

WASSERFREIE, POLYMERE PROTONENLEITER
FÜR BRENNSTOFFZELLEN
DURCH IMMOBILISIERUNG VON IMIDAZOL

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes-Gutenberg-Universität
in Mainz

Gunter E. Scharfenberger
geboren in Landau i.d. Pfalz

Mainz, 2003

Mündliche Prüfung: 2003

Manuela
und meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von März 2000 bis März 2003
am Max - Planck - Institut für Polymerforschung in Mainz
unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Wegner angefertigt.

Inhaltsverzeichnis:

1	EINLEITUNG	1
1.1	Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle	2
1.2	Gebräuchliche Membranen und Entwicklungen	3
1.3	Polymergebundenes Protonensolvens - Immobilisierung von Imidazol	6
1.3.1	Realisierung der Immobilisierung - Vorarbeit	6
1.4	Aufgabenstellung und Konzept der vorliegenden Arbeit	9
2	SYNTHESE	11
2.1	Strategie und Realisierung	11
2.2	Allgemein - Poly(organo)siloxane)	11
2.3	Darstellung durch Hydrolyse	12
2.4	Equilibrierung – Ringöffnende Polymerisation	13
2.4.1	Darstellung durch kationische ringöffnende Polymerisation	14
2.4.2	Darstellung durch anionische ringöffnende Polymerisation	15
2.4.3	Fazit	17
2.5	Funktionalisierung von Silanen	18
2.6	Darstellung der Oligomere und Polymere	19
2.6.1	Aufbau der Spacereinheiten	20
2.6.2	Synthese der Monomere - Hydrosilylierung	21
2.6.3	Zyklisierung - Kondensation	22
2.6.4	Polymerisation	23
2.6.5	Debenzylierung - Abspaltung der Schutzgruppe	25
2.7	Oberflächenmodifizierung von Silikagel Nanopartikeln	25
2.8	Herstellung der modifizierten Nanopartikel	27
2.8.1	Aufbau der Spacereinheiten	27
2.8.2	Synthese der Pfropfgruppe - Hydrosilylierung	28
2.8.3	Pfropfung	29
2.9	Überblick und Bezeichnung aller synthetisierten Materialien	29
3	PROBENVORBEREITUNG	31
3.1	Dotierung mit Trifluormethansulfonsäure	33
3.2	Nachweis der Dotierung	34
4	CHARAKTERISIERUNG	35
4.1	Oligomere und Polymere	35
4.1.1	²⁹ Si - Kernresonanz - Messungen	35
4.1.2	Gel Permeations Chromatographie - GPC	39

4.2	Modifizierte Kieselgele	44
4.2.1	Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung	44
4.2.2	Infrarotspektroskopie	47
4.2.3	Elementaranalyse zur Bestimmung der Ppropfdichte	50
4.2.4	Transmissions-Elektronenmikroskopie	54
5	STABILITÄT UND THERMISCHES VERHALTEN	59
5.1	Stabilität der Proben	59
5.1.1	Thermogravimetrische Analyse - TGA	59
5.1.2	Temperierung	60
5.2	Thermisches Verhalten	64
5.2.1	Einführung Wärmeflusskalorimetrie - DSC	64
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	65
5.2.3	Polymer-Presslinge	71
6	LEITFÄHIGKEIT UND MOLEKULARE DIFFUSION – METHODEN	74
6.1	Leitfähigkeitsmessungen mittels dielektrischer Spektroskopie	74
6.1.1	Gleichstromleitfähigkeit aus der komplexen Impedanz	76
6.1.2	Gleichstromleitfähigkeit aus der Wechselstromleitfähigkeit durch Extrapolation	79
6.1.3	Gleichstromleitfähigkeit aus der komplexen dielektrischen Konstante ^[10,71]	79
6.1.4	Geometrien der Messzellen	81
6.2	Diffusionskoeffizient mittels PFG-NMR-Spektroskopie	83
6.3	Beschreibung von Transportprozessen	86
6.3.1	Das freie Volumen und Zusammenhang zum VTF-Verhalten	87
7	LEITFÄHIGKEIT UND MOLEKULARE DIFFUSION – ERGEBNISSE	93
7.1	Leitfähigkeit - reine Verbindungen	93
7.1.1	Modifizierte Kieselgele	93
7.1.2	Oligomere und Polymere	94
7.2	Leitfähigkeit - säuredotierte Verbindungen	105
7.3	Diffusion der Verbindungen	112
7.3.1	Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration	118
7.3.2	Betrachtung der Diffusionskoeffizienten und Vergleich zur Leitfähigkeit	121
7.4	Vergleich mit verwandten Systemen	129
8	DRUCKABHÄNGIGE LEITFÄHIGKEIT DURCH DIELEKTRISCHE SPEKTROSKOPIE	135
8.1	Zusammenhang von Leitfähigkeit und Druck	135
8.2	Durchführung und Ergebnisse	137
9	MISCHUNGEN AUS OLIGOMER UND NANOPARTIKELN	144
9.1	Charakterisierung und Präparation der Proben	145
9.2	Leitfähigkeit der Mischungen durch dielektrische Spektroskopie	146

10	DIELEKTRISCHE SPEKTROSKOPIE	152
10.1	Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion	152
10.2	Analyse der Messwerte	155
10.2.1	Dielektrizitätskonstante	161
10.2.2	Einfluss der Dotierung auf das dielektrische Verhalten	163
11	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	166
12	EXPERIMENTELLER TEIL	169
12.1	Geräte, Messparameter, Chemikalien	169
12.2	Aufbau der Seitenketten mit Benzylschutzgruppe	172
12.2.1	1-Benzylimidazol (2)	172
12.2.2	1-Benzyl-2-hydroxymethylimidazol (3)	172
12.2.3	2-Allyloxymethyl-1-benzylimidazol (6)	173
12.2.4	Toluol-4-sulfonsäure-2-allyloxy-ethyl-ester (5)	174
12.2.5	2-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-1-benzylimidazol (7)	174
12.2.6	3-Allyloxy-propionaldehyd (10)	175
12.2.7	2-(2-Allyloxy-ethyl)-imidazol (11)	176
12.2.8	2-(2-Allyloxy-ethyl)-1-benzylimidazol (12)	177
12.3	Aufbau der Seitenketten mit Tritylschutzgruppe	177
12.3.1	1-Tritylimidazol (28)	177
12.3.2	1-Tritylimidazol-2-carbaldehyd (29)	178
12.3.3	2-Hydroxymethyl-1-tritylimidazol (30)	179
12.3.4	2-Allyloxymethyl-1-tritylimidazol (31)	179
12.3.5	2-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-1-tritylimidazol (32)	180
12.4	Hydrosilylierung mit Dichlormethylsilan	181
12.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung	181
12.4.2	1-Benzyl-2-[3-(diethoxy-methyl-silanyl)-propoxymethyl]-imidazol (13)	182
12.4.3	1-Benzyl-2-[2-[3-(diethoxy-methyl-silanyl)-propoxy]-ethoxymethyl]-imidazol (15)	182
12.4.4	1-Benzyl-2-[2-[3-(diethoxy-methyl-silanyl)-propoxy]-ethyl]-imidazol (14)	183
12.5	Zyklisierung	184
12.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Zyklisierung	184
12.5.2	[3-(1-Benzylimidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-cyclosiloxan (16)	185
12.5.3	{3-[2-(1-Benzylimidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (18)	186
12.5.4	{3-[2-(1-Benzylimidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (17)	187
12.6	Polymerisation	188
12.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation	188
12.6.2	Poly-[[3-(1-Benzylimidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-]siloxan (19)	188
12.6.3	Poly-[[3-[2-(1-Benzylimidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl]-methyl]-siloxan (21)	189
12.6.4	Poly-[[3-[2-(1-benzylimidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl]-methyl]-siloxan (20)	189
12.7	Entschützen	190
12.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Debenzylierung	190
12.7.2	[3-(Imidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-cyclosiloxan (22), ClmSS	190
12.7.3	{3-[2-(Imidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (26), ClmSL	191
12.7.4	{3-[2-(Imidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (24), ClmSSstab	192
12.7.5	Poly-[[3-(Imidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-]siloxan (23), PlmSS	192

12.7.6	Poly-{{3-[2-(Imidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl}-siloxan (27), PlmSL	193
12.7.7	Poly-{{3-[2-(Imidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl}-methyl}-siloxan (25), PlmSStab	194
12.8	Hydrosilylierung mit Dimethylchlorsilan und Pfropfen	194
12.8.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Modifizierung	194
12.8.2	Herstellung und Immobilisierung von 2-[3-(Chlordimethylsilanyl)-propoxymethyl]-imidazol (35,36)	195
12.8.3	Herstellung und Immobilisierung von 2-{2-[3-(Chlordimethylsilanyl)-propoxy]-ethoxymethyl}-imidazole (37,38)	196
	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	197
	LITERATURVERZEICHNIS	198
	DANKSAGUNG	202

1 Einleitung

Ein ständig wachsender Energiebedarf im Zuge einer stetig zunehmenden Weltbevölkerung stellt eine große Herausforderung für die Zukunft dar. Die Nutzung der verbleibenden und begrenzten fossilen Energieträger sollte daher möglichst effizient erfolgen, da sie gleichzeitig wichtige Rohstoffe für eine breite Palette industrieller Produkte sind. Ferner ist auch an einen Einsatz von regenerativen Energieträgern zu denken, um die Emission des Treibhausgases Kohlendioxid zu verringern.

Die Verwendung von Brennstoffzellen vermag hier einer Reihe von Forderungen gerecht zu werden. Sie stellen die Möglichkeit einer effizienten Energieerzeugung dar und können sowohl mit Kohlenwasserstoffen (fossiler Energieträger) als auch mit Wasserstoff oder Methanol (regenerative Energieträger) mit hohem Wirkungsgrad betrieben werden.

Auch sind die denkbaren Anwendungsgebiete von Brennstoffzellen sehr vielfältig und reichen von portablen Geräten (wie Notebooks und Videokameras) über mobile Anwendung zum Antrieb von Fahrzeugen bis hin zur stationären Anwendung, zur Versorgung von Gebäuden mit Strom und Wärme. Brennstoffzellen können somit als Alternative zu Batterien, Verbrennungsmotoren oder gar Heizkraftwerken gesehen werden.

Leider verhindern bislang ein hoher Preis und, je nach Einsatzbereich, einige technische Probleme den breiten und wirtschaftlichen Einsatz von Brennstoffzellen. Ihr hohes Entwicklungspotential ist jedoch letztlich ein weiteres Motiv, um Brennstoffzellen für eine künftige umwelt- und ressourcenschonende Energieversorgung in Betracht zu ziehen.

Die Forschung im Rahmen der vorliegenden Arbeit bezieht sich dabei ausschließlich auf die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle (PEMFC, *engl.*: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) bzw. deren protonenleitenden Membran. Im Folgenden wird daher ihre Funktionsweise vorgestellt und anhand einiger Membranmaterialien der Stand der Technik bzw. Forschung aufgezeigt.

1.1 Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind galvanische Elemente, die chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln^[1]. Im einfachsten Fall dienen Wasserstoff und (Luft-)Sauerstoff als Brennstoffe, die auf elektrochemischen Weg zu Wasser umgesetzt werden.

Aufgebaut ist eine Brennstoffzelle, wie in *Abb. 1-1* dargestellt, im wesentlichen aus zwei porösen Elektroden, die ein Zu- und Abströmen der Reaktanden ermöglichen und einem Elektrolyten (protonenleitende Membran), der die Halbzellen räumlich und elektronisch voneinander trennt, den Durchtritt von Protonen aber zulässt.

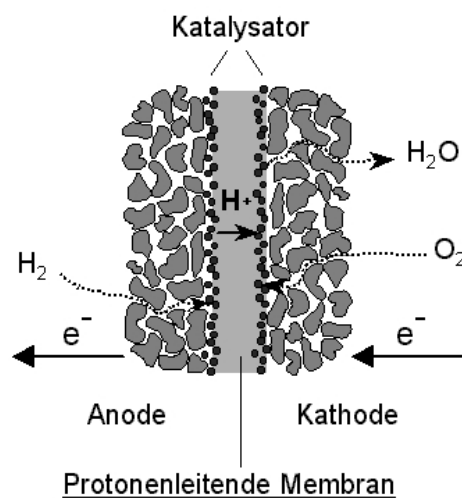


Abb. 1-1: Schematischer Aufbau einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle

Der Wasserstoff wird der Anode zugeführt, wo er an der Grenzfläche Katalysator-Elektrolyt, dem sog. Dreiphasenkontakt (Katalysator/Elektrolyt/Reaktand), oxidiert wird. Das entstandene Proton wird durch die Membran transportiert und reagiert schließlich an der Kathode unter Reduktion von Sauerstoff zu Wasser.

Bei PEM-Brennstoffzellen, den sog. Niedertemperatur-Brennstoffzellen, findet diese Reaktion bisher bei einer Arbeitstemperatur von etwa 80-120°C statt. Als Elektrolyt dient, wie es der Name schon ausdrückt, eine Polymer-elektrolytmembran, die einer Reihe von Anforderungen genügen muss. Gefordert ist beispielsweise:

- eine ausreichende chemische, elektrochemische und mechanische Stabilität
- eine hohe Protonenleitfähigkeit
- eine geringe Brennstoffpermeabilität durch die Membran
- eine Preis < 35 US\$ pro m²
- eine mögliche Betriebstemperatur bis 200°C

1.2 Gebräuchliche Membranen und Entwicklungen

Das am weitesten verbreitete Material ist das von DuPont vertriebene Nafion® das auch in ähnlicher Form von Dow im Handel ist. Diese Materialien sind, wie in *Abb. 1-2* gezeigt, perfluorierte Kammpolymere, die an den Enden ihrer Seitenketten Sulfonsäuregruppen tragen. Diese Konstitution von hydrophobem Polymerrückgrat und hydrophilen, dissoziierbaren Endgruppen entspricht einem typischen „Ionomer“ und führt bereits in trockenem Zustand zu einer Entmischung im Polymer^[2].

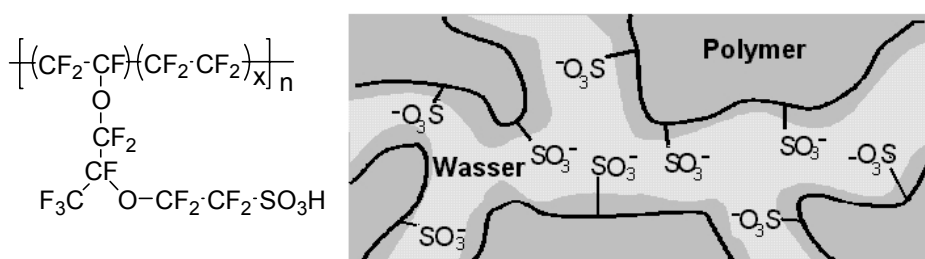


Abb. 1-2: Chemische Struktur von Nafion und Schema der gequollenen Membran

Zum Gebrauch werden diese Polymere mit Wasser gequollen, wobei die Sulfonsäuregruppen dissoziieren und solvatisiert werden. Resultierend daraus ist eine Nanostruktur von „Wasserkanälen“, wie in *Abb. 1-2* schematisch dargestellt, worin die hydrophilen Sulfonsäuregruppen der Wasserphase zugewandt sind. Die Protonenleitung findet in dieser wässrigen Phase statt^[3].

Ein wesentlicher Nachteil dieser Polymere ist jedoch ihr hoher Preis (Nafion ca. US\$ 790/m² und Dow US\$ 1600/m²), weshalb intensiv alternative, verwandte Systeme wie sulfonierte aromatische Polyetherketone (S-PEEK) oder Polysulfone (S-PSU) erforscht werden^[4].

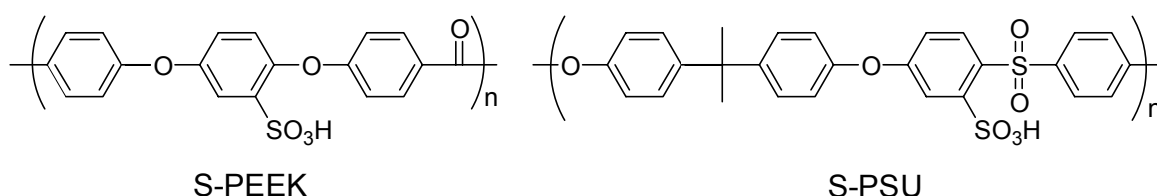


Abb. 1-3: Chemische Struktur von sulfoniertem Polyetherketon und Polysulfon

Auch diese Polymere werden zum Gebrauch mit Wasser gequollen und zeigen eine ähnliche, jedoch weniger stark ausgeprägte, Phasenseparation wie die oben beschriebenen Fluorpolymere^[3,5].

Die auf Wasser basierende Protonenleitung der beschriebenen Membranen hat allerdings weitreichende Konsequenzen, die sich sehr nachteilig auswirken. Zum einen ist, um eine hohe Leitfähigkeit zu erhalten, eine anodenseitige Befeuchtung der Membran nötig und zum anderen ist die Betriebstemperatur bei Normaldruck durch die nötige wässrige Phase auf maximal 100°C begrenzt.

Resultierend daraus sind weitere Nachteile, die sich jedoch mit höherer Betriebstemperatur der Brennstoffzelle relativieren würden:

- Bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen oder Methanol als Brennstoff entstehen bei deren Reformierung Spuren von Kohlenmonoxid, die den Elektrokatalysator vergiften. Die Toleranz des Katalysators gegenüber Kohlenmonoxid nimmt jedoch mit steigender Temperatur zu.
- Bei Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC, *engl.*: Direct Methanol Fuel Cell) dient der Elektrokatalysator zugleich als Reformierungskatalysator. Dieser zeigt jedoch erst bei Temperaturen deutlich über 100°C eine ausreichende Aktivität.
- Peripheriegeräte wie Kühler gehen zu lasten des Gesamtwirkungsgrades, da sie zusätzlich Energie verbrauchen, Kosten und Gewicht verursachen. Bei höheren Betriebstemperaturen könnte dann ein Kühler kleiner und günstiger dimensioniert werden.

Um all diesen Problemen und Nachteilen auf einfachste Weise Herr zu werden, wäre ein Material wünschenswert, das bei Temperaturen >100°C benutzt werden kann und das somit ohne die beschriebene Wasserphase auskäme.

Eine Entwicklung in diese Richtung stellt eine Mischung aus Polybenzimidazol (PBI) und Phosphorsäure dar^[6], das von Celanese vertrieben wird. PBI (Abb. 1-4) ist sehr oxidationsbeständig, zeigt eine hohe thermische Stabilität und ist für ca. US\$ 200/kg im Handel.

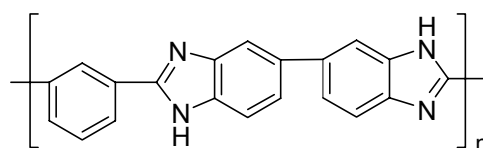


Abb. 1-4: Chemische Struktur von Polybenzimidazol

Durch Mischen von PBI mit bis zu 16 mol Phosphorsäure pro Polymerwiederholungseinheit wurden Leitfähigkeiten von 0,01-0,04 S/cm bei 130-200°C erhalten. Betrieben wurde diese Membran in einer DMFC mit anodenseitiger Befeuchtung, was offenbar nötig ist, um einer möglichen Kondensation der Phosphorsäure vorzubeugen. Die Protonenleitung findet hier in der niedermolekularen Phosphorsäurephase statt, die prinzipiell allmählich herausdiffundieren kann. Berichte über diesbezügliche Langzeitversuche und Langzeitstabilität wurden bislang jedoch nicht publiziert.

Ein weiterer Ansatz stammt von Kreuzer et al.^[7], bei dem eine sulfonierte Polyetherketon-Membran mit Imidazol gequollen wurde. Im Vergleich zur der Wasserquellung liegen die für Imidazol gefundenen Leitfähigkeiten bei gleicher Temperatur (60°C) rund eine Größenordnung tiefer. Hingegen bei erhöhter Temperatur und entsprechendem Quellungsgrad werden die Werte der wassergequollenen Membran übertroffen. So zeigt [Imidazol]/[-SO₃H]=6,7 bei 130°C eine Leitfähigkeit von 11,4 mS/cm und zum Vergleich: [H₂O]/[-SO₃H]=10 bei 60°C 8,4 mS/cm. Auch hier ist die protonenleitende Phase eine niedermolekulare Phase bestehend aus Imidazol, das somit ebenfalls ausdiffundieren kann. Es konnte hier jedoch gezeigt werden, dass Wasser prinzipiell gegen andere Protonen-Lösungsmittel austauschbar ist.

Grundlegend für diesen möglichen Austausch ist ein dem Wasser sehr ähnliches Verhalten von Imidazol. Es unterliegt ebenfalls zu einem gewissen Grad der Autoprotolyse und zeigt wie Wasser ein amphoterer Verhalten, d.h. es kann als Protonendonator und -akzeptor fungieren. Grundsätzlich sind auch weitere aromatische Diazole wie Pyrazol oder Benzimidazol, die analoges Verhalten zeigen, als Ersatzstoff für Wasser geeignet. All diese Verbindungen können Wasserstoffbrücken ausbilden und Protonen über sie austauschen. Diese Eigenschaften werden unter dem Begriff „Protonensolvens“ zusammengefasst.

Durch Verwendung dieser Verbindungen kann somit eine wasserfreie protonische Leitfähigkeit erzeugt werden, die zudem bei Temperaturen >100°C stattfinden kann, da beispielsweise Imidazol eine hohe thermische Stabilität zeigt^[8]. Nachteilig bleibt hier, wie schon oben angedeutet, die niedermolekulare, protonenleitende Phase,

weshalb eine Ausdiffusion des Protonensolvens aus der Membran nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Möglichkeit stellt die Motivation dar für das im Folgenden eingehend beschriebene „**Konzept des polymergebundenen Protonensolvens**“, das in der vorliegenden Arbeit durch die Immobilisierung von Imidazol seine Fortführung findet.

1.3 Polymergebundenes Protonensolvens - Immobilisierung von Imidazol

Das Herausdiffundieren von Imidazol, dessen Brauchbarkeit durch Kreuer^[7] aufgezeigt wurde, kann durch Immobilisierung verhindert werden. Das Ziel bildet ein Polymer, in dem die Protonen eine Umgebung vorfinden, die der flüssigen Phase in einer konventionellen Membran nahe kommt. Diese Umgebung sollte jedoch nicht durch eine zweite Phase geschaffen werden, sondern eine intrinsische Eigenschaft des Polymers darstellen.

Grundsätzlich ist eine Immobilisierung von Imidazol durch ionische, aber auch kovalente Anbindung an ein Polymer möglich, wobei im Folgenden eine kovalente Anbindung bevorzugt wurde.

1.3.1 Realisierung der Immobilisierung - Vorarbeit

In einem ersten Ansatz wurde von Bozkurt^[9] Poly(4-vinylimidazol) (P-4VI, Abb. 1-5)

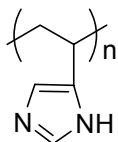


Abb. 1-5: Chemische Struktur von Poly(4-vinylimidazol)

hergestellt und bzgl. Leitfähigkeit untersucht, wobei diese bei 150°C lediglich $1,78 \cdot 10^{-10}$ S/cm betrug. Zurückzuführen ist diese geringe Leitfähigkeit nach Schuster^[10] und Münch et al.^[11] auf eine zu geringe lokale Beweglichkeit des Imidazolmoleküls im Polymer. Verursacht wird dies durch die direkte

Anbindung des Protonensolvens an das Polymerrückgrat, was weitreichende Konsequenzen auf den Mechanismus der Protonenleitfähigkeit hat, wie im Folgenden aufgezeigt wird.

Die Leitfähigkeit des ungebundenen Imidazol beruht, wie in *Abb. 1-6* schematisch dargestellt, auf zwei unterschiedlichen Mechanismen, dem Vehikelmeechanismus und der Strukturdiffusion, die in ähnlicher Form für Wasser als Grotthus-Mechanismus^[12] bekannt ist.

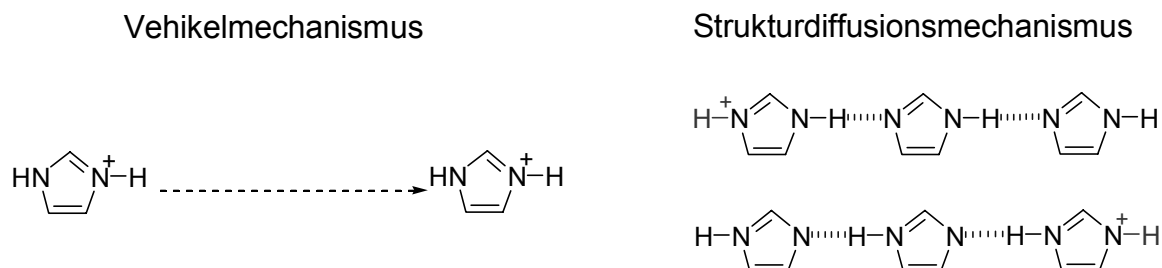


Abb. 1-6: Schematische Darstellung von Vehikel- und Strukturdiffusion

Bei dem Vehikelmeechanismus fungiert das Protonensolvens als Träger, der das Proton durch Selbstdiffusion transportiert. Nach Immobilisierung des Protonensolvens kann das Proton nicht mehr mit dem Solvens diffundieren und ein Vehikeltransport kann somit nicht mehr stattfinden. Vielmehr ist ein Weiterreichen des Protons von einem Solvensmolekül zum anderen nötig, um einen Protonentransport zu gewährleisten. In *Abb. 1-6* ist dieser als Strukturdiffusion bezeichnete Mechanismus sehr vereinfacht dargestellt, woraus auch die nötige lokale Beweglichkeit des Imidazol nicht ersichtlich ist.

Aufschluss über den Protonenaustauschprozess der Strukturdiffusion gibt eine MD-Simulation von Münch et al.^[11] die in *Abb. 1-7* anschaulich dargestellt ist. Es handelt sich hierbei um eine Übertragung eines Überschussprotons von einem Imidazolmolekül zum nächsten. Der Austausch lässt sich formal in zwei Schritte unterschiedlicher Dauer trennen.

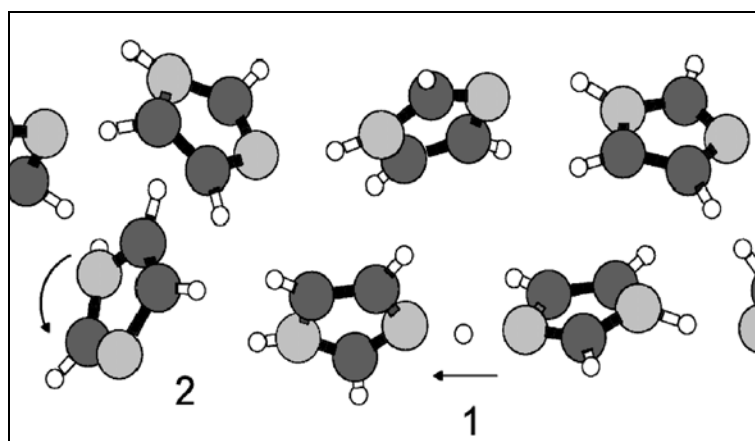


Abb. 1-7: MD-Simulation des Protonenaustausches in Imidazol

Im ersten Schritt (1) wird das Überschussproton über eine Wasserstoffbrücke in Richtung des benachbarten Imidazolrings verschoben, was ca. 0,3 ps in Anspruch nimmt. Der Austausch ist dann vollständig abgeschlossen, wenn sich in der Folge das benachbarte Wasserstoffbrückennetzwerk (2) durch Rotationen der Imidazolringe reorganisiert hat. Der zweite Schritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Protonenaustauschs, er dauert ca. 30 ps und erfordert eine hinreichend hohe lokale Beweglichkeit der Imidazolmoleküle beim Protonentransport durch Strukturdiffusion.

Die Konsequenzen der Anbindung von Imidazol und den Einfluss auf die Leitfähigkeit und den Leitungsmechanismus wurde schließlich durch Schuster^[10] anhand von Modellverbindungen systematisch untersucht. Dazu wurde eine Reihe von Modellsubstanzen, die formal als durch Spacer verbrückte Imidazoldimere (siehe *Abb. 1-8*) beschrieben werden können, untersucht.

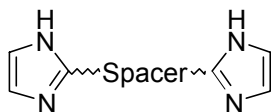


Abb. 1-8: Prinzip der Modellverbindungen

Variiert wurde dort die Spacerlänge (woraus sich der Einfluss der Imidazolkonzentration ableiten lässt), die Polarität und Flexibilität der Spacer. Verwendet wurden rein aliphatische-, perfluoriert-aliphatische- und Oligoethylenoxid-Spacer. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Anteil der Strukturdiffusion an der Leitfähigkeit 70 - 90 % beträgt, und dass trotz der Solvens-Immobilisierung Leitfähigkeiten von bis 10^{-3} S/cm bei 120°C erreicht werden können.

Vorraussetzung dafür, und das sind wesentliche Parameter für ein Polymerdesign, ist eine möglichst hohe Imidazolkonzentration und eine hohe lokale Mobilität der Imidazolmoleküle bzw. eine hohe Flexibilität des Systems.

1.4 Aufgabenstellung und Konzept der vorliegenden Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung polymerer Materialien, die auf der Basis wasserfreier Protonenleitung eine intrinsische Leitfähigkeit bei Temperaturen größer 100°C besitzen. Anhand der vorliegenden und oben gezeigten Erkenntnisse soll dies durch Immobilisierung von Imidazol realisiert werden.

Synthese

Für ein Polymer wird dazu, wie in *Abb. 1-9* dargestellt, eine Kammstruktur bevorzugt, in der das Imidazol über einen flexiblen Spacer an ein flexibles Polymerrückgrat gebunden ist.

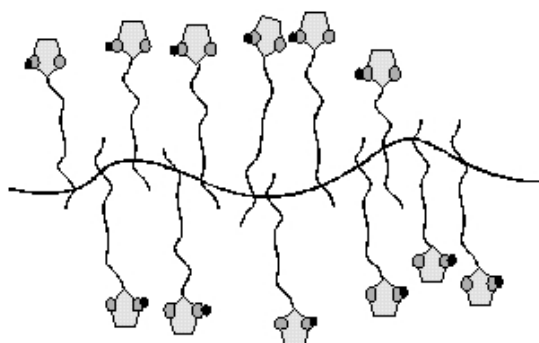


Abb. 1-9: Gewünschte Polymerarchitektur

Damit sollte für das Imidazol auf molekularer Ebene eine gewisse Beweglichkeit erhalten bleiben und auch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Imidazolmolekülen ermöglicht werden. Durch Zusammenlagerung der polaren Imidazoleinheiten könnten sich Domänen ausbilden, in denen die Protonen eine lösungsmittelähnliche Umgebung vorfinden.

Auf dieser Basis soll ferner:

- eine zunehmende Immobilisierung
- der Einfluss des Polymerrückgrats
- der Einfluss verschiedener Spacer

untersucht werden.

Zur Untersuchung einer zunehmenden Immobilisierung sollen Oligomere (*Abb. 1-10*) dienen, die strukturell an das Polymer angelehnt sind. Sie sollen den Übergang von den noch selbstdiffundierenden Modellverbindungen zum völlig immobilisierenden Polymer darstellen.

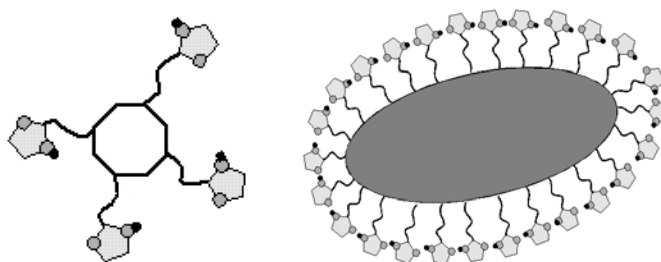


Abb. 1-10: Gewünschte Oligomer- und Nanopartikelarchitektur

Welchen Einfluss die Flexibilität des Polymerrückgrats hat, soll anhand eines weiteren Ansatzes untersucht werden. Als repräsentativ für ein steifes Rückgrat werden Nanopartikel gesehen, die mit Imidazol-Spacer-Gruppen oberflächenmodifiziert werden (Abb. 1-10).

Alle Materialien werden zur Untersuchung des Spacereinflusses mit zwei verschiedenen langen Spacern hergestellt, die an Oligoetherspacer aus Literatur^[10] angelehnt sind. Da sich bei den Verbindungen von Schuster et al.^[10] als Schwachstelle die thermische Stabilität zeigte, soll ferner ein Oligomer- und Polymerderivat mit einer stabileren Spacervariante entwickelt werden.

Charakterisierung

Verwendet werden die hergestellten Systeme zur:

- Charakterisierung nach Struktur, Reinheit und Stabilität
- Bestimmung der thermischen Eigenschaften
- Leitfähigkeitsmessungen und Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften mittels dielektrischer Spektroskopie
- Leitfähigkeitsmessung unter Druck mittels dielektrischer Spektroskopie
- Untersuchung der Diffusion der Systeme mittels PFG-NMR-Spektroskopie

2 Synthese

2.1 Strategie und Realisierung

Intrinsisch protonenleitende Polymere benötigen, wie bereits erwähnt, eine hohe Flexibilität der Segmente sowie eine möglichst hohe Imidazolkonzentration. Die Beweglichkeit wird zum einen durch die Spacer und zum anderen durch das Polymerrückgrat gewährleistet. Da Oligoether aufgrund ihrer Flexibilität eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur zeigen und synthetisch leicht zugänglich sind, bieten sie sich als Spacer an. Die benutzten Spacer und deren Länge gründen auf Ergebnissen und Erfahrungen aus der Dissertation von Martin Schuster^[10]

Um eine hohe Imidazolkonzentration zu erzeugen, ist ein Polymer mit möglichst kleiner Wiederholungseinheit nötig, die es zudem erlaubt, die Spacer durch eine stabile, kovalente Bindung anzuknüpfen. Polysiloxane erfüllen diese Vorgaben und bieten vielfältige Möglichkeiten zur Herstellung. Notwendig ist eine Methode, die es erlaubt, funktionalisierte Polysiloxane zu synthetisieren, die sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen. Oligomere sind prinzipiell auf ähnlichem Weg zugänglich und können so mit den gleichen Edukten hergestellt werden.

