (m, 2H, 6-CH₂, ³J_{6,5}=7,0 Hz, ³J_{6,7}=7,6 Hz); 1.62 (m, 2H, 5-CH₂, ³J_{5,4}=6,6 Hz, ³J_{5,6}=7,0 Hz); 2.05 (m, 2H, 7-CH₂, ³J_{7,6}=7,6 Hz, ³J_{7,8}=7,0 Hz); 4.11 (t, 2H, 4-CH₂, ³J_{4,5}=6,6 Hz); 4.92 (d, 1H, 9^t-CH₂, ²J_{9t,9c}=1,6 Hz,

$^3J_{9t,8}=10,4$ Hz); 4.97 (d, 1H, 9^c-CH_2 , $^2J_{9c,9t}=1,6$ Hz, $^3J_{9c,8}=16,8$ Hz); 5.75 (m, 1H, 8-CH , $^3J_{8,7}=7,0$ Hz, $^3J_{8,9c}=16,8$ Hz, $^3J_{8,9t}=10,4$ Hz); 5.77 (d, 1H, 1^t-CH_2 , $^2J_{1t,1c}=1,6$ Hz, $^3J_{1t,2}=10,4$ Hz); 6.07 (t, 1H, 2-CH , $^3J_{2,1c}=17,4$ Hz, $^3J_{2,1t}=10,4$ Hz); 6.36 (d, 1H, 1^c-CH_2 , $^2J_{1c,1t}=1,6$ Hz, $^3J_{1c,2}=17,4$ Hz).

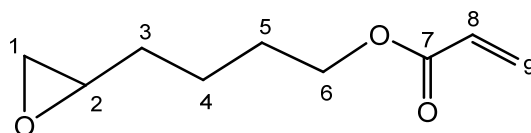
$^{13}\text{C-NMR}$:

δ_{C} = 25.1 (6-C); 28.0 (5-C); 33.2 (7-C); 64.4 (4-C); 114.8 (9-C); 128.5 (2-C); 130.4 (1-C); 138.2 (8-C); 166.2 (3-C).

FTIR (NaCl):

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}]$ = 3109.2^w $\nu(=\text{C}^{1,2}\text{-H})$; 3079.0^m $\nu(=\text{C}^{8,9}\text{-H})$; 2956.4^m, 2933.7^m $\nu(\text{C-H}; \text{CH}_2)$; 1729.9^s $\nu(\text{C=O})$; 1633.0^m, 1640.5^m $\nu(\text{C=C})$; 1440.2^m, 1408.3^m, 1382.1^m $\delta(\text{CH}_2)$; 1273.7^s $\nu(\text{C-O-C})$; 1069.2^m, 992.1^s, 987.4^s, 910.6^s $\delta(=\text{C-H})$; 813.3^m $\delta(\text{CH}_2)$; Vgl. Methylacrylat ¹⁴³: 2955.3, 1731.2, 1634.7, 1403.5, 1278.9, 1069.1, 988.7, 811.6; 5-Hexen-1-ol ¹⁴⁴: 2934.6, 1641.3, 1439.7, 1379.8, 993.6, 909.8.

(4-Oxiranylbutyl)acrylat (5b) ⁶²



5b

Zu einer Lösung von 23,17 g (94 mmol) MCPBA (70 %ig) in 100 ml Diethylether gibt man bei 0 °C vorsichtig 12,35 g (80 mmol) **4b**. Die Lösung bleibt unter häufigem Umschütteln 24 h bei 0 °C stehen. Der Fortgang der Reaktion wird mit Epoxidteststäbchen verfolgt. Das Reaktionsende der Epoxidierung erkennt man, wenn kein blauer Jodkomplex mehr entsteht. Dann wird mehrmals mit wenig 10 %iger Natronlauge, sodann mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Trennung der farblosen Flüssigkeit **5b** von der nunmehr *m*-Chlorbenzoesäure erfolgt für nachfolgende Reaktionen in hinreichender Reinheit, indem man **5b** im HV zügig über eine Destillationsbrücke in eine durch flüssigen Stickstoff gekühlte Kühlfalle destilliert.

Ausbeute: 11,21 g (66 mmol; 82 % d. Th.).

NMR (250 MHz, CDCl₃):¹H-NMR:

δ[ppm] = 1.54 (m, 2H, 4-CH₂, ³J_{4,3}=7,6 Hz, ³J_{4,5}=6,6 Hz); 1.59 (m, 2H, 3-CH₂, ³J_{3,2}=3,8 Hz, ³J_{3,4}=7,6 Hz); 1.69 (m, 2H, 5-CH₂, ³J_{5,4}=6,6 Hz, ³J_{5,6}=6,7 Hz); 2.47 (dd, 1H, 1-CH₂, ²J_{1,1'}=3,6 Hz, ³J_{1,2}=1,9 Hz); 2.75 (dd, 1H, 1'-CH₂, ²J_{1',1}=3,6 Hz, ³J_{1',2}=1,9 Hz); 2.91 (m, 1H, 2-CH, ³J_{2,1; 2,1'}=1,9 Hz, ³J_{2,3}=3,8 Hz); 4.13 (t, 2H, 6-CH₂, ³J_{6,5}=6,7 Hz); 5.79 (d, 1H, 9^t-CH₂, ²J_{9t,9c}=1,4 Hz, ³J_{9t,8}=10,4 Hz); 6.08 (t, 1H, 8-CH, ³J_{8,9c}=17,4 Hz, ³J_{8,9t}=10,4 Hz); 6.37 (d, 1H, 9^c-CH₂, ²J_{9c,9t}=1,4 Hz, ³J_{9c,8}=17,4 Hz).

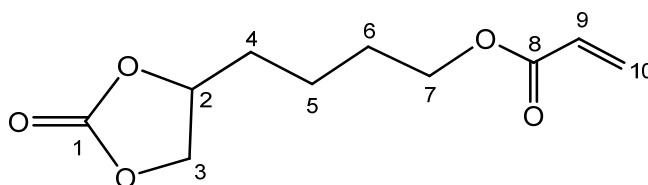
¹³C-NMR:

δ_C = 20.8 (4-C); 29.1 (5-C); 35.4 (3-C); 47.9 (1-C); 50.5 (2-C); 65.1 (6-C); 128.6 (8-C); 130.3 (9-C); 166.9 (7-C).

FTIR (NaCl):

λ⁻¹[cm⁻¹] = 3109.8^w ν(=C-H); 2955.9^m ν(C-H); 2932.5^s ν(C²-H; CH₂); 1728.9^s ν(C=O); 1636.2^m ν(C=C); 1465.7^m, 1414.3^m, 1402.1^m δ(CH₂); 1260.3^s, 1205.7 ν(C-O-C); 986.6^s, 917.1^s δ(=C-H); 809.7^m δ(CH₂); Vgl. Methylacrylat ¹⁴³: 2955.3, 1731.2, 1634.7, 1403.5, 1207.4, 988.7, 811.6; 1,2-Epoxyhexan ¹⁴⁰: 2931.9, 1467.8, 1410.3, 1262.0, 916.3.

4-Acryloxybutyl-[1,3]dioxolan-2-on
((2-Oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylacrylat; DOBA) (7) ⁵⁴



7

In einen 100ml-Zweihalskolben gibt man zu 5,04 g (30 mmol) **5b** 0,62 g (2 mmol) Tributylzinnjodid, 0,55 g (2 mmol) Tetrabutylammoniumjodid und katalytische Mengen Hydrochinon. Unter Rühren leitet man 14 h lang bei 40 °C einen kontinuierlichen Strom Kohlendioxid in das Reaktionsgemisch ein. Anschließend extrahiert man mehrmals mit insgesamt 50 ml DE, neutralisiert die vereinten organischen Phasen mit einer halbgesättigten NaHCO₃-Lösung und wäscht mit

Wasser. Zuletzt wird über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel getrennt. Die Trennung der öligen, farblosen Flüssigkeit **7** von nicht umgesetztem Edukt **5b** erfolgt säulenchromatographisch mit DE als Laufmittel. $R_f(\mathbf{5b}, \text{DE})=0.93$; $R_f(\mathbf{7}, \text{DOBA}, \text{DE})=0.55$.

Ausbeute: 1,39 g (6 mmol; 22 % d. Th.).

NMR (250 MHz, CDCl_3):

$^1\text{H-NMR}$:

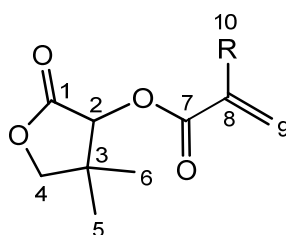
$\delta[\text{ppm}]$ = 1.50 (m, 2H, 5- CH_2 , $^3J_{5,4}=6,6$ Hz, $^3J_{5,6}=6,9$ Hz); 1.53 (m, 2H, 6- CH_2 , $^3J_{6,5}=6,9$ Hz, $^3J_{6,7}=6,3$ Hz); 1.67 (m, 2H, 4- CH_2 , $^3J_{4,2}=7,6$ Hz, $^3J_{4,5}=6,6$ Hz); 4.15 (dd, 1H, 7- CH_2 , $^2J_{7,7'}=12,8$ Hz, $^3J_{7,6}=6,3$ Hz); 4.30 (dd, 1H, 7'- CH_2 , $^2J_{7',7}=12,8$ Hz, $^3J_{7',6}=6,3$ Hz); 4.00-4.31 (m, 2H, 3- CH_2 , $^2J_{3,3'}=8,2$ Hz, $^3J_{3,2}=7,3$ Hz); 4.98 (m, 1H, 2- CH , $^3J_{2,3}=7,3$ Hz, $^3J_{2,4}=7,6$ Hz); 5.80 (d, 1H, 10^t- CH_2 , $^2J_{10t,10c}=1,3$ Hz, $^3J_{10t,9}=10,4$ Hz); 6.10 (t, 1H, 9- CH , $^3J_{9,10c}=17,4$ Hz, $^3J_{9,10t}=10,4$ Hz); 6.37 (d, 1H, 10^c- CH_2 , $^2J_{10c,10t}=1,3$ Hz, $^3J_{10c,9}=17,4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$:

δ_{C} = 21.0 (5-**C**); 28.1 (6-**C**); 33.3 (4-**C**); 63.8 (7-**C**); 68.9 (3-**C**); 76.7 (2-**C**); 128.5 (9-**C**); 130.1 (10-**C**); 155.0 (1-**C**); 167.4 (8-**C**).

FTIR (NaCl):

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}]$ = 3097.9^w, 3030.4^w $\nu(\text{=C-H})$; 2990.3^m $\nu(\text{C}^2\text{-H})$; 2962.3^m $\nu(\text{C-H})$; 1792.9^s $\nu(\text{O-C(=O)-O})$; 1727.8^s $\nu(\text{C=O})$; 1639.2^m $\nu(\text{C=C})$; 1484.1^m, 1413.4^m, 1391.2^m $\delta(\text{CH}_2)$; 1187.5^s, 1121.8^s, 1066.2^s $\nu(\text{C-O-C})$; 1050.6^s, 985.5^s $\delta(\text{=C-H})$; 777.4^m $\delta(\text{CH}_2)$; Vgl. Propylencarbonat ¹⁴¹: 2988.7, 1791.2, 1484.0, 1388.8, 1183.5, 1120.5, 1053.0, 776.7; Butylacrylat ¹⁴⁵: 3099.9^w $\nu(\text{=C-H})$, 2961.5, 1727.5, 1637.7, 1408.5, 1066.0, 985.5.