Stellvertretend für ein steifes Polymerrückgrat werden wie in der Einleitung erwähnt Nanopartikel gesehen die oberflächenmodifiziert werden. Dazu können Silikagelpartikel durch eine Silanisierungsreaktion, d.h. durch einen „grafting to“-Prozess, an der Oberfläche modifiziert werden. Die imidazoltragenden Seitenketten sollten hierbei mit denen des Polysiloxans identisch sein.

2.2 Allgemein - Poly(organosiloxane)

Als Polysiloxane werden Polymere mit einem Rückgrat, bestehend aus Silizium und Sauerstoff bezeichnet. Sind die restlichen Valenzen des Siliziums durch Kohlenwasserstoffreste abgesättigt, werden sie Poly(organosiloxane) oder Silikone genannt. Folgende Grundeinheiten sind möglich – *Abb. 2-1*^[13] :

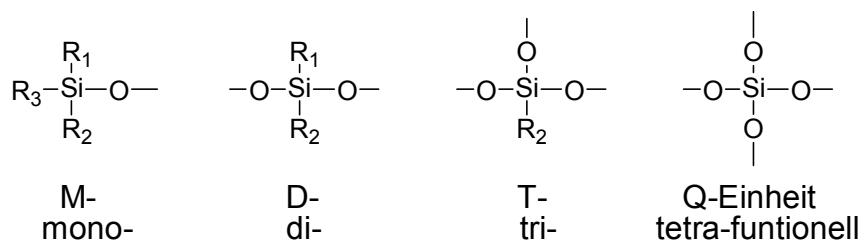


Abb. 2-1: Struktureinheiten der Siloxane

Die polymere Struktur von Siliconen wurde erstmals durch F.S. Kipping um 1900 beschrieben und benannt^[14]. Rochow^[15] ebnete wenig später den Weg zur systematischen Synthese von Polysiloxanen, indem es ihm gelang, über einen direkten Prozess Chlorsilane herzustellen, die sich durch kontrollierte Hydrolyse zu Polysiloxanen kondensieren lassen.

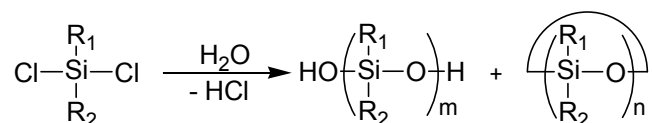
In vielen Übersichtsartikeln sind die Methoden dargestellt^[16-21], mit denen lineare Polysiloxane zugänglich sind. Sie lassen sich prinzipiell klassifizieren in Polykondensation von bifunktionellen Silanen und ringöffnende Polymerisation bzw. Equilibrierung, wobei zwischen kationischer und anionischer Initiierung unterschieden wird.

Bei funktionalisierten Polysiloxanen wird die Wahl der Synthesemethode sehr stark durch die Substituenten beeinflusst, was im Folgenden näher erläutert wird, da die Synthese von imidazolfunktionalisierten Polysiloxanen ein Ziel der vorliegenden Arbeit darstellt.

2.3 Darstellung durch Hydrolyse^[13,16-19,22]

Reaktive Silane wie Dialkylhalogensilane oder die etwas weniger reaktiven Dialkylalkoxysilane lassen sich zu Silanolen hydrolysieren, welche unter Basen- oder Säurekatalyse kondensieren. Es wird bei dieser Methode ein Gemisch aus oligomeren, zyklischen Siloxanen und linearem, hydroxyterminiertem Polymer erhalten (*Schema 2-1*), wobei das Verhältnis dieser Produkte stark von den Reaktionsbedingungen abhängt. Ebenso lassen sich das Molekulargewicht (rel. gering) und die Molekulargewichtsverteilung, die i. d. R. recht breit ist, durch die Methode steuern. Anteilig überwiegen jedoch zyklische Oligomere mit drei bis sechs Monomereinheiten (D_{3-6}), wobei das Tetramer (D_4) als thermodynamisch günstigste

Ringgröße (8-gliedrig und nahezu ringspannungsfrei) den größten Teil ausmacht^[13,18].

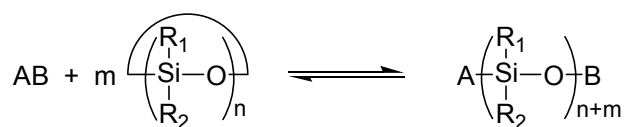


Schema 2-1

Die Ringbildung wird mit zunehmender Substituentengröße begünstigt. Der Trend kehrt sich jedoch wieder um, wenn die Substituenten sterisch so anspruchsvoll sind, dass sie einen Ringschluss verhindern^[17]. Dennoch ist die Hydrolyse zur Herstellung von höhermolekularen funktionalisierten Siliconen nicht die Methode der Wahl. Beispielsweise synthetisierten Hooper et al.^[23] Polysiloxane mit unterschiedlich langen EO-Substituenten und fanden im günstigsten Fall ein Molekulargewicht von ca. $M_w = 25000 \text{ g/mol}^a$, was umgerechnet ca. 30 Monomereinheiten entspricht.

2.4 Equilibrierung – Ringöffnende Polymerisation ^[16-21]

Durch geeignete Katalysatoren lässt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen oligomeren, zyklischen Siloxanen und offenkettigem, linearem Polymer einstellen (Schema 2-2), das von der Konzentration und der Struktur der Substituenten abhängig ist.



Schema 2-2

Je größer die Substituenten und je größer die Verdünnung, umso höher ist der Anteil an Zyklen im Gleichgewicht^[18]. Ausschlaggebend dafür ist eine intramolekulare Rückreaktion, das sog. „Backbiting“, wodurch überwiegend die thermodynamisch begünstigten D_4 -Derivate entstehen.

Zur Polymerisation werden vor allem D_3 - und D_4 -Derivate eingesetzt, wobei das Trimer aufgrund von Ringspannung (ca. 50-63 kJ/mol) wesentlich reaktiver ist.

^a gemessen durch GPC; keine Angabe des verwendeten Standards

D₄-Derivate werden mit zunehmender Substitution bzw. Substituentengröße aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität sehr reaktionsträge. Durch die Variation von Temperatur und Katalysator lässt sich generell die Geschwindigkeit beeinflussen, mit der das Gleichgewicht erreicht wird. Es ist geprägt von Kettenaufbau, -abbau und -übertragungsreaktionen, woraus hohe Molekulargewichte aber auch breite Molekulargewichtverteilungen resultieren. Neben der einfachen thermodynamischen Equilibrierung besteht die Möglichkeit, eine ringöffnende Polymerisation kinetisch kontrolliert durchzuführen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit des Kettenaufbaus entsprechend schnell ist. Die Reaktion kann dann vor der Equilibrierung abgebrochen werden, wodurch die Ausbeute an linearem Polymer gesteigert wird. Diese Methode ist besonders dann vorteilhaft, wenn große Substituenten eine Equilibrierung zu Lasten des Polymers beeinflussen würden. Eine kinetisch kontrollierte Reaktion erfordert jedoch eine sehr hohe Reinheit der Edukte, ermöglicht aber auch die Realisierung von Siliconen mit geringer Polydispersität ($M_w/M_n \approx 1$). Außerdem kann das Molekulargewicht durch Zugabe von entsprechenden Mengen Abbruchreagenz wie Hexamethyldisiloxan (MM) gesteuert werden.

Je nach Funktionalisierung und Größe der Zyklosiloxane kann diese Reaktion entweder unter Säure- oder Basekatalyse durchgeführt werden.

2.4.1 Darstellung durch kationische ringöffnende Polymerisation^[16-21]

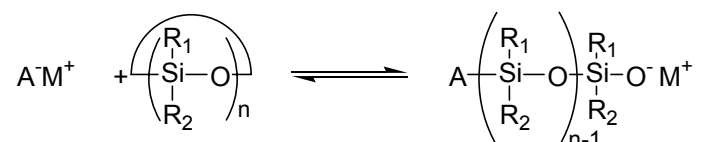
Zur Polymerisation von funktionalisierten D₃- und D₄-Derivaten sind generell starke, protische Säuren gebräuchlich, wie z. B. Trifluormethansulfonsäure^[24], Schwefelsäure, Perchlorsäure oder aktivierte Aluminosilikate^[25]. Im ersten Schritt der Reaktion wird der Sauerstoff im Siloxanring protoniert. Unter Ringöffnung erfolgt die Reaktion mit weiteren Zyklen und so eine schrittweise Bildung des Polymers („step-growth“ Polymerisation). Nach einer gewissen Induktionsperiode nimmt das Molekulargewicht sukzessive zu, wobei sich aber die Molekulargewichtsverteilung verbreitert.

Das aktive Kettenende kann allerdings auch intramolekular reagierend Zyklen zurückbilden, so dass ein Gleichgewicht zwischen Zyklen und Polymer erzeugt wird. Faktoren die das Gleichgewicht beeinflussen wurden bereits oben beschrieben.

Die verschiedenen Zyklen zeigen hinsichtlich der Polymerisation unterschiedliche Reaktivität ($D_3 > D_7 > D_6 > D_5 > D_4$)^[26], die sich mit zunehmender Substitution am Silizium drastisch verringert. Es ist dann nötig, bei höherer Temperatur und möglichst geringer Verdünnung oder gar in Substanz zu arbeiten. Der sehr komplexe Mechanismus der Reaktion wurde hier nur sehr vereinfacht dargestellt. Für Details wird auf die zitierte Literatur verwiesen die zahlreiche Vorschläge und Fakten zum Mechanismus der ablaufenden Prozesse enthält. Zu erwähnen sind Veröffentlichungen von Möller et al.^[27,28], wonach die kinetisch kontrollierte, kationische ringöffnende Polymerisation die geeignetste Methode ist, um hochmolekulare, funktionalisierte Poly(dialkylsiloxane)^a herzustellen.

2.4.2 Darstellung durch anionische ringöffnende Polymerisation^[16-21]

Zur Herstellung von Poly(dimethylsiloxan) wird die anionisch-ringöffnende Polymerisation industriell genutzt, wobei zyklische Tetramere (D_4) mit Alkalihydroxiden als Initiatoren umgesetzt werden^[21,29]. Es stehen jedoch auch andere Basen zur Initiierung und Equilibrierung zur Verfügung. Verwendbar sind Alkylolithium-Verbindungen, Alkoholate, Silanolate ebenso wie quartäre Ammoniumhydroxide und ionische sowie nichtionische Phosphazenenbasen^[30]. Die Polymerisation lässt sich generell durch *Schema 2-3* beschreiben:



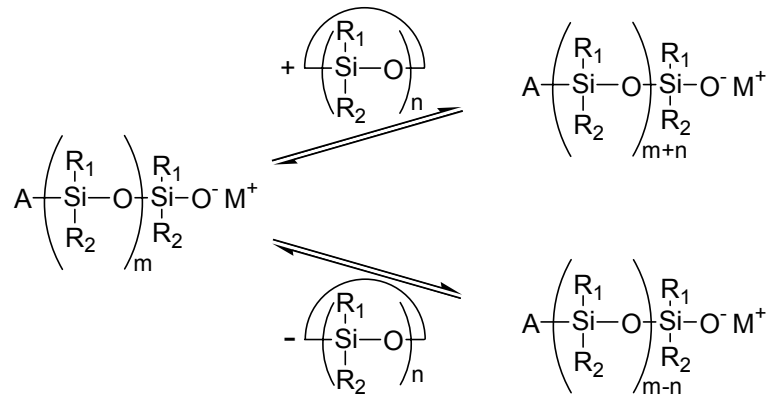
Schema 2-3

Die Polymerisationsgeschwindigkeit steht in direktem Zusammenhang mit der Größe des verwendeten Kations M^+ . Sie nimmt in der Reihe $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ \approx \text{Et}_4\text{N}^+ \approx \text{Et}_4\text{P}^+$ stark zu. Eine Komplexierung der Alkalikationen mit Kronenethern bewirkt daher eine Erhöhung der Reaktivität. In der Literatur werden ferner Lewis-Basen, DMSO, DMF, THF, Phosphinoxide und HMPT^b als Promotoren beschrieben, die die Polymerisation beschleunigen^[16,21,32]. In diesem Fall erfolgt die Aktivierung durch Solvataion der Ionen und Unterbindung der Bildung von Aggregaten der Kationen.

^a Hergestellt wurden z.B.: Poly(di-n-pentylsiloxan), Poly(di-n-hexylsiloxan), Poly(di-n-decylsiloxan)

^b Hexamethylphosphorsäuretrisamid

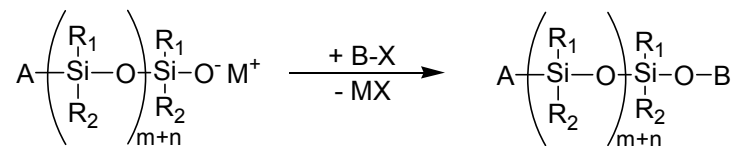
Prinzipiell verläuft die Polymerisation nach *Schema 2-4*. Nach der Initiierung (*Schema 2-3*) findet zunächst ein Kettenwachstum statt, der bald in Konkurrenz zur Abbaureaktion („Backbiting“) steht.



Schema 2-4

Die Rückbildung der Zyklen lässt sich durch das Gegenion (M^+) beeinflussen, denn große Kationen können das sog. Backbiting sterisch hemmen.

Diese lebende Polymerisation wird üblicherweise mit Chlorsilanen abgebrochen. Durch geeignete Wahl von Initiator und Terminator können gezielt Endgruppen eingeführt bzw. Polymere funktionalisiert werden (*Schema 2-5*).



Schema 2-5

Die verwendbaren zyklischen Oligomere zeigen je nach Größe sehr unterschiedliche Reaktivität ($D_3 > D_4 > D_5 < D_6 < D_7 \approx D_8$)^[17], die ferner, wie bereits weiter oben erwähnt, stark von den Substituenten abhängt. Durch Verwendung reaktiver Zyklen und/oder reaktiver Initiatoren kann die anionische ringöffnende Polymerisation ebenfalls kinetisch kontrolliert durchgeführt werden. Die Möglichkeiten sind im Gegensatz zur kationischen Polymerisation vielfältiger, da eine große Auswahl an Basen und Promotoren zur Verfügung steht. Analog zu den Verhältnissen bei kationischer Initiierung müssen auch hier Zyklen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten bei höheren Temperaturen und hoher Konzentration - gegebenenfalls in Substanz - polymerisiert werden.

Einige nützliche Methoden zur Herstellung von hochsubstituierten Polysiloxanen sollen im Folgenden aufgezeigt werden. Möller et al.^[33,34] beschreiben die Darstellung von Poly[(2-methylbutyl)pentyl-siloxan] durch Polymerisation des entsprechenden Zyklotrimers mit *n*-Butyllithium und 12-Krone-4 als Initiatorsystem. Bei gleichem Starter vergleichen Kickelbick et al.^[35] die Polymerisation des D₃- und D₄-Derivats zu Poly(methyl-vinyl-siloxan). Eine sehr elegante Methode stellt die Polymerisation in Miniemulsion^[36-39] dar. Als Emulgatoren werden quartäre Ammoniumhalogenide (z.B. Didodecyldimethylammoniumbromid) und als Initiator wird Natron- oder Kalilauge verwendet. D.h., der Emulgator dient gleichzeitig als voluminöses Gegenion bei der Reaktion. Vorteil dieser Methode ist, dass nicht unter Wasserausschluss gearbeitet werden muss und dass die Sensibilität gegenüber Verunreinigungen geringer ist. Einschränkungen können sich aus der Stabilität der Emulsion sowie der limitierten Reaktionstemperatur ergeben. Extrem reaktive Phosphazenenbasen werden ebenfalls in der Literatur^[30,31] beschrieben. Sie erlauben die kinetisch kontrollierte Polymerisation auch von D₄-Derivaten. Eine etwas unkonventionelle Methode wurde von Cohen et al.^[40] veröffentlicht. Es werden nach dieser Beschreibung extrem große Mengen an Initiator (NaOH/12-Krone-4; bis zu 30 Gew%) zugesetzt, was das sonst übliche Reinheitsproblem wesentlich vermindert. Dieser Vorteil geht jedoch zu Lasten der Ausbeute und Polydispersität. Eine Verwendung von KOH (reaktiver) als Initiator ist ebenfalls möglich, wobei es bei höheren Temperaturen zu Verzweigung und Vernetzung kommen kann^[40].

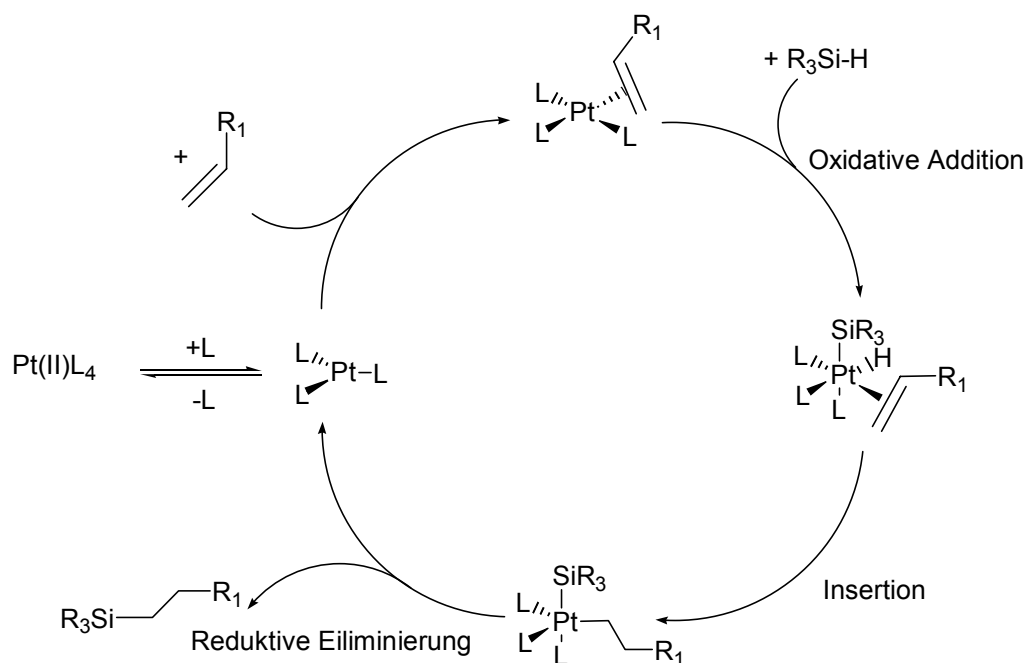
2.4.3 Fazit

Zur Herstellung hochsubstituierter Polysiloxane mit möglichst hohem Molekulargewicht eignen sich vor allem funktionalisierte D₃-Derivate. Sie erlauben eine kinetisch kontrollierte Reaktionsführung und damit die bestmögliche Steuerung der Reaktionsprodukte. Falls es die chemische Struktur zulässt, ist eine kationische Initiierung zu bevorzugen, da größere Substituenten im Falle der anionischen ringöffnenden Polymerisation längere Reaktionszeiten erfordern^[28] und Konkurrenzreaktionen früher an Gewicht gewinnen.

2.5 Funktionalisierung von Silanen

Ausgehend von Chlorsilanen lassen sich durch nucleophile Substitution des Chlors, mit z.B. Grignard Verbindungen, recht einfach funktionalisierte Silane herstellen. Der Grad der Substitution kann über die Stöchiometrie jedoch nur bedingt gesteuert werden, so dass dabei Produktgemische erhalten werden.

Eine elegantere, weitverbreitete Methode ist die Hydrosilylierung^[41], mit der gezielt Si-C Bindungen geknüpft und somit Silane funktionalisiert werden können. Formal wird eine Si-H-Einheit an eine C-C-Doppel- oder -Dreifachbindung^a addiert. Speier^[42] entdeckte 1956 die katalytische Aktivität von Metallen der 8. Gruppe bei Hydrosilylierungen und beschrieb erstmals eine Katalyse mit Hexachloroplatinsäure in Isopropanol. Die Katalyse verläuft homogen und als aktive Spezies wird ein Pt(II) Intermediat angenommen, das in situ durch Reduktion von Pt(IV) (Hexachloroplatinsäure) während einer Induktionsperiode entsteht. Nach Chalk und Harrod^[43] - *Schema 2-6* - wird dann das Olefin in der Ligandensphäre quadratisch planar koordiniert.



Schema 2-6

^a Es sind auch Additionen an Carbonyl- und sonstige Heterodoppelbindungen möglich. Einen umfangreichen Überblick gibt Literatur^[41]

Nach oxidativer Addition des Silans und der Bildung eines oktaedrischen Pt(IV)Komplexes kommt es zur Insertion des Olefins. Schließlich wird nach reduktiver Eliminierung das Produkt gebildet und durch Komplexierung weiteren Olefins der Katalysator regeneriert. Die beiden ersten Schritte sind reversibel^[44], die reduktive Eliminierung hingegen nicht. Wichtige Nebenreaktion ist die β -Hydrideliminierung (=Umkehrung der Insertion), wobei es zur Isomerisierung der Doppelbindung kommen kann. Ferner können Nebenprodukte durch Disproportionierung, Dehydrogenierung von Silan und Hydrierung der ungesättigten Edukte entstehen. Insgesamt verläuft die Hydrosilylierung regioselektiv, wobei das Anti-Markovnikov Produkt bevorzugt gebildet wird oder besser ausgedrückt, Si addiert an die sterisch am wenigsten gehinderte Seite der Doppelbindung.

Hexachloroplatinsäure ist ein sehr reaktiver Katalysator zur Hydrosilylierung, er birgt aber einige Nachteile, z.B. ist er extrem hygroskopisch. Bei längeren Reaktionszeiten und vor allem höherer Temperatur kann es bei polymeranalogen Umsetzungen zu Verzweigung des Polymers kommen und bei Verwendung von oligomeren Zyklen (z.B. D_4^H) auch zur Polymerisation^[45,46].

Dicyclopentadienyl-platin(II)-dichlorid, wird als Katalysator mit weniger Nachteilen beschrieben^[47,48]. Er ist neutral, nicht hygroskopisch, verursacht keine Isomerisierung des Olefins und zeigt höhere Regioselektivität bei der Addition.

Ein im Prinzip heterogener Katalysator stellt Pt auf Aktivkohle dar. Es ist jedoch noch nicht geklärt, ob er tatsächlich heterogen funktioniert oder ob Pt(II)- oder Pt(IV)-Teilchen an der Oberfläche die reaktiven Zentren sind, die auch homogen katalysieren könnten. Prinzipiell ist es somit möglich, Hydrogensiloxane, seien es Monomere, Oligomere (Zyklen) oder Polymere, zu funktionalisieren.

2.6 Darstellung der Oligomere und Polymere

Alle untersuchten Verbindungen wurden aus funktionalisierten Monomeren aufgebaut. Dazu wurden allylterminierte Spacereinheiten synthetisiert (*Abb. 2-2*) und diese mittels Hydrosilylierung zu reaktiven Monomeren umgesetzt. Hydrosilylierungen sind sowohl von Allylethern^[23,47] als auch von imidazol- bzw. heterozyklenhaltigen Olefinen literaturbekannt^[45,49]. Durch Kondensation der

Monomere wurden zyklische Oligomere erhalten, die sich anschließend polymerisieren ließen.

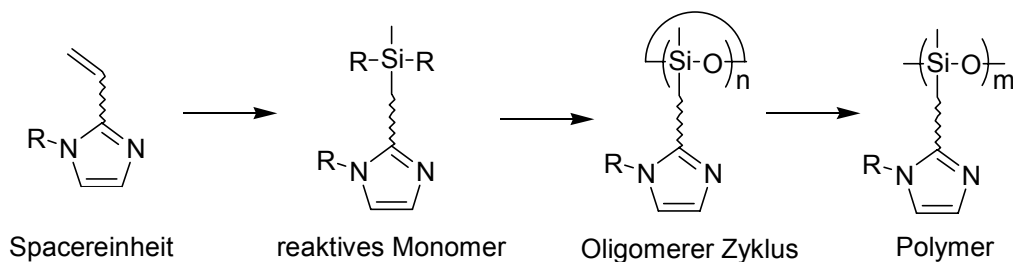


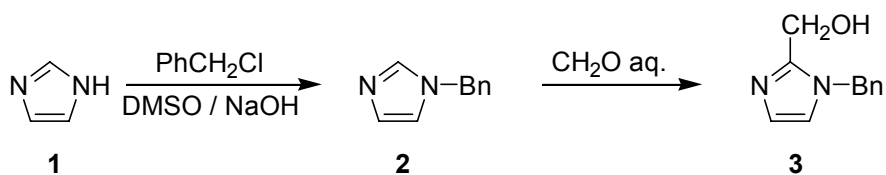
Abb. 2-2: Schema der Reaktionsroute zum Polymer

Diese Route wurde gewählt, da eine polymeranaloge Herstellung nicht erfolgreich war. Entscheidend war die Hydrosilylierung (siehe *Abschnitt 2.5* und *2.6.2*), aufgrund derer es zum einen zur Vernetzung des Polymers kam und zum anderen nur ein Substitutionsgrad von ca. 23 % erreicht werden konnte.

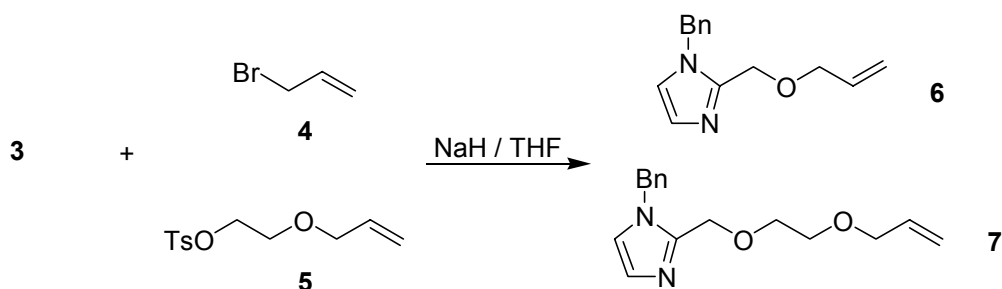
Auch ließen sich durch Hydrolyse des reaktiven Monomers lediglich Oligomere herstellen, was einen weiteren Grund lieferte, der oben gezeigten Route zu folgen.

2.6.1 Aufbau der Spacereinheiten^a

Imidazol (1) wurde zunächst mit Benzylchlorid geschützt. Erhitzen des resultierenden 1-Benzylimidazols (2) mit wässriger Formaldehydlösung führte durch Hydroformylierung zu Baustein 3 (1-Benzyl-2-hydroxymethylimidazol).



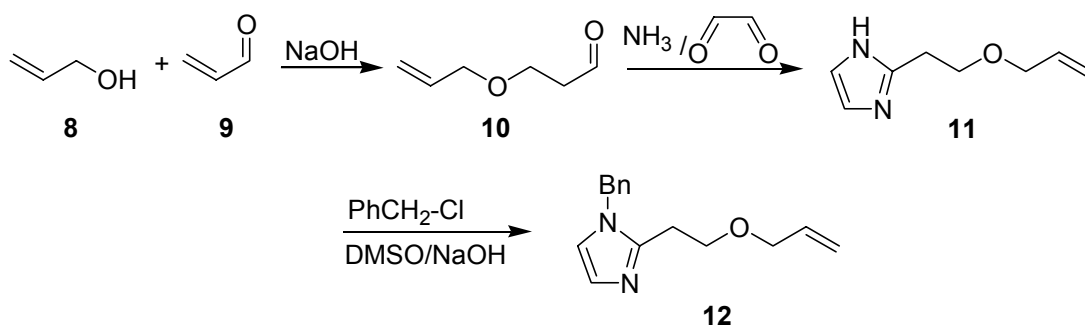
Durch Veretherung mit zwei verschiedenen Olefinen (4, 5) wurden die unterschiedlichen Spacereinheiten (6 und 7) erhalten.



^a Versuchsvorschriften, sowie Literaturangaben sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

Toluol-4-sulfonsäure-2-allyloxy-ethyl-ester (5) wurde durch Tosylierung von Allyloxyethanol erhalten.

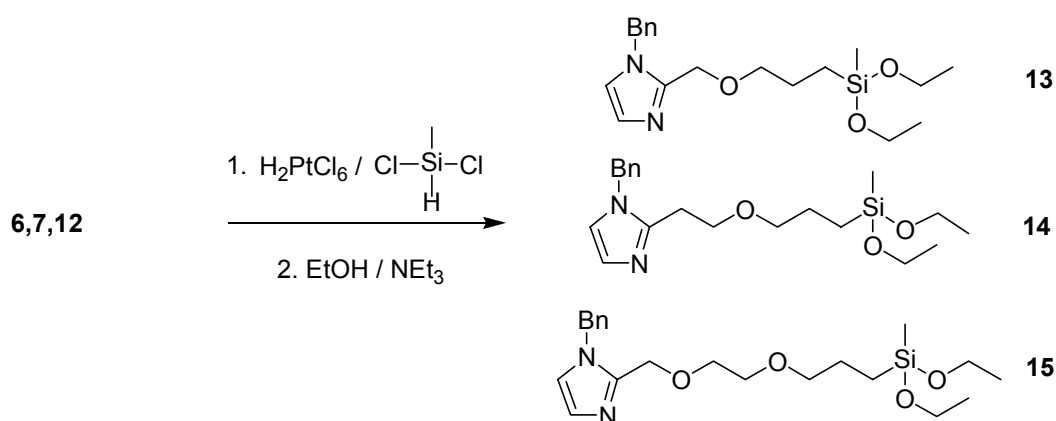
Zu Stabilitätsuntersuchungen wurde eine weitere Spacereinheit (12) synthetisiert. Ausgehend von Acrolein wurde unter basischen Bedingungen Allylalkohol addiert und 3-Allyloxy-propionaldehyd (10) erhalten. Am Carbonylkohlenstoff wurde dann mit Ammoniak und Glyoxal ein Imidazolring aufgebaut, der in einer weiteren Reaktion mit Benzylchlorid geschützt wurde.



Alle drei Spacereinheiten sind im Prinzip Allylether, die sich bekanntermaßen zur Hydrosilylierung eignen.

2.6.2 Synthese der Monomere - Hydrosilylierung

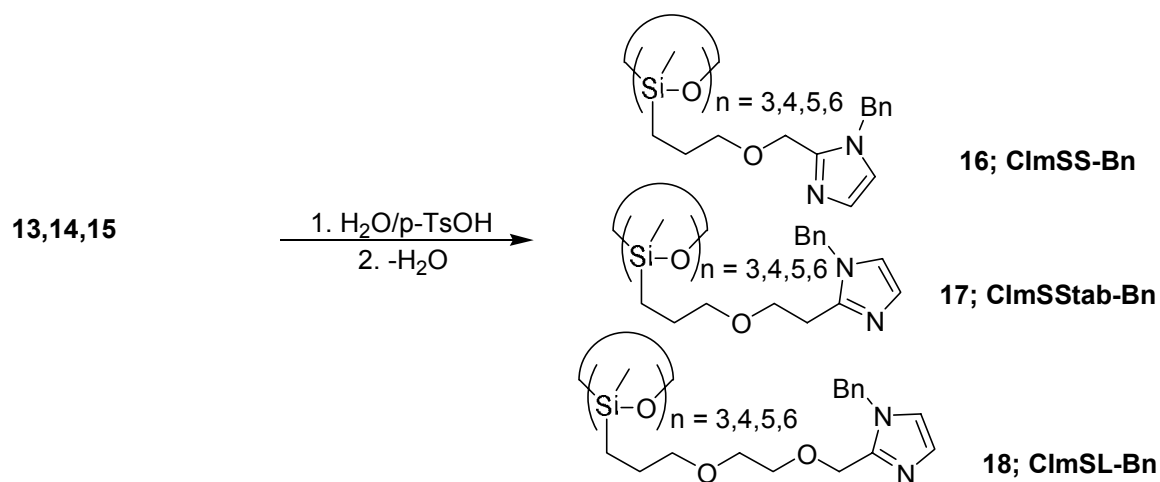
Die Monomere wurden durch Hydrosilylierung ausschließlich mit Dichlormethylsilan hergestellt. Als Katalysator diente Hexachloroplatinsäure und Dichlormethylsilan diente gleichzeitig als Lösungsmittel. Diese Kombination zeigte sich erwartungsgemäß^[47,50] am reaktivsten und die Ausbeute war damit am höchsten.



In allen Fällen entstanden die Produkte ausschließlich durch Anti-Markovnikov Addition. Die Reaktion ist jedoch problematisch, da der basische Imidazolstickstoff am Platin koordinieren und den Katalysator deaktivieren kann. Um dies zu umgehen kann u.a. bei erhöhter Temperatur^[45] gearbeitet werden, wobei der störende Komplex destabilisiert wird. Ferner erhöht sich die Reaktionszeit und Nebenreaktionen gewinnen an Gewicht. Es war daher nötig, eine Reinigungsstufe einzubauen, um später ein definiertes Polymer zu erhalten. Aus diesem Grund wurde nach beendeter Hydrosilylierung das Dichlorsilan in ein Diethoxysilan (13,14,15) überführt, das sich säulenchromatographisch aufreinigen ließ.

2.6.3 Zyklisierung - Kondensation

Die Monomere wurden zunächst unter Säurekatalyse hydrolysiert und anschließend kondensiert. Durch Azeotropdestillation konnten so die Monomere quantitativ in Zyklen überführt werden.



Im Hinblick auf die Polymerisation war eine Zyklotrimerisierung gewünscht, um entsprechend reaktive Zyklen zu erhalten. Es sind leider vor allem Methoden bekannt, die von Dialkyldichlorsilanen ausgehen und daher nicht anwendbar sind^[27,28,34].

Wird die Reaktion, wie oben gezeigt und in Literatur^[51] beschrieben, ausschließlich in THF durchgeführt, erhält man als Hauptprodukt fast quantitativ das D₄-Derivat. Es wurde jedoch festgestellt, dass bei Verwendung von unpolarem Lösungsmittel (z.B. Methylenechlorid, Toluol) das Produktgemisch hin zum D₃-Derivat verschoben werden kann. Toluol ist dabei zu bevorzugen, da hier nach Kondensation ausschließlich

geschlossene Ringe erhalten werden, während bei der Zyklisierung in Methylenchlorid noch offenkettige Derivate nachweisbar waren.

Der Anteil an D_3 -Derivat lässt sich mittels 1H -NMR sehr leicht bestimmen. Die gespannten D_3 -Derivate zeigen eine Tieffeldverschiebung, sind so gut von den größeren Ringen zu unterscheiden und lassen sich durch Integration quantifizieren. In *Abb. 2-3* ist beispielhaft ein Ausschnitt eines ClmSStab-Bn 1H -NMR-Spektrums gezeigt, das bei $\delta=0,07$ ppm (D_3) ein Integral von 1,84 und bei $\delta=0,01$ ppm ($D_{\geq 4}$) von 1,13 aufweist. Der Anteil an D_3 -Derivat kann somit mit 62 % angegeben werden.

Eine Abtrennung der kleineren Ringe war durch Destillation nicht möglich, ebenso konnte durch Säulenchromatographie lediglich eine angereicherte Fraktion erhalten werden. Zur Polymerisation wurde daher das gegebene Gemisch verwendet.

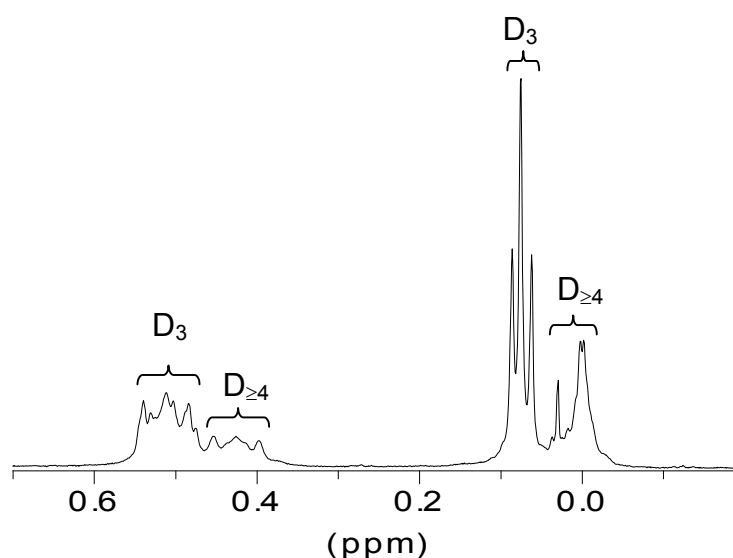


Abb. 2-3 1H -NMR Spektrum von ClmSStab

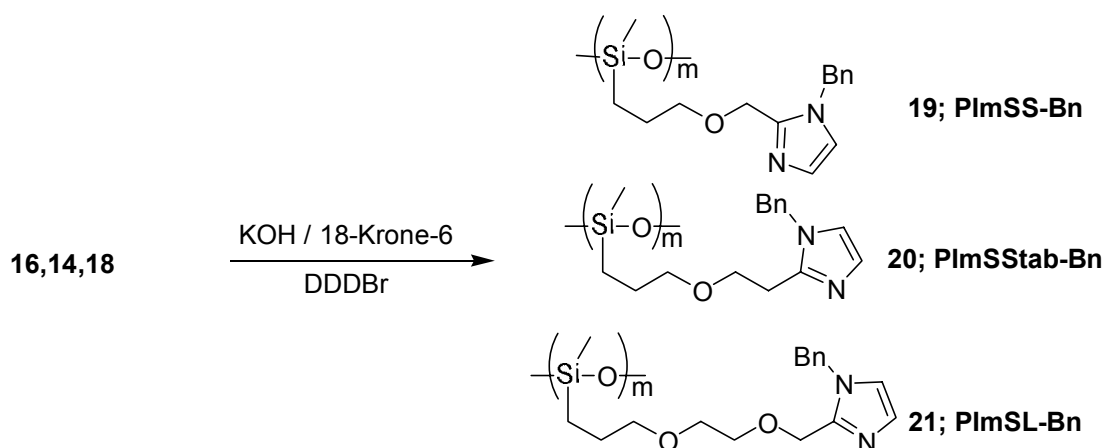
2.6.4 Polymerisation

Bei den zur Polymerisation benutzten Zyklen handelt es sich um die ab *Abschnitt 2.3* diskutierten Problemfälle. Sie sind mit Seitenketten funktionalisiert und tragen an deren Ende basisches Imidazol. Die vorzuziehende kationisch initiierte ringöffnende Polymerisation ist daher nicht möglich, was auch experimentell überprüft wurde. Generell war auch eine anionisch initiierte kinetisch kontrollierte Polymerisation nicht möglich. Es wurden Versuche mit n-Butyllithium, Lithiumtriethylsilanolat und KOH als Initiator in Lösung gemacht, doch selbst bei Komplexbildung mit Kronenether konnte

mittels GPC keine Polymerisation detektiert werden. Auch bei hochkonzentrierten Ansätzen, die des weiteren mit Didodecyldimethylammoniumhydroxid und P_4-t-Bu^a untersucht wurden, war die Ausbeute (ca. 10 %) sehr gering und aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen (80-100°C) und Reaktionszeiten (bis ca. 190 h) eher auf Equilibrierung zurückzuführen. In Miniemulsion - durchgeführt mit Didodecyldimethylammoniumbromid als Emulgator und KOH als Starter - war es möglich 16 % Polymer zu erhalten.

Das Problem war jedoch eine ausreichende Stabilität der Emulsion, d.h. diese Methode war ebenfalls unbrauchbar.

Die Misserfolge scheinen u.a. auf mangelnde Reinheit der Zyklen zurückzuführen zu sein, denn die weniger sensitive Methode in Miniemulsion zeigte das beste Ergebnis. Da es nicht möglich war, die Reinigung weiter zu verbessern, wurde zur Herstellung des Polymers eine eher unkonventionelle Methode^[40] herangezogen und optimiert. Bei den früheren Versuchen hat sich gezeigt, dass zur Reaktion eine Temperatur von ca. 80-120°C nötig ist. Aufgrund der höheren Reaktivität wurde als Base KOH und zur Komplexierung des Kalium 18-Krone-6 verwendet und eine mögliche Kettenverzweigung in Kauf genommen. Es hat sich ferner gezeigt, dass die Zugabe einer geringen Menge Didodecyldimethylammoniumbromid (DDDBr) die Reaktionsgeschwindigkeit enorm erhöht.



Die jeweiligen Equilibrierungen wurden stets mit Trimethylsilylchlorid abgebrochen, um reaktive Endgruppen zu verhindern. Aufgetrennt in Polymer und Oligomere wurde das Reaktionsgemisch durch mehrmaliges Fällen aus THF in Diethylether. Das Polymer bleibt als Rückstand und die Oligomere sind löslich.

^a 1-tert.-Butyl-4,4,4-tris-(dimethylamino)-2,2-bis-[tris-(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-2Λ⁵, 4Λ⁵-catenadi-(phophazen)

Die Oligomere bestanden zu einem großen Teil aus D₄-Derivat, was auf diesem Weg wiedergewonnen wurde. Es wurde zum einen erneut zur Equilibrierung eingesetzt oder gem. *Abschnitt 2.6.5* weiterverarbeitet.

2.6.5 Debenzylierung - Abspaltung der Schutzgruppe

Sämtliche Verbindungen (16-21) wurden in gleicher Weise mit Pd auf Aktivkohle und Wasserstoff in Methanol umgesetzt, um die jeweiligen Endprodukte zu erhalten. Diese sind in *Abb. 2-4* mit der ihrer entsprechenden Bezeichnung dargestellt :

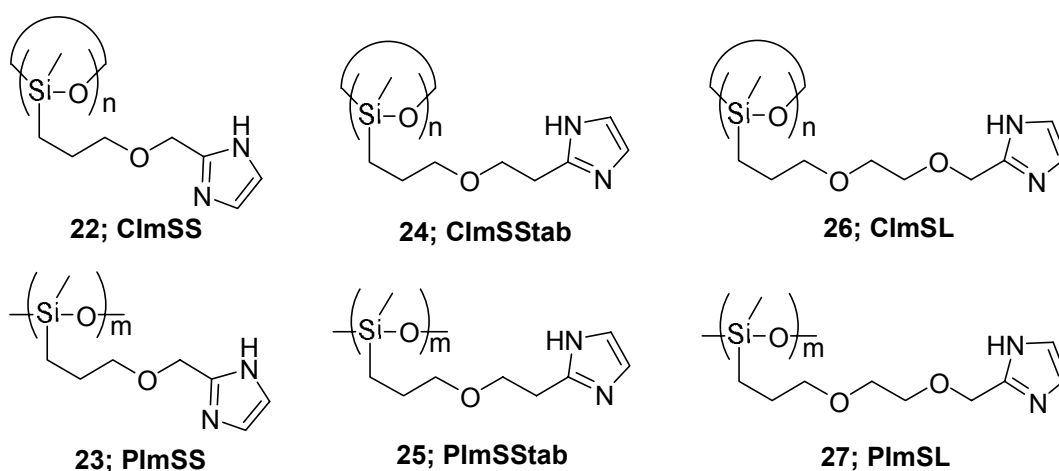


Abb. 2-4: Übersicht der hergestellten Oligomere und Polymere

2.7 Oberflächenmodifizierung von Silikagel Nanopartikeln^[52]

Bei den Silikagel Nanopartikeln handelt es sich um pyrogene, hydrophile Kieselsäure, die an ihrer Oberfläche Silanolgruppen trägt. Diese können mit Chlorsilanen kondensieren und so eine kovalente Anbindung gewährleisten. Tragen die zu immobilisierenden Moleküle die reaktiven Gruppen und werden diese mit entsprechenden Oberflächengruppen zur Reaktion gebracht (*Abb. 2-5*), dann spricht man von einem sog. „grafting to“-Prozess. Diese Methode eignet sich am besten zur Immobilisierung von kleinen Gruppen, da mit zunehmender Pflanzung die freien Stellen immer schwerer zugänglich werden.

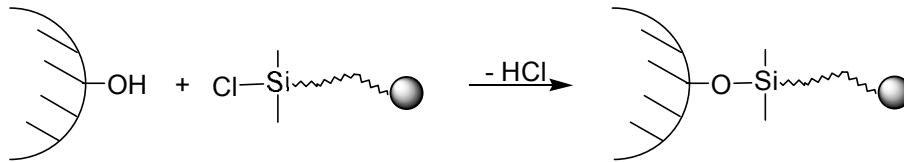


Abb. 2-5 : Schema der Pfropfungsreaktion

Diese Kieselgele sind hochdisperse Substrate mit extrem großer Oberfläche. Verwendet wurden Aerosil 300[®] und Aerosil OX 50[®], das freundlicherweise von der Fa. Degussa zur Verfügung gestellt wurde. Deren Spezifikationen sind in Tab. 2-1 dargestellt.

Tab. 2-1: Oberfläche und Größe der benutzten Aerosile

	Oberfläche in m ² (BET)	mittlerer Teilchendurchmesser in nm
Aerosil 300 [®]	288	7
Aerosil OX 50 [®]	45	40

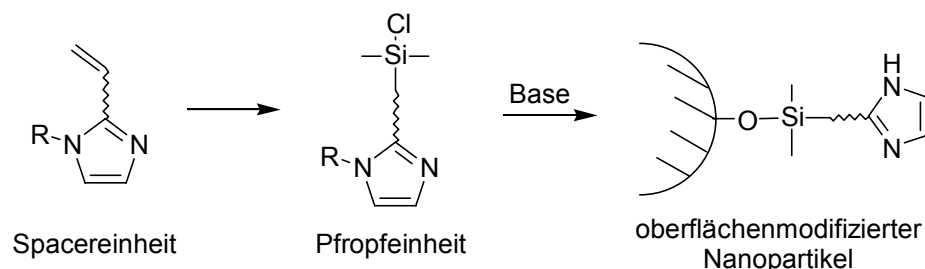
Wie bei transmissionselektronenmikroskopischen Abbildungen der Kieselgele festgestellt wurde (siehe *Abschnitt 4.2.4*), bestanden diese aus mehr oder weniger sphärischen Primärpartikeln, die zu großen Partikelverbänden agglomeriert waren. Daraus ergeben sich einige Probleme :

- Die Partikel können Einstülpungen enthalten, in denen sich Wasser befindet, das sich nicht eliminieren lässt oder in denen sich Silanol Gruppen befinden die für Pfropfgruppen nicht erreichbar sind.
- Um eine gleichmäßige Pfropfung der Oberfläche zu erhalten, müssen die Partikel bestmöglich redispergiert werden. Nach Angaben von Degussa sollte das im Falle des Aerosil OX50 besser gelingen als beim Aerosil 300.
- Die Chlorsilylgruppe der Pfropfeinheit ist sehr hydrolyseempfindlich, weshalb Wasser bei dieser Reaktion möglichst ausgeschlossen werden muss, um Verluste bei der Pfropfausbeute zu vermeiden. Dies ist jedoch nur bedingt möglich, da Wasser an diesen Oberflächen sehr stark adsorbiert wird^[53]. Durch eine Trocknung unter Vakuum kann lediglich schwach gebundenes Wasser entfernt werden. Würde das Substrat bei höheren Temperaturen getrocknet, könnte es zur Kondensation von Silanolgruppen an der Oberfläche kommen.

In der Literatur^[52,54] wird beschrieben, dass der Zusatz von tertiären Basen, z.B. Pyridin oder Triethylamin eine deutliche Beschleunigung der Immobilisierungsreaktion, bzw. bei konstanter Reaktionszeit eine Verbesserung der Pflropfausbeute bewirkt. Dabei wirkt die Base nicht nur als Abfangreagenz für die entstehende HCl, sondern deprotoniert auch die Silanolgruppen und aktiviert so die nucleophile Substitution. Der Anteil der oberflächlichen Silanolgruppen die mit Pflropfgruppen reagieren ist sehr von der Größe der Pflropfgruppen und deren Konzentration abhängig^[54]. Generell ist die absolute Anzahl der OH-Gruppen auf einem Silikagel eine sehr umstrittene Größe^[55].

2.8 Herstellung der modifizierten Nanopartikel

Zur Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel wurden zunächst allylterminierte Spacereinheiten synthetisiert, die nach Hydrosilylierung mit Chlordimethylsilan als Pflropfeinheiten dienen (Schema 2-7). Die Pflropfung wurde direkt im Anschluss unter Zusatz von Base durchgeführt.



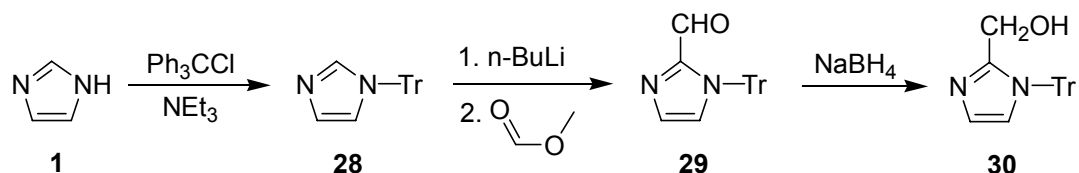
Schema 2-7

2.8.1 Aufbau der Spacereinheiten^a

Zur Herstellung der gepfropften Nanopartikel wurde das Imidazol durch eine Tritylgruppe^b (Tr) geschützt, da diese mit Säure in einer homogenen Reaktion abgespalten werden kann. Im Falle einer Benzylschutzgruppe müsste Pd auf Aktivkohle verwendet werden, das sich schließlich nicht mehr vom Aerosil trennen ließe.

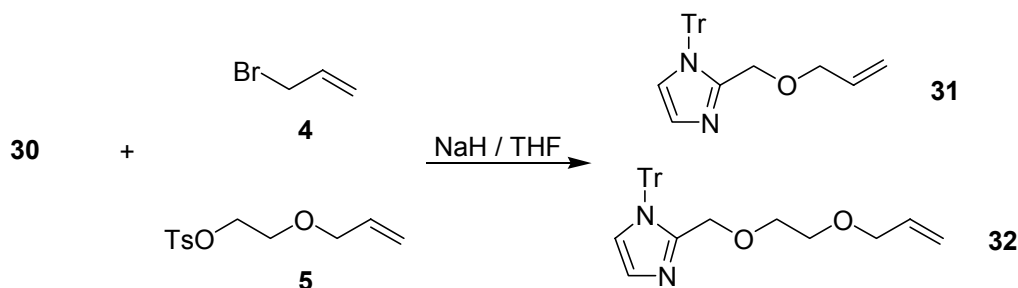
^a Versuchsvorschriften, sowie Literaturangaben sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

^b Trityl (Tr) = Triphenylmethyl



Tritylgeschützt wurde Imidazol in 2-Position mit n-BuLi deprotoniert und anschließend mit Ameisensäuremethylester umgesetzt, wodurch der Aldehyd 29 erhalten werden konnte. Die anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid ergab den Baustein 2-Hydroxymethyl-1-tritylimidazol (30).

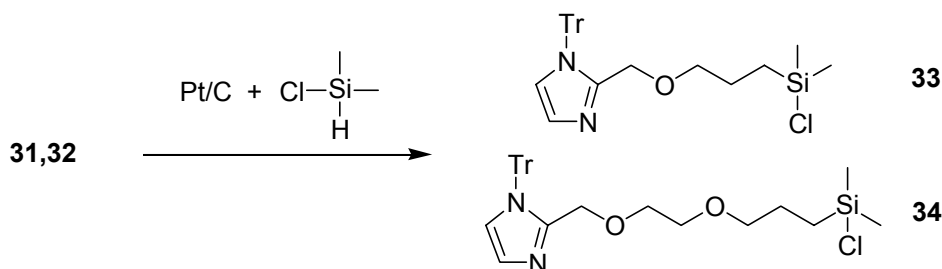
Durch Veretherung mit zwei unterschiedlichen Olefinen (4, 5) wurden die verschiedenen Spacereinheiten 31 und 32 erhalten.



2.8.2 Synthese der Pfropfgruppe - Hydrosilylierung

Obwohl sich Hexachloroplatinsäure bei der Herstellung der Monomere (siehe *Abschnitt 2.6.2*) sehr gut bewährt hat, ist dieser Katalysator aufgrund seiner Acidität hier nicht verwendbar. Die Tritylschutzgruppe würde sonst während der Reaktion abgespalten und das Chlorsilan könnte mit dem freigesetzten Imidazol reagieren.

Stattdessen wurde Pt auf Aktivkohle als Katalysator verwendet, der sich nach der Reaktion einfach abfiltrieren ließ. Durch Hydrosilylierung der Olefine 31 und 32 mit Chlordimethylsilan, das gleichzeitig als Lösungsmittel diente, wurden die Pfropfgruppen 33 und 34 hergestellt.



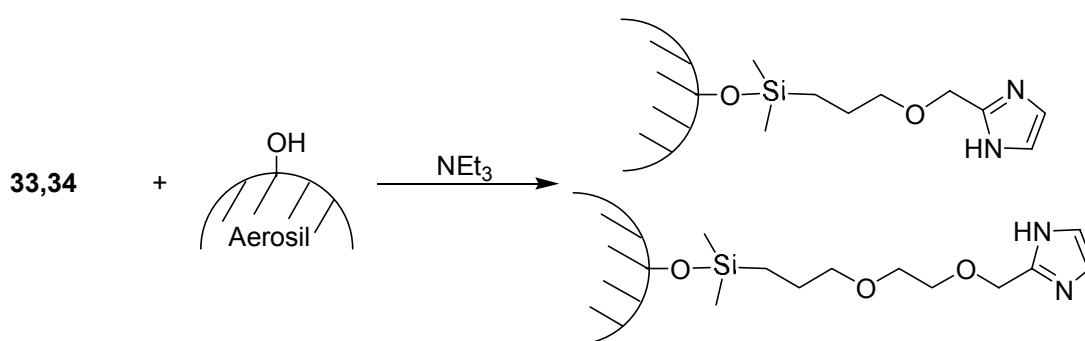
Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 50-60°C durchgeführt; sollte aber so gering wie möglich sein, um eine Hydrierung des Olefins zu vermeiden.

Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen alles Flüchtigen wurde der verbleibende Rückstand in einer definierten Menge Methylenchlorid gelöst. Diese „Stammlösung“ wurde anschließend direkt zum Pfropfen eingesetzt.

2.8.3 Pfropfung

Um das in *Abschnitt 2.7* angesprochene, adsorbierte Wasser von den Aerosilen bestmöglich zu entfernen, wurden diese bei 120°C und einem Druck von 10^{-2} mbar ca. 36h getrocknet. Die Silikagel Nanopartikel wurden anschließend in absolutem Toluol unter starkem Rühren und mit Hilfe des Ultraschallbades redispergiert. Ein wesentlich energiereicherer Ultraschallfänger konnte aufgrund der Thixotropie der Nanopartikel nicht verwendet werden, da keine Durchmischung stattfand.

Die Nanopartikel wurden modifiziert, indem die Stammlösung aus *Abschnitt 2.8.2* samt Triethylamin zur Suspension gegeben wurde.



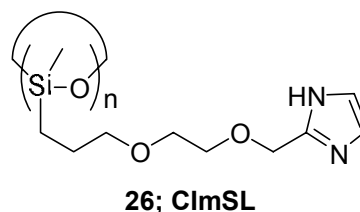
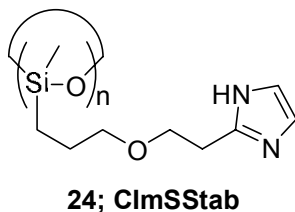
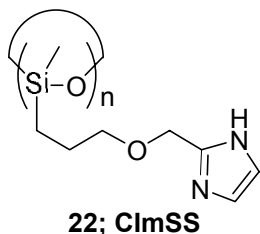
Durch Kombination zweier Pfropfeinheiten mit beiden Aerosilen wurden vier verschiedene Produkte erhalten. Diese sind im folgenden Abschnitt mit ihrer entsprechenden Bezeichnung dargestellt:

2.9 Überblick und Bezeichnung aller synthetisierten Materialien

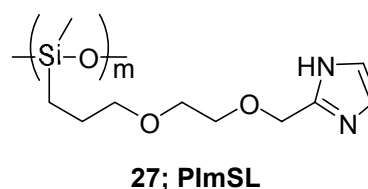
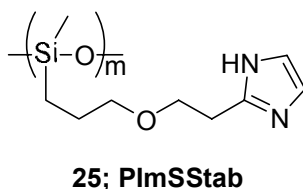
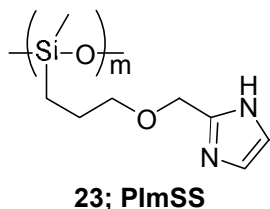
In den weiteren Kapiteln der Arbeit werden die hergestellten Materialien wie folgt unterschieden und bezeichnet. Generell gilt sie Systematik:

- trägt die Verbindung die „kurze“ Seitenkette wird ~S angehängt.
- trägt die Verbindung die „lange“ Seitenkette wird ~L angehängt.
- trägt die Verbindung die Imidazol-CH₂-CH₂-O Gruppe wird ~Stab angehängt

Die zyklischen Oligomere (allgem. ClmS)

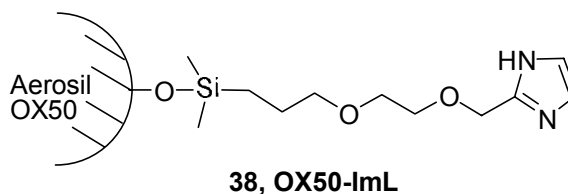
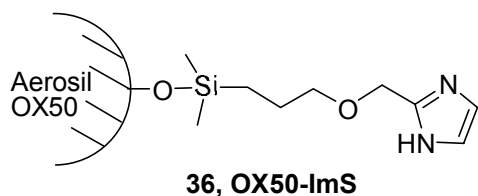


Die Polymere (allgem. PlmS)

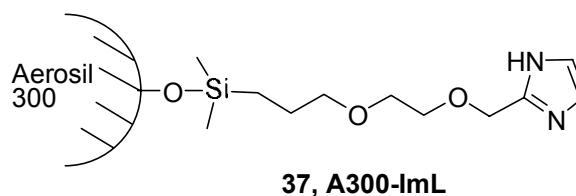
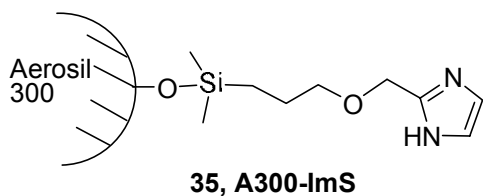


Bei den Nanopartikeln wird neben der Länge der Seitenkette (siehe oben), die Größe der Primärpartikel (siehe 2.7) unterschieden. Das verwendete Aerosil OX50[®], mit einer mittleren Teilchengröße von 40 nm, wird mit OX50 abgekürzt. Das Aerosil 300[®] (mittlere Teilchengröße 7 nm) wird mit A300 bezeichnet.

Die OX50-Derivate



Die A300-Derivate



3 Probenvorbereitung

Im Folgenden werden die untersuchten Proben mit ihrer Bezeichnung und Darstellung erläutert. So ergibt sich im Fall der ClmS-Derivate aufgrund unterschiedlicher Herstellung eine Unterteilung in A und B.

-ClmSS-A, ClmSL-A, ClmSStab-A

Diese zyklischen Oligomere wurden nach Literatur^[51] hergestellt (*siehe Abschnitt 12.5.1 bzw. 2.6.3*) und wie in *Kapitel 4* beschrieben, näher charakterisiert.

- ClmSS-B, ClmSL-B, ClmSStab-B

Diese zyklischen Oligomere wurden aus der Fällung nach der Polymerisation bzw. Entschützung gewonnen (*siehe Abschnitt 12.6.1*). Es ist der in THF lösliche Anteil. Diese Fraktion wurde, wie in *Kapitel 4* beschrieben, charakterisiert.

-PlmSS, PlmSL, PlmSStab

Diese Polymere wurden aus der Fällung nach der Polymerisation bzw. Entschützung gewonnen (*siehe Abschnitt 12.6.1*). Es ist die in THF unlösliche Fraktion. Die Polymere werden ebenfalls in *Kapitel 4* detailliert charakterisiert.

Die Aufreinigung der ClmS- und PlmS-Proben erfolgte, wie in *Abschnitt 12.6.1* beschrieben, säulenchromatographisch bzw. durch Umfällen. Anschließend wurden sie bei 1×10^{-3} mbar und je nach Viskosität bei 60-100°C getrocknet. Dies geschah möglichst unter Rühren, was bei den Polymeren jedoch nur bedingt möglich war. Kontrolliert wurde die Trocknung durch TGA-MS. Die Reinheit wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse sichergestellt. Die Löslichkeit der Proben war nach der Trocknung erheblich eingeschränkt, d.h. die ClmS-Derivate ließen sich nur noch in Methanol lösen und die PlmS-Derivate waren in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Die PlmS-Charakterisierung mittels GPC wurde daher mit ungetrockneten Proben durchgeführt.

Das Löslichkeitsproblem wird wahrscheinlich durch die Amphiphilie der Substanzen hervorgerufen. Das relativ unpolare Polymerrückgrat ist in unpolaren Lösungsmitteln löslich, während die stark polaren Imidazolendgruppen am besten in polaren Lösungsmitteln löslich sind. Sie rufen ferner durch Ausbildung von

Wasserstoffbrücken eine physikalische Vernetzung hervor, die zudem das Lösen erschwert.

Es gelingt also nur schwer, ein geeignetes Mischlösungsmittel zu finden und die Oligomere zu lösen. Bei den Polymeren kommt erschwerend hinzu, dass es sich herstellungsbedingt^a um verzweigte Ketten handelt, was die Löslichkeit zusätzlich beeinflusst. Die Verzweigung wird in *Kapitel 4.1.1* eingehend beschrieben.

-A300-ImS, A300-ImL, OX50-ImS, OX50-ImL

Die nach *Abschnitt 12.8.1* vorbereiteten Proben wurden endgültig im Vakuum (1×10^{-3} mbar) bei 100°C und unter TGA-MS-Kontrolle getrocknet. Sie wurden ebenfalls wie in *Kapitel 4* beschrieben charakterisiert.

**-Mischung von ClmSS-A mit A300-ImS und OX50-ImS
sowie A300^b und OX50^b**

Zum Mischen der Komponenten wurde eine 15 (Gew)%ige Lösung von ClmSS-A in Methanol hergestellt. Definierte Mengen dieser Lösung wurden direkt mit entsprechenden Mengen an Nanopartikeln vermischt. Die Mischungen wurden durch Rühren und anschließendem Beschallen im Ultraschallbad homogenisiert. Nach Abzug des Methanols wurden die Gemische bei 100°C unter Vakuum (1×10^{-3} mbar) und nach Möglichkeit unter Rühren getrocknet.

Folgende Mischungsverhältnisse wurden hergestellt :

Tab. 3-1: Matrix der hergestellten Mischungen

Mischungsverhältnis :	1:2	1:1	2:1
ClmSS-A/A300-ImS	X	X	X
ClmSS-A/OX50-ImS	X	X	X
ClmSS-A/A300 (Blindprobe)		X	
ClmSS-A/OX50 (Blindprobe)		X	

^a Herstellung ist in *Abschnitt 2.6.4* und *12.6.1* beschrieben.

^b Das ist die Bezeichnung der unmodifizierten Nanopartikel.

3.1 Dotierung mit Trifluormethansulfonsäure

Um die Zahl der Ladungsträger (Protonen) in den zu untersuchenden Substanzen zu erhöhen, wurden definierte Mengen der starken Trifluormethansulfonsäure den Oligomeren und Polymeren zugemischt. Der eingestellte „Dotierungsgrad“ DG wird gemäß *Gl. 3-1* definiert. Imi bezeichnet dabei die einzelnen Imidazolgruppen bzw. eine imidazoltragende Wiederholungseinheit und nicht die Moleküle. Bei vollständiger Dissoziation der Säure entspricht das angegebene Verhältnis dem Molenbruch der protonierten Imidazoleinheiten.

$$DG = \frac{c_{HA}}{c_{Imi}} \cdot 100\% \approx \frac{[ImiH^+]}{[ImiH^+] + [Imi]} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 3-1}$$

Beispiel: Für einen Dotierungsgrad von 10 % ClmSS-A werden also 1 mmol des Tetrameren mit 0.4 mmol Säure versetzt.

Der Imidazolanteil der Nanopartikel ist in *Kapitel 4* aufgeführt und wurde bei der Dotierung in entsprechender Weise berücksichtigt.

Bei den Polymeren wurde die molare Konzentration an Imidazol berechnet nach:

$$[Imi] = \frac{m(\text{Einwaage})}{M(\text{Wiederholungseinheit})} \quad \text{Gl. 3-2}$$

D.h. die Endgruppen wurden vernachlässigt.

Bei flüssigen Proben wurde die reine Verbindung in einem Probengläschen vorgelegt und mit der berechneten Menge Säure versetzt. Das verschlossene Gläschen wurde im Kugelrohrföfen auf 70 bis 120°C (je nach Viskosität der Probe) erhitzt und einige Stunden durchmischt. War die Viskosität zu hoch, wurde die Probe mit einem Platindraht homogenisiert.

Die festen, pulvrigen Proben wurden mittels einer Kugelmühle zerkleinert, im selben Zylinder mit der berechneten Menge Säure versetzt und unter Verschluss durch erneutes Mahlen durchmischt.

Um Feuchtigkeit auszuschließen, wurden die Substanzen in der Glovebox gelagert und möglichst auch dort verarbeitet.

3.2 Nachweis der Dotierung

Ob durch die Präparation eine ausreichende Homogenisierung gewährleistet war, wurde mittels IR-Spektroskopie nachgeprüft. Als Beispiel sind in *Abb. 3-1* Spektren von ClmSL-A dargestellt. Bei Imidazol ist die Protonierung durch eine davon abhängige Absorption im Schwingungsbereich der C-C-Doppelbindung bei ca. 1630 cm^{-1} nachweisbar^[9]. Weitere Informationen zu IR – Spektren sind in *Kapitel 4.2.2* zu finden.

Da alle Proben gleicher Konsistenz äquivalent verarbeitet wurden, wurde stellvertretend jeweils eine Mischung kontrolliert.

Die hochviskosen Oligomerproben zeigen, wie in *Abb. 3-1* zu sehen, diese Absorption. Somit ist die oben beschriebene Methode zur Durchmischung der dotierten Substanzen geeignet.

Bei der Kontrolle der pulverförmigen, dotierten Polymere wurden analoge Signale erhalten, so dass mittels Schwingmühle auch hier eine Homogenisierung für die PlmS-Proben gewährleistet war.