(4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)methacrylat (DOTHFMA) (8)⁵²**(4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)acrylat (DOTHFA) (9)**⁵²**8** R: CH₃**9** R: H

Eine Lösung von 10,00 g (77 mmol) 3-Hydroxy-4,4-dimethyldihydrofuran-2(3*H*)-on (Pantolacton), 50 ml THF und 7,08 g (70 mmol) frisch destilliertem Triethylamin (über P₂O₅ getrocknet) wird mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0 °C heruntergekühlt. Unter Rühren tropft man in einer Argonatmosphäre eine Lösung von 7,32 g (70 mmol) Methacryloylchlorid bzw. 9,40 g (104 mmol) Acryloylchlorid in 30 ml THF so zu, dass die Reaktionstemperatur nicht über 5 °C steigt. Nach dem Zutropfen wird die Lösung weitere 10 min gerührt, kalt filtriert, mehrmals mit halbgesättigter NaCl-Lösung, sodann mit Wasser gewaschen und schließlich mit insgesamt 150 ml Diethylether extrahiert. Zuletzt trocknet man über MgSO₄, engt ein und erhält 15,14 g bzw. 14,09 g der Rohprodukte **8** bzw. **9**. Weitere Reinigung wird erzielt, indem man Säulenchromatographie anschließt. Die Retardationsfaktoren der hochviskosen, farblosen Flüssigkeiten **8** bzw. **9** betragen $R_f(\mathbf{8}, EE)=0.91$ bzw. $R_f(\mathbf{9}, EE)=0.95$. Ausbeuten: **8**: 11,20 g (57 mmol; 81 % d. Th.); **9**: 10,38 g (56 mmol; 73 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):**¹H-NMR: 8**

δ [ppm] = 1.05 (s, 3H, 5-CH₃); 1.14 (s, 3H, 6-CH₃); 1.94 (s, 3H, 10-CH₃); 4.10 (d, 1H, 4-CH₂, ²J_{4,4'}=7,5 Hz); 4.20 (d, 1H, 4'-CH₂, ²J_{4',4}=7,5 Hz); 5.65 (s, 1H, 2-CH); 5.82 (s, 1H, 9^t-CH₂); 6.15 (s, 1H, 9^c-CH₂).

¹³C-NMR: 8

δ_c = 17.9 (10-C); 23.0 (5-C); 23.4 (6-C); 40.4 (3-C); 76.2 (4-C); 77.5 (2-C); 125.0 (9-C); 136.1 (8-C); 167.3 (7-C); 171.4 (1-C).

FTIR (NaCl): 8

λ^{-1} [cm⁻¹] = 3104.0^w ν (=C-H); 2986.5^m ν (C²-H); 2968.7^m ν (C-H; CH₃); 1797.2^s ν (O-C(=O)-C); 1728.6^s ν (C=O); 1634.2^m ν (C=C); 1486.8^m, 1450.3^w,

1392.5^m $\delta(\text{CH}_2; \text{CH}_3)$; 1167.3^s, 1050.1^s, 1026.9^s $\nu(\text{C-O-C})$; 879.0^s $\delta(=\text{C-H})$;
768.7^m $\delta(\text{CH}_2)$.

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR: **9**

$\delta[\text{ppm}] = 1.02$ (s, 3H, 5-**CH**₃); 1.13 (s, 3H, 6-**CH**₃); 4.08 (d, 1H, 4-**CH**₂, ²J_{4,4'}=8,6 Hz);
4.18 (d, 1H, 4'-**CH**₂, ²J_{4',4}=8,6 Hz); 5.66 (s, 1H, 2-**CH**); 6.08 (d, 1H, 9^t-**CH**₂,
²J_{9t,9c}=1,8 Hz, ³J_{9t,8}=10,0 Hz); 6.30 (t, 1H, 8-**CH**, ³J_{8,9t}=10,0 Hz, ³J_{8,9c}=17,3
Hz); 6.46 (d, 1H, 9^c-**CH**₂, ²J_{9c,9t}=1,8 Hz, ³J_{9c,8}=17,3 Hz).

¹³C-NMR: **9**

$\delta_{\text{C}} = 19.2$ (5-**C**); 21.5 (6-**C**); 39.4 (3-**C**); 74.6 (4-**C**); 75.0 (2-**C**); 126.7 (8-**C**); 133.0
(9-**C**); 164.0 (7-**C**); 172.1 (1-**C**).

FTIR (NaCl): 9

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}] = 3100.4^{\text{w}}$ $\nu(=\text{C-H})$; 2983.8^m $\nu(\text{C}^2\text{-H})$; 2966.1^m, 2940.2^m $\nu(\text{C-H}; \text{CH}_3)$; 1799.9^s
 $\nu(\text{O-C(=O)-C})$; 1731.3^s $\nu(\text{C=O})$; 1628.2^m, 1618.9^m $\nu(\text{C=C})$; 1485.1^m,
1449.2^w, 1392.4^m $\delta(\text{CH}_2; \text{CH}_3)$; 1167.8^s, 1053.4^s, 1027.0^s $\nu(\text{C-O-C})$; 876.6^s
 $\delta(=\text{C-H})$; 753.8^m $\delta(\text{CH}_2)$.

10.2.2 Synthesen der lithiumionenleitenden Polymere und Copolymere

Allgemeines

Zur Darstellung der Homo- und Copolymere werden die säulenchromatographisch aufgereinigten Monomere DOMA (**2**), DOA (**3**), DOBMA (**6**), DOBA (**7**), DOTHFMA (**8**) und DOTHFA (**9**) über Nacht am HV bei 10^{-5} mbar getrocknet, sowie die Comonomere MMA und BMA frisch destilliert.

Die Reinigung der Polymere wird durch Dialyse mit Membranen der Firma Spektrum durchgeführt. Hierzu löst man die Polymere in geeigneten Lösungsmitteln und dialysiert drei Tage, wobei das Dialysat vier bis fünf Mal gewechselt wird. Die anschließende Trocknung erfolgt mehrere Tage bei 50–80 °C im Vakuumtrockenschrank.

Exemplarisch für eine *thermische Homopolymerisation* steht die Variante A von **2**.⁵³ Da auf diese Weise ausschließlich niedermolekulare Di-, Tri- und Oligomere ($n \leq 5$) synthetisiert werden, findet sie hier keine explizite Beachtung. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass bei den folgenden, insbesondere radikalisch initiierten Polymerisationsreaktionen mitunter ein thermisch bedingter Anteil an niedermolekularen Oligomeren vorliegt, der sich nach der Dialyse auf die jeweiligen Ausbeuten auswirkt. Die angegebenen Ausbeuten berechnen sich jeweils nach Dialyse und Trocknung.

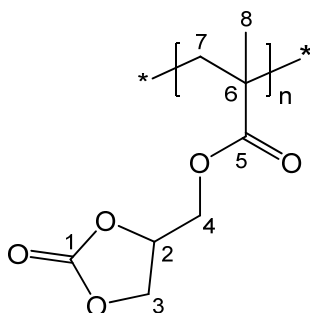
Radikalische Polymerisationen

Allgemeines Verfahren der *Homopolymerisationen*:

Die nachfolgenden radikalisch initiierten Homopolymerisationen werden unter gleichermaßen homogenen Bedingungen dargestellt, indem man in einem ausgeheizten Schlenkgefäß jeweils 1 g des getrockneten Monomeren in 5 g (68 mmol) trockenem und aminfreiem DMF löst.¹²⁹ Nach der Zugabe von 1 Mol% AIBN, welches gegebenenfalls durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt werden kann, wird das Gefäß in drei Zyklen mittels einer Ölpumpe evakuiert und mit Argon belüftet. Die Initiierung der Polymerisation durch den Radikalbildner AIBN erfolgt thermisch in einem auf 80 °C geheizten Ölbad, in dem man mindestens 3 h, jedoch nicht länger als 6 h reagieren lässt. Anschließend lässt man abkühlen, fällt die Polymere im 10fachen Reaktionslösungsvolumen kalten Methanols, tert-Butylmethylethers oder

Diethylethers und saugt vom Lösungsmittel ab. Die Trocknung erfolgt mehrere Tage bei 50–80 °C im Vakuumtrockenschrank:

Poly(4-methacryloxymethyl-[1,3]dioxolan-2-on)
(Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat; PDOMA) (10)



10

Auf die o.a. Weise polymerisiert man 1,03 g (6 mmol) **2** mit 0,01 g (0,06 mmol) AIBN zu 0,97 g (5 mmol) eines spröden, farblosen Feststoffes **10**. Als Fällungsmittel dient Methanol.

Ausbeute: 0,97 g (5 mmol; 94 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

δ [ppm] = 0.77–0.94 (d^b, (2H)_n, 7-CH₂); 1.70–1.95 (s^b, (3H)_n, 8-CH₃); 4.10–4.63 (m^b, 2(2H)_n, 3-CH₂, 4-CH₂); 5.08 (s^b, (1H)_n, 2-CH).

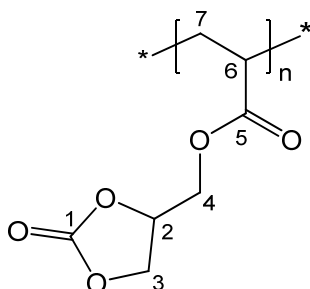
¹³C-NMR:

δ_C = 17.9 (8-C); 39.3 (7-C); 44.6 (6-C); 63.6 (3-C); 65.9 (4-C); 73.2 (2-C); 155.1 (1-C); 176.6 (5-C).

FTIR (KBr):

λ^{-1} [cm⁻¹] = 2994.0^m ν (C²-H); 2969.6^m ν (C-H; CH₃); 1797.6^s ν (O-C(=O)-O); 1732.0^s ν (C=O); 1636.3^{ww} ν (C=C); 1483.1^m, 1451.7^w, 1395.3^m δ (CH₂; CH₃); 1239.2^m, 1166.7^s, 1050.0^s ν (C-O-C); 771.2^m δ (CH₂); Vgl. Propylencarbonat ¹⁴¹: 2988.7, 1791.2, 1484.0, 1183.5, 1053.0, 776.7; Polymethylmethacrylat ¹⁴⁶: 2950.2, 1730.0, 1448.8, 1386.8, 1240.3.

Poly(4-acryloxymethyl-[1,3]dioxolan-2-on)
(Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylacrylat; PDOA) (11)



11

1,01 g (6 mmol) **3** polymerisiert man mit 0,01 g (0,06 mmol) AIBN zu 0,88 g (5 mmol) eines spröden, farblosen Feststoffes **11**. Als Fällungsmittel dient *tert*-Butylmethylether.

Ausbeute: 0,88 g (5 mmol; 87 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

δ [ppm] = 1.65–1.82 (d^b, (2H)_n, 7-CH₂); 2.32 (s^b, (1H)_n, 6-CH); 4.27 (s^b, {(1H)_n, 3-CH₂}, {(2H)_n, 4-CH₂}); 4.59 (t^b, (1H)_n, 3'-CH₂); 5.02 (s^b, (1H)_n, 2-CH).

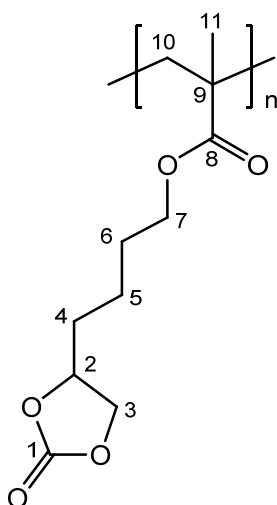
¹³C-NMR:

δ _C = 38.9 (7-C); 41.2 (6-C); 64.2 (3-C); 66.4 (4-C); 74.6 (2-C); 155.1 (1-C); 173.9 (5-C).