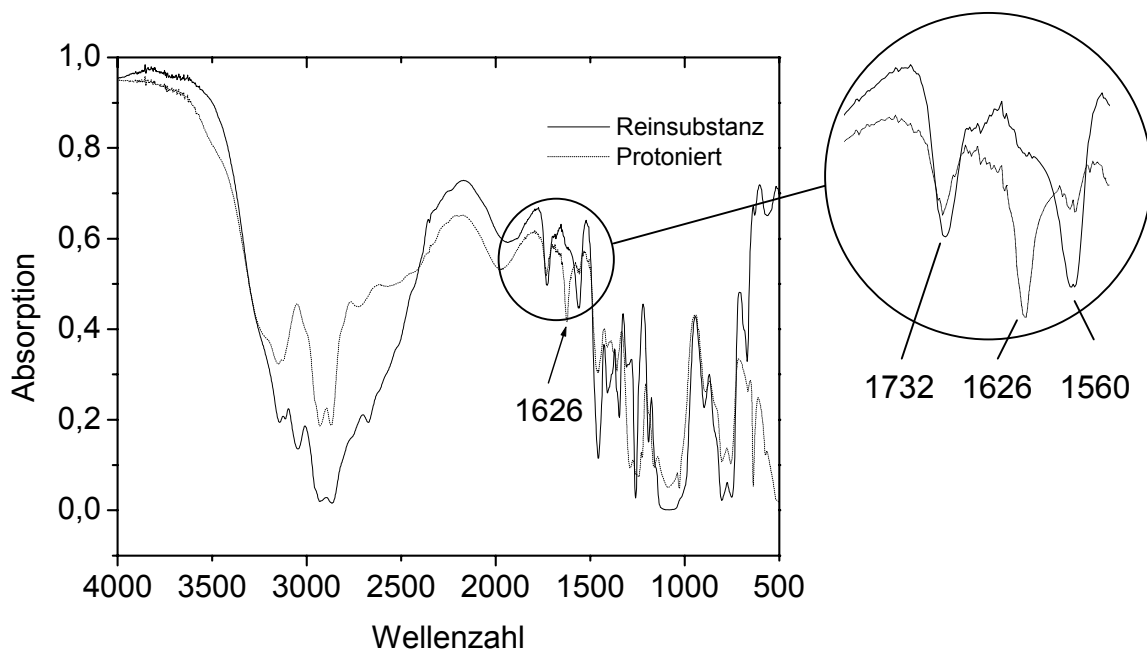


Abb. 3-1: IR – Spektren von ClmSL-A

4 Charakterisierung

Zusätzlich zur Reinheitsbestimmung und Strukturaufklärung durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und/oder Elementaranalyse (*siehe Experimenteller Teil*) wurden weitere Untersuchungen vorgenommen, um die Verbindungen zu charakterisieren. Insbesondere sollen die in *Kapitel 3* beschriebenen Proben hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung und den daraus folgenden Eigenschaften differenziert werden. Im Vordergrund stand die Aufklärung des Molekulargewichts und die Molekulargewichtsverteilung der verwendeten Fraktionen bzw. Proben, ebenso wie der Nachweis der Pfropfung im Falle der modifizierten Kieselgele. Die im Einzelnen zur Verifizierung ausgewählten Methoden sind im weiteren Verlauf des Kapitels dargestellt und erläutert.

4.1 Oligomere und Polymere

4.1.1 ^{29}Si - Kernresonanz - Messungen

Der ^{29}Si Kern besitzt hohe Empfindlichkeit gegenüber seiner elektronischen und molekularen Umgebung bzw. seinen Substituenten. ^{29}Si -NMR ist daher sehr gut zur Strukturaufklärung geeignet. So bewirken beispielsweise Alkylsubstituenten eine Tieffeldverschiebung. Bei zunehmender Substitution des Siliziums mit Sauerstoff resultiert eine stärkere Abschirmung des Si-Kerns und somit eine Hochfeldverschiebung.

Einfluss auf die chemische Verschiebung hat bei zyklischen Verbindungen auch die Ringspannung, da sie die Abschirmung verringert. So zeigt $\text{D}_4^{\text{Me,a}}$ eine chemische Verschiebung von -20 ppm und $\text{D}_3^{\text{Me,b}}$ dagegen ein δ von -9,1 ppm, was sie leicht unterscheidbar macht^[56,57].

Alle Proben wurden nach sorgfältiger Trocknung untersucht. D.h. die ClmS-Derivate wurden in Lösung von DMSO- d_6 und die PlmS-Proben im Festzustand (CP-MAS^c) gemessen.

^a 1,1,3,3,5,5,7,7-Oktamethylcyclotetrasiloxan

^b 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclotrisiloxan

^c Für nähere Erklärung der CP MAS - Methode siehe *Abschnitt 4.2.1.*

Besonderes Augenmerk wurde auf den Vergleich der unterschiedlichen A- und B-Proben gerichtet. *Abb. 4-1* zeigt beispielhaft zum Vergleich die Spektren von ClmSS-A und ClmSS-B. Das Signal bei ca. -18,9 ppm kann nach Literatur^[56,57] dem zyklischen Tetrameren (22) zugeordnet werden. Auch bestätigen weitere Untersuchungen wie GPC oder Massenspektroskopie (siehe *Kapitel 4.1.2*) diese Zuordnung. Signale bei ca. -21,5 ppm zeigen ebenfalls difunktionelle (D) Siliziumstruktureinheiten. Dabei kann es sich um offenkettige Oligomere und Polymere oder um größere, ungespannte Ringe handeln.

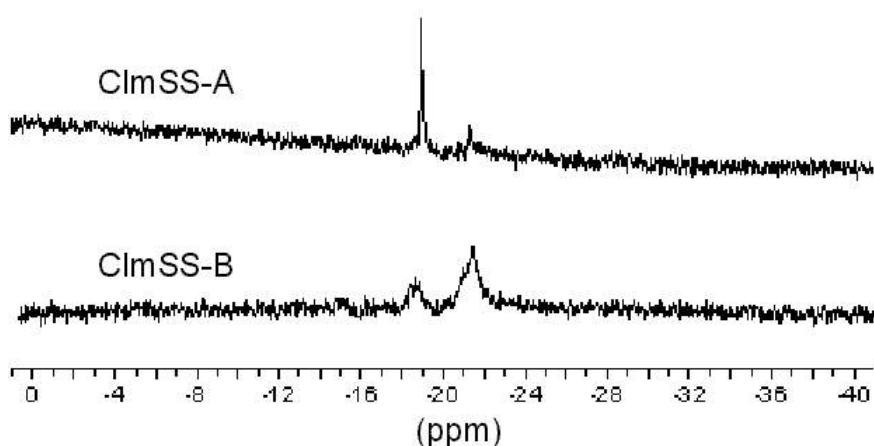


Abb. 4-1: Vergleich der ²⁹Si NMR-Spektren von ClmSS-A und -B

Aufgrund der bereits genannten Untersuchungen (siehe *Kapitel 4.1.2*) und des Fehlens weiterer Signale, z.B. für Endgruppen, kann das Signal bei -21,5 ppm größeren Ringen zugeordnet werden. Die Spektren der übrigen Oligomere wurden in gleicher Weise interpretiert. Eine Übersicht der detektierten Signale ist in *Tab. 4-1* zu finden.

Da die chemische Zusammensetzung der A- und B-Proben identisch ist, liegt bei ihnen der wesentliche Unterschied in der anteiligen Zusammensetzung verschiedener Oligomergrößen. Während die A-Proben fast ausschließlich aus zyklischen Tetrameren (D₄-Derivat) bestehen, ist bei den B-Proben ein erheblicher Anteil an höhermolekularen Oligomeren festzustellen. Gestützt wird diese Aussage ferner durch die auffällige Verbreiterung der NMR Signale. Die von zunehmendem Molekulargewicht hervorgerufene Viskosität ist ausschlaggebend für eine solche Verbreiterung. Eine weitere Erklärung, die zum gleichen Ergebnis kommt, gründet auf den unterschiedlichen Ringgrößen. Wie oben erwähnt, beeinflusst die von der Ringgröße abhängige Ringspannung die Abschirmung der Siliziumkerne im Zyklus,

wobei der Einfluss mit zunehmender Ringgröße abnimmt. Handelt es sich also um eine Verteilung verschieden großer Ringe, so resultieren unterschiedliche chemische Verschiebungen. Wenn die Unterschiede nur sehr klein sind, wird dies durch ein verbreitertes Signal sichtbar.

Die Polymere^a wurden mit dem Ziel untersucht, etwaige Verzweigungen bzw. Vernetzung aufzuklären. Als Aufnahmetechnik wurde, wie bereits erwähnt, die CP-MAS Methode verwendet, um gute Signalintensität zu erhalten. Nachteil der Methode ist, dass keine Integration der Signale möglich ist, da die Signalintensität von der Wasserstoffpopulation um die jeweiligen Siliziumkerne abhängt und es nicht gesichert ist, wie einheitlich diese ist. Hinzu kommt, dass der Polarisationstransfer nicht nur über Bindungen sondern auch durch den Raum stattfindet, was die Quantifizierung weiter erschwert.

Alle Spektren wurden bei 64°C und einer MAS-Frequenz von 10 kHz aufgenommen. Die Polymere zeigen die in *Abb. 4-2* dargestellten Spektren, die einzelnen Signale sind in *Tab. 4-1* dargestellt.

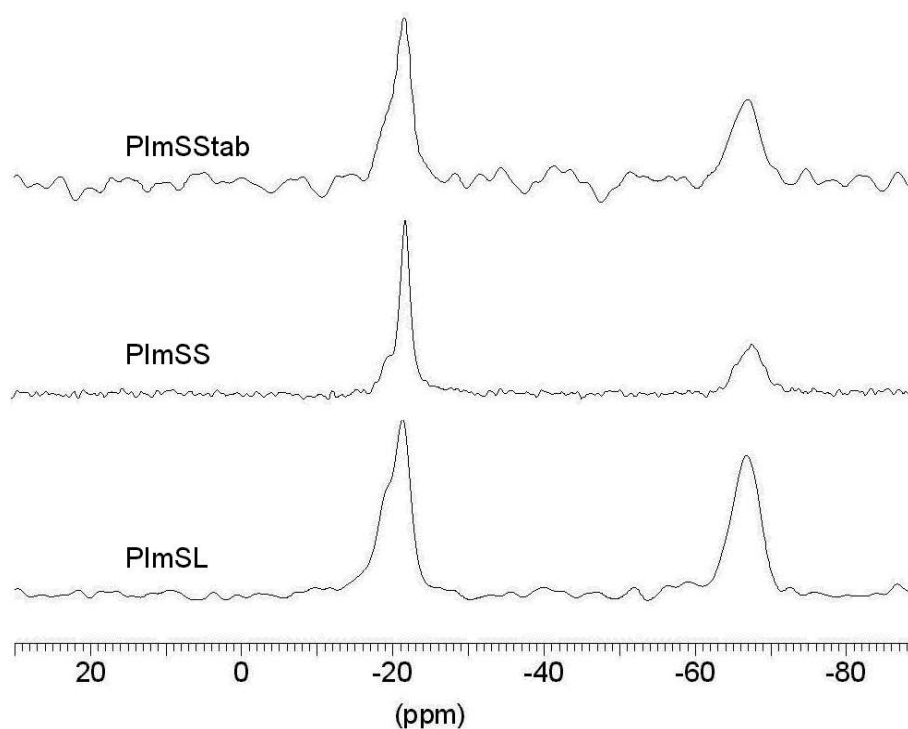


Abb. 4-2: Übersicht der ²⁹Si-NMR Spektren der Polymere

^a Die Festkörper-NMR Messungen der Polymere wurden von Dr. I. Schnell (Polymer Spektroskopie – Max-Planck-Institut für Polymerforschung) durchgeführt.

Beim Vergleich der Polymerspektren zeigt sich ein einheitliches Bild, d.h. alle Polymere zeigen jeweils bei ca. -22 und -67 ppm ein eindeutiges Signal. Alle Polymere sind also verzweigt, was durch das Signal bei -67 ppm angezeigt wird. Die Größe der chemischen Verschiebung ist charakteristisch für trifunktionelle Siloxaneinheiten (vgl. *Abschnitt 2.2*), die monoalkylsubstituiert sind. Die difunktionellen Monomereinheiten sind, ähnlich zu den ClmS-Systemen, bei einer chemischen Verschiebung von ca. -22 ppm zu finden^[56,57].

Aufgrund dieses Ergebnisses wird angenommen, dass die Unlöslichkeit der Polymere möglicherweise aus der Verzweigung bzw. Vernetzung resultiert. Weitere Aspekte bzgl. Löslichkeit werden in *Kapitel 3* diskutiert. Aufgrund der in *Kapitel 5.2.3* gefundenen Fließfähigkeit und den in *Kapitel 5.2.2* ermittelten Glasübergangstemperaturen, wird bei den Polymeren von einer Kettenverzweigung ausgegangen und nicht von einer Vernetzung.

Auffällig bei den Spektren ist die Abwesenheit eines Signals für die Endgruppen der Polymere. Schließlich wurde die Polymerisation durch Zugabe von KOH gestartet und durch Trimethylsilylchlorid abgebrochen. Man würde also ein entsprechendes Signal der M-Einheit (Trimethylsilyl) bei ca. 6,5 ppm erwarten. Dass dies nicht auftritt könnte am Verhältnis der M- zu D-Einheiten liegen, das mit etwa 1/100 anhand des Molekulargewichts abgeschätzt werden kann. Entweder ist daher die Resonanz der Endgruppe zu gering oder sie verliert durch die Kreuzpolarisationstechnik an Intensität und ist nicht sichtbar. Eine weitere, wenn auch unwahrscheinliche Erklärung könnte die Bildung von Makrozyklen sein. Der Nachweis der Endgruppen wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Die Signale und Zuordnung aller Oligomer- und Polymerproben sind in folgender Tabelle (*Tab. 4-1*) zusammengestellt.

Tab. 4-1: Ergebnisse der ^{29}Si -NMR Messungen

Probe	δ in ppm	Integral	strukturelle Zuordnung
CImSS-A	-18,98	35,0	D ₄ Derivat
	-21,35	1	größere D-Ringe
CImSS-B	-18,35	0,28	D ₄ Derivat
	-21,11	1	größere D-Ringe
PImSS	-22,11	a	D – Einheit (Monomereinheit)
	-67,44		T – Einheit (Verzweigung)
CImSL-A	-18,68	28,3	D ₄ Derivat
	-20,77	1	größere D-Ringe
CImSL-B	-18,41	0,32	D ₄ Derivat
	-20,68	1	größere D-Ringe
PImSL	-21,30	a	D – Einheit (Monomereinheit)
	-66,81		T – Einheit (Verzweigung)
CImSStab-A	-18,72	32,1	D ₄ Derivat
	-20,88	1	höhere D-Ringe
CImSStab-B	-18,36	0,39	D ₄ Derivat
	-20,71	1	höhere D-Ringe
PImSStab	-21,64	a	D – Einheit (Monomereinheit)
	-67,14		T – Einheit (Verzweigung)

4.1.2 Gel Permeations Chromatographie - GPC^[1]

Die Gel Permeations Chromatographie (*engl.*: Size Exclusion Chromatography, SEC) oder auch Ausschluss-Chromatographie genannt, ist eine flüssigkeitschromatographische Trennmethode für Oligomere und Polymere, bei der eine Separation nach hydrodynamischem Volumen möglich ist. Da dieses mit der Molmasse korreliert ist, bietet die GPC die Möglichkeit, die relative Molmasse bzw. Molekulargewichtsverteilung zu bestimmen.

^a Integration dieser CP-MAS Spektren nicht möglich.

Die stationäre Phase besteht aus einem Gel mit definierter Porosität. Ein Gel ist ein gequollenes Polymernetzwerk, z.B. ein mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrolgel. Es soll im Idealfall nicht mit der mobilen Phase, die aus der Lösung des Polymeren besteht, wechselwirken.

Die flüssige Phase mit gelöstem Polymer wird durch das Gel gegeben, wobei die Polymermoleküle in die Poren des Netzwerkes diffundieren, die ihnen aufgrund ihrer Größe nicht versperrt sind. D.h. die kleineren Moleküle dringen in mehr Poren der stationären Phase ein und werden folglich länger zurückgehalten als größere Moleküle, denen weniger Poren zugänglich sind. Sind sie größer als die größten Poren des gequollenen Gels, werden sie „ausgeschlossen“, wandern schnell durch die Säule und verlassen diese als erste. Die Moleküle erscheinen daher im Eluat in der Reihenfolge abnehmender Molekülgröße.

Detektiert und quantifiziert wurden die eluierten Moleküle durch kontinuierliche Messung von UV-Absorption ($\lambda = 260 \text{ nm}$) oder Brechungsindex mittels entsprechender Detektoren.

Die GPC wurde einheitlich mit einer Lösung aus DMF und LiBr (1g/l) als Eluent durchgeführt. Die ClmS-Derivate wurden wie in *Kapitel 3* beschrieben nach und die PlmS-Derivate vor dem Trocknen gemessen.

Erhalten wird zunächst ein Elugramm der von der GPC-Säule eluierten Massen, abhängig vom Elutionsvolumen, das stets durch Kalibrierung mit Polystyrol-Standards in Abhängigkeit des Molekulargewichtes dargestellt (*Abb. 4-3*) und diskutiert wurde. Die ClmS-Derivate haben recht geringe Molmassen. Sie werden knapp vor dem Polystyrol-Standard mit dem kleinsten Molekulargewicht (882 g/mol), bei Massen von ca. 2000 g/mol detektiert. Bei geringfügig kleineren Molmassen werden charakteristische Signale des Lösungsmittels sichtbar, die durch Blindproben identifiziert wurden. Aus diesem Grund wurden die Elugramme stets nur bis zu einer minimalen Masse von 1000 g/mol ausgewertet (*Abb. 4-3*).

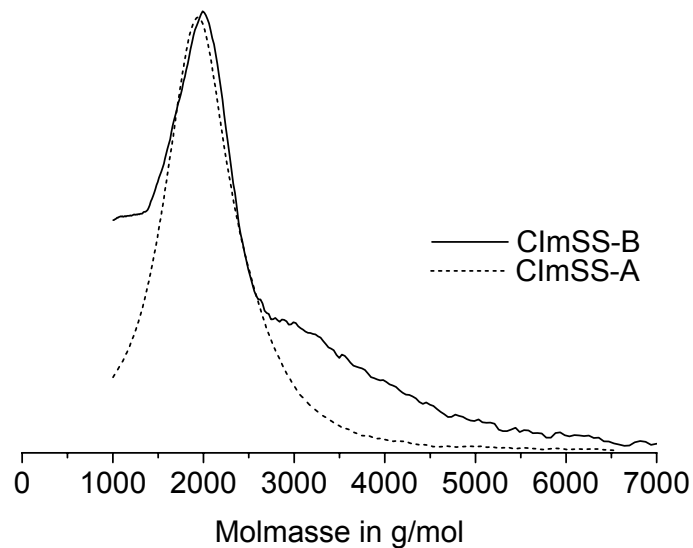


Abb. 4-3: Unterschied zwischen ClmSS-A und ClmSS-B anhand der Molekulargewichtsverteilung

Der wesentliche Unterschied zwischen den jeweiligen ClmS-Proben A und B liegt in ihrem Molekulargewicht oder genauer, ihrer Molekulargewichtsverteilung. Die A-Proben wurden, wie in *Kapitel 3* beschrieben, gezielt hergestellt und enthalten fast ausschließlich D₄-Derivate. Nachgewiesen wurde dies durch die oben beschriebenen ²⁹Si-NMR-Messungen und massenspektroskopische Untersuchungen verschiedener Methoden (MALDI-TOF, FD), die gleiche Ergebnisse lieferten. In *Abb. 4-4* ist beispielhaft ein MALDI-TOF Spektrum der ClmSS-A Probe dargestellt.

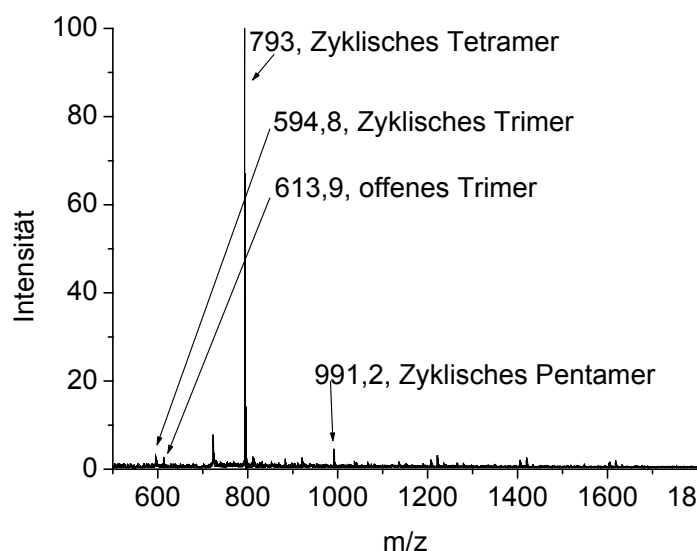


Abb. 4-4: MALDI-TOF-Spektrum von ClmSS-A

Für die in der GPC mit einer Masse von ca. 2000 g/mol detektierten zyklischen Tetramere (ClmSS) wurde durch Massenspektrometrie (MS) die tatsächliche Masse

von 793 g/mol bestimmt. Die Diskrepanz zwischen GPC und MS ist auf die Kalibrierung der GPC mit Polystyrol zurückzuführen, die nur dann übereinstimmende Ergebnisse liefern könnte, wenn die hydrodynamischen Volumina der Tetramere mit denen von Oligostyrol identisch wären.

Die B-Proben, die nach Aufarbeitung der Polymerisation erhalten wurden, (vgl. *Kapitel 3*) sind Gemische, die in der GPC, ebenso wie bei der oben beschriebenen ^{29}Si -NMR Messung, einen deutlichen höhermolekularen, oligomeren Anteil (siehe *Abb. 4-3: ClmSS-B*) zeigen. Resultierend daraus findet man ein etwas höheres Molekulargewicht bzw. eine etwas breitere Molmassenverteilung. Die Ergebnisse der einzelnen Oligomer-Proben sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tab. 4-2 Molekulargewichtsdaten der oligomeren Proben

Probe	GPC				MS
	M_n in g/mol	M_w in g/mol	M_z in g/mol	D $=M_w/M_n$	tatsächliche D_4 Masse in g/mol
ClmSS-A	1750	1910	2080	1,09	793
ClmSS-B	1980	2230	2600	1,13	
ClmSL-A	2340	2440	2510	1,04	969
ClmSL-B	2600	2870	3140	1,10	
ClmSStab-A	1880	1960	2030	1,04	849
ClmSStab-B	1900	2020	2210	1,09	

Die Polydispersitäten D unterscheiden sich wegen des schmalen Molekulargewichtsbereiches (ca. 6000 g/mol) nur unwesentlich. M_w liegt daher sehr nah am Maximum der Verteilung und hat wenig Einfluss auf D . Es ist jedoch zu bemerken, dass die Auswirkungen, die durch den beträchtlichen höhermolekularen Anteil verursacht werden, immens sind. So werden dadurch beispielsweise die Glasübergangstemperatur (siehe *Kapitel 5.2.2*) und die Leitfähigkeit (siehe *Kapitel 7*) erheblich beeinflusst.

Die Polymerproben wurden, wie bereits in *Kapitel 3* erwähnt, aus Löslichkeitsgründen vor der Trocknung mittels GPC untersucht. Die Ergebnisse sind in *Tab. 4-3* und *Abb. 4-5* dargestellt.

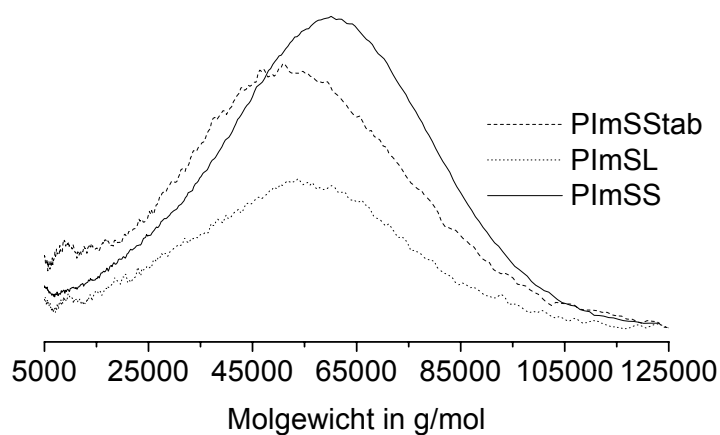


Abb. 4-5: Elugramme der Polymerproben

Tab. 4-3 Molekulargewichtdaten der polymeren Proben (nach GPC)

Probe	M_n in g/mol	M_w in g/mol	M_z in g/mol	D =M_w/M_n
PImSS	40900	51000	59100	1,25
PImSL	27700	42800	55000	1,55
PImSStab	24300	40600	54900	1,67

Die Polymerproben zeigen unterschiedliche und wesentlich höhere Polydispersitäten, die im Bereich 1,25 bis 1,67 liegen. Erklärt wird dies dadurch, dass es sich bei den Proben jeweils um eine Mischung aus verschiedenen Polymerisationsversuchen handelt. Dies wurde in Kauf genommen, um ausreichend Substanzmengen für alle Messungen zur Verfügung zu haben.

Ferner ist zu beachten, dass es sich um Polymere handelt, die verzweigt und nach Trocknung unlöslich sind. Zur Diskussion der Trocknung und Löslichkeit sei auf *Kapitel 3* verwiesen.

4.2 Modifizierte Kieselgele

Bei der Charakterisierung der modifizierten Aerosile steht der Nachweis im Vordergrund, ob und wie viel Pflopfgruppen an ihrer Oberfläche immobilisiert werden konnten. Nach sorgfältigem Waschen und Trocknen der Substanzen, wie in *Kapitel 3* und *12.8* beschrieben, wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt.

4.2.1 Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung^[52]

Eine detaillierte Charakterisierung der oberflächenmodifizierten Kieselgele kann mit Hilfe von ^{29}Si -Festkörper-NMR Messungen^a durchgeführt werden. Ziel der Untersuchungen war es, die kovalente Anbindung der Seitenketten zu beweisen.

Es besteht hier jedoch das Problem, dass die betreffenden Siliziumkerne nicht nur an der Oberfläche der Probe vorhanden sind, sondern dass ihr überwiegender Teil im Inneren der Nanopartikel lokalisiert ist (*Abb. 4-7*). Die im SiO_2 -Gerüst gebundenen Si-Atome werden daher den Großteil der Signalintensität verursachen. Zusätzlich sind diese Signale durch die Vielzahl der verschiedenen chemischen Umgebungen oftmals stark verbreitert. Dies hat zur Konsequenz, dass Signale der Pflopfgruppe aufgrund ihrer geringen Anzahl nur eine geringe Intensität aufweisen und oftmals unter dem breiten Signalberg der Kieselgel-Siliziumkerne verschwinden.

Hilfreich bei dieser Problematik ist die Kreuzpolarisationstechnik (*engl.:* Crosspolarisation Technique, CP), bei der in einem Doppelresonanzexperiment ein Magnetisierungstransfer von einem Spinsystem auf ein zweites stattfindet. Im Falle der hier beschriebenen, oberflächenmodifizierten Kieselgele wurde der Magnetisierungstransfer von einem ^1H - auf ein ^{29}Si -Spinsystem benutzt^[58]. Der Magnetisierungstransfer kann nur stattfinden, wenn sich die Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft befinden. Als Folge dieser Technik zeigen Signale der Si-Kerne in Wasserstoffnähe erhöhte Intensität, während die Intensität der Gruppen im Probeninnern stark reduziert ist^[59]. Diese Methode ist daher prädestiniert zur Untersuchung von modifizierten Kieselgelen^[52].

Festkörperspektren zeichnen sich in der Regel durch extrem breite Signale aus. Durch schnelle Rotation um den „magischen Winkel“ von $54,7^\circ$ relativ zum äußeren

^a Die Festkörper-NMR Messungen der Kieselgele wurden von Dr. G. Goward (Mc Master University, Hamilton) durchgeführt.

Magnetfeld (*engl.*: MAS = magic angle spinning) können dennoch hochaufgelöste Spektren erhalten werden^[1].

Als Grundlage zur Charakterisierung diene Literatur^[52], aus der in *Abb. 4-6* zu Vergleichszwecken Spektren von modifiziertem und unmodifiziertem Kieselgel dargestellt sind. Es handelt sich um ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren.

Im Spektrum des unmodifizierten Kieselgels werden drei überlappende Signale im Bereich -100 ppm gefunden. Diese werden durch Oberflächen-Si-O(H)-Gruppen in unterschiedlichen Umgebungen hervorgerufen und den sog. Q₂-, Q₃- und Q₄-Struktureinheiten zugeordnet.

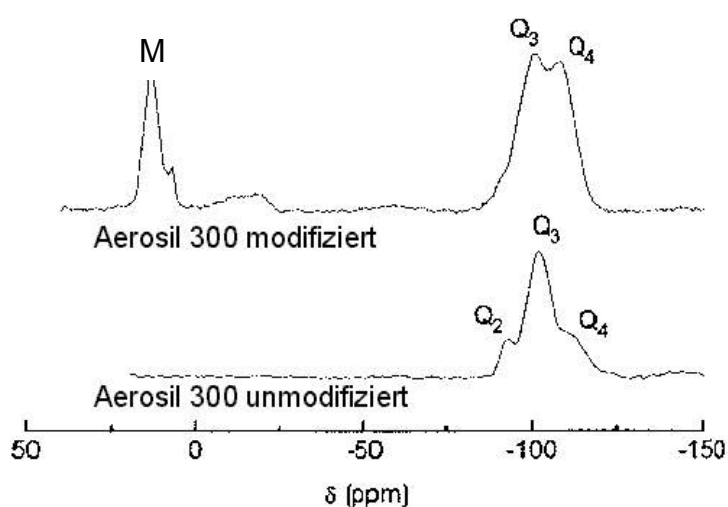


Abb. 4-6: ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper NMR Spektren zum Vergleich modifiziert und unmodifiziert, aus Literatur^[52]

Diese unterschiedlichen, signalgebenden Struktureinheiten und ihre Notation werden aus der folgenden *Abb. 4-7* ersichtlich.

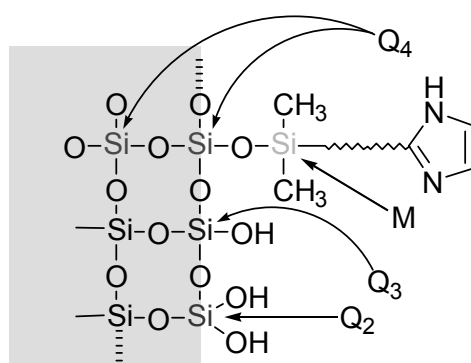


Abb. 4-7: Skizze der Nanopartikel und der unterschiedlichen chemischen Struktur der Siliziumkerne an der Oberfläche

Der intensivste Peak bei -100,2 ppm entspricht einer $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ -Einheit (Q_3), also einem Kern, der Bestandteil einer Silanolgruppe auf der Oberfläche ist. Die Q_2 -Einheit mit zwei geminalen OH-Gruppen zeigt eine chemische Verschiebung von 91,0 ppm während die Resonanz der Q_4 -Einheit ($(\text{SiO})_4\text{Si}$) bei 108,7 ppm liegt.

Im Spektrum des modifizierten Kieselgels wird das Auftreten eines zusätzlichen Peaks bei 13,7 ppm beobachtet, der auf eine M-Struktureinheit zurückgeführt werden kann. Dieses Signal zeigt, dass durch die Immobilisierung des Imidazols eine zusätzliche Siliziumspezies mit benachbarten Kohlenstoffatomen an die Oberfläche gebunden wurde. Zusätzlich ist auch eine Veränderung der Intensitäten der Q-Peaks des Kieselgels zu erkennen, was aus der Immobilisierungsreaktion resultiert. Die Intensitäten der Q_2 - und Q_3 -Einheiten, also OH-Gruppen tragende Einheiten, nehmen ab und die Q_4 -Einheiten nehmen zu.

Die modifizierten Kieselgele A300-ImL, A300-ImS, OX50-ImL und OX50-ImS haben, was wesentliche Teile der Pfropfgruppe betrifft, sehr große Ähnlichkeit zu den in Literatur^[52] genannten, weshalb analoge Signale erwartet wurden. In Abb. 4-8 sind die erhaltenen Spektren der A300-Derivate dargestellt.

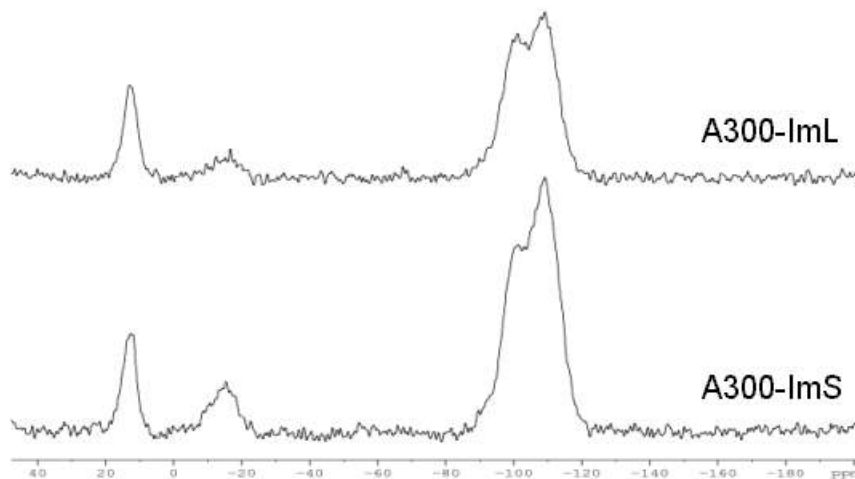


Abb. 4-8: ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der A300-Derivate

Das jeweils deutliche Signal bei 13,2 ppm kann der M-Einheit zugeordnet werden und ist somit der Nachweis der erfolgreichen, chemischen Oberflächenmodifizierung der Aerosile. Es wurden ebenfalls, wie oben beschrieben, Signale bei -100,8 (Q_3 -Einheit) und -108,6 ppm (Q_4 -Einheit) erhalten während die Q_2 -Einheit nicht detektiert wurde. Gleiches gilt für die OX50-Derivate, die in Abb. 4-9 dargestellt sind.

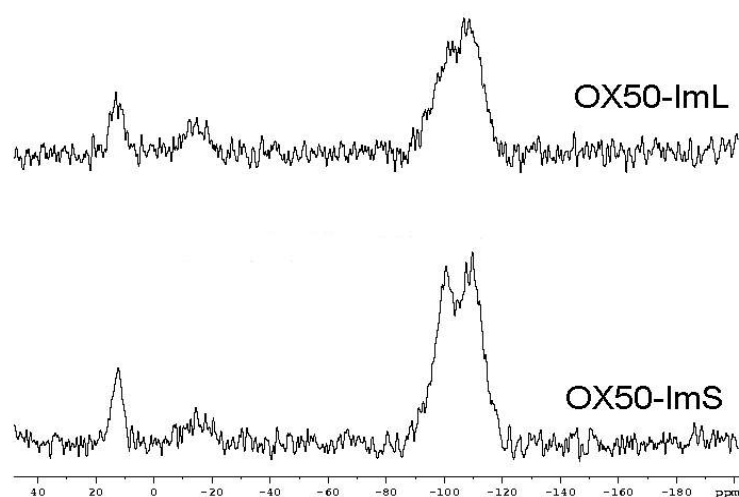


Abb. 4-9: ^{29}Si -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der OX50-Derivate

Das unterschiedliche Intensitätsverhältnis zwischen den Q_3 - und Q_4 -Einheiten in den Abb. 4-6 und Abb. 4-8 kann auf unterschiedliche Behandlung, insbesondere Trocknung, nach der Pfropfung zurückgeführt werden. Es sind also nach der Modifizierung und Trocknung noch Silanolgruppen auf der Oberfläche zu finden.

Auffällig ist bei allen Proben ein weiteres, sehr breites Signal bei -15,6 ppm, das sowohl beim modifizierten Kieselgel in Abb. 4-6 als auch bei den Spektren in Abb. 4-8 zu finden ist. Dieses Signal kann D-Struktureinheiten zugeordnet werden und wird wahrscheinlich^[52] durch Verunreinigung des Chlordimethylsilans mit Dichlormethylsilan hervorgerufen.

Einen Hinweis auf die Effektivität der Reinigungsprozedur erhält man durch die Betrachtung der Spektren im Bereich von 7-8 ppm. Die Pfropfgruppen liegen während der Pfropfung in sehr großem Überschuss vor und könnten unter Einfluss von Wasser dimerisieren und am Kieselgel adsorbieren. Wären sie vorhanden, wäre das Signal des Disiloxans bei 7,4 ppm nachzuweisen. Da dies nicht der Fall ist, wurde davon ausgegangen, dass die Reinigung nach der Modifizierung ausreichend ist.

4.2.2 Infrarotspektroskopie

Da die ^{29}Si -NMR lediglich die Oberflächenmodifizierung der Kieselgele nachweist, aber keine Aussage darüber zulässt, ob diese Modifizierung mit imidazolhaltigen

Seitenketten erfolgte, wurde versucht dieses mit Infrarotspektroskopie nachzuweisen.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der diffusen Reflexionsmethode (*engl.*: DRIFT = Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy)^a durchgeführt. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Transmissionsverfahren wird hierbei das durch die Probe diffus gestreute Licht gesammelt und analysiert. Dieses Verfahren ist besonders für hochdisperse Materialien geeignet, die das IR-Licht stark streuen und somit bei konventionellen IR-Aufnahmen nur schwache und breite Signale ergeben würden. Es bietet sich daher an, das Ergebnis der Pfropfung mit dieser Methode zu untersuchen^[52].

In *Abb. 4-10* sind die gemessenen Spektren der OX50-Derivate dargestellt. Die Signale der Probe sind teilweise sehr schwach. Zum besseren Vergleich ist daher ein Spektrum der unbehandelten Nanopartikel enthalten. Gut zu sehen ist der Unterschied bzw. die Zunahme der Extinktion in verschiedenen Bereichen bei den modifizierten Partikeln.

Eine exakte Zuordnung der Signale ist schwer möglich, da die Signale teilweise breit sind. Offensichtlich ist jedoch, dass die Intensitätszunahme in Bereichen erfolgte, die für die imidazolhaltige Pfropfgruppe sehr wohl charakteristisch sind.

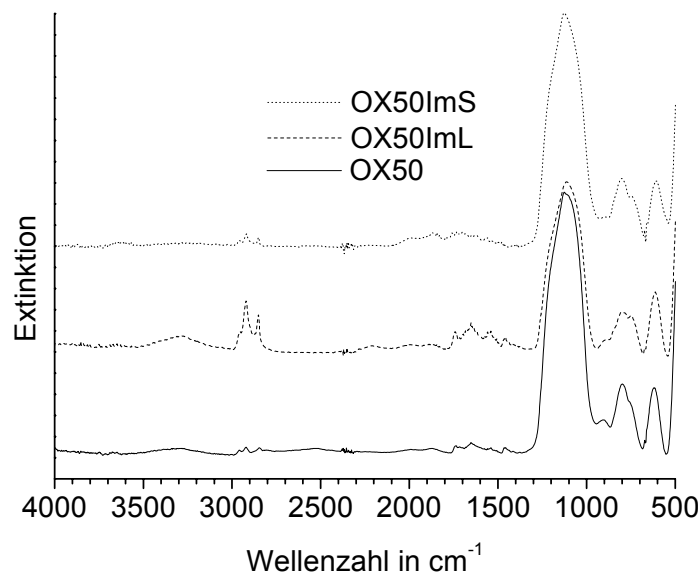


Abb. 4-10: Vergleich der DRIFT Spektren der OX50-Derivate

Bei ca. 1000 bis 1250 cm^{-1} befindet sich eine breite, intensive Bande, die asymmetrischen Streckschwingungen von Si-O-Si Bindungen zugeordnet werden

^a Die DRIFT-Messungen wurden von W. Scholdei (Max-Planck-Institut für Polymerforschung) durchgeführt

kann. Symmetrische Streckenschwingungen absorbieren bei ca. 550 Wellenzahlen. Die Banden der Si-C bzw. Si-Me Schwingungen liegen bei 1390-1440 cm^{-1} (schwach, asym. Deformationsschwingung), 1240-1280 cm^{-1} (stark, sym. Deformationsschwingung) sowie bei ca. 850 cm^{-1} und 760 cm^{-1} (CH_3 - „Rocking“-Schwingung). Sie lassen sich bei den OX50-Derivaten entweder nicht zuordnen oder werden überlagert.

Im Fall der Aerosil 300 Derivate (*Abb. 4-11*) sind die Signale stärker. So ist bei 1260 cm^{-1} eine Schulter zu erkennen, die der oben genannten Si-C-Schwingung und somit der Ankergruppe zugeordnet werden könnte.

Im Bereich 1500 - 1650 cm^{-1} finden sich zahlreiche Signale, die charakteristisch für heteroaromatische Fünfringe sind. Sie sind bei allen modifizierten Kieselgelen zu finden. Ebenso aussagekräftig sind die C-H-Valenzschwingungen von aliphatischen CH_2 -Gruppen, die typischerweise im Bereich 2850 - 2960 cm^{-1} drei starke Absorptionsbanden zeigen. Diese Signale sind bei allen modifizierten Kieselgelen eindeutig vorhanden und zu identifizieren. Bei ca. 3100 cm^{-1} würde man eine schwache Aryl-H-Bande erwarten, sie ist jedoch bei keiner Probe zu erkennen bzw. zu schwach. Die Extinktion der N-H-Bande bei 3200-3400 cm^{-1} ist bei allen Proben unterschiedlich stark ausgeprägt.

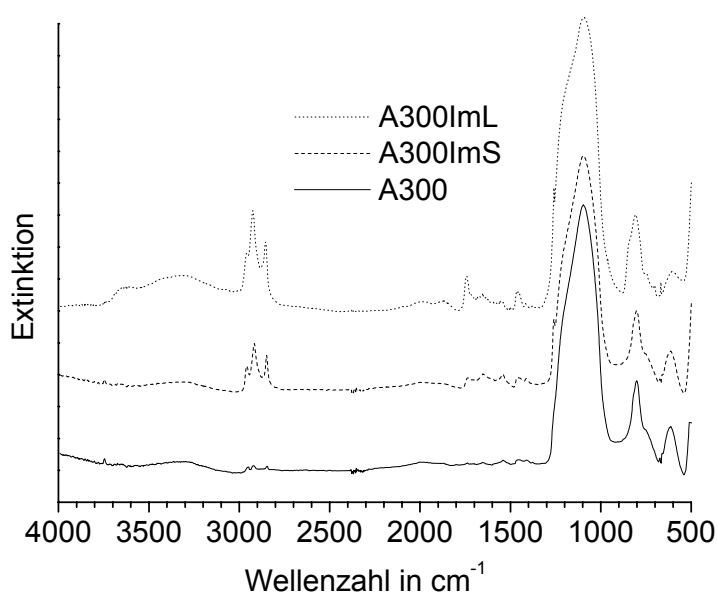


Abb. 4-11: Vergleich der DRIFT Spektren der A300-Derivate

Die IR-Spektren geben eindeutig den Hinweis, dass die Aerosiloberflächen der Nanopartikel mit imidazolhaltigen Pfropfgruppen modifiziert wurden. Neben den Signalen der Seitenkette konnte auch der Heterozyklus (Imidazol) identifiziert

werden. Ein direkter Nachweis der chemischen Anbindung an der Oberfläche konnte durch IR-Spektroskopie nicht erreicht werden.

In Kombination mit den in *Kapitel 4.2.1* erhaltenen Ergebnissen ist somit die Modifizierung der Kieselgeloberfläche eindeutig nachgewiesen. Es ist unwahrscheinlich, dass die gefundenen Signale durch adsorbierte Verunreinigungen verursacht wurden, da die Proben mit etlichen Lösungsmitteln aufwendig gewaschen und anschließend gewissenhaft getrocknet worden waren.

Anhand der wenigen Signale, die prinzipiell die Summe von zwei Komponenten (Imidazol mit Spacer plus Kieselgel) darstellen, ist eine quantitative Auswertung nicht möglich. Besonders im Bereich der Kieselgel Schwingungen bei $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ findet eine Überlagerung statt. Es können somit nicht für beide Komponenten jeweils zwei separierte Banden ermittelt werden, die zur quantitativen Auswertung nötig wären.

4.2.3 Elementaranalyse zur Bestimmung der Pfropfdichte

Die verwendeten Kieselgele (SiO_2) bestehen, wie aus der Summenformel ersichtlich, aus Silizium und Sauerstoff. Sie besitzen an der Oberfläche Hydroxylgruppen, weshalb auch Wasserstoff zu den konstituierenden Elementen zählt. Durch Pfropfung mit den Silanen 33 und 34 enthalten die resultierenden Nanopartikel zusätzlich die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff. Durch Bestimmung des Anteils dieser eingebrachten Elemente mittels Elementaranalyse kann somit die Pfropfung quantifiziert werden. Bestimmt wurden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in *Tab. 4-4* dargestellt.

Tab. 4-4: Ergebnisse der Elementaranalyse

Probe	Stickstoff N in %	Kohlenstoff C in %	Wasserstoff H in %
A300-ImS	1,055	7,34	1,34
A300-ImL	0,885	6,98	1,19
OX50-ImS	0,175	0,89	0,455
OX50-ImL	0,17	1,24	0,28

Wegen der großen Oberfläche der Aerosile wurde angenommen, dass etwaige Lösungsmittel und Wasser an der Oberfläche adsorbiert sein können, die die Messung verfälschen. Tatsächlich wird auch im Vergleich zu Stickstoff zuviel Kohlen- und Wasserstoff gefunden. Da jedoch zur Reinigung keinerlei stickstoffhaltige Lösungsmittel benutzt wurden, wird ferner angenommen, dass der Stickstoffwert lediglich vom Methodenfehler behaftet ist. Der Pfropfungsgrad wird daher ausschließlich anhand von Stickstoff berechnet.

Aussagekräftige Größen, mit denen die Pfropfung charakterisiert werden kann, und ihre Bedeutung sind im Folgenden aufgeführt:

- Pfropfdichte δ_P , gibt an, welche Stoffmenge (mol) an Pfropfgruppen pro Gramm Kieselgel vorhanden ist.
- Flächendichte Γ_P , gibt an, welche Stoffmenge (mol) an Pfropfgruppen pro Quadratmeter Kieselgeloberfläche vorhanden ist.
- Abstand d der Pfropfgruppen, zeigt die mittlere Entfernung der Pfropfgruppen voneinander.

Diese Größen wurden wie folgt berechnet:

Die Pfropfdichte δ_P in mol/g kann aus dem Gehalt eines Elementes gemäß

$$\delta_P = \frac{g_e}{M_e Z} \quad \text{Gl. 4-1}$$

berechnet werden. Dabei ist g_e der Gewichtsanteil des betreffenden Elementes in der Probe (bezogen auf die Gesamtmasse), M_e die Atommasse des Elementes und Z die Anzahl der Atome des betreffenden Elementes in der Pflropfgruppe, was aus den in *Kapitel 2.9* gezeigten Strukturen 33 und 34 ersichtlich ist.

Wenn Aussagen über die Dichte der Pflropfgruppen auf der Oberfläche gemacht werden sollen, ist die Pflropfdichte δ_P in der Einheit mol/g bzw. $\mu\text{mol/g}$ von geringer Aussagekraft. Bei gleicher Belegungsdichte der Moleküle auf der Oberfläche wird dieser Wert je nach Größe der Substratteilchen unterschiedliche Werte annehmen. Die Flächendichte Γ_P in $\mu\text{mol/m}^2$, die mit Hilfe der spezifischen Oberfläche O_{sp} der Aerosile^a berechnet werden kann, ist wesentlich aussagekräftiger, weil auf der Basis dieser Größe auch unterschiedliche modifizierte Kieselgele miteinander verglichen werden können.

$$\Gamma_P = \frac{\delta_P}{O_{sp}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Aus der Flächendichte kann eine weitere anschauliche Größe, der mittlere Abstand d zweier Pflropfgruppen, errechnet werden.

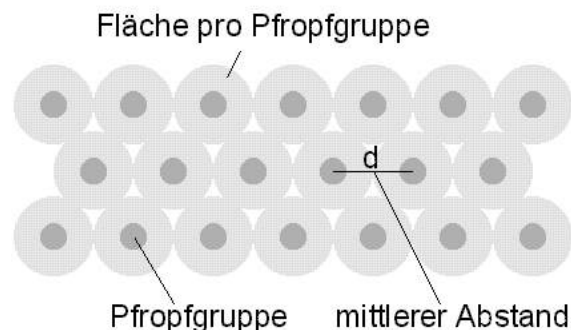


Abb. 4-12: Skizze der gepflropften Oberfläche

Prinzipiell wird die Fläche berechnet, die von einer Pflropfgruppe beansprucht wird. Legt man ferner dafür eine Kreisfläche zugrunde, kann d berechnet werden. Direkt aus der Flächendichte ist dies möglich nach der Formel:

$$d = \sqrt{\frac{4}{\Gamma_P \cdot N_A \cdot \pi}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

^a Die Werte sind in *Tab. 2-1* aufgeführt.

Dabei steht N_A für die Avogadrokonstante. Die Größe d beschreibt somit, wie weit im Mittel die Pfropfgruppen auf einer ideal ebenen Oberfläche voneinander entfernt wären, wie es in *Abb. 4-12* schematisch dargestellt ist.

Eine Zusammenstellung aller ermittelten Größen ist in *Tab. 4-5* dargestellt.

Tab. 4-5: Auswertung der Pfropfung

Probe	Pfropfdichte δ_p $\mu\text{mol/g}$	Flächendichte Γ_p in $\mu\text{mol/m}^2$	Abstand d der Pfropfgruppen in nm
A300-ImS	377	1,3	1,3
A300-ImL	316	1,1	1,4
OX50-ImS	63	1,4	1,2
OX50-ImL	61	1,4	1,2

Wie in *Kapitel 3* beschrieben, besitzen die Kieselgele Aerosil 300 und -OX50 unterschiedlich große Oberflächen, weshalb zum Vergleich am besten die Flächendichte und der Pfropfabstand herangezogen werden. Pro m^2 Oberfläche wurde ein Belegungsgrad im Bereich 1,1 bis 1,4 μmol erreicht. Bei der Herstellung von A300-ImL und OX50-ImL (Pfropfgruppe mit dem längeren Spacer) wurde jeweils eine geringere Belegung erhalten, was auf zunehmende sterische Hinderung zurückgeführt werden kann. Die jeweiligen OX50 Derivate zeigen verglichen mit den Aerosil 300 Derivaten eine stärkere Belegung. Grund hierfür könnte die bessere Redispergierbarkeit dieser Teilchen sein, aber auch das höhere Pfropf- zu Ankergruppen Verhältnis bei der Herstellung. Das Aerosil 300 verfügt nämlich aufgrund seiner größeren Oberfläche über wesentlich mehr Ankergruppen (=Silanolgruppen an der Oberfläche) als das Aerosil OX50. Die Menge der Pfropfgruppe wurde jedoch pro Masse Kieselgel eingesetzt und nicht pro Oberfläche, was im Fall des OX50 einen größeren Überschuss an Pfropfgruppe ergibt. Ein weiterer beeinflussender Parameter ist die Geometrie bzw. Gestalt der Partikel, die im folgenden Kapitel näher beschrieben wird. Ist die Oberfläche fraktal und nicht einheitlich sphärisch, so zählen beispielsweise Einstülpungen mit zur realen Oberfläche. Die Größe der Oberfläche hängt von der Methode ab, mit der dieser Parameter bestimmt wird (in diesem Fall durch BET - N_2 Adsorption). Hohlräume

zählen daher mit zur Oberfläche, aber Ankergruppen die sich darin befinden können nicht unbedingt mit Pfropfgruppen reagieren. Gerade die A300-Partikel zeigen eine, wie in *Abb. 4-15* zu sehen, uneinheitliche Oberfläche, was die geringere Flächendichte erklärt. Die reale Oberfläche ist also effektiv nicht komplett zugänglich.

Die Abstände der Pfropfgruppen liegen im Fall des kurzen Spacers bei 1,3 nm (A300-ImS) bzw. 1,2 nm (OX50-ImS). Bei der längeren Seitenkette sind die Abstände entsprechend der kleineren Belegung mit 1,4 nm (A300-ImL) und 1,2 nm (OX50-ImL) von gleicher Größenordnung.

Aufgrund der bereits erwähnten, wesentlich größeren Oberfläche des Aerosil 300, stehen auch mehr Ankergruppen als auf OX50 zur Verfügung. Daher lassen sich im Fall des A300-ImS 377 μmol Pfropfgruppen pro Gramm Kieselgel immobilisieren und beim A300-ImL 316 $\mu\text{mol/g}$. Dagegen sind bei den OX50-Derivaten lediglich 63 (OX50-ImS) bzw. 61 $\mu\text{mol/g}$ (OX50-ImL) auf der Oberfläche vorhanden.

4.2.4 Transmissions-Elektronenmikroskopie^{[60]a}

Das Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) ist ein elektronenoptisches Instrument mit einem optischen Aufbau, der prinzipiell dem eines Lichtmikroskops (LM) ähnelt. Im TEM wird die Probe mit Elektronen durchstrahlt, was wesentlich höhere Vergrößerungen als beim LM zulässt. Ferner kann bei dieser Methode neben der Gestalt und Größe der Partikel auch die elementare Zusammensetzung der Probe analysiert werden. Die untersuchten, modifizierten Kieselgele haben im kleinsten Fall eine durchschnittliche Größe von ca. 10 nm weshalb die TEM angewendet wurde, denn aufgrund der niedrigen Eindringtiefe der Elektronen sind sehr dünne Probensubstrate notwendig.

Die elementare Zusammensetzung der Probe lässt sich durch Messung des Energieverlustes des Elektronenstrahls ermitteln. Genannt wird diese Methode Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (*engl.*: EELS = Electron Energy Loss

^a Die Aufnahmen und Untersuchungen wurden von Herrn Dr. G.Lieser (Elektronenmikroskopie - Max-Planck-Institut für Polymerforschung) durchgeführt.

Spectroscopy). Sie ermöglicht die Detektion von leichten Elementen, wobei eine quantitative Analyse schwierig ist.

Das hohe Auflösungsvermögen eines TEM ergibt sich aus der kleinen Wellenlänge der Elektronen. Sie ist abhängig von ihrer kinetischen Energie und kann durch die angelegte Beschleunigungsspannung variiert werden. Gebräuchlich sind Spannungen von 40 bis 120 kV, woraus Wellenlängen von 0,006 bis 0,0035 nm resultieren.

Der Abbildungscontrast im TEM ist hauptsächlich auf Streuung der Elektronen durch die Probe zurückzuführen. Bei amorphen Proben hängt daher die Helligkeit von der lokalen Dicke der Probe ab und dunklere Regionen sind daher Regionen größerer Dicke. Um ausreichende Helligkeit zu erhalten, müsste ein Elektronenstrahl hoher Intensität verwendet werden, wobei der Contrast bei kleiner Beschleunigungsspannung größer wird.

Die Probe heizt sich durch die Bestrahlung stark auf und kann im Extremfall zerstört werden. Abhilfe schafft eine Bedampfung der Probe mit einer leitfähigen Schicht, wie z.B. Kohlenstoff.

Bei den TEM-Untersuchungen sollte zum einen die Größe der Partikel untersucht werden und zum anderen sollte festgestellt werden, ob sich Stickstoff an der Oberfläche der Partikel befindet. Als Folge einer Pfropfung mit imidazolhaltigen Pfropfgruppen müsste Stickstoff als Leitelement nachgewiesen werden können.

Zur Präparation der Proben wurden die Nanopartikel (A300-ImS, A300-ImL, OX50-ImS, OX50-ImL, sowie unbehandelte Blindproben von Aerosil 300 und OX50) mit Methylenchlorid in einer Konzentration 0,1g/l im Ultraschallbad dispergiert. Zunächst wurden die Kieselgele durch Schleuderbeschichtung auf frisch gespaltenem Glimmer verteilt, auf einen Kohlefilm gebracht und anschließend gemessen.

Untersucht wurden die Proben im TEM stets mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV. Die Aufnahmen der jeweiligen Proben sind in *Abb. 4-13* und *Abb. 4-14* dargestellt.

Die OX50-Partikel haben annähernd sphärische Gestalt. Wie zu erwarten ist, kann aufgrund der kleinen Pfropfgruppen keine Veränderung der Größe und Gestalt

festgestellt werden. Die Größen der Partikel variieren im Fall der OX50-Derivate im Bereich 30 bis 100 nm, wobei die Hauptmenge eine Größe zwischen 30 und 50 nm zeigt, so dass der vom Hersteller angegebene D_{50} Wert von 40 nm bestätigt werden kann. Auffällig ist, dass sowohl die unmodifizierten, als auch die modifizierten Aerosile stark agglomeriert vorliegen. Die Größenordnungen der Agglomerate liegen, wie in *Abb. 4-13* zu sehen, bei ca. 300 bis 500 nm Durchmesser.

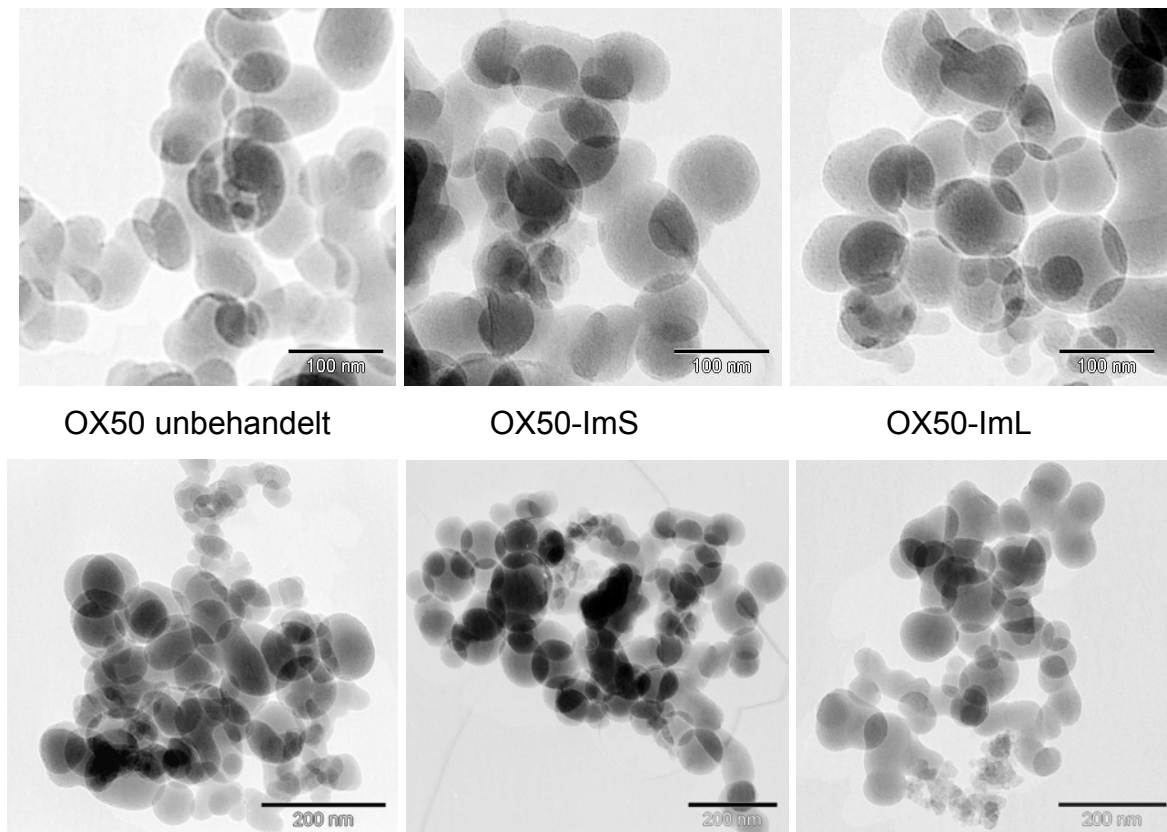


Abb. 4-13: TEM-Aufnahmen der OX50 Derivate

Im Fall der A300-Derivate sind die Primärpartikel wesentlich kleiner und unregelmäßiger. Die Größe der Partikel liegt im Bereich von ca. 10-20 nm und variiert im Vergleich zu den OX50-Partikeln kaum (*Abb. 4-14*). Spezifiziert wird Aerosil-300 vom Hersteller mit einer mittleren Teilchengröße von 7 nm, die hier annähernd bestätigt wurde.

Ebenfalls ist hier bei allen Proben eine Agglomeratbildung zu beobachten. Die Größe übersteigt meist die der Bildausschnitte, so dass keine Abschätzung der Agglomeratgröße vorgenommen werden kann. Nur vereinzelt, wie im Fall des A300-

ImS, war es möglich, kleine Domänen abzubilden. In der Literatur^[52] werden Aggregate mit Durchmessern von 0,05 bis mehreren μm beschrieben.

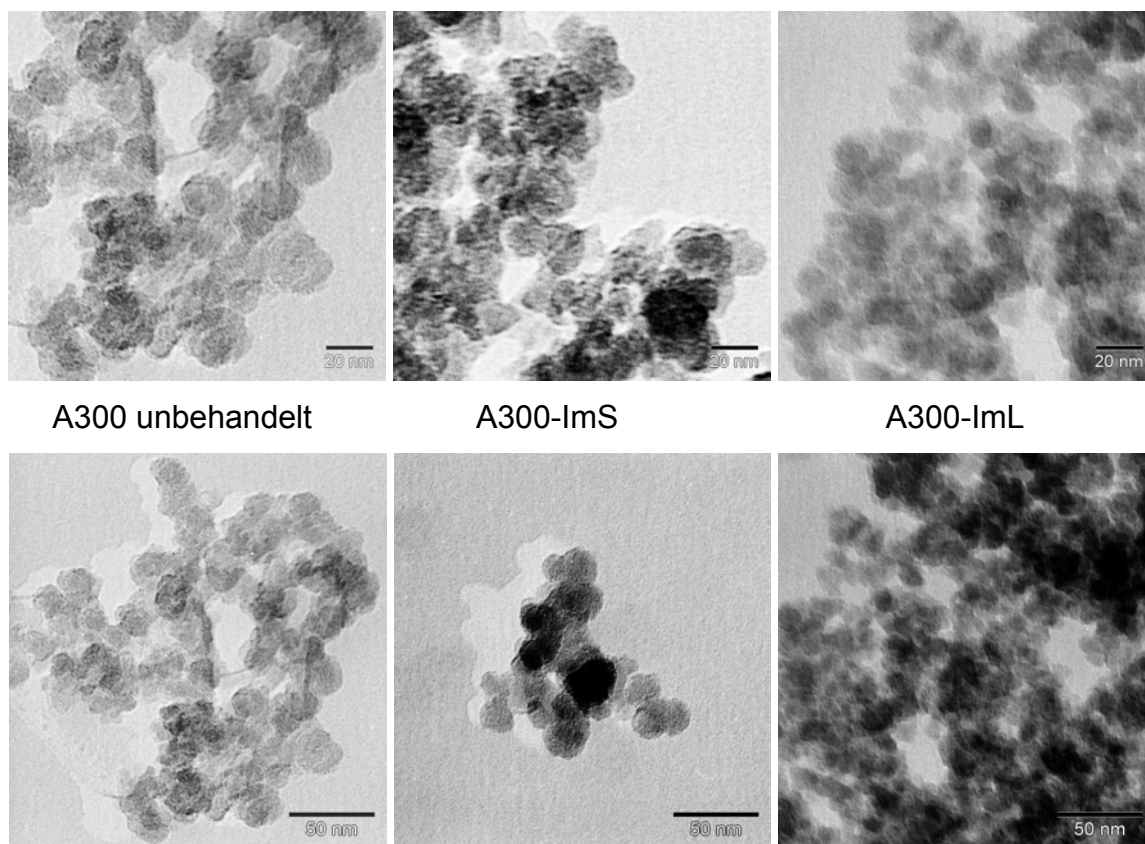


Abb. 4-14: TEM-Aufnahmen der A300 Derivate

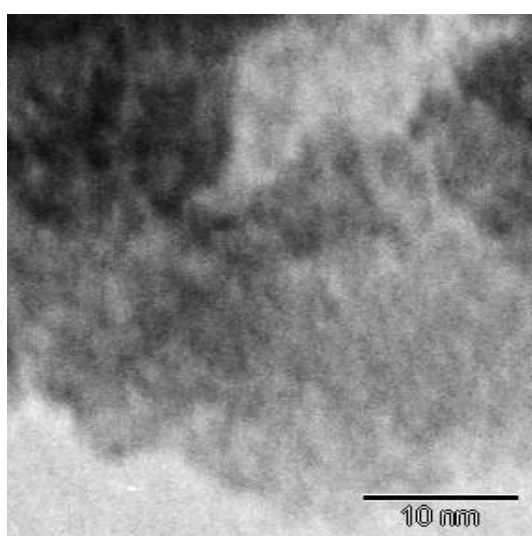


Abb. 4-15: Oberfläche von A300 vergrößert

Die Unregelmäßigkeit der Umriss der A300-Partikel, die noch einmal vergrößert in Abb. 4-15 dargestellt ist, lässt auf eine fraktale Oberfläche schließen. Es ist somit wahrscheinlich, dass die Pflöpfgruppen nicht alle Teile der Oberfläche erreichen können und dass es Auswirkungen auf die Pflöpfdichte hat. Zur weiteren Beschreibung sei an dieser Stelle auf *Kapitel 4.2.3* verwiesen.

Es wurde versucht, wie oben angeführt, die chemische Analyse durch EELS anhand der gleichen Proben vorzunehmen. Die untersuchten Substanzen zeigten jedoch

eine sehr geringe Stabilität im Elektronenstrahl, d.h. das organische Material (Pfropfgruppe) auf der Oberfläche ist nach kurzer Zeit nicht mehr nachzuweisen. Daher wurden zur Aufnahme der Spektren lediglich drei Zyklen, d.h. drei Messungen zu je 10s bei 0,4 mrad, gemessen und die Intensitäten der jeweiligen Spektren addiert. Daraus resultiert ein schwaches Signal und hohes Signal-Rauschverhältnis. Zur Auswertung der Spektren wurde der Untergrund jeweils exponentiell abgezogen. Dieses Vorgehen ist rein empirisch und ein exponentieller Abfall ergab die beste Annäherung an den Untergrund.

Zum Nachweis der Pfropfgruppe wurde das Signal des Stickstoffs ausgewählt. Dieser zeigt ein charakteristisches Signal bei 401 eV Energieverlust, die sog. K-Kante des Stickstoffs.

Tatsächlich war jedoch die Aufnahme der EEL-Spektren generell sehr problematisch, so dass die gewünschten Stickstoff Nachweise mit dieser Methode nicht erbracht werden konnten. Diese Aussage stützt sich auf folgende Ergebnisse:

- vereinzelt zeigten Spektren kein Stickstoffsignal, obwohl die Aufnahmeparameter nicht verändert wurden
- erneute Messung eines signalgebenden Bereiches ergab beim zweiten Mal kein Signal mehr

Dies könnte man noch mit Instabilität des Materials im Elektronenstrahl erklären, jedoch wurde im Widerspruch dazu gefunden:

- vereinzelt zeigten Blindproben ein Stickstoffsignal und das auch im Untergrund

Es kann somit hier keine Aussage über die Stickstoffverteilung bei den Nanopartikeln gemacht werden. Auch sind keine Unterschiede in der Intensität der Signale zu erkennen, die weitere Rückschlüsse zuließen.