FTIR (KBr):

λ^{-1} [cm⁻¹] = 2991.0^m ν (C²-H); 2970.1^m ν (C-H); 1800.1^s ν (O-C(=O)-O); 1730.9^s ν (C=O); 1481.9^m, 1450.6^m, 1395.1^m δ (CH₂); 1167.0^s, 1090.2^s, 1049.8^s ν (C-O-C); 771.7^m δ (CH₂); Vgl. Propylencarbonat ¹⁴¹: 2988.7, 1791.2, 1484.0, 1388.8, 1120.5, 1053.0, 776.7; Polymethylacrylat ¹⁴⁷: 2953.8, 1735.9, 1437.1, 1164.9.

Poly(4-methacryloxybutyl-[1,3]dioxolan-2-on)
(Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylmethacrylat; PDOBMA) (12)



12

1,08 g (5 mmol) **6** polymerisiert mit 0,01 g (0,05 mmol) AIBN zu einem spröden, farblosen Feststoff **12**. Als Fällungsmittel wird Diethylether verwendet. Ausbeute: 0,93 g (4 mmol; 86 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

δ [ppm] = 0.77–0.95 (d^b, (2H)_n, 7-CH₂) 1.44–1.71 (m^b, 3(2H)_n, 5-CH₂, 6-CH₂, 4-CH₂, (3H)_n, 11-CH₃); 4.04 (s^b, {(1H)_n, 7-CH₂}, {(1H)_n, 3-CH₂}); 4.14 (s^b, (1H)_n, 7'-CH₂); 4.58 (s^b, (1H)_n, 3'-CH₂); 4.79 (s^b, (1H)_n, 2-CH).

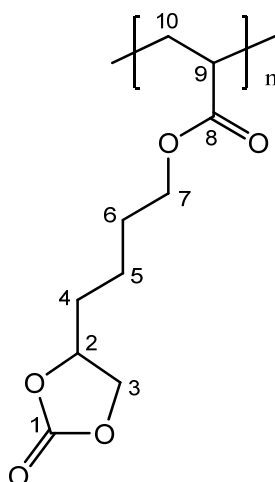
¹³C-NMR:

δ _C = 20.5 (11-C); 27.0 (5-C); 32.1 (6-C); 38.2 (4-C); 40.1 (10-C); 43.8 (9-C); 68.8 (7-C); 71.8 (3-C); 76.6 (2-C); 154.5 (1-C); 176.4 (8-C).

FTIR (KBr):

λ^{-1} [cm⁻¹] = 2989.4^m ν (C²-H); 2960.0^m ν (C-H; CH₃); 1794.6^s ν (O-C(=O)-O); 1723.6^s ν (C=O); 1483.1^m, 1453.7^m, 1390.1^m δ (CH₂; CH₃); 1239.7^s, 1121.2^s, 1050.0^s ν (C-O-C); 775.2^m δ (CH₂); Vgl. Propylencarbonat ¹⁴¹: 2988.7, 1791.2, 1484.0, 1120.5, 1053.0, 776.7; Polybutylmethacrylat ¹⁴⁸: 2959.1, 1728.4, 1466.2, 1387.7, 1240.7.

Poly(4-acryloxybutyl-[1,3]dioxolan-2-on)
(Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)butylacrylat; PDOBA) (13)



13

0,99 g (5 mmol) **7** werden mit 0,01 g (0,05 mmol) AIBN zu einem glasartigen, farblosen Feststoff **13** polymerisiert. Als Fällungsmittel wird Diethylether verwendet. Ausbeute: 0,84 g (4 mmol; 85 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

δ [ppm] = 1.49–1.83 (m^b, {(2H)_n, 10-CH₂}, {3(2H)_n, 5-CH₂, 6-CH₂, 4-CH₂}); 2.34 (s^b, (1H)_n, 9-CH); 3.99 (s^b, (1H)_n, 3-CH₂); 4.15 (s^b, (1H)_n, 7-CH₂); 4.30 (s^b, {(1H)_n, 7'-CH₂}, {(1H)_n, 3'-CH₂}); 4.94 (s^b, (1H)_n, 2-CH).

¹³C-NMR:

δ _C = 26.6 (5-C); 31.9 (6-C); 38.0 (4-C); 41.6 (10-C); 42.5 (9-C); 68.5 (7-C); 71.9 (3-C); 76.6 (2-C); 155.1 (1-C); 172.1 (8-C).

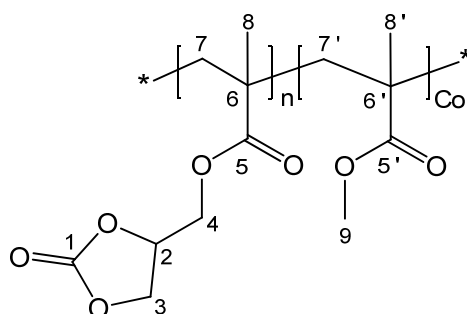
FTIR (KBr):

λ^{-1} [cm⁻¹] = 2989.6^m ν (C²-H); 2962.2^m ν (C-H); 1793.3^s ν (O-C(=O)-O); 1727.5^s ν (C=O); 1483.7^m, 1453.4^m, 1381.1^m δ (CH₂); 1244.7^s, 1121.2^s, 1066.8^s ν (C-O-C); 776.8^m δ (CH₂); Vgl. Propylencarbonat ¹⁴¹: 2988.7, 1791.2, 1484.0, 1120.5, 776.7; Polybutylacrylat ¹⁴⁹: 2959.7, 1735.2, 1456.8, 1379.3, 1244.9, 1065.1.

Copolymerisationen:

Für die folgenden Copolymere von DOMA (**2**) mit MMA bzw. BMA wird analog dem o.a. allgemeinen Vorgehen für die Homopolymerisation verfahren. Es werden jeweils 5 Copolymerisationen von trockenem **2** mit frisch destilliertem MMA bzw. BMA in den molaren Verhältnissen 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:3 mit einer Gesamtmasse von jeweils ca. 2 g durchgeführt. Die Initiierung durch AIBN erfolgt wiederum thermisch bei 80 °C zu je 1 Mol% bezogen auf *beide* Comonomere. Als Fällungsmittel wird Methanol und für die Dialyse DMF verwendet. Die Ausbeuten der Copolymerisationen von **2** mit MMA liegen bei 85–95 %; jener von **2** mit BMA zwischen 70–80 %. Näher soll hier nicht auf alle Ausbeuten eingegangen werden. Man erhält in den entsprechend unterschiedlichen Zusammensetzungen:

Poly(4-methacryloxymethyl-[1,3]dioxolan-2-on)-co-methylmethacrylat (Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat-co-methylmethacrylat) (**14**)



14

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

δ [ppm] = 0.77–0.94 (*d*^b, 2 (2H)_n, 8-CH₂, 8'-CH₂); 1.70–1.95 (*s*^b, 2(3H)_n, 7-CH₃, 7'-CH₃); 3.55 (*s*^b, (3H)_n, 9-CH₃); 4.10–4.63 (*m*^b, 2(2H)_n, 3-CH₂, 4-CH₂); 5.08 (*s*^b, (1H)_n, 2-CH).

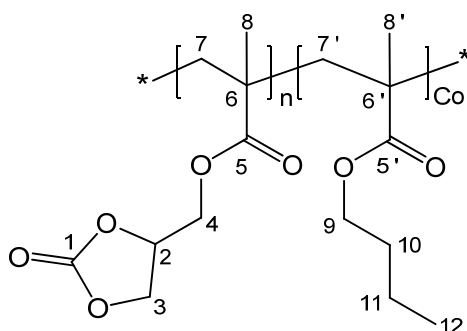
¹³C-NMR:

δ _C = 17.9 (8-C; 8'-C); 39.2 (7-C; 7'-C); 44.5 (6-C; 6'-C); 49.9 (9-C); 63.6 (3-C); 65.9 (4-C); 73.2 (2-C); 155.1 (1-C); 176.5 (5'-C); 176.6 (5-C).

FTIR (KBr):

λ^{-1} [cm⁻¹] = 2992.9^m ν (C²-H); 2963.6^m ν (C-H; CH₃); 1794.1^s ν (O-C(=O)-O); 1731.9^s ν (C=O); 1483.3^m, 1451.2^w, 1395.1^m, 1388.5^m δ (CH₂; CH₃); 1239.7^m, 1167.0^s, 1061.8^s, 1049.7^s ν (C-O-C); 770.8^m δ (CH₂).

**Poly(4-methacryloxymethyl-[1,3]dioxolan-2-on)-co-butylmethacrylat
(Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat-co-butylmethacrylat) (15)**



15

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

δ [ppm] = 0.78–0.95 (*d*^b, 2(2H)_n, 8-CH₂, 8'-CH₂); 0.91 (*s*^b, (3H)_n, 12-CH₃); 1.37–1.43 (*m*^b, (2H)_n, 11-CH₂), 1.57 (*s*^b, (2H)_n, 10-CH₂); 1.68–1.92 (*s*^b, 2(3H)_n, 7-CH₃, 7'-CH₃); 3.89 (*s*^b, (2H)_n, 9-CH₂); 4.08–4.62 (*m*^b, 2(2H)_n, 3-CH₂, 4-CH₂); 5.07 (*s*^b, (1H)_n, 2-CH).

¹³C-NMR:

δ _C = 14.5 (12-C); 18.1 (8-C; 8'-C); 19.0 (11-C); 31.1 (10-C); 39.4 (7-C; 7'-C); 44.8 (6-C; 6'-C); 63.6 (3-C); 65.1 (9-C); 65.9 (4-C); 73.2 (2-C); 155.0 (1-C); 176.5 (5'-C); 176.6 (5-C).

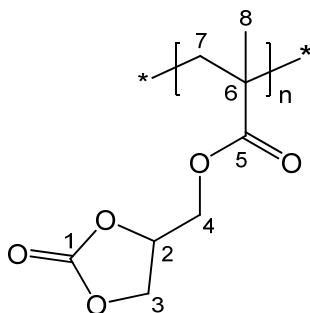
FTIR (KBr):

λ^{-1} [cm⁻¹] = 2991.8^m ν (C²-H); 2955.1^m ν (C-H; CH₃); 1794.3^s ν (O-C(=O)-O); 1731.7^s, 1728.6^s ν (C=O); 1483.4^m, 1464.0^m, 1449.8^w, 1395.9^m, 1387.1^m δ (CH₂; CH₃); 1240.3^m, 1181.6^s, 1063.2^s, 1051.9^s ν (C-O-C); 774.2^m δ (CH₂).

Photochemische radikalische Polymerisationen

Alternativ zur thermischen Initiierung des Radikalbildners AIBN werden in einer UV-Apparatur 10 Vol% des getrockneten Monomeren in Methanol, THF, Toluol oder DMF polymerisiert. Dazu löst man das Monomer im jeweiligen Lösungsmittel. Nach Zugabe von 1–2 Mol% Radikalbildner initiiert man photochemisch, indem man unter Argonatmosphäre 4 h lang mit einer UV-Lampe ($P=8\text{ W}$; $\lambda=354\text{ nm}$) bestrahlt. Da das Polymer nach wenigen Minuten in Methanol, THF und Toluol ausfällt, soll im folgenden nur auf DMF als Lösungsmittel eingegangen werden, welches homogene Bedingungen erlaubt. Es zeigt sich, dass anstatt von AIBN, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPAP) als photosensibler Radikalbildner einen zumindest gleichwertigen Ersatz bietet. Nach der abgeschlossenen Polymerisation fällt man in kaltem Methanol aus, saugt das Polymere ab, dialysiert mit DMF und trocknet mehrere Tage bei 50–80 °C im Vakuumtrockenschrank:

Poly(4-methacryloxymethyl-[1,3]dioxolan-2-on) (Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat; PDOMA) (10)



10

7,70 g (41 mmol; 7 ml) DOMA (**2**) polymerisieren mit 0,21 g (0,83 mmol) DMPAP in 63 ml DMF zu 7,44 g (40 mmol) eines spröden, farblosen Feststoffes **10**. Als Fällungsmittel dient Methanol.

Ausbeute: 7,44 g (40 mmol; 97 % d. Th.).

NMR- und FTIR-Daten s.o.

Anionische Polymerisationen

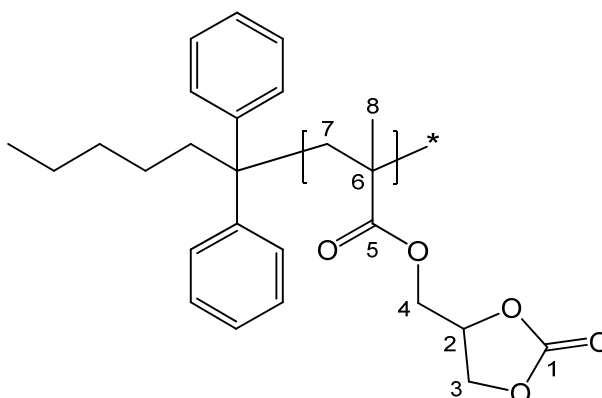
Für anionische Polymerisationen werden das Lösungsmittel und die Monomere an einem Diffusionspumpenstand CM Crystal der Firma Alcatel im Hochvakuum bei bis zu 10^{-5} mbar zusätzlich getrocknet, um absoluten Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu gewährleisten. Alle Reaktionsgefäße hierzu sind aus Borosilikatglas und mit Teflon[®]-Hähnen versehen. Die komplett abgeschlossenen Glasapparaturen werden vor Beginn aller Reaktionen mit einem Heißluftföhn bei 400 °C ausgeheizt.

THF in Chromasolv-Qualität wird über einer Natrium-Kalium-Legierung getrocknet. 1 l THF, 2 ml sec-Butyllithium ($1,5 \text{ mol l}^{-1}$ in n-Hexan) sowie 5 Tropfen Diphenylethylen werden dann in das dafür vorgesehene Vorratsgefäß an der HV-Linie gegeben. Nach dem Entgasen ist die Lösung leicht rötlich gefärbt. Durch Zugabe weiterer 2 ml Butyllithium färbt sich das THF intensiv rot, wodurch man auf Feuchtigkeitsausschluss schließen kann. Bei Bedarf wird das THF cryodestilliert.

Zur Darstellung des Lithiumalkyl-Starters DPHLi wird eine 100ml-Vakuumpumpe unter HV ausgeheizt und mit Argon gespült. Unter HV wird nun THF einkondensiert. Anschließend werden in der Glove-Box äquimolare Mengen sec-Butyllithium ($1,5 \text{ mol l}^{-1}$ in n-Hexan) und Diphenylethylen hinzugegeben. Dieses Initiatorgemisch lässt man über Nacht schütteln.

Zur Polymerisation verdünnt man in einem ausgeheizten 1l-Reaktor die gewünschte Menge an trockenem Monomer auf das 10fache Volumen mit in der o.a. Weise getrocknetem THF. Dann kühlt man die Lösung mittels flüssigem Stickstoff auf -70 °C herab und tropft vorsichtig je nach erwünschtem Molekulargewicht die adäquat berechnete Menge an Initiatorgemisch aus einer auf den Reaktor aufgesteckten Borosilikatglasampulle hinzu. Die Polymerisation wird nach dem Auftauen durch rasche Zugabe puren Methanols abgebrochen. Bei heterogen verlaufenden Polymerisationen entfernt man das Lösungsmittel, bei homogenem Verlauf fällt man das Polymer im 10fachen Volumen an kaltem Methanol aus und saugt ab. Zuletzt dialysiert man ggf. mit DMF und trocknet mehrere Tage bei 50–80 °C im Vakuumtrockenschrank:

Poly(4-methacryloxymethyl-[1,3]dioxolan-2-on)
(Poly(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl)methylmethacrylat; PDOMA) (10)



10

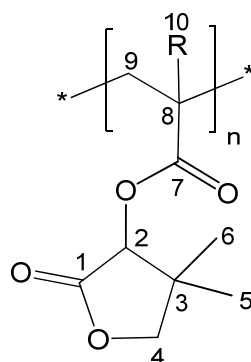
2 min nach dem Zutropfen des Lithiumalkyl-Starters DPHLi (berechnet für ein Molekulargewicht von 20000 g mol^{-1}) fällt das Polymer **10** milchig trüb aus. Nach dem Auftauen färbt sich die Lösung himmelblau. Das Lösungsmittel wird abrotiert und man erhält ein cognacfarbenes, harzartiges Zäh, welches in DMF aufgenommen und in kaltem Methanol umgefällt wird. Man saugt das Polymere ab und trocknet es bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuumtrockenschrank. 13,10 g (70 mmol) DOMA (**2**) polymerisieren auf diese Weise in 250 ml THF mit 3 ml Initiatorgemisch zu 12,19 g (65 mmol) eines spröden, farblosen Feststoffes **10**.

Ausbeute: 12,19 g (65 mmol; 93 % d. Th.).

NMR- und FTIR-Daten s.o.

Poly(4,4-dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)methacrylat (PDOTHFMA) (16)

Poly(4,4-dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)acrylat (PDOTHFA) (17)



16 R: CH₃

17 R: H

1,25 g (6 mmol) (4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)methacrylat (DOTHFMA) (**8**) bzw. 1,16 g (6 mmol) (4,4-Dimethyl-2-oxotetrahydrofuran-3-yl)acrylat (DOTHFA) (**9**) werden in jeweils 5 ml trockenem DMF und mit 0,01 g (0,06 mmol; 1 Mol %) AIBN zu einem farblosen Feststoff **16** bzw. **17** polymerisiert. Als Fällungsmittel wird *tert*-Butylmethylether verwendet.

Ausbeuten: **16**: 0,95 g (5 mmol; 76 % d. Th.); **17**: 0,82 g (4 mmol; 71 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR: **16**

δ[ppm] = 1.03–1.10 (m^b, {2(3H)_n, 5-CH₃, 6-CH₃}, {(2H)_n, 9-CH₂}); 1.90 (s^b, (3H)_n, 10-CH₃); 4.03 (s^b, (1H)_n, 4-CH₂); 4.14 (s^b, (1H)_n, 4'-CH₂); 5.51 (s^b, (1H)_n, 2-CH).

¹³C-NMR: **16**

δ_C = 19.5 (10-C); 21.8 (5-C); 21.8 (6-C); 40.0 (3-C); 40.9 (9-C); 44.0 (8-C); 75.1 (4-C); 76.4 (2-C); 167.9 (7-C); 171.6 (1-C).

FTIR (KBr): 16

λ⁻¹[cm⁻¹] = 2982.6^m ν(C²-H); 2967.5^m ν(C-H; CH₃); 1799.7^s ν(O-C(=O)-C); 1734.3^s, 1715.6^m ν(C=O); 1488.2^m, 1455.9^w, 1396.5^m δ(CH₂; CH₃); 1239.3^m, 1164.8^s, 1048.7^s ν(C-O-C); 771.2^m, 768.0^m δ(CH₂).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):**¹H-NMR: 17**

δ [ppm] = 1.04–1.16 (s^b, 2(3H)_n, 5-CH₃, 6-CH₃); 1.64–1.81 (d^b, (2H)_n, 9-CH₂); 2.15 (s^b, (1H)_n, 8-CH); 4.06 (s^b, (1H)_n, 4-CH₂); 4.20 (s^b, (1H)_n, 4'-CH₂); 5.64 (s^b, (1H)_n, 2-CH).

¹³C-NMR: 17

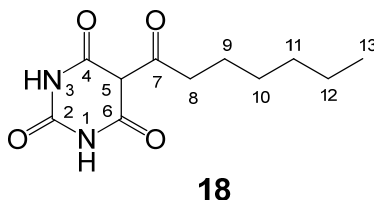
δ_c = 19.9 (5-C); 20.9 (6-C); 39.9 (3-C); 43.9 (9-C); 45.0 (8-C); 73.5 (4-C); 74.1 (2-C); 163.7 (7-C); 171.9 (1-C).

FTIR (KBr): 17

λ^{-1} [cm⁻¹] = 2986.7^m ν (C²-H); 2970.3^m ν (C-H); 1798.0^s ν (O-C(=O)-C); 1730.7^s ν (C=O); 1480.3^m, 1451.2^m, 1390.8^m δ (CH₂); 1163.1^s, 1086.5^s, 1047.6^s ν (C-O-C); 769.1^m δ (CH₂).

10.2.3 Synthesen der protonenleitenden Modellverbindungen, Oligomere und Polymere mit zyklischen Nucleobasen in der Seitenkette

5-Heptanoylpyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (**18**)⁷⁰



5,07 g (40 mmol) Barbitursäure werden in ca. 40 ml frisch destilliertem Triethylamin (über P₂O₅ getrocknet) aufgeschlämmt und bei RT tropft man unter Rühren in einer Argonatmosphäre 5,88 g (40 mmol) Heptanoylchlorid vorsichtig zu. Nach weiterem Rühren für 18 h gießt man das Reaktionsgemisch auf 200 ml Eis, säuert mit konz. HCl auf pH=1 an und lässt über Nacht stehen. Nach Abfiltrieren des Niederschlags erfolgt die Umkristallisation aus Methanol und nach Waschen mit Wasser und anschließender Trocknung erhält man 6,96 g (29 mmol; 73 % d. Th.) des farblosen Feststoffs 5-Heptanoylpyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (**18**).

Ausbeute: 6,96 g (29 mmol; 73 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

δ [ppm] = 0.92 (s, 3H, 13-CH₃); 1.34 (m, 3(2H), 10-CH₂, 11-CH₂, 12-CH₂); 1.67 (m, 2H, 9-CH₂, ³J_{9,8}=15,2 Hz, ³J_{9,10}=7,6 Hz); 2.31 (m, 1H, 5-CH); 3.13 (m, 2H, 8-CH₂, ³J_{8,9}=15,2 Hz); 10.06 (s, 2(1H), 1-NH, 3-NH).

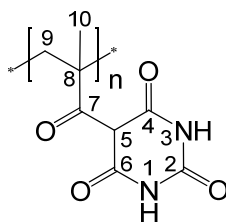
¹³C-NMR:

δ _C = 14.7 (13-C); 23.5 (9-C); 27.0 (12-C); 29.3 (10-C); 32.7 (11-C); 40.1 (8-C); 64.1 (5-C); 152.1 (2-C); 168.0 (4-C); 168.0 (6-C); 184.9 (7-C).

FTIR (KBr):

λ^{-1} [cm⁻¹] = 3246.2^m ν(-N-H); 2977.4^m ν(C⁵-H); 2969.2^m, 2951.0^m ν(C-H; CH₃); 1751.9^s, 1748.3^s, 1747.1^s, 1731.5^s ν(C=O); 1643.7^m, 1569.6^m δ(-N-H); 1484.0^m, 1447.6^w, 1388.7^m δ(CH₂; CH₃); 1358.2^s, 1234.7^s, 1150.9^m, 1050.3^m ν(C-N); 772.0^m, 768.5^m δ(CH₂).