5 Stabilität und thermisches Verhalten

5.1 Stabilität der Proben

In *Kapitel 2* wurde bereits deutlich, dass die chemischen Strukturen der Ppropf- und Seitenketten angelehnt sind an die in der Arbeit von M. Schuster^[10] beschriebenen Modellverbindungen. Insbesondere ist dies die Imidazol-CH₂-O Einheit, eine allyletherähnliche Struktur, auf die eine begrenzte thermische Stabilität zurückgeführt wurde. Sie ist bei den Verbindungen CImSS, CImSL, PImSS und PImSL vorhanden. Wie ebenfalls in *Kapitel 1* und *2* erwähnt, wurden zu Vergleichszwecken ein Oligomer (CImSStab) und Polymer (PImSStab) mit einer weiteren Seitenkette hergestellt, die eine Imidazol-CH₂-CH₂-O Einheit beinhaltet, um deren Stabilität zu analysieren.

Untersucht wurden die Oligomere und Polymere zunächst thermogravimetrisch. Ferner wurden Proben der Oligomere mit und ohne Säurezugabe temperiert und mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert.

5.1.1 Thermogravimetrische Analyse - TGA

Die Untersuchungen wurden bei einer Heizrate von 10°C pro Minute unter Heliumatmosphäre durchgeführt. Bei allen Oligomeren und Polymeren ist ab etwa 200°C ein Gewichtsverlust festzustellen.

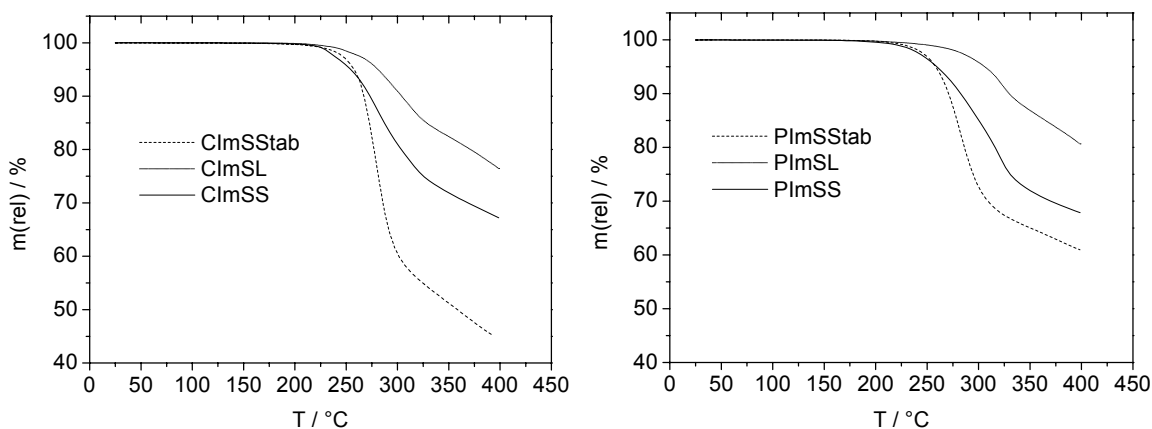


Abb. 5-1: Thermogravimetrische Analyse der Oligomere und Polymere

Wie in den Diagrammen der Oligomere (*Abb. 5-1*) zu sehen, ist bezüglich der Zersetzungstemperatur kein Unterschied zwischen den methylenverbrückten

Derivaten ClmSS, ClmSL und dem ethylenverbrückten ClmSStab festzustellen. Analog verhält es sich bei den Polymeren. Es konnte somit durch den Einbau der Ethylenbrücke keine Veränderung der thermischen Stabilität der reinen Substanzen festgestellt werden.

5.1.2 Temperierung

Zur näheren Untersuchung der Stabilität wurden die Oligomere ausgewählt, da sie löslich sind und die Analyse daher entsprechend einfacher ist. ClmSS (methylenverbrückte Verbindung) und ClmSStab (ethylenverbrückte Verbindung) wurden dazu gezielt für 20 Stunden bei 140°C temperiert. Um den Einfluss der „Säuredotierung“ auf die Stabilität der Substanzen zu bestimmen, wurden jeweils mit 10 mol%^a Trifluormethansulfonsäure versetzte Proben unter gleichen Bedingungen temperiert. Anschließend wurden die Proben mit Diethylether extrahiert, um Zersetzungsprodukte zu entfernen und die Veränderungen an den Oligomeren sichtbar zu machen. Die Proben wurden getrocknet, in DMSO-d₆ gelöst und mittels ¹H-NMR Spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in *Abb. 5-2* und *Abb. 5-3* dargestellt.

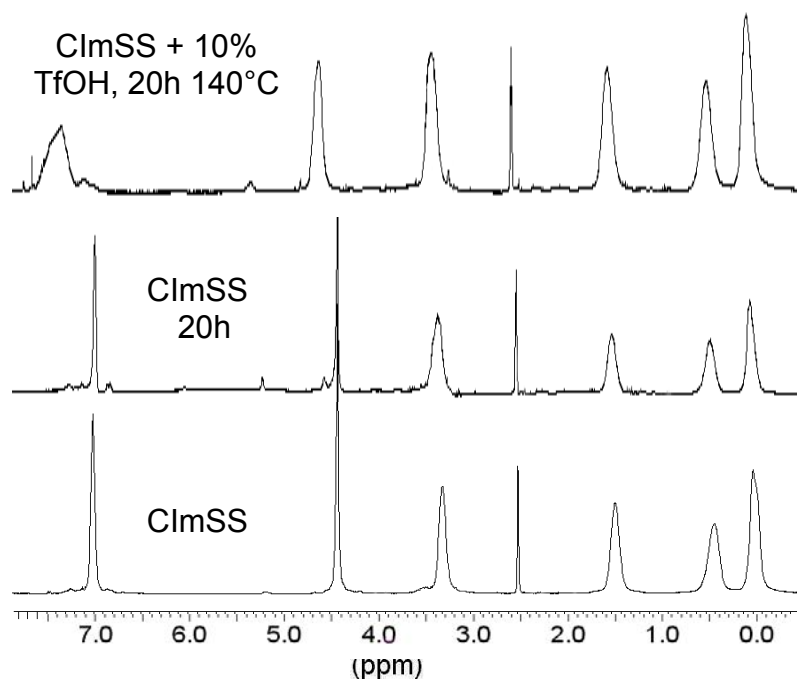


Abb. 5-2: ClmSS ¹H-NMR-Spektren zur Stabilitätsuntersuchung

^a Bezogen auf Imidazol. Siehe Dotierungsgrad *Kapitel 3.1*

Die dotierten Proben wurden nach der Temperierung nicht neutralisiert, so dass die Imidazolsignale durch die Protonierung verschoben sind, was bei der Analyse jedoch nicht stört. Gegenüber den Ausgangssubstanzen ist auf den ersten Blick kein wesentlicher Unterschied festzustellen. Lediglich ein sehr schwaches Signal bei ca. 5.2 ppm in den ClmSS - Spektren gibt einen Hinweis auf eine Veränderung. Auch eine zunehmende Verfärbung der Proben lässt den Rückschluss auf eine Veränderung zu.

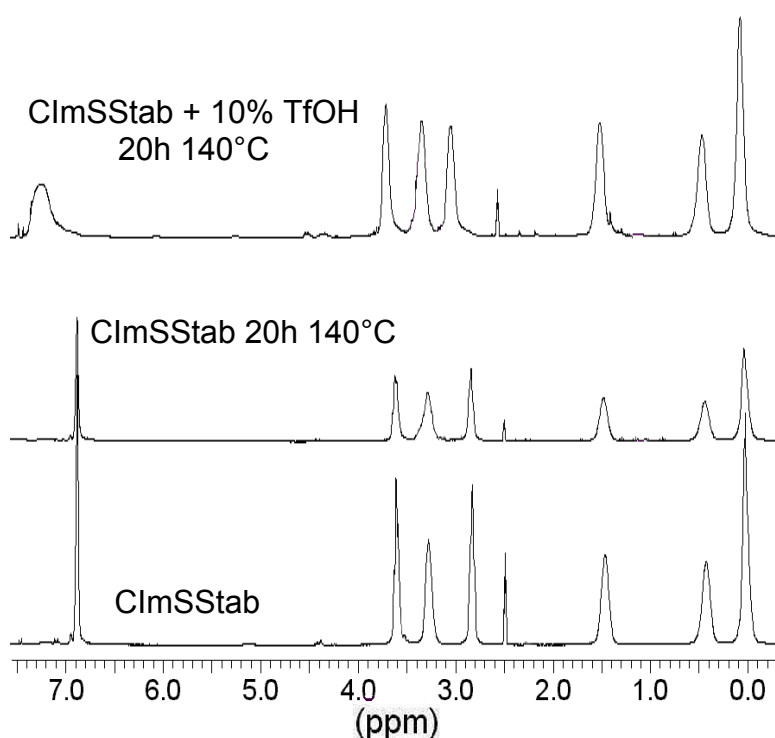
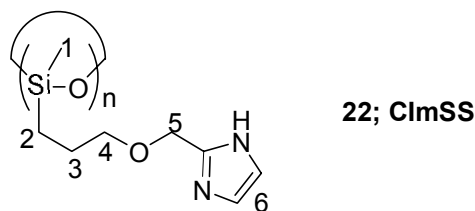


Abb. 5-3: ClmSSStab ^1H -NMR-Spektren zur Stabilitätsuntersuchung

Hingegen aussagekräftig ist der Vergleich der jeweiligen Integrale in Abhängigkeit von der Behandlung der Probe. Die Signale der Proben sind in *Tab. 5-1* und *Tab. 5-2* dargestellt.

Mit ClmSS und ClmSSStab sind die Referenzproben bezeichnet und angegeben. Normiert wurden alle Integrale auf den Wert 3.00 der Si-**CH₃**-Gruppe. Dadurch lassen sich direkt Veränderungen der Seitenkette erkennen.

Die Protonen wurden für die Tabelle wie folgt durchnummeriert:



Tab. 5-1: $^1\text{H-NMR}$ Integralauswertung des Stabilitätstests von ClmSS

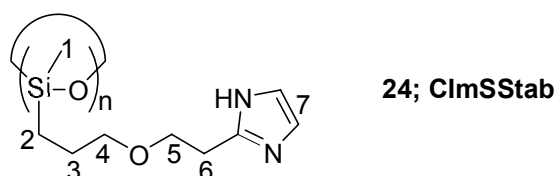
Probe	Proton# : Integral (δ in ppm)					
	1	2	3	4	5	6
ClmSS	3,00 (0,001)	2,05 (0,41)	2,08 (1,46)	2,04 (3,30)	1,92 (4,41)	1,99 (7,00)
ClmSS 20h 140°C	3,00 (0,001)	2,06 (0,42)	2,06 (1,46)	2,02 (3,31)	1,76 (4,38)	1,75 (6,95)
ClmSS + TfOH 20h 140°C	3,00 (0,001)	1,98 (1,42)	2,02 (1,48)	2,02 (3,33)	1,70 (4,54)	1,77 (7,25)

Bei der temperierten Probe sind die Integrale der Gruppen 1 bis 4 konstant geblieben, während bei den Gruppen 5 und 6 eine Abnahme von 8,3 bzw. 12 % festzustellen ist.

Im Fall der mit Säure temperierten Probe zeigen die Gruppen 1 bis 4 ebenfalls unveränderte Integrale. Bei den Gruppen 5 und 6 nehmen die Integrale jedoch erheblich ab. So beträgt es bei der Gruppe 5 nur 1,70 (= -11,5 %) und bei der Gruppe 6 noch 1,77 (= -11 %) statt der theoretischen 2,0.

Es ist also offensichtlich, dass die Imidazol-CH₂-Gruppe abgespalten wird, die schon als Schwachstelle vermutet wurde.

Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Untersuchung des ClmSStab in Tab. 5-2 zusammengestellt. Die Gruppen wurden für die Tabelle wie folgt nummeriert:



Tab. 5-2: ¹H-NMR Integralauswertung des Stabilitätstests von ClmSStab

Probe	Proton# : Integral (δ in ppm)						
	1	2	3	4	5	6	7
ClmSStab	3,00 (0,001)	1,69 (0,43)	1,70 (1,47)	1,69 (3,28)	1,67 (3,61)	1,63 (2,83)	1,65 (6,88)
ClmSStab 20h 140°C	3,00 (0,001)	1,72 (0,40)	1,4 (1,44)	1,63 (3,26)	1,63 (3,59)	1,62 (2,80)	1,62 (6,85)
ClmSStab + TfOH 20h 140°C	3,00 (0,001)	1,70 (0,39)	1,72 (1,44)	1,69 (3,27)	1,65 (3,66)	1,68 (2,96)	1,65 (7,17)

Bei allen Proben bleiben die Signale der Gruppen 1 bis 4 konstant. Bei den Gruppen 1 bis 7 streuen die Werte um 1,65, sind aber jeweils in der gleichen Größenordnung wie bei der unbehandelten Probe, so dass keine Spaltung der Etherfunktion unter gleichen Bedingungen nachgewiesen werden konnte.

Abschließend lässt sich sagen, dass die ethylenverbrückten Stab-Verbindungen im Vergleich zu den methylenverbrückten S-Derivaten thermisch stabiler sind.

Der Unterschied in der thermischen Stabilität wird in der TGA wahrscheinlich nicht gefunden, da die Spaltprodukte nicht flüchtig sind und dadurch keine Massenabnahme zu detektieren ist.

Die Stabilitätsuntersuchung ergibt bei 140°C einen Abbau der Seitenkette beim ClmSS, der aufgrund der gleichen Struktureinheit auch beim ClmSL erwartet wird. Dieses Ergebnis wurde aus einer 20stündigen Temperierung erhalten. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen, wie beispielsweise DSC oder Leitfähigkeit, wurden bis zu einer Temperatur von 160°C durchgeführt, da die thermische Belastung während der Messungen von wesentlich kürzerer Dauer war als bei den Stabilitätstests.

5.2 Thermisches Verhalten

5.2.1 Einführung Wärmeflusskalorimetrie - DSC

Die Wärmeflusskalorimetrie (*engl.*: Differential Scanning Calorimetry, DSC) erlaubt die Detektion von Vorgängen, die mit einer Wärmeaufnahme oder -abgabe verknüpft sind. Dazu gehören insbesondere Phasenübergänge erster Ordnung (z.B. Schmelzen) und zweiter oder höherer Ordnung (z.B. Glasübergang), aber auch chemische Prozesse wie Zersetzungsreaktionen.

Bei dieser Methode wird die zu vermessende Probe sowie eine Referenz nach einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm erhitzt, wobei die Referenz im zu untersuchenden Temperaturbereich keinem der oben genannten Prozesse unterliegen darf. Bei der Messung wird kontinuierlich die Differenz der Wärmeströme in Probe und Referenz erfasst. Solange sich die thermischen Eigenschaften der Probe nicht ändern, weist dieser Wert lediglich eine gewisse temperaturabhängige Drift auf. Ein Auftreten der oben genannten Prozesse in der Probe führt dagegen zu einer zusätzlichen Wärmeaufnahme oder -abgabe, was zu einem Signal führt und woraus sich die entsprechenden Übergangstemperaturen und durch Eichung Umwandlungswärmen ermitteln lassen^[61]. Auf diese Weise können die Schmelztemperatur T_m , die Schmelzenthalpie ΔH_m sowie die Glastemperatur T_g und die mit dem Glasübergang verbundene Änderung der Wärmekapazität Δc_p ermittelt werden.

Bei einer graphischen Darstellung (*siehe z.B. Abb. 5-5*) wird der Wärmefluss üblicherweise gegen die Referenztemperatur aufgetragen.

Der Glasübergang wird anschaulich durch das Konzept des freien Volumens erklärt^[62,63], was ausführlich in *Abschnitt 6.3.1* beschrieben wird. Im flüssigen bzw. gummiartigen Zustand wird von großem freien Volumen ausgegangen, so dass sehr einfach Molekülbewegung stattfinden kann, weil der nicht beanspruchte Raum freie Bewegung und Konformationswechsel zulässt. Eine Reduzierung der Temperatur verringert das freie Volumen, das zur Molekülbewegung verfügbar ist, was letztendlich mit dem Einfrieren der Bewegung (Molekülrotation oder Translation von Segmenten) endet. Dies äußert sich makroskopisch durch einen Übergang vom

gummiartigen zum glasartigen Zustand. Die Temperatur bei der dies geschieht wird als Glasübergangstemperatur bezeichnet.

Aufgrund der oben besprochenen Vorgänge im Polymer besteht ein Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur und der Natur des Polymers. Der wichtigste Faktor ist die Flexibilität der Polymerkette, die durch ihren chemischen Aufbau bestimmt wird. Die Glasübergangstemperatur kann daher zur Diskussion der Steifigkeit bzw. Flexibilität von Polymeren herangezogen werden. Flexible Ketten, die leichter Rotationen um Bindungen in der Hauptkette ausführen können, tendieren daher zu kleinen Glasübergangstemperaturen. Beeinflussen lässt sich diese durch Einbau von Einheiten, die Rotation verhindern und die Kette versteifen. Die Folge ist dann eine Zunahme der Glasübergangstemperatur^[64]. Derartige Einheiten können Seitenketten oder voluminöse Substituenten sein (wenn sie selbst nicht flexibel sind), aber auch Vernetzungs- und Verzweigungspunkte im Polymer. Die Anwesenheit von polaren Gruppen erhöht ebenfalls die Glasübergangstemperatur, da polare Wechselwirkungen ebenfalls die Rotation einschränken.

In der Einleitung wurde gezeigt, dass die Flexibilität eine wesentliche Voraussetzung für eine hohe Leitfähigkeit ist. Entsprechend wurden Oligomere und Polymere synthetisiert, die dieser Anforderung genügen sollten. Mit Hilfe von DSC-Messungen und dem Vergleich der Ergebnisse mit verwandten Polymeren sollten die Flexibilität, die Auswirkungen der Spacer und der polaren Imidazolgruppe untersucht werden.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Unterschieden werden drei Gruppen von Proben:

Nanopartikel (OX50-X und A300-X)
Oligomere (ClmS),
Polymere (PlmS).

Die Nanopartikel, in *Abb. 5-4* dargestellt, zeigen weder einen Schmelzpeak noch einen Glasübergang. Jedoch ist einheitlich bei allen Proben bei ca. 35°C ein exothermes Signal zu finden. Die Abkühlkurve, die nicht dargestellt ist, zeigt an gleicher Stelle ein endothermes Signal. Die Ursachen hierfür sind allerdings unklar.

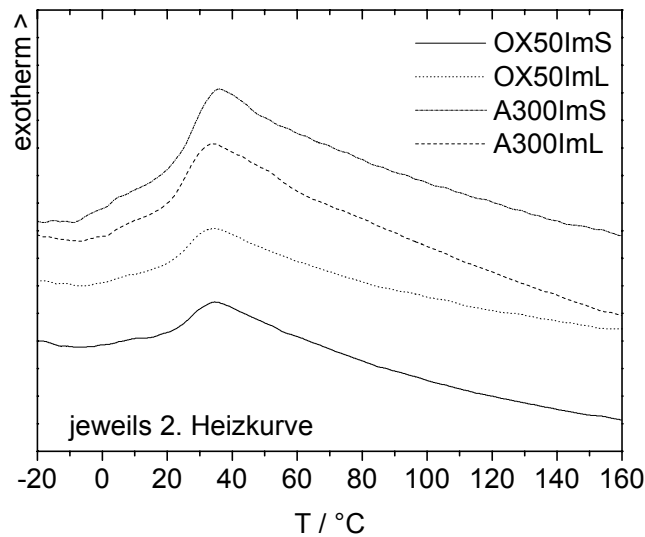


Abb. 5-4: DSC Diagramme der mod. Nanopartikel im Vergleich

Die Oligomere gaben keinerlei Hinweise auf Kristallisation, zeigten jedoch eindeutige Glasübergänge wie in *Abb. 5-5* zu sehen ist. Eine Zusammenstellung aller Ergebnisse ist in *Tab. 5-3* zu finden, außerdem erfolgt eine ausführliche Diskussion der Zusammenhänge weiter unten.

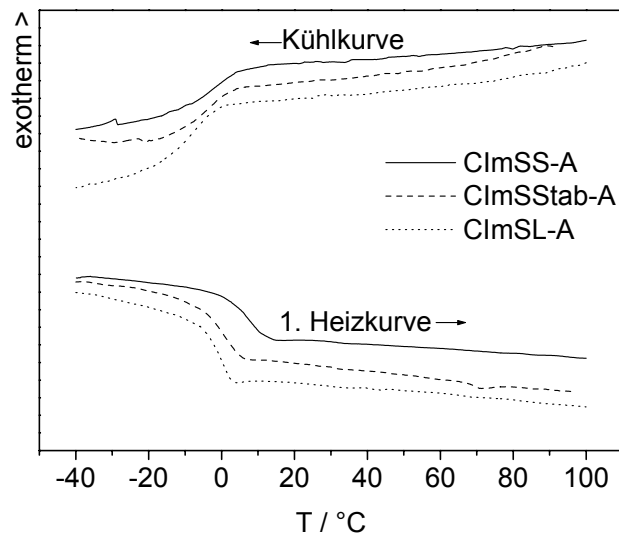


Abb. 5-5: DSC Diagramme der reinen Oligomere im Vergleich

Die Polymere, die in *Abb. 5-6* dargestellt sind, zeigen ebenfalls keinen Schmelzübergang, jedoch ebenfalls eindeutige Glasübergänge. Beim PlmSS ist bei der ersten Heizkurve der Glasübergang bei ca. 47°C und mit einem endothermen Vorgang verbunden. Beim folgenden Abkühlen und zweiten Heizen ist dieser Peak nicht mehr zu finden - lediglich der Glasübergang bei etwas tieferer Temperatur

(41°C) - so dass das endotherme Signal einer Relaxation des Polymers zugeschrieben wird. Die Übersicht aller ermittelten Daten ist in *Tab. 5-3* dargestellt.

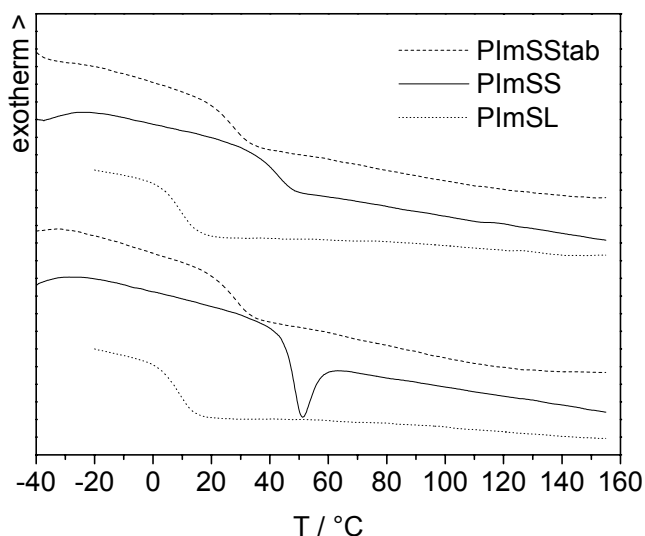


Abb. 5-6: DSC Diagramme der reinen Polymere im Vergleich

Der Glasübergang steht, wie oben beschrieben, in unmittelbarem Zusammenhang mit Segmentbewegungen des Polymerrückgrats und der Spacer, die jedoch durch die polaren Imidazolgruppen gehemmt werden. Imidazol kann durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine physikalische Vernetzung bewirken, die die Bewegungsfreiheit des Oligomer- bzw. Polymergerüsts erheblich einschränkt. Dies wird deutlich, wenn man die Ergebnisse mit bekannten Poly(dialkylsiloxanen) vergleicht.

Grundsätzlich sind Siloxane sehr flexible Verbindungen, die tiefe Glasübergangstemperaturen zeigen. So hat das relativ einfache Poly(dimethylsiloxan) einen T_g von -123°C , das höhersubstituierte Poly(di-*n*-hexylsiloxan) einen T_g von -105°C und das mit starrer, großer Gruppe substituierte Poly(diphenylsiloxan) einen T_g von 47°C ^[65]. Die beste Näherung zu den hergestellten Polymeren stellt das unsymmetrisch substituierte Poly(methylphenylsiloxan) dar, das einen Glasübergang bei -26°C zeigt.

Die Glasübergangstemperaturen der oligomeren ClmS-Derivate liegen dagegen, wie in *Abb. 5-5* und *Tab. 5-3* zu sehen ist, bei -1°C (ClmSL-A), 0°C (ClmSStab-A) und 9°C (ClmSS-A), wobei mit zunehmender Spacerlänge eine Abnahme der T_g festzustellen ist. D.h. die L-Derivate zeigen generell die geringsten

Glasübergangstemperaturen. Dies erklärt sich durch den abnehmenden Einfluss der Imidazolgruppen auf die Bewegung des Oligomer-Spacer-Gerüsts bzw. einzelner Segmente. Gleiches ist auch bei den B-Proben und Polymeren in *Abb. 5-6* bzw. *Tab. 5-3* festzustellen. Dort liegen die Glasübergangstemperaturen im Bereich von 7 - 41°C.

Im Vergleich zu den oben genannten Siloxanen ist eine deutliche Erhöhung der T_g zu erkennen, die unter anderem auf den Einfluss des Imidazols zurückzuführen ist. Es liefert somit einen Hinweis, dass in diesen Systemen ein Wasserstoffbrückennetzwerk aufgebaut wird, das gleichfalls eine physikalische Vernetzung hervorruft. Trotzdem können die Komponenten mit einem T_g in dieser Größenordnung sehr wohl als flexibel bezeichnet werden. Es gilt aber zu beachten, dass die Polymere verzweigt sind (siehe *Kapitel 4.1.1*), was ebenfalls zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur beiträgt, so dass hier zwei Effekte den T_g beeinflussen. Aufgrund der relativ niedrigen Glasübergangstemperatur, vergleichbar mit der von Poly(diphenylsiloxan), wird angenommen, dass die Polymere nicht vernetzt, sondern lediglich verzweigt sind.

Feststellbar ist vor allem eine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom mittleren Molekulargewicht der Proben. Bei allen Derivaten nimmt T_g mit dem Molekulargewicht zu. Im Fall der Proben mit der kurzen Seitenkette findet man eine Zunahme von 9°C (CImSS-A), über 23°C (CImSS-B) bis hin zu 41°C für das PImSS. Beim CImSL-A, -B wird für die beiden Fraktionen ein T_g von -1 bzw. 6°C, sowie 7°C für das PImSL gefunden. Die Stab-Derivate haben einen Glasübergang bei 0°C (CImSSstab-A), 14°C (CImSSstab-B) und 27°C (PImSSstab).

In der Literatur lässt sich die Molekulargewichtsabhängigkeit der T_g schlecht nachvollziehen. Für vergleichbare Zyklen/Siloxane wird beispielsweise eine Erhöhung, aber auch die umgekehrte Tendenz von Clarson et al. beschrieben^[66,67]. Verantwortlich sind dort, wie auch hier, die Substituenten. Durch weiteren Einbau von Monomereinheiten mit polaren Imidazolgruppen erhält das Polymergerüst also keine zusätzliche Bewegungsfreiheit, sondern das erweiterte Wasserstoffbrückennetzwerk schränkt sie weiter ein. Es stehen zwar keine weiteren Polymerproben zur Verfügung, aber es wird erwartet, dass dieser Effekt mit zunehmendem

Molekulargewicht abnimmt, d.h. T_g wird molekulargewichts-unabhängig und konvergiert^[66,67].

Zu beobachten ist ebenfalls eine Beeinflussung des Glasübergangs durch Dotierung mit Trifluormethansulfonsäure(TfOH)^a. Es findet eine Erniedrigung statt, vergleichbar zu Weichmachern. Nach der allgemeinen Mischungsregel^[68]

$$\frac{1}{T_g^{AB}} = \frac{W_A}{T_g^A} + \frac{W_B}{T_g^B} \quad \text{Gl. 5-1}$$

kann die Glasübergangstemperatur einer Mischung, abhängig von ihrer Zusammensetzung, abgeschätzt werden. Die Glastemperaturen der reinen Substanzen sind in *Tab. 5-3* enthalten und die Glastemperatur von Trifluormethansulfonsäure (TfOH) wird abgeschätzt nach

$$T_g \approx \frac{2}{3} T_m \quad \text{in [K]}. \quad \text{Gl. 5-2}$$

Der Schmelzpunkt von TfOH beträgt $-43,5^\circ\text{C}$ ^[69], so dass eine T_g von -120°C angenommen und verwendet wird. Die abgeschätzten Glasübergangstemperaturen sind ebenfalls in *Tab. 5-3* aufgeführt.

Der Vergleich mit den berechneten Werten hinkt jedoch, da es sich bei den Mischungen nicht einfach nur um homogene Blends zweier Komponenten handelt. Vielmehr findet eine Reaktion, die Protonierung von Imidazol statt, wodurch zusätzliche ionische Wechselwirkungen das System beeinflussen.

Grundsätzlich ist die Tendenz, eine Erniedrigung der T_g durch Mischung, der abgeschätzten Werte konform mit den Messwerten. Die Zahlenwerte differieren allerdings mit zunehmender Dotierung erheblich, wie z.B. bei ClmSS-A + 24,7 % TfOH : $T_{g(DSC)} = 3^\circ\text{C}$ und $T_{g(berechnet)} = -24^\circ\text{C}$ oder ClmSL-A + 43,6 % TfOH : $T_{g(DSC)} = -14^\circ\text{C}$ und $T_{g(berechnet)} = -40^\circ\text{C}$.

Es erscheint daher sinnvoll die ionische Wechselwirkung, die durch die Protonierung mit Trifluormethansulfonsäure hervorgerufen wird, in die Interpretation mit einzubeziehen.

^a Präparation der Proben und Definition des Dotierungsgrades sind in *Abschnitt 3.1* beschrieben.

Sie bewirkt prinzipiell eine Störung des gebildeten Wasserstoffbrückennetzwerkes der Proben. Generell sinkt die Glasübergangstemperatur durch Dotierung, jedoch sind Auswirkungen bei den verschiedenen Proben uneinheitlich (Tab. 5-3).

Tab. 5-3: Übersicht der ermittelten Glasübergangstemperaturen

Probe und Dotierung	T_g in °C (gem. DSC)	Δc_p in J K ⁻¹ g ⁻¹	T_g in °C (gem. Gl. 5-1)
ClmSS -A pur	9	0,38	
-A + 5,2 % TfOH	7	0,43	0
-A + 10,4 % TfOH	6	0,38	-7
-A + 24,7 % TfOH	3	0,40	-24
-B pur	23	0,32	
-B + 10,3 % TfOH	15	0,37	4
PlmSS pur	41	0,34	
+ 10,4 % TfOH	31	0,37	19
ClmSL -A pur	-1	0,49	
-A + 7,5 % TfOH	-12	0,55	-10
-A + 12,1 % TfOH	-13	0,55	-15
-A + 43,6 % TfOH	-14	0,47	-40
-B pur	6	0,46	
-B + 10,6 % TfOH	5	0,46	-7
PlmSL pur	7	0,44	
+13,4 % TfOH	0	0,46	-10
ClmSStab -A pur	0	0,45	
-A + 10,9 % TfOH	-2	0,43	-13
-B pur	14	0,44	
-B + 9,9 % TfOH	11	0,40	0
PlmSStab pur	27	0,39	
+12,9 % TfOH	20	0,35	5

So bewirkt eine ca. 10%ige Dotierung von ClmSS-A eine Verringerung um 3°C, von ClmSStab-A um 2°C und bei ClmSL-A sogar 12°C. Bei den Polymeren beträgt die Abnahme 7°C bei PlmSStab und PlmSL und 10°C bei PlmSS.

Die Auswirkungen der Dotierung zeigen jedoch eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht, welches in *Tab. 5-4* dargestellt ist. Bei Materialien mit den Seitenketten -Stab und -S steigt die Abnahme der T_g kontinuierlich an, wenn man eine ca. 10%ige Dotierung betrachtet.

Tab. 5-4: Übersicht der T_g bei ca. 10%iger Dotierung

S-Derivate		Stab-Derivate		L-Derivate	
Probe	ΔT_g °C	Probe	ΔT_g °C	Probe	ΔT_g °C
ClmSS-A	3	ClmSSstab-A	2	ClmSL-A	12
ClmSS-B	8	ClmSSstab-B	3	ClmSL-B	1
PlmSS	10	PlmSSstab	7	PlmSL	7

Durch die Zugabe der Säure entstehen zusätzliche ionische Wechselwirkungen, die das Wasserstoffbrückennetzwerk beeinflussen. Es scheint, als würde dieses aufgebrochen, wodurch das Gerüst mehr Bewegungsmöglichkeit erhält, analog zu einem sog. Weichmachereffekt. Dieser Effekt wird offenbar bei den Materialien mit S- und Stab-Seitenketten mit zunehmendem Molgewicht größer, was eine deutliche Abnahme von T_g zur Folge hat. Im Fall der L-Derivate ist keine eindeutige Tendenz zu erkennen. Sie zeigen lediglich eine T_g -Erniedrigung und die im Vergleich geringsten Glasübergangstemperaturen.

Höhere Dotierungsgrade führen zur weiteren Abnahme von T_g , aber in weitaus geringerem Ausmaß.