Poly(2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trioxopyrimidin-5-yl)methacrylat (PTPMA) (20) ⁷⁰



20

1,24 g (6 mmol) 5-Methacryloylpyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (MPT) (**19**) (wird analog zu **18** mit Methacryloylchlorid synthetisiert) in 5 ml trockenem DMF werden und mit 0,01 g (0,06 mmol; 1 Mol %) AIBN zu PTPMA (**20**) polymerisiert. Als Fällungsmittel wird *tert*-Butylmethylether verwendet.

Ausbeute: 0,82 g (4 mmol; 66 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

δ [ppm] = 0.97–1.19 (m^b, (2H)_n, 9-CH₂); 2.15 (s^b, (3H)_n, 10-CH₃); 2.35 (s^b, (1H)_n, 5-CH); 9.98 (s^b, 2(1H)_n, 1-NH, 3-NH).

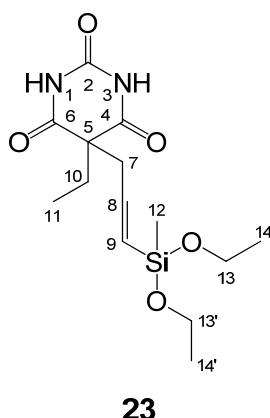
¹³C-NMR:

δ _C = 14.9 (10-C); 37.2 (9-C); 43.8 (8-C); 61.4 (5-C); 153.3 (2-C); 166.2 (4-C); 166.2 (6-C); 185.2 (7-C).

FTIR (KBr):

λ^{-1} [cm⁻¹] = 3251.3^m ν (-N-H); 2973.9^m ν (C⁵-H); 2971.2^m, 2954.0^m ν (C-H; CH₃); 1748.7^s, 1745.2^s, 1743.8^s, 1730.4^s ν (C=O); 1632.6^m, 1575.4^m δ (-N-H); 1486.1^m, 1439.5^w, 1398.3^m δ (CH₂; CH₃); 1355.7^s, 1238.4^s, 1151.9^s ν (C-N); 769.3^m δ (CH₂).

5-(3-(Diethoxy(methyl)silyl)allyl)-5-ethylpyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion
(DMSEPT) (23) ^{47, 72}



Zu einem Gemisch von 6,29 g (32 mmol) 5-Ethyl-5-(prop-2-ynyl)pyrimidin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (**22**) (zuvor aus Diethyl-2-ethyl-2-(prop-2-ynyl)malonat (**21**) synthetisiert ⁷¹, s.a. *Schema 2.2.1.1*, S.30) in ca. 20 ml Methylenchlorid tropft man unter Rühren in einer Argonatmosphäre ca. 36 ml Dichlormethylsilan zu. Nach dem Zutropfen wird der Katalysator (0,05 g Hexachloroplatinsäure in 1,1 ml Ethanol) portionsweise hinzugegeben und man lässt über Nacht unter Rückfluss kochen. Sodann destilliert man überschüssiges Silan und Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in 50 ml Ethanol/Triethylamin-Gemisch (50:50 Vol.%) auf. Entstehendes Triethylaminhydrochlorid wird in der Folge abgenutscht und durch zusätzliches Filtrieren über Alox trennt man vom Katalysator. Weitere Reinigung wird durch anschließende Säulenchromatographie mittels Essigester (EE) erzielt. Der Retardationsfaktor der hochviskosen, farblosen Flüssigkeit **23** beträgt $R_f(\mathbf{23}, \text{EE})=0.94$.

Ausbeute: 7,22 g (22 mmol; 68 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

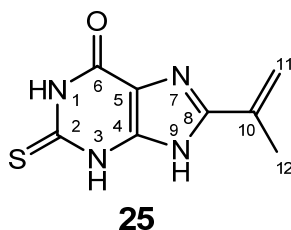
δ [ppm] = 0.12 (s, 3H, 12-CH₃); 0.88 (m, 3H, 11-CH₃); 1.19 (m, 2(3H), 14-CH₃, 14'-CH₃); 2.04 (d, 2H, 7-CH₂); 2.81 (m, 2H, 10-CH₂, ³J_{10,11}=7,5 Hz); 3.70 (m, 2(2H), 13-CH₂, 13'-CH₂, ³J_{13,14}; ³J_{13',14'}=7,0 Hz); 5.69 (d, 1H, 9-CH, ³J_{9,8}=18,6 Hz); 6.07 (m, 1H, 8-CH, ³J_{8,7}=7,0 Hz, ³J_{8,9}=18,6 Hz); 8.13 (s, 2(1H), 1-NH, 3-NH).

¹³C-NMR:

δ_C = -4.3 (12-C); 9.4 (11-C); 18.2–18.3 (14-C, 14'-C); 31.6 (10-C); 45.2 (7-C); 58.3 (13-C, 13'-C); 72.0 (5-C); 131.5 (9-C); 142.1 (8-C); 150.4 (2-C); 172.1 (4-C, 6-C).

FTIR (NaCl):

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}]$ = 3291.8^s $\nu(-\text{N-H})$; 2961.0^m, 2951.1^m $\nu(\text{C-H}; \text{CH}_3)$; 1750.6^s, 1748.9^s, 1740.1^s $\nu(\text{C=O})$; 1648.9^m, 1584.2^m $\delta(-\text{N-H})$; 1629.8^m $\nu(\text{C=C})$; 1479.3^m, 1444.7^m, 1407.5^m $\delta(\text{CH}_2; \text{CH}_3)$; 1355.7^s, 1238.4^m, 1051.9^s $\nu(\text{C-N})$; 777.3^m, 768.3^m $\delta(\text{CH}_2)$.

8-(Prop-1-en-2-yl)-2-thioxo-2,3-dihydro-1H-purin-6(9H)-on (25)⁷³

4,00 g (23 mmol) 4,5-Diamino-6-oxo-2-thioxo-1,2,3,6-tetrahydropyrimidin-dihydrochlorid (90 %ig) werden in 10 ml Wasser aufgeschlämmt. Unter Rühren gibt man 1,98 g (23 mmol) Methacrylsäure, 2,35 g konz. Schwefelsäure (23 mmol) sowie eine Spatelspitze Hydrochinon als Inhibitor hinzu und kocht bei vermindertem Druck unter Rückfluss über Nacht. In der Folge neutralisiert man mit Ammoniak (25 %ig), saugt ab und wäscht mit insgesamt 50 ml Wasser. Das Filtrat wird nach dem Einengen in 50 ml Methanol aufgenommen. Die Abtrennung von **25** vom Zwischenprodukt **ZP** (s.a. *Schema 2.2.1.2*, S.31) wird durch anschließende Säulenchromatographie mittels Methanol erzielt. Der Retardationsfaktor des rötlichen Feststoffes **25** beträgt $R_f(\mathbf{25}, \text{MeOH})=0.85$, der des Zwischenproduktes **ZP** $R_f(\mathbf{ZP}, \text{MeOH})=0.55$.

Ausbeute: 0,38 g (2 mmol; 8 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):**¹H-NMR:**

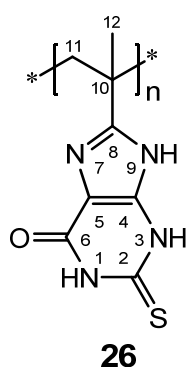
$\delta[\text{ppm}]$ = 1.78 (s, 3H, 12-CH₃); 5.28 (s, 1H, 11^t-CH₂); 5.78 (s, 1H, 11^c-CH₂); 7.11 (s, 1H, 9-NH); 10.75 (s^b, 2(1H), 1-NH, 3-NH).

¹³C-NMR:

δ_C = 21.7 (12-C); 113.9 (5-C); 120.0 (11-C); 136.5 (8-C); 144.8 (10-C); 156.7 (6-C); 164.4 (4-C); 172.9 (2-C).

FTIR (KBr):

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}]$ = 3278.3^m, 3159.4^m $\nu(-\text{N-H})$; 2966.2^m, 2949.7^m $\nu(\text{C-H}; \text{CH}_3)$; 1743.7^s $\nu(\text{C=O})$; 1643.4^m, 1593.3^m, 1579.8^m $\delta(-\text{N-H})$; 1635.7^m $\nu(\text{C=C})$; 1475.6^m, 1414.5^m $\delta(\text{CH}_2; \text{CH}_3)$; 1348.3^s, 1233.9^m, 1151.0^s, 1077.2^m $\nu(\text{C-N})$; 767.1^m $\delta(\text{CH}_2)$.

Poly(8-(propen-2-yl)-2-thioxo-2,3-dihydro-1H-purin-6(9H)-on) (PPTDP) (26)

0,38 g (2 mmol) 8-(Prop-1-en-2-yl)-2-thioxo-2,3-dihydro-1H-purin-6(9H)-on (**25**) werden in 2,5 ml trockenem DMF und mit 0,003 g (0,02 mmol; 1 Mol %) AIBN zu einem rötlichen Feststoff **26** polymerisiert. Als Fällungsmittel wird *tert*-Butylmethylether verwendet.

Ausbeute: 0,23 g (1 mmol; 59 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):¹H-NMR:

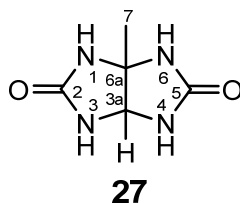
$\delta[\text{ppm}]$ = 1.14 (s^b, (2H)_n, 11-CH₂); 1.98 (s^b, (3H)_n, 12-CH₃); 7.06 (s^b, (1H)_n, 9-NH); 11.02 (s^b, 2(1H)_n, 1-NH, 3-NH).

¹³C-NMR:

δ_C = 20.5 (12-C); 38.8 (11-C); 46.6 (10-C); 113.2 (5-C); 135.3 (8-C); 153.1 (6-C); 163.8 (4-C); 171.7 (2-C).

FTIR (KBr):

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}]$ = 3330.2^m, 3251.4^m $\nu(-\text{N-H})$; 2959.8^m, 2951.1^m $\nu(\text{C-H}; \text{CH}_3)$; 1748.9^s $\nu(\text{C=O})$; 1644.1^m, 1598.6^m, 1568.5^m $\delta(-\text{N-H})$; 1472.0^m, 1423.7^m $\delta(\text{CH}_2; \text{CH}_3)$; 1347.0^s, 1232.6^m, 1153.3^s, 1079.3^m $\nu(\text{C-N})$; 771.8^m $\delta(\text{CH}_2)$.

3a-Methyltetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-dion (MTID) (27)⁷⁴


Zu einer Lösung von 97,24 g (1,62 mol) Harnstoff in 486 ml Wasser gibt man in einer Argonatmosphäre 35,04 g (486 mmol) 2-Oxopropanal (Methylglyoxal) sowie 12,96 ml konz. Salzsäure und lässt 72 h bei RT rühren (s.a. *Schema 2.2.1.3*, S.32). Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird die überschüssige Salzsäure und nicht umgesetztes Edukt (aber leider auch Produkt) durch dreimaliges Waschen mit 50 ml Wasser und zweimaliges Waschen mit 50 ml Ethanol aus dem Filterkuchen entfernt. Die Umkristallisation aus Wasser ergibt nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank 25,21 g (162 mmol; 33 % d. Th.) des farblosen Feststoffs **27** in sehr guter Reinheit.