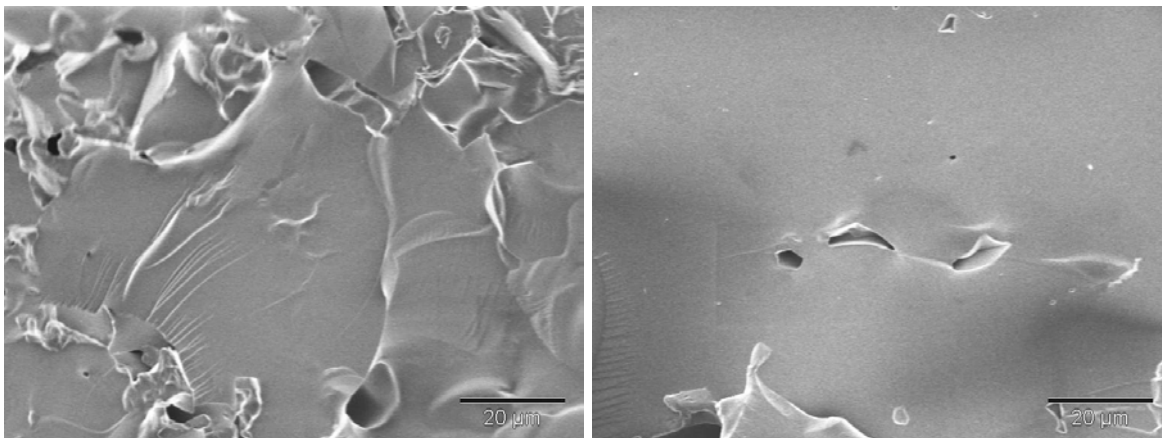
Die Änderungen der Wärmekapazität am Glasübergang sind relativ einheitlich bei durchschnittlich $0,42 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$. Sie liegen um einiges tiefer als bei den Modellsubstanzen, die ein durchschnittliches Δc_p von $0,71 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ zeigten^[10]. Die Größenordnung stimmt gut überein und ist auch vergleichbar mit Poly(diethylsiloxan) ($\Delta c_p = 0,35 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$) oder Polyethylenoxid ($\Delta c_p = 0,89 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$), die als verwandte Polymere gesehen werden können.

5.2.3 Polymer-Presslinge

Zum thermischen Verhalten sind auch Beobachtungen der Presslinge zu zählen, die bei der Leitfähigkeitsmessung bzw. dielektrischer Spektroskopie (siehe *Kapitel 7*)

gemacht wurden. Die gemahlene Probe wurde dafür, zu Scheiben gepresst, zwischen zwei Platinelektroden gebracht und in der Apparatur 30 Minuten bei 160° temperiert. Anschließend folgte die Messung. Nach Ausbau der Messzelle und Ablösung der Elektroden konnte im Kontaktbereich jeweils ein relativ homogener Film gefunden werden. Die Unterschiede der Presslinge vor und nach der Messung wurden anhand des PImSS durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht und sind in *Abb. 5-7* dargestellt.

Im Bild „vorher“ ist die Oberfläche uneinheitlich, uneben und einige Grenzflächen benachbarter, gepresster Teilchen sind zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist im Bild „nachher“ eine sehr homogene Oberfläche zu sehen, die lediglich einige Hohlräume (evtl. Blasen) aufweist. Bei einem größeren Maßstab in *Abb. 5-8* ist der Unterschied homogener- inhomogener Bereich (gepresste Partikel) noch besser zu sehen. Im unbelasteten Bereich des Presslings sind dort die einzelnen Teilchen, die gepresst wurden, sehr gut zu erkennen.



PImSS Pressling vorher

PImSS Pressling nachher

Abb. 5-7: REM Aufnahmen eines PImSS Presslings „vorher und nachher“

Zum einen zeigt sich hier eine Möglichkeit zur Herstellung von Membranen und zum anderen kommt die Fließfähigkeit der Polymere zum Ausdruck.

Es wurde versucht, den Vorgang unter visueller Beobachtung unter einem temperierbaren Mikroskop zu reproduzieren. Ein vergleichbares Ergebnis, also die Bildung eines transparenten Films, war nur durch leichten Druck möglich. Dazu wurde das Polymer inmitten zweier Objektträger belastet.

Diese Beobachtung wird auch dadurch gestützt, dass lediglich zwischen den Elektroden ein Film gefunden wurde, wie es *Abb. 5-8* zeigt. Die Filmbildung wird somit mit etwas Druck unterstützt.

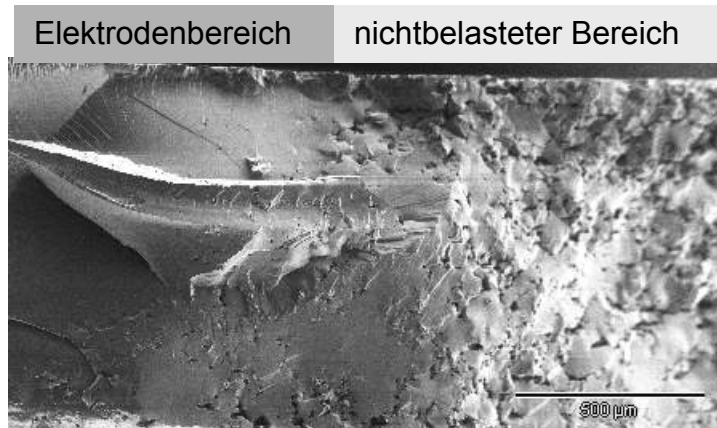


Abb. 5-8: REM Aufnahme des Übergangsbereichs von Elektrode ins „freie“

Der so erhaltene Film wurde durch DSC untersucht, um die Konsequenzen für das Polymer zu analysieren. Im Fall des gemessenen PImSS Presslings wurde wie beim unbehandelten Polymer ein Glasübergang bei $38,5^{\circ}\text{C}$ ($\Delta c_p = 0,35 \text{ J/gK}$) gefunden, der im Rahmen der Messgenauigkeit als unverändert angesehen wird. Beim PImSL Pressling ergibt sich durch die Behandlung eine Verringerung der T_g um 7°C auf 0°C . Dieses Ergebnis ist jedoch unter Vorbehalt zu diskutieren, da der Pressling sehr wahrscheinlich Feuchtigkeit ausgesetzt war, die erfahrungsgemäß die Glasübergangstemperatur verringert.

Es wird daher angenommen, dass die „Verformung“ das thermische Verhalten des Polymers nicht beeinflusst oder verändert.

6 Leitfähigkeit und molekulare Diffusion – Methoden

Die Leitfähigkeit resultiert aus dem Transport von Ladungsträgern und ist eng verwandt mit der Diffusion, wobei sich der Diffusionskoeffizient auf den Stofftransport bezieht. Unterschieden wird dabei die elektronische Leitfähigkeit von der ionischen Leitfähigkeit, bei der der Ladungstransport mit Bewegung von Atomen oder Molekülen verknüpft ist.

Ladungs- und Stofftransport können getrennt mit entsprechenden Methoden untersucht werden. Der Vergleich dieser beiden Datensätze liefert wichtige Informationen über den Mechanismus des Ladungstransports. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien werden, wie in der Einleitung in *Kapitel 1* angesprochen, zwei Mechanismen zur Leitfähigkeit in Betracht gezogen. Zum einen der Vehikelmechanismus, der mit einem Stofftransport verbunden ist und zum anderen der Grotthus-Mechanismus, aus dem ein reiner, segmentbewegungsunterstützter Ladungsträgertransport resultiert. Mit Hilfe der Messung beider Transportgrößen können somit beide Mechanismen separiert und quantifiziert werden. Die dazu verwendeten Methoden, dielektrische Spektroskopie und Gradienten-Kernresonanzspektroskopie (*engl.* Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance, PFG-NMR), werden im folgenden beschrieben.

6.1 Leitfähigkeitsmessungen mittels dielektrischer Spektroskopie^[70]

Bei der dielektrischen Spektroskopie handelt es sich um eine Wechselstrommethode, die zur Bestimmung von elektrischen Eigenschaften von Polyelektrolyten weit verbreitet ist. Die Probe wird zwischen zwei inerten Elektroden platziert, so dass ein Plattenkondensator erhalten wird. Die Probe dient somit als Dielektrikum.

Ein äußeres elektrisches Feld bewirkt eine Bewegung vorhandener Ionen in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode. Dieser Prozess ist mit einem ohmschen Widerstand R verknüpft. Ferner bewirkt ein elektrisches Feld Polarisation der Elektronenwolke der Atome (sehr schnell) und eine Ausrichtung der Moleküle bzw. Molekülsegmente (vergleichsweise langsam) insofern sie ein Dipolmoment besitzen. Diese beiden Vorgänge werden als Verschiebungs- bzw. Orientierungspolarisation bezeichnet. Als Folge der genannten Prozesse kommt es zu einer Abschwächung

des elektrischen Feldes E im Kondensator und damit im Vergleich zu einem „leeren“ Kondensator zu einer Kapazitätssteigerung um einen Faktor ϵ_r , der als (relative) dielektrische Konstante bezeichnet wird. Ausgedrückt wird die Kapazität allgemein durch Gl. 6-1

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{Gl. 6-1}$$

in der A die Fläche der Elektrode, d den Abstand der Elektroden und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums darstellt.

Analysiert wird durch Betrachtung eines zur Messzelle und Probe vergleichbaren Stromkreises. Das einfachste Ersatzschaltbild für eine Probe beruht auf der Kombination eines ohmschen Widerstandes R mit einem Kondensator C (Abb. 6-1), die Ionenbewegung und Polarisierung beschreiben. Da nach obiger Vorstellung beide Prozesse unabhängig voneinander als Reaktion auf ein äußeres Feld auftreten, sind Widerstand und Kondensator parallelgeschaltet.

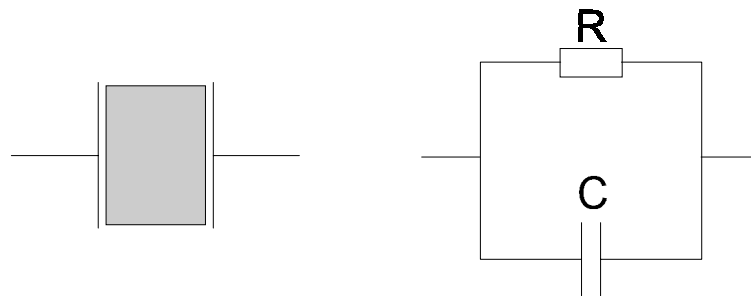


Abb. 6-1: Probengeometrie im Plattenkondensator (links) und einfaches Ersatzschaltbild (rechts)

Das Grundprinzip der dielektrischen Spektroskopie ist recht einfach: An die Probe wird eine sinusförmige Wechselspannung $U(t)=U_0 \cdot \sin(\omega t)$ angelegt und die Amplitude I_0 sowie die Phasenverschiebung θ des resultierenden, ebenfalls sinusförmigen Stroms $I(t)=I_0 \cdot \sin(\omega t + \theta)$ gemessen. Sofern das Verhalten der Probe dem Ersatzschaltbild entspricht, genügen die beiden Messgrößen I_0 (bzw. U_0/I_0) und θ für eine vollständige Beschreibung des elektrischen Verhaltens. Denn sowohl Widerstand als auch Kondensator werden durch jeweils eine Gerätekonstante (R bzw. C) vollständig beschrieben.

Ein typisches Experiment besteht dann in der Bestimmung der komplexen Impedanz einer Zelle bzw. Probe als Funktion der Frequenz.

6.1.1 Gleichstromleitfähigkeit aus der komplexen Impedanz

Zur mathematischen Behandlung von Wechselstromschaltungen werden die betreffenden Größen üblicherweise komplex formuliert und Spannung und Strom durch die allgemeinen Ausdrücke

$$U(t) = U_0 \exp(i(\omega t + \varphi_U)) \quad \text{Gl. 6-2}$$

$$I(t) = I_0 \exp(i(\omega t + \varphi_I)) \quad \text{Gl. 6-3}$$

angegeben. Bei linearem Verhalten der Probe ergibt sich für die komplexe Impedanz

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} e^{i\theta} \quad \text{mit } \theta = \varphi_U - \varphi_I \quad \text{Gl. 6-4}$$

Die Impedanz ist somit zeitunabhängig, jedoch sind die Impedanz und die Phasenverschiebung Funktionen der Frequenz.

Im Ersatzschaltbild (*Abb. 6-1*) sind Widerstand und Kondensator parallel geschaltet, so dass sich die Impedanz wie folgt berechnen lässt :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad \text{Gl. 6-5}$$

Die Impedanz für einen ohmschen Widerstand Z_R entspricht dem Widerstand R und die Impedanz eines Kondensators Z_C ist gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$Z_R = R \quad \text{und} \quad Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{Gl. 6-6 und Gl. 6-7}$$

Durch Einsetzen der *Gl. 6-6* und *Gl. 6-7* in *Gl. 6-5* ergibt sich für die komplexe Impedanz

$$Z = \frac{1}{R^{-1} + i\omega C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{Gl. 6-8}$$

woraus der Real- und Imaginärteil erhalten wird:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{und} \quad Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{Gl. 6-9 und Gl. 6-10}$$

Entsprechend dieser Ableitung wird bei der graphischen Darstellung der komplexen Impedanz (sog. Cole-Cole-Plot) in der Elektrochemie üblicherweise Z'' als Ordinate aufgetragen. In *Abb. 6-4*: ist ein solcher Graph dargestellt.

Das dort ersichtliche Verhalten gründet auf den Grenzfällen wenn: $\omega \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow \infty$ strebt. Für den Fall, dass $\omega \rightarrow \infty$ strebt, geht Z' gegen 0 und gegen R für $\omega \rightarrow 0$. Z'' wird in beiden Fällen 0. Damit ergeben sich die Nullstellen des halbkreisförmigen Graphen zu $(0|0)$ und $(R|0)$. Für diesen idealisierten Fall kann aus der zweiten Nullstelle die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} ermittelt werden, wobei dieser Messpunkt einer direkten Gleichstrommessung entspricht.

Sind die beiden Elektroden in einer Messzelle blockierend, d.h. die mobilen Spezies des Elektrolyten sind nicht an Elektrodenreaktionen beteiligt, so liefert die Elektrodenpolarisation einen weiteren Beitrag zur Impedanz. In Abhängigkeit der Frequenz der angelegten Spannung kommt es dort zum periodischen Auf- und Abbau einer Doppelschicht und die Elektrode wirkt dadurch wie ein Kondensator. Im Ersatzschaltbild lässt sich dieser Effekt durch zwei zusätzliche Kapazitäten darstellen, die mit der Probe in Reihe geschaltet sind (Abb. 6-2).

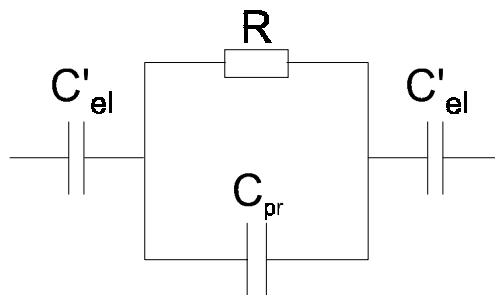


Abb. 6-2: Ersatzschaltbild incl. Elektrodenkapazitäten

In Reihe geschaltete Impedanzen verhalten sich additiv, so dass gilt:

$$Z_{total} = Z_{Probe} + 2Z_{Elektrode} \quad \text{Gl. 6-11}$$

Fasst man die beiden Elektrodenkapazitäten C'_{el} zu C_{el} zusammen,

$$2Z_{Elektrode} = \frac{1}{i\omega C_{el}}, \quad \text{Gl. 6-12}$$

und setzt Gl. 6-8 und Gl. 6-12 in Gl. 6-11 ein, erhält man für die gesamte Kapazität der Ersatzschaltung

$$Z_{total} = \frac{R}{1 + (\omega RC_{pr})^2} - i \left[\frac{\omega R^2 C_{pr}}{1 + (\omega RC_{pr})^2} + \frac{1}{\omega C_{el}} \right] \quad \text{Gl. 6-13}$$

wobei C_{pr} die Kapazität des Kondensators mit der Probe als Dielektrikum darstellt.

Da $C_{el} \gg C_{pr}$, ist die Elektrodenkapazität bei höheren Frequenzen vernachlässigbar, so dass der Halbkreis praktisch unverändert bleibt. Bei niedrigeren Frequenzen fällt dieser Beitrag jedoch immer stärker ins Gewicht, während die Probe sich zunehmend wie ein ohmscher Widerstand verhält. Bei noch geringeren Frequenzen wird das Verhalten einzig von der Elektrodenkapazität bestimmt. Folglich kommt es im Cole-Cole-Plot zur Ausbildung einer Geraden, die bei idealem Verhalten von Elektroden und Elektrolyt parallel zur Z'' -Achse liegt (Abb. 6-4). In der Realität kommt es jedoch zu mehr oder minder starken Abweichungen aufgrund nichtidealer Elektroden und anderer Faktoren. Auch die zweite Nullstelle ($0|R$) wird oft nicht erreicht (Abb. 6-3). Der Gleichstromwiderstand lässt sich in diesem Fall durch Extrapolation auf die Grundlinie ermitteln.

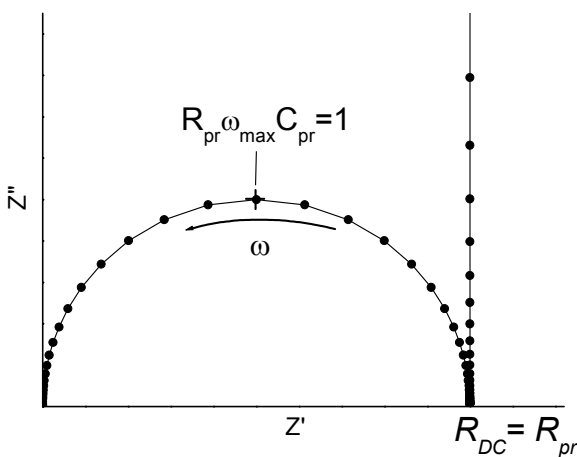


Abb. 6-3: Cole-Cole-Plot einer idealen Probe, entsprechend Abb. 6-2

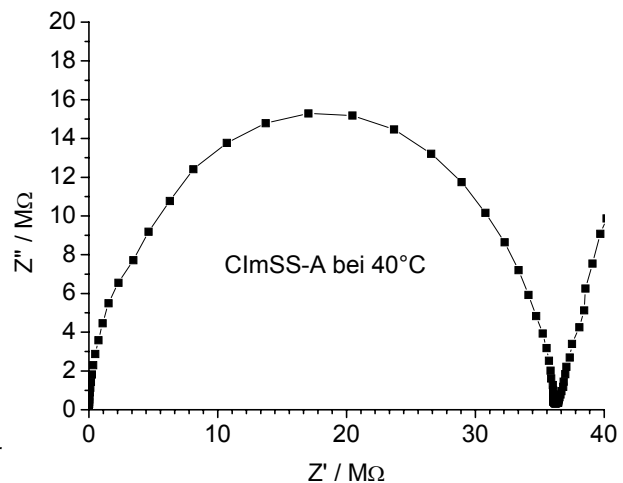


Abb. 6-4: Cole-Cole-Plot der komplexen Impedanz von ClmSS-A bei 40°C

Durch Bildung des Kehrwertes und Berücksichtigung der Probengeometrie ist schließlich die spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} zugänglich. Ferner kann, wenn R_{pr} und ω_{max} bekannt sind (vgl. Abb. 6-3) aus der Beziehung für das Maximum des Halbkreises

$$R_{pr} \omega_{max} C_{pr} = 1 \quad \text{Gl. 6-14}$$

die Kapazität der Probe berechnet werden. Daraus wiederum ist, unter Berücksichtigung der Probengeometrie, die Dielektrizitätskonstante der Probe über

Gl. 6-1 zu erhalten. Voraussetzung dazu ist allerdings ein (nahezu) ideales Verhalten der Probe, sichtbar durch die Ausbildung eines perfekten Halbkreises.

6.1.2 Gleichstromleitfähigkeit aus der Wechselstromleitfähigkeit durch Extrapolation

Ein bequemerer Weg zur Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit, der generell bei dieser Arbeit angewendet wurde, führt über die Wechselstromleitfähigkeit σ' . In Abb. 6-5 ist sie in Abhängigkeit der Frequenz für eine Reihe von Temperaturen dargestellt. Qualitativ lässt sich jede Kurve in drei Bereiche unterteilen: Das Plateau im mittleren Frequenzbereich (Bereich 2) entspricht der Gleichstromleitfähigkeit, d. h. der Plateauwert kann auf $\omega = 0$ extrapoliert werden, so dass man σ_{DC} erhält. Der Abfall von σ' bei niedrigeren Frequenzen (Bereich 1) wird durch zunehmende Elektrodenpolarisation verursacht. Der Anstieg zu höheren Frequenzen (Bereich 3) kommt durch Relaxationen zustande, die einen zunehmenden Beitrag zu σ' leisten.

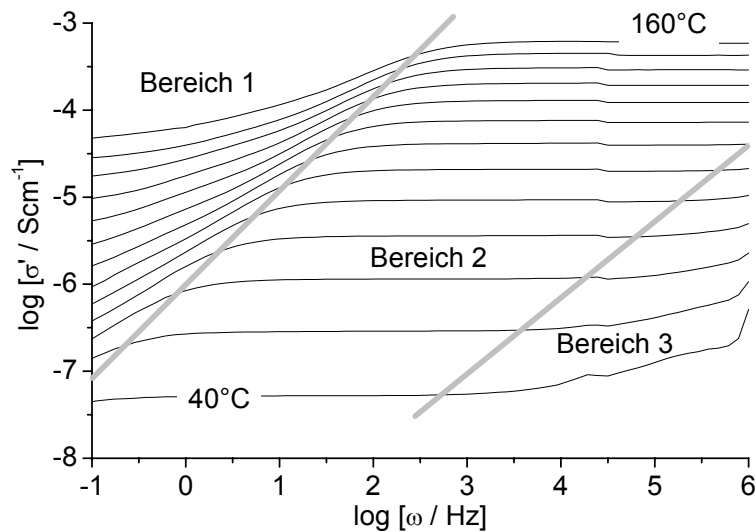


Abb. 6-5: Wechselstromleitfähigkeit von CImSS-A bei 40-160°C - Temperaturdifferenz: je 10°C

Der Nachweis über die Zulässigkeit der Extrapolation und die Herkunft von σ' sind neben einigen grundlegenden, physikalischen Zusammenhängen Inhalt des folgenden Abschnitts.

6.1.3 Gleichstromleitfähigkeit aus der komplexen dielektrischen Konstante^[10,71]

In Kapitel 6.1.1 ist zu sehen, dass die kapazitiven Eigenschaften der Probe in den Imaginärteil der komplexen Impedanz eingehen. Die Probe kann alternativ auch als

Kondensator betrachtet werden, dessen charakteristische Größe die (reale) Dielektrizitätskonstante ϵ_r ist. ϵ' (der Realteil) beschreibt die im System gespeicherte Energie, während die dissipativen Prozesse, wie die einleitend genannte Ionenwanderung und die Relaxationsverluste, den Imaginärteil bilden. Entsprechend wird die Dielektrizitätskonstante als komplexe Größe durch

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \text{Gl. 6-15}$$

angegeben, wobei ϵ' mit ϵ_r identisch ist und ϵ'' den dielektrischen Verlust darstellt.

Für die Kapazität C_0 eines leeren Kondensators folgt aus Gl. 6-1

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}. \quad \text{Gl. 6-16}$$

Ebenso aus Gl. 6-1 ergibt sich für eine gefüllte Messzelle bzw. Kondensator die komplexe Kapazität zu:

$$C^* = \epsilon_0 \epsilon^* \frac{A}{d} = \epsilon^* C_0 \quad \text{Gl. 6-17}$$

Durch die Probe fließt bei der Messung als Folge der angelegten, sinusförmigen Spannung $U(t) = U_0 \cdot \exp(i\omega t)$ ein Strom $I(t)$ mit

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = \frac{d[C^* U(t)]}{dt}, \quad \text{Gl. 6-18}$$

aus dem sich durch Einsetzen von Gl. 6-15 und Gl. 6-17 der folgende Ausdruck ergibt:

$$I(t) = (i\omega\epsilon' + \omega\epsilon'')C_0 U(t) \quad \text{Gl. 6-19}$$

Gl. 6-8 gibt bereits die Impedanz dieses Kondensators an, so dass sich durch Einsetzen für $I(t)$ ein weiterer Ausdruck ergibt:

$$I(t) = \frac{U(t)}{Z} = \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right) U(t) \quad \text{Gl. 6-20}$$

Gleichsetzen von Gl. 6-19 und Gl. 6-20 ergibt schließlich Real- und Imaginärteil der dielektrischen Konstante:

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} \quad \text{und} \quad \epsilon'' = \frac{1}{\omega R C_0} \quad \text{Gl. 6-21 und Gl. 6-22}$$

Der Imaginärteil enthält wie erwähnt zwei Anteile, die von der Leitfähigkeit bzw. Relaxationsprozessen bestimmt werden. Diese Anteile lassen sich durch zwei parallele Widerstände (R_0 bzw. R_{rel}) darstellen, von denen nur R_{rel} frequenzabhängig ist. ε'' lässt sich damit separieren zu:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_0 + \varepsilon''_{rel} = \frac{1}{R_0 \omega C_0} + \frac{1}{R_{rel} \omega C_0}. \quad \text{Gl. 6-23}$$

Der Kehrwert von R_0 entspricht der absoluten Gleichstromleitfähigkeit, und durch Einsetzen von (Gl. 6-16) für C_0 erhält man schließlich die schon erwähnte spezifische Leitfähigkeit σ' :

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_0 + \varepsilon''_{rel} = \frac{\sigma'}{\omega \varepsilon_0} + \frac{1}{R_{rel} \omega C_0} \quad \text{Gl. 6-24}$$

Auflösen nach σ' ergibt:

$$\sigma' = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 - \frac{\varepsilon_0}{R_{rel} C_0} \quad \text{Gl. 6-25}$$

Für Frequenzen unterhalb der Relaxation wird der zweite Summand vernachlässigbar. ε'' ist in diesem Frequenzbereich proportional zu ω^{-1} und der erste Summand ist dann eine Konstante. σ' nimmt also einen konstanten Wert an, der auf dem Gleichstromwiderstand der Probe beruht und der dem im letzten Abschnitt vorgestellten Plateau entspricht (vgl. *Abb. 6-5* Bereich 2).

Die Extrapolation dieses Plateaus über die Flanke der Elektrodenpolarisation hinaus zu $\omega = 0$ und die Interpretation des Ordinatenabschnitts als σ_{DC} sind somit zulässig.

Trägt auch ε''_{rel} wesentlich zur Leitfähigkeit bei, steigt σ' mit zunehmender Frequenz in Anschluss an das Plateau wieder an, wie es ebenfalls im vorigen Abschnitt bereits qualitativ durch Bereich 3 erklärt wurde.

6.1.4 Geometrien der Messzellen

Je nach Konsistenz der Proben wurden verschiedene Messzellen verwendet. Flüssige bzw. fließfähige Proben wie die Oligomere wurden mit der in *Abb. 6-6* links gezeigten Messzelle gemessen. Sie ist aus einer handelsüblichen UV-Küvette

aufgebaut, worin sich ein eingepasstes Teflonprofil zur Fixierung der Elektroden befindet. Die Elektrodenfläche A beträgt 24 mm^2 und der Elektrodenabstand d ist $4,5 \text{ mm}$.

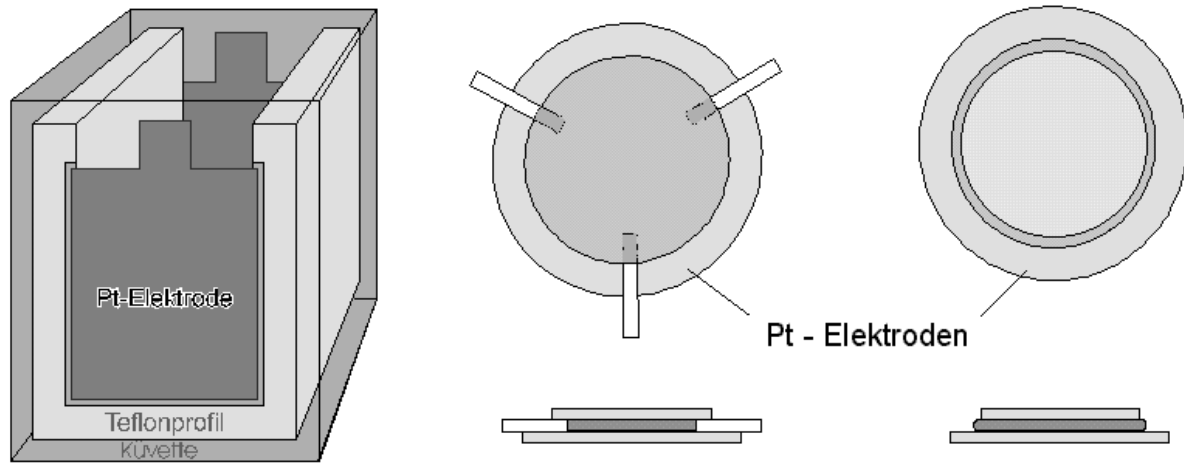


Abb. 6-6: Geometrien der Messzellen: (links) „Küvette“, (mitte) Spacer-Variante und Pressling-Variante (rechts)

Proben, die nicht mehr fließen, wurden zwischen zwei kreisförmige Elektroden von 10 mm Durchmesser ($A = 78,54 \text{ mm}^2$) gebracht, die von Teflonspacern auf einem Abstand (d) von $0,1 \text{ mm}$ gehalten werden. Dieser Aufbau ist in *Abb. 6-6* mitte dargestellt und wurde für die zähe Nanokompositprobe verwendet.

Die festen Polymerproben wurden zu Presslingen^a verarbeitet und ebenfalls zwischen zwei Elektroden, jedoch ohne Abstandhalter, platziert (*Abb. 6-6* rechts). Der Elektrodenabstand bzw. die Dicke der Presslinge wurde jeweils mit einer Mikrometerschraube bestimmt (ca. $1-1,5 \text{ mm}$) und die Elektrodenfläche beträgt wie oben $78,54 \text{ mm}^2$.

Grundsätzlich gilt zu sagen, dass mit größerem Elektrodenabstand eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhalten werden konnte. Daher wurde bei Proben mit „Sandwich“-Anordnung (*Abb. 6-6* rechts) auf eine ausreichende Dicke der Presslinge geachtet.

Eine Vergrößerung des Elektrodenabstands bewirkt eine Erhöhung des (absoluten) ohmschen Widerstands der Probe und verringert ihre Kapazität, wodurch der Strom, der durch die Messzelle fließt, um eben diesen Faktor verringert wird. Auf diese

^a Verarbeitung war analog zu IR - Presslingen, so dass gleiche Werkzeuge verwendet wurden.

Weise könnte der zugängliche Messbereich der verwendeten Geräten beeinflusst werden .

Zudem verkleinert sich der absolute Fehler bei der Dickenmessung, was den relativen Fehler der Messung ebenfalls verkleinert. Grundsätzlich könnte der Elektrodenabstand noch durch Schwankungen im Anpressdruck verfälscht werden. Jedoch ist es unwahrscheinlich, dass ein Pressling, der unter einem Gewicht von 10 bis 15 t gepresst wurde, durch das leichte Andrehen einer Kontaktschraube seine Dicke wesentlich ändert.

6.2 Diffusionskoeffizient mittels PFG-NMR-Spektroskopie^[72,73], a

Diese auf der Kernspinresonanz basierende Methode erlaubt durch Anwendung von gepulsten Feldgradienten (*engl.*: Pulsed Field Gradient) die Bestimmung von sehr kleinen Diffusionskoeffizienten. Ausgewertet wird dazu das sog. Spinecho, weshalb die PFG-NMR Spektroskopie in der Abfolge der elektromagnetischen Frequenzpulse sehr dem bekannten Spinecho-Experiment ähnelt. In der Praxis hat sich eine PFG-Spinecho-Sequenz von Stejskal und Tanner^[74] bewährt, die auch für diese Messungen verwendet wurde und im folgenden ausführlich beschrieben wird. Alternativ wurde für die Messungen auch eine *stimulated echo*-Sequenz von Tanner^[75] verwendet.

Die Kernspins lassen sich sehr anschaulich als Vektoren darstellen, die Betrag und Richtung ihrer magnetischen Momente repräsentieren, weshalb sie auch zur Beschreibung dieser Methode herangezogen werden.

Die Pulsfolge des PFG-Spinecho-Experiments ist in *Abb. 6-7* dargestellt. Ausgangspunkt a) sind magnetische Momente (z.B. von Protonen), die sich in einem Magnetfeld B_0 , das konventionell in z-Richtung liegt, befinden. Sie richten sich so aus, dass eine Gesamtmagnetisierung ebenfalls in z-Richtung resultiert. Diese Magnetisierung wird durch einen 90° -Puls in die (x,y)-Ebene ausgelenkt, in der sie mit ihrer Larmorfrequenz um die z-Achse rotiert. Während der Präzession unterliegen die magnetischen Momente internen wie auch externen Wechselwirkungen, die die Larmorfrequenz beeinflussen. Die Spins weisen dadurch geringfügige Unterschiede

^a Die PFG-NMR-Messungen wurden von Dr. Michael Schuster am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt.

auf und verlieren allmählich ihre Phasenkohärenz, d.h. sie fächern auf (Abb. 6-7b). Dieser Vorgang wird als Dephasierung bezeichnet.