Ausbeute: 25,21 g (162 mmol; 33 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR:

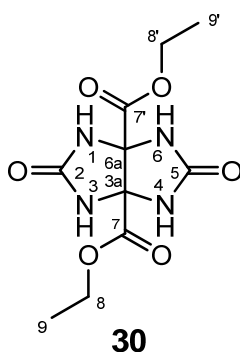
δ[ppm] = 1.40 (s, 3H, 7-CH₃); 4.86 (s, 1H, 3a-CH); 7.16 (s, 2(1H), 1-NH, 6-NH); 7.23 (s, 2(1H), 3-NH, 4-NH).

¹³C-NMR:

δ_C = 27.3 (7-C); 71.3 (6a-C); 74.6 (3a-C); 161.8 (2-C, 5-C).

FTIR (KBr):

λ⁻¹[cm⁻¹] = 3339.0^s, 3233.1^m, 3191.5^m ν(-N-H); 2941.6^m, 2931.8^m ν(C-H; CH₃); 1749.2^s, 1743.7^m ν(C=O); 1634.9^s, 1604.5^m, 1557.5^m δ(-N-H); 1462.7^m δ(CH₃); 1345.9^s, 1239.2^m, 1166.8^s, 1049.1^m ν(C-N).

Diethyl-2,5-dioxooctahydroimidazo[4,5-d]imidazol-3a,6a-dicarboxylat (DOID) (30) ⁷⁵


Zu 23,84 g (118 mmol) Diethyl-2,3-dioxosuccinat (**29**) (zuvor in einer zweistufigen Reaktion aus 1) 2,3-Dihydroxyfumarsäure und 2) Natrium-2,3-dioxosuccinat (**28**) synthetisiert ⁷⁵; s.a. *Schema 2.2.1.3*, S.32) tropft man unter Rühren eine Lösung aus 14,17 g (236 mmol) Harnstoff in 130 ml Benzol und 15,4 ml Trifluoressigsäure (TFA). Nach 6 h Kochen unter Rückfluss bei 140 °C und Reaktionskontrolle mittels Wasserabscheider wird das Reaktionsgemisch auf RT abkühlen gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Sodann nimmt man mit 100 ml Ethanol auf, rührt bei RT über Nacht und erhält nach Abfiltrieren 10,46 g (45 mmol; 39 % d. Th.) des farblosen Feststoffes **30**_{hydrol.}. Aus dem anschließend eingeeengten Filtrat lassen sich dagegen durch Säulenchromatographie mittels Methanol 9,14 g (32 mmol; 27 % d. Th.) der farblosen Flüssigkeit **30** isolieren. $R_f(\mathbf{30}, \text{MeOH})=0.90$.

Ausbeuten: **30**_{hydrol.}: 10,46 g (45 mmol; 39 % d. Th.); **30**: 9,14 g (32 mmol; 27 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR: **30**

δ [ppm] = 1.18 (t, 2(3H), 9-CH₃, 9'-CH₃); 4.15 (m, 2(2H), 8-CH₂, 8'-CH₂, ³J_{8,9}; 8',9'=8,6 Hz); 6.49–7.04 (m, 4(1H), 1-NH, 3-NH, 4-NH, 6-NH).

¹³C-NMR: **30**

δ_C = 15.0 (9-C, 9'-C); 62.2 (8-C, 8'-C); 72.6 (3a-C, 6a-C); 160.9 (2-C, 5-C); 169.6 (7-C, 7'-C).

FTIR (NaCl): 30

λ^{-1} [cm⁻¹] = 3333.2^s, 3221.8^m, 3188.4^m ν (-N-H); 2949.7^m, 2929.6^m ν (C-H; CH₃); 1751.3^s, 1740.0^m ν (C=O); 1614.2^s, 1603.9^m, 1551.9^m δ (-N-H); 1469.2^m, 1418.5^m δ (CH₂; CH₃); 1339.0^s, 1228.7^m, 1147.2^s, 1029.8^m ν (C-N); 791.7^m δ (CH₂).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):**¹H-NMR:** **30**_{hydrol.}

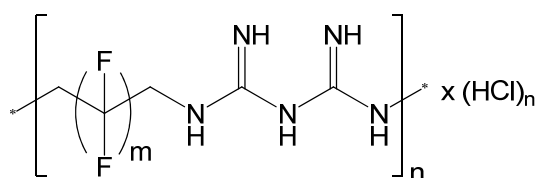
δ[ppm] = 6.44–6.99 (m, 4(1H), 1-NH, 3-NH, 4-NH, 6-NH); 10.86 (s, 2(1H), 7-OH).

¹³C-NMR: **30**_{hydrol.}δ_C = 76.2 (3a-C, 6a-C); 163.9 (2-C, 5-C); 177.5 (7-C, 7'-C).**FTIR (KBr):** **30**_{hydrol.} $\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}]$ = 3558.3^{s,b} ν(OH); 3335.8^s, 3219.1^m, 3199.5^m, 3187.1^m ν(-N-H); 1750.4^s,
1742.5^m ν(C=O); 1631.6^s, 1609.0^m, 1558.2^m, 1550.0^m δ(-N-H); 1338.7^s,
1226.4^m, 1143.6^s, 1031.9^m ν(C-N).

10.2.4 Synthesen der Poly(fluor)alkylenbiguanide

Poly(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorhexylen)biguanid (POFB) (31) ^{78, 79}

Poly(2,2,3,3-tetrafluorbutylen)biguanid (PTFB) (32) ^{78, 79}



31 (m = 4)

32 (m = 2)

2,89 g (9 mmol) 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorhexylendiamindihydrochlorid bzw. 1,50 g (6 mmol) 2,2,3,3-Tetrafluorbutylendiamindihydrochlorid (zuvor aus 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorhexandiamid bzw. 2,2,3,3-Tetrafluorsuccinamid mittels Borhydrid reduziert ^{76, 77}; s.a. *Schema* 2.2.2, S.33) werden in ca. 30 ml frisch destilliertem 1-Butanol aufgeschlämmt und unter Rühren gibt man in einer Argonatmosphäre 0,78 g (9 mmol) bzw. 0,57 g (6 mmol) Natriumdicyanamid zu. Nach 72 h Kochen unter Rückfluss werden sodann entstandenes Natriumchlorid und nicht umgesetztes Edukt mit Wasser (in Schritten von 5 ml) aus dem Reaktionsgemisch extrahiert, so dass der Großteil des Produkts in der organischen Phase verbleibt (Kontrolle über NMR). Die vollständig eingeeengte organische Phase wird danach in wenig (ca. 10 ml) Wasser aufgenommen und mehrmals mit 5 ml Diethylether extrahiert und rückgeschüttelt, um letzte Edukt- und Butanolreste zu entfernen. Aus der abgetrennten wässrigen Phase kann das Produkt in Petrolether ausgefällt werden. Auf diese Weise erhält man nach dem Absaugen und Trocknen 1,45 g (4 mmol; 46 % d. Th.) bzw. 0,53 g (2 mmol; 31 % d. Th.) der farblosen Feststoffe **31** bzw. **32**.

Ausbeuten: **31**: 1,45 g (4 mmol; 46 % d. Th.); **32**: 0,53 g (2 mmol; 31 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR: **31**

δ[ppm] = 3.93–4.06 (m^b, 2(2H)_n, CH₂); 7.07–7.25 (m^b, 6(1H)_n, NH).

¹³C-NMR: **31**

δ_C = 43.9 (CH₂); 116.8 (CF); 159.7 (C=N).

FTIR (KBr): 31

$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}] = 3391.3^{\text{s}}, 3255.9^{\text{m}}, 3128.5^{\text{m}} \nu(\text{-N-H}); 2958.7^{\text{m}}, 2931.7^{\text{m}} \nu(\text{C-H}); 1619.6^{\text{s}}, 1600.4^{\text{m}}, 1556.2^{\text{m}} \delta(\text{-N-H}); 1441.8^{\text{m}}, 1425.0^{\text{m}} \delta(\text{CH}_2); 1356.5^{\text{s}}, 1227.1^{\text{m}}, 1141.6^{\text{s}}, 1030.9^{\text{m}} \nu(\text{C-N}); 791.7^{\text{m}} \delta(\text{CH}_2).$

NMR (250 MHz, DMSO- d_6):

$^1\text{H-NMR}$: **32**

$\delta[\text{ppm}] = 3.77\text{--}3.90 (\text{m}^{\text{b}}, 2(2\text{H})_{\text{n}}, \text{CH}_2); 7.19\text{--}8.29 (\text{m}^{\text{b}}, 6(1\text{H})_{\text{n}}, \text{NH}).$

$^{13}\text{C-NMR}$: **32**

$\delta_{\text{C}} = 41.4 (\text{CH}_2); 117.0 (\text{CF}); 161.5 (\text{C=N}).$

FTIR (KBr): 32

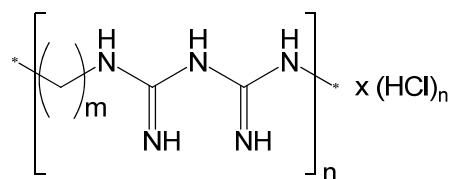
$\lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}] = 3390.2^{\text{s}}, 3249.9^{\text{m}}, 3131.6^{\text{m}} \nu(\text{-N-H}); 2956.9^{\text{m}}, 2927.7^{\text{m}} \nu(\text{C-H}); 1620.3^{\text{s}}, 1599.5^{\text{m}}, 1558.0^{\text{m}} \delta(\text{-N-H}); 1439.8^{\text{m}}, 1423.6^{\text{m}} \delta(\text{CH}_2); 1352.6^{\text{s}}, 1225.9^{\text{m}}, 1141.7^{\text{s}}, 1029.7^{\text{m}} \nu(\text{C-N}); 792.4^{\text{m}} \delta(\text{CH}_2).$

Polyhexamethylenbiguanid (PHMB) (33)^{78, 79}

Polytetramethylenbiguanid (PTMB) (34)^{78, 79}

Polyethylenbiguanid (PEB) (35)^{78, 79}

Polymethylenbiguanid (PMB) (36)^{78, 79}



33, 34, 35, 36 ($m = 6, 4, 2, 1$)

Jeweils ca. 5 g der entsprechenden Alkyldiamindihydrochloride (s.a. *Schema 2.2.2*, S.33) werden in 30 ml frisch destilliertem 1-Butanol aufgeschlämmt und unter Rühren gibt man in einer Argonatmosphäre äquimolare Mengen Natriumdicyanamid zu. Nach 72 h Kochen unter Rückfluss werden sodann entstandenes Natriumchlorid und nicht umgesetztes Edukt mit Wasser (in Schritten von 5 ml) aus dem Reaktionsgemisch extrahiert, so dass der Großteil des Produkts in der organischen Phase verbleibt (Kontrolle über NMR). Die vollständig eingeeengte

organische Phase wird danach in wenig (ca. 10 ml) Wasser aufgenommen und mehrmals mit 5 ml Diethylether extrahiert und rückgeschüttelt, um letzte Edukt- und Butanolreste zu entfernen. Aus der abgetrennten wäßrigen Phase kann das Produkt in Petrolether ausgefällt werden. Auf diese Weise erhält man nach dem Absaugen und Trocknen 3,44 g (13 mmol; 51 % d. Th.) PHMB (**33**), 3,21 g (17 mmol; 54 % d. Th.) PTMB (**34**), 2,39 g (15 mmol; 39 % d. Th.) PEB (**35**) und 2,26 g (15 mmol; 36 % d. Th.) PMB (**36**). der farblosen Feststoffe **31** bzw. **32**.

Ausbeuten: **33**: 3,44 g (13 mmol; 51 % d. Th.); **34**: 3,21 g (17 mmol; 54 % d. Th.); **35**: 2,39 g (15 mmol; 39 % d. Th.); **36**: 2,26 g (15 mmol; 36 % d. Th.).

NMR (250 MHz, DMSO- d_6):

$^1\text{H-NMR}$: **33** (diverse tautomere Formen, s.a. *Kapitel 3.1.2*, S.38ff)

δ [ppm] = 1.28 (s^b , 2(2H) $_n$, $\gamma\text{-CH}_2$); 1.43 (s^b , 2(2H) $_n$, $\beta\text{-CH}_2$); 3.08 (s^b , 2(2H) $_n$, $\alpha\text{-CH}_2\text{N}$);
6.90–7.80 (m^b , 6(1H) $_n$, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: **33**

δ_C = 25.3 ($\gamma\text{-CH}_2$); 28.5 ($\beta\text{-CH}_2$); 118.0 ($\alpha\text{-CH}_2\text{N}$); 155.4–160.9 (C=N).

FTIR (KBr): 33

λ^{-1} [cm^{-1}] = 3390.9 s , 3248.7 m , 3130.5 m ν (-N-H); 2957.1 m , 2928.0 m ν (C-H); 1619.2 s ,
1600.8 m , 1556.7 m δ (-N-H); 1440.3 m , 1423.4 m δ (CH $_2$); 1351.4 s , 1227.0 m ,
1143.6 s , 1028.6 m ν (C-N); 803.1 m δ (CH $_2$).

NMR (250 MHz, DMSO- d_6):

$^1\text{H-NMR}$: **34** (diverse tautomere Formen, s.a. *Kapitel 3.1.2*, S.38ff)

δ [ppm] = 1.48 (s^b , 2(2H) $_n$, $\beta\text{-CH}_2$); 3.15 (s^b , 2(2H) $_n$, $\alpha\text{-CH}_2\text{N}$); 6.87–8.04 (m^b , 6(1H) $_n$,
NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: **34**

δ_C = 30.8 ($\beta\text{-CH}_2$); 116.1 ($\alpha\text{-CH}_2\text{N}$); 157.2–159.8 (C=N).

FTIR (KBr): 34

λ^{-1} [cm^{-1}] = 3387.5 s , 3250.0 m , 3132.9 m ν (-N-H); 2957.0 m , 2930.0 m ν (C-H); 1620.7 s ,
1601.8 m , 1557.4 m δ (-N-H); 1441.9 m , 1425.3 m δ (CH $_2$); 1354.2 s , 1226.1 m ,
1140.6 s , 1030.8 m ν (C-N); 810.9 m δ (CH $_2$).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR: **35** (diverse tautomere Formen, s.a. *Kapitel 3.1.2*, S.38ff)

δ[ppm] = 3.17–3.52 (m^b, 2(2H)_n, α-CH₂N); 6.77–8.46 (m^b, 6(1H)_n, NH).

¹³C-NMR: **35**

δ_C = (42.0, 43.6), 117.7 (α-CH₂N^(H⁺)); 157.0–161.2 (C=N).

FTIR (KBr): 35

λ⁻¹[cm⁻¹] = 3390.4^s, 3246.1^m, 3131.2^m ν(-N-H); 2957.8^m, 2929.6^m ν(C-H); 1625.0^s,
1599.1^m, 1551.5^m δ(-N-H); 1440.9^m, 1420.7^m δ(CH₂); 1360.2^s, 1205.7^m,
1112.0^s, 1034.8^m ν(C-N); 816.5^m δ(CH₂).

NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆):

¹H-NMR: **36** (diverse tautomere Formen, s.a. *Kapitel 3.1.2*, S.38ff)

δ[ppm] = 4.18–4.44 (m^b, (2H)_n, CH₂N); 6.68–7.99 (m^b, 6(1H)_n, NH).

¹³C-NMR: **36**

δ_C = 50.1, (ca. 117 n.d.) (CH₂N); 159.6–160.9 (C=N).

FTIR (KBr): 36

λ⁻¹[cm⁻¹] = 3390.8^s, 3247.5^m, 3130.9^m ν(-N-H); 2955.4^m, 2929.2^m ν(C-H); 1626.9^s,
1597.7^m, 1550.6^m δ(-N-H); 1443.5^m, 1419.0^m δ(CH₂); 1362.1^s, 1203.9^m,
1115.8^s, 1030.1^m ν(C-N); 820.6^m δ(CH₂).

11 Literaturverzeichnis

- ¹ IEA, World Energy Outlook **2002**, OECD/IEA, Paris, 2002.
- ² Demirdöven, N.; Deutch, J. *Science* **2004**, *305*, 974.
- ³ Zhang, S. S. *J. Power Sources* **2007**, *164*, 351.
- ⁴ Baril, D.; Michot, C.; Armand, M. B. *Solid State Ionics* **1997**, *94*, 35.
- ⁵ Krieger, J. *Chem. Eng. News* **1992**, *16*, 17.
- ⁶ *Battery Test Procedure Manual*; USABC: Southfield, MI, 1994.
- ⁷ Tsutsumi, H.; et al. *Solid State Ionics* **2003**, *160*, 131.
- ⁸ Li, X.; Goh, S. H.; Lai, Y. H.; Deng, S. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 2771.
- ⁹ Li, T.; Balbuena, P. B. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3613.
- ¹⁰ Izutsu, K.; Nakamura, T.; Miyoshi, K.; Kurita, K. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2523.
- ¹¹ Wagner, M. R.; Albering, J. H.; Möller, K.-C.; Besenhard, J. O.; Winter, M. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 947.
- ¹² Borodin, O.; Smith, G. D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4971.
- ¹³ Gauthier, M.; Belanger, A.; Kapfer, B.; Vassort, G.; Armand, M. In *Polymer Electrolyte Reviews-2*; MacCallum, J. R., Vincent, C. A., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1989.
- ¹⁴ *Fraunhofer ISIT, Annual Report*; Sollith Batteries GmbH: Itzehoe, Germany; and Bullith Batteries AG: München, Germany, 2004; p 69.
- ¹⁵ Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. *Polymer* **1973**, *14*, 589.
- ¹⁶ Wright, P. V. *Br. Polym. J.* **1975**, *7*, 319.
- ¹⁷ Armand, M.; Duclot, M. French Patent 7832976, 1978.
- ¹⁸ Armand, M.; Chabagno, J. M.; Duclot, M. J. *Second International Conference on Solid Electrolytes*; St Andrews, UK, 20-22 Sept. 1978, paper 6.5.
- ¹⁹ Bruce, P. G.; Vincent, C. A. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions* **1993**, *89*, 3187.
- ²⁰ Meyer, W. H. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 439.
- ²¹ Dias, F. B.; Plomp, L.; Veldhuis, J. B. *J. Power Sources* **2000**, *88*, 169.
- ²² Lee, S.-Y.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *ChemPhysChem.* **2005**, *6*, 49.
- ²³ Lee, S.-Y.; Scharfenberger, G.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 626.
- ²⁴ Lauter, U.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2092.
- ²⁵ Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Rigaud, P. *Solid State Ionics* **1983**, *11*, 91.
- ²⁶ Armand, M. B. *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 309.
- ²⁷ Abraham, K. M. *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1233.
- ²⁸ Müller-Plathe, F.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4745.
- ²⁹ Roux, C.; Gorecki, W.; Sanchez, J. Y.; Jeannin, M.; Belorizky, E. *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, *8*, 7005.
- ³⁰ Labrèche, C.; Lévesque, I.; Prud'homme, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7795.
- ³¹ www.fz-juelich.de/ief/ief-3/brennstoffzellen
- ³² Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *ChemPhysChem* **2000**, *1* (4), 162.
- ³³ Kordesch, K. V. *Electrochim. Acta* **1971**, *16*, 597.
- ³⁴ Larminie, J.; Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed.; John Wiley & Sons Inc: England, 2003.
- ³⁵ Savadogo, O. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **1998**, *1*, 47.
- ³⁶ Cohen, R. In *Gemini Fuel Cell System*, Power Sources Conference; 24-26th May, 1966; p 21.
- ³⁷ Gierke, T. D. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *134*, 319c.

-
- ³⁸ Kreuer, K. D. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29.
- ³⁹ Kreuer, K. D. *Solid State Ionics* **1997**, *97* (1), 1.
- ⁴⁰ Ianniello, R.; Schmidt, V. M.; Stimming, U.; Strumper, J.; Wallan, A. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1863.
- ⁴¹ Loges, B.; Boddien, A.; Junge, H.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4026.
- ⁴² Samms, S. R.; Wasmus, S.; Savinell, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1225.
- ⁴³ Steininger, H.; Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Kaltbeitzel, A.; Bingöl, B.; Meyer, W. H.; Schauff, S.; Brunklaus, G.; Maier, J.; Spiess, H. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1764.
- ⁴⁴ Lee, Y. J.; Bingöl, B.; Murakhtina, T.; Sebastiani, D.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Spiess, H. W. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9711.
- ⁴⁵ Kreuer, K. D.; Fuchs, A.; Ise, M.; Spaeth, M.; Maier, J. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1281.
- ⁴⁶ Schuster, M.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Herz, H. G.; Ise, M.; Kreuer, K. D.; Maier, J. *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 85.
- ⁴⁷ Scharfenberger, G.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Maier, J. *Fuel Cells* **2006**, *3-4*, 237.
- ⁴⁸ Kreuer, K. D.; Paddison, S. J.; Spohr, E.; Schuster, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637.
- ⁴⁹ Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Anorganische Chemie*, 2. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 1997; p 173, 538.
- ⁵⁰ Münch, W.; Kreuer, K. D.; Silvestri, W.; Maier, J.; Seifert, G. *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 437.
- ⁵¹ Yang, C.; Costamagna, P.; Srinivasan, S.; Benziger, J.; Bocarsly, A. B. *J. Power Sources* **2001**, *103*, 1.
- ⁵² Katz, H. D. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2026.
- ⁵³ Fang, J. C. *Patent DuPont de Nemours & Co.*, U.S. 2967173 and *Chem. Abstr.* **1961**, 7909.
- ⁵⁴ Baba, A.; Nozaki, T.; Matsuda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1552.
- ⁵⁵ Sugita, A.; Sone, Y.; Kaeryama, M. *Patent Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1994**, JP 06329663.
- ⁵⁶ Sugita, A.; Sone, Y.; Kaeryama, M. *Patent Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2004**, JP 3540822.
- ⁵⁷ Mouloungui, Z.; Yoo, J. W.; Gachen, C. A.; Gaset, A.; Vermeersch, G. *Eur. Pat. Appl.* **1996**, EP 739888.
- ⁵⁸ Kosev, K.; Koseva, N.; Troev, K. *J. Molecular Catalysis A* **2003**, *194*, 29.
- ⁵⁹ Yu, B.; Jeong, E.; Kim, I.; Kim, M.; Oh, K.; Park, D. W. *Catalysis Today* **2004**, *98*, 499.
- ⁶⁰ Shin, D.; Kim, J.; Woo, H.; Lim, D.; Park, D. W. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, *79* (2), 233.
- ⁶¹ De Cock, C.; De Keyser, J.; Poupaert, J.; Dumont, P. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1987**, *96* (10), 783.
- ⁶² Becker, H. G. et al. *Organikum*, 20. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999; p 292.
- ⁶³ Kwart, H.; Hoffman, D. M. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 419.
- ⁶⁴ Bartlett, P. D. *Rec. Chem. Progr.* **1957**, *18*, 111.
- ⁶⁵ Becker, H. G. et al. *Organikum*, 20. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999; p 446.
- ⁶⁶ Abbaspour, A.; Kamyabi, M. A. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 623.
- ⁶⁷ Kaliszan, R.; Wiczling, P.; Markuszewski, M. J. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1060*, 165.
- ⁶⁸ Maslova, R. N.; Lesnik, E. A.; Varshavsky, Y. M. *Febs Letters* **1974**, *49* (2), 181.