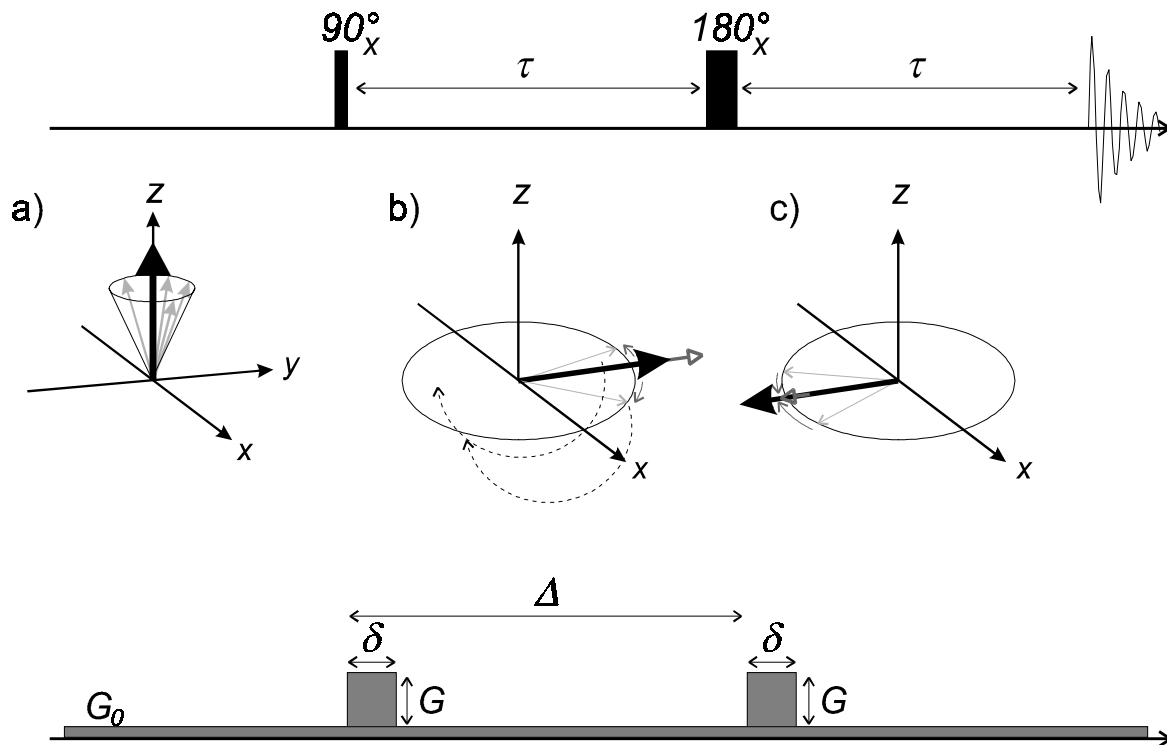


Abb. 6-7: Pulssequenz des PFG-Spinecho-Experiments

Interne Wechselwirkungen sind chemische Verschiebung, J -Kopplungen oder dipolare Kopplungen, externe Wechselwirkungen sind Magnetfeldinhomogenitäten. Infolge dieser Dephasierung klingt das in der Empfängerspule registrierte Signal allmählich ab. Sofern die verantwortlichen Wechselwirkungen statischer Natur sind und nur einzelne Spins betreffen, kann das Auffächern durch einen 180° -Puls in x - oder y -Richtung umgekehrt werden. Dies erfolgt nach der Zeit τ und die Spins werden im Prinzip an der (x,z) - bzw. (y,z) -Ebene gespiegelt. Darauffolgend bewegen sie sich wieder aufeinander zu, so dass die Signalintensität wieder zunimmt. Nach weiterer Zeit τ fallen die Spins schließlich wieder zusammen, und das detektierte Signal erreicht sein Maximum: das Echo (Abb. 6-7c). Intensitätsverluste durch zeitlich fluktuierende Wechselwirkungen werden im Spinecho-Experiment nicht wiederhergestellt, wie die sog. „echte“ oder „natürliche“ T_2 -Relaxation.

In der PFG-Spinecho-Sequenz wird nun unmittelbar nach dem 90° -Puls für eine gewisse Zeit δ zusätzlich in z -Richtung ein magnetischer Feldgradient G angelegt. Auf diese Weise wird die z -Koordinate jedes Spins in seiner Larmorfrequenz kodiert.

D.h., der Spin präzediert je nach Aufenthaltsort im Gradientenfeld mit entsprechender Larmorfrequenz um die z-Achse und fächert daher mit unterschiedlicher Geschwindigkeit auf. Nach dem 180°-Puls wird erneut ein identischer magnetischer Feldgradient angelegt. Befindet sich ein Spin in diesem Augenblick an der selben z-Koordinate wie zum Zeitpunkt des ersten Pulses, kompensieren sich die Wirkungen beider Gradientenpulse, und nach einer weiteren Zeit τ kommt es zu einem maximalen Spinecho, das die gleiche Intensität besitzt wie im einfachen Spinecho-Experiment. Diffundiert der Spin jedoch in der Zeit zwischen den beiden Gradientenpulsen in eine andere Position entlang der z-Achse, ist die Kompensation unvollständig, da unterschiedliche magnetische Felder auf ihn wirkten. Als Folge davon wird das Spinecho um so stärker abgeschwächt, je größer die Strecke ist, die das Teilchen zwischen den beiden Pulsen entlang der z-Achse zurückgelegt hat. Aus dem Abfall der Echointensität M in Abhängigkeit von der Intensität G des Pulses, seiner Dauer δ , und den Zeiten zwischen den beiden Hochfrequenz- bzw. Gradientenpulsen τ bzw. Δ lässt sich schließlich nach (Gl. 6-26) der Selbstdiffusionskoeffizient D eines Spins bzw. Teilchens ermitteln. Eine Auftragung $\ln(M/M_0)$ gegen G^2 ergibt eine Gerade, deren Steigung proportional zum Diffusionskoeffizienten ist. Zur Berechnung bekannt sein müssen dann γ, δ und Δ .

$$M = M_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2} - (\gamma\delta G)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad \text{Gl. 6-26}$$

γ ist das magnetogyrische Verhältnis des beobachteten Kerns und T_2 ist die Zeitkonstante der oben erwähnten *natürlichen* T_2 -Relaxation.

Befinden sich in einer Probe mehrere Spezies, deren Kerne verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen, können ihre Diffusionskoeffizienten unabhängig von einander gemessen werden (DOSY, diffusion-ordered spectroscopy). Bei den durchgeführten Messungen wurde daher ein zusätzlicher, permanenter Gradient G_0 angelegt, so dass jeweils die *durchschnittlichen* Diffusionskoeffizienten aller Kerne einer Sorte (^1H oder ^{19}F) erhalten werden sollte. Durch ^1H ließen sich somit die Proben (Oligomere, Polymere) beschreiben und unabhängig davon mit ^{19}F das Triflatanion der zugesetzten Säure.

6.3 Beschreibung von Transportprozessen^[76]

Die Ionenleitung stellt, wie bereits erwähnt, einen Transportprozess dar. Ihre Temperaturabhängigkeit lässt sich theoretisch mit Gleichungen beschreiben, die im folgenden näher differenziert und erklärt werden.

In der **Arrhenius-Gleichung** :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Gl. 6-27}$$

stellt σ_0 die Grenzleitfähigkeit für $T \rightarrow \infty$ dar, und E_a ist die Aktivierungsbarriere, an deren Überwindung der betreffende Prozess geknüpft ist. Die Bewegung der Ionen durch die Polymermatrix wird hier als thermisch aktivierter Prozess betrachtet, bei dem die Ladungsträger eine Potentialschwelle überwinden müssen, um in ein benachbartes freies Minimum zu gelangen. Bei einem solchen Arrhenius-Verhalten - meist bei Temperaturen unter T_g - wird die Teilchenwanderung als Hüpfprozess veranschaulicht, dessen Aktivierungsenergie der bestimmende Faktor für die Leitfähigkeit ist. Mit zunehmender Temperatur steigt die Leitfähigkeit an, da die mittlere Energie zunimmt und ein größerer Anteil der Ionen eine zur Überwindung der Potentialschwelle ausreichende Energie besitzt.

Oberhalb einer Referenztemperatur T_0 (siehe Abschnitt 6.3.1) kann der Ionen-transport in Flüssigkeiten oder amorphen Polymeren durch die empirische **Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)-Gleichung** beschrieben werden.

$$\sigma = A_T \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad A_T \propto T^{-1/2} \quad \text{Gl. 6-28}$$

Ein VTF-Verhalten deutet darauf hin, dass die Ionenleitung an eine kooperative Bewegung von molekularen Kettensegmenten gebunden ist. Der Bezug der Parameter (A_T , B und T_0) zur Modellvorstellung wird weiter unten aufgezeigt.

Zu Bemerkungen gilt es, dass es ursprünglich Viskositätseigenschaften von unterkühlten Flüssigkeiten waren, die mit einer VTF-Gleichung (Gl. 6-29) beschrieben wurden.

$$\eta = C_T \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad C_T \propto T^{1/2} \quad \text{Gl. 6-29}$$

Ein Zusammenhang zwischen Viskosität bzw. Diffusion und Leitfähigkeit lässt sich über die Stokes-Einstein- (Gl. 6-30) und die Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 6-31) herstellen.

$$D_i = \frac{kT}{6\pi r_i \eta} \quad \text{und} \quad \sigma_i = \frac{c_i q_i^2}{kT} D_i \quad \text{Gl. 6-30 und Gl. 6-31}$$

D_i ist dabei der Diffusionskoeffizient einer Spezies i , r_i ist ihr hydrodynamischer Radius. c_i stellt die Konzentration und q_i die Ladung der bewegten Teilchen dar. Die gesamte auf Diffusion zurückzuführende Leitfähigkeit σ einer Lösung setzt sich für eine ideale Lösung additiv aus den Beiträgen der einzelnen Spezies zusammen.

Obwohl Gl. 6-30 streng genommen nur für die Diffusion ungeladener Kugeln in einem idealen Medium gültig ist, folgen häufig auch die Diffusion geladener Teilchen und die Leitfähigkeit einer VTF-Gleichung.

Für die Vorfaktoren in Gl. 6-28 bzw. Gl. 6-29 wird eine Temperaturabhängigkeit von $A_T \propto T^{-1/2}$ bzw. $C_T \propto T^{1/2}$ angegeben^[76]. Aus experimentellen Daten lässt sich ein solcher Zusammenhang kaum belegen denn auch für weitere, willkürlich gewählte Exponenten n für T^n mit $0 \leq n \leq 1$ ist die Anpassung praktisch gleich gut^[10]. Um die erhaltenen Daten mit denen der Modellverbindungen vergleichen zu können, wurde auch in dieser Arbeit ein Temperaturabhängigkeit von $A_T \propto T^{-1/2}$ angenommen^[10].

6.3.1 Das freie Volumen und Zusammenhang zum VTF-Verhalten

Bei diesem Modell wird angenommen, dass sich zwischen den Polymerketten leerer Raum, das sog. freie Volumen befindet (V_f), das aufgrund der unzulänglichen Packung ungeordneter Polymerketten entsteht und den unbesetzten Stellen entspricht^[68].

Das beobachtbare, spezifische Volumen V eines Materials setzt sich auf dieser Grundlage zusammen aus dem van der Waals-Volumen V_0 der einzelnen Moleküle und dem freien Volumen V_f des Systems. Es gilt also:

$$V = V_0 + V_f \quad \text{Gl. 6-32}$$

Jeder dieser Terme ist temperaturabhängig und so nimmt V_0 aufgrund thermisch angeregter Molekülschwingungen mit steigender Temperatur stetig zu, egal ob die Probe als Glas oder geschmolzen vorliegt. Das freie Volumen ist bis zu einer gewissen Temperatur, der Glastemperatur T_g , nahezu konstant und nimmt dann oberhalb rasch zu. Das Freie Volumen ist dann groß genug, um Bewegung und Konformationswechsel der Polymerkettensegmente zuzulassen.

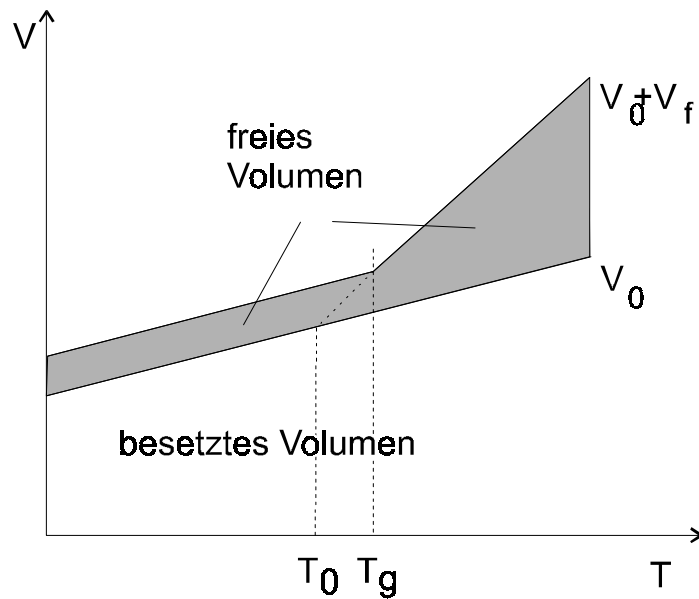


Abb. 6-8: Freies und besetztes Volumen in amorphen Materialien

Dies äußert sich makroskopisch durch einen Übergang vom glasartigen zum gummiartigen Zustand oder Schmelze. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird die molekulare Bewegung immer heftiger und man nimmt an, dass der Großteil der thermischen Volumenänderung auf Veränderungen des freien Volumens beruht.

Damit im Einklang steht die Beobachtung, dass die Geschwindigkeit von Transportprozessen stark abnimmt, wenn die Probe von der Schmelze in den Glaszustand übergeht.

Der Zustand $V_f = 0$ wird in der Praxis nicht erreicht, da die molekulare Bewegung bereits beim Erreichen der Glastemperatur soweit verlangsamt wird, so dass es zu keiner weiteren Kontraktion des freien Volumens mehr kommt. Oder anders gesagt: Beim Erreichen von T_g wird ein bestimmtes kritisches freies Volumen unterschritten und die molekulare Dynamik eingefroren. Im Glaszustand wird somit ein gewisses freies Volumen konserviert, und entsprechend stellt Abb. 6-8 für $T < T_g$ einen Nichtgleichgewichtszustand dar. Bei Kenntnis des thermischen

Ausdehnungskoeffizienten kann jedoch durch Extrapolation eine Temperatur T_0 ermittelt werden, bei der das freie Volumen hypothetisch Null würde. Es handelt sich hierbei um die sog. kritische Temperatur (T_0) wie sie in der VTF-Gleichung (Gl. 6-28) vorkommt. Für viele glasbildende Systeme gilt der Zusammenhang: $T_g - T_0 \approx 50$ K.

Daraus ableiten lässt sich, dass unterschiedliche Materialien mit vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei gleicher reduzierter Temperatur ($T - T_0$) das gleiche freie Volumen und in diesen Systemen befindliche Teilchen näherungsweise die gleiche Beweglichkeit besitzen. Durch Auftragung von experimentellen Daten gegen die reduzierte Temperatur ($T - T_0$) lässt sich daher der Einfluss des freien Volumens auf diese Daten eliminieren.

Die Transportprozesse lassen sich nun ebenso in Abhängigkeit des freien Volumens beschreiben. So fand Doolittle^[77] (Gl. 6-33) empirisch einen Zusammenhang zwischen Viskosität und freiem Volumen, für flüssige Kohlenwasserstoffe bei „ausreichend hohe Temperaturen“:

$$\eta = A \exp\left(B \frac{V_0}{V_f}\right), \quad \text{Gl. 6-33}$$

B ist hierbei eine dimensionslose Konstante (Wert ungefähr 1) und die Viskosität ist mit dem Verhältnis zwischen freiem und besetzten Volumen über eine Exponentialfunktion verknüpft.

Der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit des freien Volumens ist über eine Beziehung von Cohen und Turnbull^[78] (Gl. 6-34) zugänglich.

$$D = g a^* u \exp\left(-\gamma \frac{V^*}{V_f}\right) \quad u \propto T^{1/2} \quad \text{Gl. 6-34}$$

Grundlegend bei der Herleitung ist die Annahme, dass die Diffusion nicht als aktivierter Prozess sondern, als Folge einer ständigen Umverteilung des freien Volumens zu betrachten ist. Der Vorfaktor setzt sich aus einem geometrischen Faktor g , dem ungefähren molekularen Durchmesser a^* und der thermischen Energie u zusammen, wobei für letztere $u \sim T^{1/2}$ gilt, was die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors der VTF-Gleichungen für σ , D , und η (Gl. 6-28 und Gl. 6-29) begründet. γ ist ein Korrekturfaktor, der die Überlappung der freien Volumina der einzelnen Moleküle beschreibt, und V^* ist das kritische freie Volumen, das ein

Molekül(Segment) für einen Diffusionsprozess benötigt. Durch die Temperaturabhängigkeit der Expansion des freien Volumens ist es möglich, Gl. 6-34 in eine Funktion der Temperatur zu überführen. Die Expansion des freien Volumens wird von Cohen und Turnbull gemäß Gl. 6-35 beschrieben, wobei dort ein konstantes V_0 für den Temperaturbereich T_0 bis T angenommen wird.

$$V_f = V_0 \left(\exp \left(\int_{T_0}^T \alpha(T) dT \right) - 1 \right) \quad \text{Gl. 6-35}$$

α ist der thermische Ausdehnungskoeffizient, und T_0 ist auch hier die Temperatur, bei der V_f Null wird. Ersetzt man $\alpha(T)$ und V_0 durch die für das Intervall $[T_0, T]$ gültigen Mittelwerte α und V_m , erhält man den vereinfachten Ausdruck:

$$V_f = \alpha V_m (T - T_0) \quad \text{Gl. 6-36}$$

Einsetzen von Gl. 6-36 in Gl. 6-34 ergibt schließlich den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten

$$D = ga^* u \exp \left(-\gamma \frac{V^*}{\alpha V_m (T - T_0)} \right). \quad \text{Gl. 6-37}$$

und durch Einsetzen in die Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 6-31) erhält man für die Leitfähigkeit die schon Anfangs beschriebene VTF-Form (Gl. 6-28). Die dort erwähnten Parameter A_T und B können aus dieser Herleitung durch

$$A_T = cq^2 ga^* \frac{u}{kT} \quad (A_T \sim T^{-1/2}) \quad \text{Gl. 6-38}$$

$$B = \gamma \frac{V^*}{\alpha V_m} \quad \text{Gl. 6-39}$$

ausgedrückt werden.

Zur Datenanalyse wurden aufgrund der Vergleichbarkeit der Ergebnisse analog zu Literatur^[10] die folgenden Gleichungen mit temperaturkonstanten Parametern A verwendet.

$$\sigma = \frac{A_\sigma}{\sqrt{T}} \exp \left(-\frac{B}{T - T_0} \right) \quad \text{Gl. 6-40} \quad \text{mit } A_\sigma = \frac{cq^2}{k} ga^* \cdot \frac{u}{\sqrt{T}}$$

$$D = A_D \sqrt{T} \exp \left(-\frac{B}{T - T_0} \right) \quad \text{Gl. 6-41} \quad \text{mit } A_D = ga^* \cdot \frac{u}{\sqrt{T}}$$

Die Bedeutung der Parameter lässt sich anhand der *Gl. 6-38* und *Gl. 6-39* darstellen und ihre Konsequenz auf die Leitfähigkeit abschätzen.

Der Parameter A stellt mathematisch lediglich einen Skalierungsfaktor in Richtung der Ordinate dar. Physikalisch gesehen haben geometrische Verhältnisse (g) und thermische (u) Bewegung der Moleküle (a^*) Einfluss auf die Diffusion bzw. den Ladungstransport. Die Ladungsträgerdichte (c) trägt zu dem Faktor A bei, so dass eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte theoretisch eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt. Aus diesem Grund wurden die Proben, wie später gezeigt wird, mit Trifluormethansulfonsäure (Dotierung, siehe *Abschnitt 3.1*) versetzt.

Der Parameter B ist der Quotient aus kritischem Volumen (V^*) und durchschnittlichem Volumen (V_m) und dem Ausdehnungskoeffizienten (α) des freien Volumens. Der Parameter steckt im Exponentialterm und beeinflusst somit die Krümmung der Kurve. Bei kleinem B ist die Kurve stärker gekrümmt und die Leitfähigkeit steigt schneller an. Das ist der Fall, je kleiner das kritische Volumen und je größer die Zunahme des freien Volumens (αV_m) mit der Temperatur ist.

Der Parameter T_0 ist mathematisch gesehen ein empirischer Fitparameter^[76]. Physikalisch erklärt man T_0 als Temperatur, bei dem das freie Volumen gleich Null ist, auch wenn das nur hypothetisch ist.

Grundlegend ist noch einmal zu betonen, dass ein Arrhenius-Verhalten meist für starre Systeme beobachtet wird, in denen der Transport mit der Überwindung einer Energiebarriere verbunden ist und somit ein Hüpfprozess von Energieminimum zu benachbartem Energieminimum stattfindet.

Vogel-Tamman-Fulcher bzw. Cohen und Turnbull betrachten Prozesse wie Fließen, Diffusion oder Ionenleitung als Folge der kontinuierlichen Umordnung des freien Volumens, wobei die Bewegung eines Teilchens in einen sich auftuenden Hohlraum nicht mit der Überwindung einer Energiebarriere verknüpft ist. Impliziert wird dadurch gleichzeitig, dass der Transportprozess an eine kooperative, molekulare Dynamik des Polymers geknüpft ist.

Die Williams-Landel-Ferry-Gleichung – (WLF-Gleichung) ^[76]

Sie beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Verschiebungsfaktors ($a(T)$) durch die Beziehung :

$$\lg a(T) = \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \text{ mit } a(T) = \frac{\tau(T)}{\tau(T_{ref})} \quad \text{Gl. 6-42}$$

Der Verschiebungsfaktor kann auch als das Verhältnis zwischen den Relaxationszeiten τ bei der Temperatur T und einer Referenztemperatur T_{ref} angegeben werden.

Überhaupt kann Gl. 6-29 in die sogenannte WLF-Gleichung überführt werden, die ihrerseits der VTF-Gleichung (Gl. 6-28) entspricht und analoge Gleichungen lassen sich ebenfalls für die Viskosität η , den Diffusionskoeffizienten D oder die Leitfähigkeit σ aufstellen.

Die Theorie des freien Volumens und die empirisch gefundene WLF- bzw. VTF-Gleichung (Gl. 6-28 bzw. Gl. 6-42) beschreiben also unabhängig von einander den gleichen physikalischen Sachverhalt, nämlich die Kontrolle der Leitfähigkeit durch die Segmentbewegungen der Polymerketten.

Für eine geeignete Referenztemperatur erhält man für nahezu alle Polymere oder organische, glasbildende Systeme die gleichen temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren $a(T)$, wobei als Referenztemperatur oft $T_g - 50 \text{ K}$ (entspricht ungefähr T_0) oder T_g selbst gewählt wird.

Trägt man die Verschiebungsfaktoren einer Messgröße (η , σ , $D...$) gegen die reduzierte Temperatur auf, ist ein Zusammenfallen der gemessenen Kurven (Masterkurve) von verschiedenen Proben ein Indiz für einen Zusammenhang zwischen dem untersuchten Prozess und der Segmentbewegung in diesen Materialien.

7 Leitfähigkeit und molekulare Diffusion – Ergebnisse

Die hergestellten Verbindungen wurden, wie in *Kapitel 3* beschrieben, vorbereitet und zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit mit dielektrischer Spektroskopie untersucht. Die Proben unterscheiden sich zum einen durch ihr Molekulargewicht(-sverteilung) und zum anderen in der Länge ihrer Spacer, die das Imidazol an das Rückgrat anbinden. Die Einflüsse dieser beiden Faktoren sollte im Hinblick auf die Leitfähigkeit untersucht werden. Analysiert wurden die erhaltenen Daten durch Anpassung an die VTF-Gleichung. Wie später deutlich wird, lassen sich die Leitfähigkeiten damit sehr gut beschreiben. Der typische Kurvenverlauf ist beispielsweise in *Abb. 7-1* dargestellt. Gemessen wurde in der Regel bei Temperaturen von -30 bis 160°C und in einem Frequenzbereich von 10^{-1} bis 10^6 Hz.

7.1 Leitfähigkeit - reine Verbindungen

7.1.1 Modifizierte Kieselgele

Die reinen, modifizierten Kieselgele (A300-ImS, A300-ImL, OX50-ImS und OX50-ImL) wurden zu Presslingen verarbeitet und durch dielektrische Spektroskopie untersucht. Von den OX50-Derivaten konnten jedoch keine ausreichend stabilen Presslinge und somit keine Leitfähigkeiten erhalten werden. Bei den A300-Derivaten gelangen zwar die Presslinge, doch auch hier wurde keine Leitfähigkeit gefunden. Um auszuschließen, dass es sich um ein Kontaktproblem handelt, wurden zusätzlich Presslinge mit Gold bedampft. Doch auch hier zeigte sich keine Leitfähigkeit, so dass das Material als nicht leitend zu bezeichnen ist.

Zur Erklärung können die Ergebnisse der Pfropfung aus *Abschnitt 4.2.3* herangezogen werden. Wie dort aufgezeigt, beträgt der Abstand der Pfropfgruppen (d) 1,2 bis 1,4 nm. Der Abstand ist offensichtlich zu groß, bzw. die Gruppen sind in zu geringer Anzahl vorhanden, so dass durch die Imidazolendgruppen kein weitreichendes Wasserstoffbrückennetzwerk aufgebaut werden kann. Ein Protonentransport ist somit über weite Strecken nicht möglich.

7.1.2 Oligomere und Polymere

Leitfähigkeit abhängig vom Spacer

Zur Betrachtung werden zunächst die Proben getrennt nach ihrem Molekulargewicht aufgetragen, d.h. in die Gruppen ClmS-A, -B und PlmS eingeteilt. In den Auftragungen kann so die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von den verwendeten Spacern beobachtet werden. Die ClmS-A Proben sind in *Abb. 7-1* dargestellt. Sie bestehen nahezu vollständig aus zyklischen Tetrameren und stellen die Fraktion mit dem kleinsten Molekulargewicht dar.

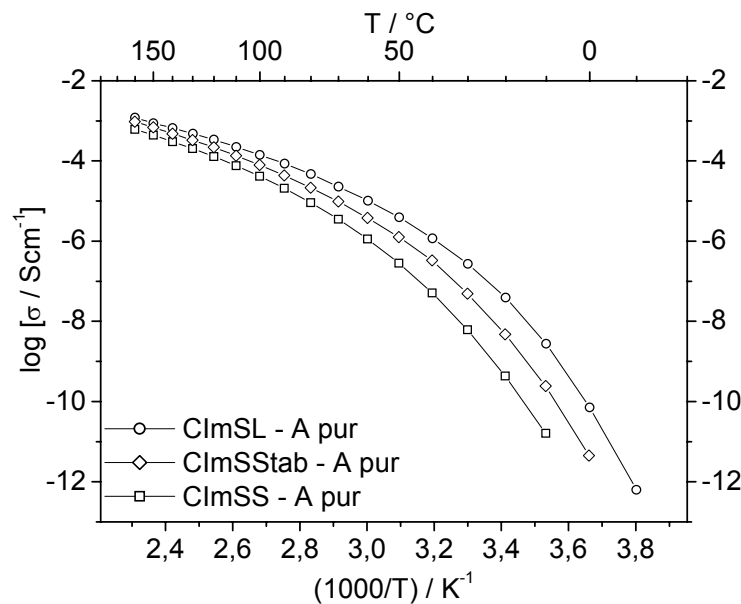


Abb. 7-1: Leitfähigkeit der ClmS-A Derivate in Arrhenius-Auftragung

Die Leitfähigkeiten nehmen mit steigender Temperatur zu und die Messkurven zeigen in der Arrhenius-Auftragung (gegen $1/T$) eine Krümmung, was ein VTF-Verhalten nahe legt. Tatsächlich wird bei einer Anpassung an die VTF-Gleichung eine sehr hohe Korrelation ($R^2 = 1,000$) erreicht. Die daraus erhaltenen Fitparameter sind in *Tab. 7-1* dargestellt. Dieses Verhalten ist ein Hinweis darauf, dass die Ionenleitung durch die molekulare Dynamik des Substrats bestimmt wird.

Die Krümmung der Kurven ist für die verschiedenen Spacer unterschiedlich stark, d.h. die Werte steigen bis ca. 100°C unterschiedlich stark an und nähern sich dann bis 160°C einander an. Dabei zeigt das ClmSL-A (langer Spacer) über den gesamten Temperaturbereich die höchste Leitfähigkeit und erreicht bei 160°C $1,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Mit etwas geringerer Leitfähigkeit findet man das ClmSStab-A (mittellanger Spacer), das bei 160°C ein σ von $9,55 \cdot 10^{-4}$ S/cm zeigt. Das entspricht einer Abnahme um den

Faktor 1,2. Das ClmSS-A (kurzer Spacer) zeigt in diesem Vergleich die geringsten Werte und liegt bei 160°C bei $6,17 \cdot 10^{-4}$ S/cm (Verringerung um Faktor 1,9 bezogen auf ClmSL-A). Aus dieser Analyse folgt: Ein längerer Spacer erhöht die Leitfähigkeit, auch wenn der das Imidazolsystem prinzipiell verdünnt. Leitend werden die Verbindungen erst im Bereich der Glasübergangstemperatur, was sich sehr gut mit dem freien Volumen Modell (*Absatz 6.3.1*) und dem VTF-Verhalten deckt. So ist auch der Leitfähigkeitstrend $\sigma_{\text{ClmSL-A}} > \sigma_{\text{ClmSStab-A}} > \sigma_{\text{ClmSS-A}}$ umgekehrt proportional zu dem Trend der Glasübergangstemperaturen ($T_{g(\text{ClmSL-A})} < T_{g(\text{ClmSStab-A})} < T_{g(\text{ClmSS-A})}$), d.h. je geringer die T_g umso flexibler das Material und umso höher die Leitfähigkeit. Dies hat bei geringeren Temperaturen (< ca. 100°C) wesentlich größere Auswirkung (stärkere Erhöhung der Leitfähigkeit) als bei höheren. Zur weiteren Interpretation lassen sich die VTF-Parameter und auch die Auftragung der Leitfähigkeit sowie der Verschiebungsfaktoren ($\sigma(T)/\sigma(T_{ref})$) gegen die reduzierte Temperatur ($T-T_g$), wie später im Kapitel dargestellt, heranziehen.

Bei der Betrachtung der höhermolekularen ClmS-B und PlmS Proben ergeben sich tendenziell die gleichen Beobachtungen. Deren Messkurven sind in *Abb. 7-2* und *Abb. 7-3* dargestellt und die Proben in den jeweiligen Diagrammen unterscheiden sich auch hier durch ihre Spacerlänge.

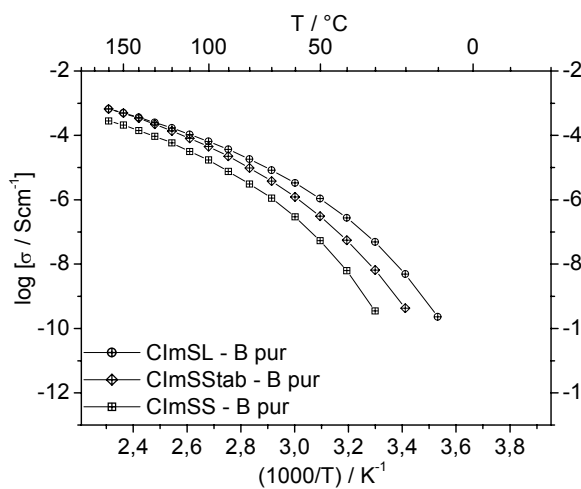


Abb. 7-2: Leitfähigkeit der ClmS-B Derivate in Arrhenius-Auftragung

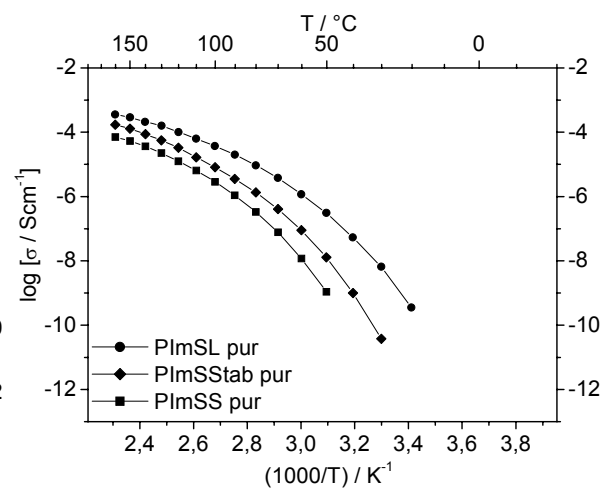


Abb. 7-3: Leitfähigkeit der PlmS Derivate in Arrhenius-Auftragung

In der Arrhenius Auftragung ist hier in beiden Fällen ebenfalls deutlich ein VTF-Verhalten zu erkennen. Die Tendenz der Leitfähigkeit ist analog zu den A-Proben,

nämlich: $\sigma_{P(C)ImSL(-B)} > \sigma_{P(C)ImSStab(-B)} > \sigma_{P(C)ImSS(-B)}$. Auch hier steht sie in umgekehrter Relation zu den jeweiligen Glasübergangstemperaturen. Bei 160°C ergeben sich Leitfähigkeiten von: $2,82 \cdot 10^{-4}$ S/cm (CImSS-B), $6,61 \cdot 10^{-4}$ S/cm (CImSStab-B und CImSL-B), $7,08 \cdot 10^{-5}$ S/cm (PImSS), $1,70 \cdot 10^{-4}$ S/cm (PImSStab) und $3,55 \cdot 10^{-4}$ S/cm (PImSL).

Der wesentliche Unterschied zwischen A-, B- und PImS Proben liegt somit bei den jeweils gemessenen Leitfähigkeiten, so dass eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht abzuleiten ist, was später in diesem Kapitel diskutiert wird.

Trägt man die Leitfähigkeiten gegen die reduzierte Temperatur auf und wählt man als Referenztemperatur T_g , so lässt sich der Einfluss unterschiedlicher, molekularer Beweglichkeit der Verbindungen bei gleicher Temperatur eliminieren. Die Glasübergangstemperatur definiert schließlich äquivalent aber unabhängig für alle Verbindungen den gleichen Prozess, nämlich das Einsetzen von Segmentbewegung bzw. molekularer Dynamik und somit Leitfähigkeit. Ihre Verwendung als Bezugstemperatur liegt daher nahe, denn das freie Volumen der diversen Verbindungen sollte dann vergleichbar sein (vorausgesetzt der Volumenausdehnungskoeffizient von V_f ist für alle Verbindungen gleich) und dadurch in der Auftragung keinen Einfluss zeigen. Unter der Voraussetzung, dass die