-
- ⁶⁹ Henriksen, T.; Juhler, R. K.; Svensmark, B.; Cech, N. B. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, *16*, 446.
- ⁷⁰ Kende, A. S.; Koch, K.; Smith, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2210.
- ⁷¹ Kim, D. W.; Lim, S. G.; Jun, C. H. *Org. Lett.* **2006**, *8* (14), 2937.
- ⁷² Srivastava, P. C.; Callahan, A. P.; Cunningham, E. B.; Knapp, F. F. *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 742.
- ⁷³ Ouwerkerk, N.; van Boom, J.; Lugtenberg, J.; Raap, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2356.
- ⁷⁴ Jansen, K.; Wego, A.; Buschmann, H. J.; Schollmeyer, E.; Döpp, D. *Designed Monomers and Polymers* **2003**, *6* (1), 43.
- ⁷⁵ Burnett, C. A.; Lagona, J.; Wu, A.; Shaw, J. A.; Coady, D.; Fettingner, J. C.; Day, A. I.; Isaacs, L. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1961.
- ⁷⁶ Saito, K.; Digenis, G. A.; Hawi, A. A.; Chaney, J. *J. Fluorine Chem.* **1987**, *35*, 663.
- ⁷⁷ Brown, H. C.; Heim, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3566.
- ⁷⁸ Floravanti, C.; de Castro e Souza, L. O. *Braz. Patent* **1993**, A 19930824.
- ⁷⁹ Rose, F. L.; Swain, G. *J. Chem. Soc.* **1956**, 850, 4422.
- ⁸⁰ Blackburn, R. S.; Harvey, A.; Kettle, L. L.; Payne, J. D.; Russell, S. J. *Langmuir* **2006**, *22*, 5636.
- ⁸¹ Belvisi, L.; Gennari, C.; Mielgo, A.; Potenza, D.; Scolastico, C. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *2*, 389.
- ⁸² Ueda, A.; Nagai, S.; et al. In *Polymer Handbook*, 4th ed.; Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Eds.; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 1999; Vol. 1/2, p II/97f.
- ⁸³ O'Malley, L. P.; Hassan, K. Z.; Brittan, H.; Johnson, N.; Collins, A. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 4928.
- ⁸⁴ Karas, M.; Hillenkamp, F. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2299.
- ⁸⁵ Tanaka, K. et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, *2*, 151.
- ⁸⁶ Jackson, C. A.; Simonsick Jr., W. J. *Curr. Opin. In Solid State & Interface Sci.* **1997**, *2*, 661.
- ⁸⁷ Krüger, R. P. *GIT Fachz. Lab.* **1995**, *3*, 189.
- ⁸⁸ Cotter, R. J. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1027.
- ⁸⁹ Spickermann, J.; Räder, H. J.; Müllen, K.; Müller, B.; Gerle, M.; Fischer, K.; Schmidt, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 885.
- ⁹⁰ Fei, X.; Murray, K. K. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3555.
- ⁹¹ Mark, H. F. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, 1989; Vol. 16, p 733f.
- ⁹² Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to Polymers*, 2nd ed.; Chapman & Hall, 1994.
- ⁹³ Pivalko, V. P.; Lipatour, Y. S. *J. Macromol. Sci. Phy.* **1974**, *B9*(3), 551.
- ⁹⁴ Stern, S. A. *J. Membr. Sci.* **1994**, *94*, 1.
- ⁹⁵ Cowie, J. M. *Chemie und Physik der Polymere*; Vieweg: Braunschweig/Wiesbaden, 1997; p 59.
- ⁹⁶ Tieke, B. *Makromolekulare Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 1997; p 147.
- ⁹⁷ Lewis, F. M.; Mayo, F. R.; Hulse, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1701.
- ⁹⁸ Claridge, T. D. W. *Tetrahedron Organic Chemistry Series Vol. 19: High-resolution NMR techniques in organic chemistry*; Pergamon: Amsterdam, 1999.
- ⁹⁹ Mehring, M. *Principles of high resolution NMR in solids*; Springer: Berlin, 1983.
- ¹⁰⁰ Spiess, H. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1321.
- ¹⁰¹ Lauter, U., Dissertation, Mainz (1997).
- ¹⁰² Chung, S. H.; Jeffrey, K. R.; Stevens, J. R. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1803.

-
- ¹⁰³ Chadwick, A. V.; Worboys, M. R. In *Polymer Electrolyte Reviews*; MacCallum, J. R., Vincent, C. A., Eds.; Elsevier: London/New York, 1987.
- ¹⁰⁴ Donoso, J. P.; Bonagamba, T. J.; Frare, P. L.; Mello, N. C.; Magon, C. J.; Panepucci, H. *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 2361.
- ¹⁰⁵ Rickert, H. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 38.
- ¹⁰⁶ Rietz, R.; Meyer, W. H. *Polym. Adv. Tech.* **1993**, *4*, 164.
- ¹⁰⁷ Kremer, F.; Dominguez, L.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Polymer* **1989**, *30*, 2023.
- ¹⁰⁸ Bingöl, B.; Meyer, W. H.; Wagner, M.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1719.
- ¹⁰⁹ Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Andersen H. T.; Maier, J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 598.
- ¹¹⁰ Bruce, P. G. In *Polymer Electrolyte Reviews*; MacCallum, J. R., Vincent, C. A., Eds.; Elsevier: London/New York, 1987.
- ¹¹¹ MacDonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*; Wiley: New York, 1987.
- ¹¹² Chung, S. H.; Such, K.; Wieczorek, W.; Stevens, J. R. *J. Polym. Sci.* **1994**, *32*, 2733.
- ¹¹³ Watanabe, M.; Sanui, K.; Ogata, N.; Kobayashi, T.; Ohtaki, Z. *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 123.
- ¹¹⁴ Schuster, M., Dissertation, Mainz (2002).
- ¹¹⁵ McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G. In *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*; Wiley: London, 1967; Chapter 7.2.
- ¹¹⁶ Claridge, T. D. W. *Tetrahedron Organic Chemistry Series Vol. 19: High-resolution NMR techniques in organic chemistry*; Pergamon: Amsterdam, 1999.
- ¹¹⁷ Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 4th ed.; Oxford University Press: Oxford, 1992.
- ¹¹⁸ Scharfenberger, G. E., Dissertation, Mainz (2003).
- ¹¹⁹ Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.
- ¹²⁰ Kärger, J.; Pfeifer, H.; Heink, W. *Adv. Magn. Reson.* **1988**, *12*, 1.
- ¹²¹ Price, W. S. *Concepts Magn. Reson.* **1997**, *9*, 299.
- ¹²² Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2523.
- ¹²³ Price, W. S. *Concepts Magn. Reson.* **1998**, *10*, 197.
- ¹²⁴ Johnson Jr., C. S. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectr.* **1999**, *34*, 203.
- ¹²⁵ Ratner, M. A. In *Polymer Electrolyte Reviews*; MacCallum, J. R., Vincent, C. A., Eds.; Elsevier: London/New York, 1987; Chapter 7.
- ¹²⁶ Doolittle, A. K. *J. Appl. Phys.* **1951**, *22*, 1471.
- ¹²⁷ Cohen, M. H.; Turnbull, D. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1164.
- ¹²⁸ Rössler, E.; Sillescu, H. In *Materials Science and Technology*; Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J., Eds.; Wiley: New York, 2005; Vol. 8/9, Chapter 11, p 573.
- ¹²⁹ Becker, H. G. et al. *Organikum*, 20. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999; p 693.
- ¹³⁰ Bruce, P. G.; Vincent, C. A. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions* **1989**, *88*, 43.
- ¹³¹ McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G. In *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*; Wiley: London, 1967; Chapter 8, p 238.
- ¹³² Kumar, M.; Sekhon, S. S. *Ionics* **2002**, *8*, 223.
- ¹³³ Hong, H.; Liquan, C.; Xuejie, H.; Rongjian, X. *Electrochimica Acta* **1992**, *37(9)*, 1671.
- ¹³⁴ Kato, Y.; Watanabe, M.; Sanui, K.; Ogata, N. *Solid State Ionics* **1990**, *40*, 632.
- ¹³⁵ Evans, J.; Vincent, C. A.; Bruce, P. G. *Polymer* **1987**, *28*, 2324.
- ¹³⁶ Jiang, F., Dissertation, Mainz (2009).
- ¹³⁷ Stilbs, P. *Progr. NMR Spectrosc.* **1987**, *19*, 1.
- ¹³⁸ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 640C.

- ¹³⁹ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 142D.
- ¹⁴⁰ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 229A.
- ¹⁴¹ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 613A.
- ¹⁴² Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 641A.
- ¹⁴³ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 638B.
- ¹⁴⁴ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 142D.
- ¹⁴⁵ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 642A.
- ¹⁴⁶ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 1189A-D, 1190A.
- ¹⁴⁷ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 1186C-D.
- ¹⁴⁸ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 1191A-B.
- ¹⁴⁹ Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, ed. I, 1985; 1, 1187C-D.

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gerhard Wegner für die Möglichkeit der Durchführung meiner Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz und der vorzüglichen fachlichen Betreuung in den zurückliegenden drei Jahren.

Ebenso möchte ich mich bei meinem offiziellen Doktorvater Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt für die unbürokratische Aufnahme in seinen Arbeitskreis nach der Emeritierung von Prof. Dr. Wegner bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich herzlichst bei meinem Projektleiter Herrn Dr. Wolfgang H. Meyer bedanken, der mich am Fortgang meiner Dissertation sehr unterstützte und meine Teilnahme am DryD-Projekt sowie an der 'Third International Conference On Electroactive Polymers' in Jaipur (Indien) förderte.

Frau Dr. Beate Schiewe danke ich für die Aufnahme in der 'International Max Planck Research School' (IMPRS).

Weiterhin möchte ich mich recht herzlich bei Birgit Fassbender, Dr. Guangjing Hou, Dr. Gunther Brunklaus und Dr. Carla C. de Araujo für die Durchführung der Festkörper-NMR- bzw. PFG-NMR-Messungen und der Unterstützung bei der Auswertung bedanken, sowie bei Dr. Hans-Josef Beauvisage für die sehr hilfreiche Anleitung im 'Fitten' der experimentellen Impedanzdaten.

Ein großer Dank gilt den Servicegruppen und meinen Laborkollegen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, die mich während meiner Doktorarbeit an Geräten unterwiesen, Messungen für mich durchführten und mich bei der Synthese unterstützten. Dies gilt insbesondere für Angelika Manhart und für Dr. Anke Kaltbeitzel, Beate Müller, Elke Muth, Petra Räder, Christine Rosenauer, Sandra Seywald, Gunnar Glaßer, Rainer Lösch, Christoph Sieber und Dr. Thomas Wagner.

Hervorzuheben ist die Zusammenarbeit in Form von wissenschaftlichen Diskussionen und Kooperationen mit Dr. Alice Härter, Dr. Fengjing Jiang, Dr. Giorgi Titvinidze und Jörg Thielen auf deren Hilfe und Rat ich mich immer verlassen konnte.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei den Arbeitskreisen Butt, Landfester und Wegner für die sehr schöne Zeit am Institut.

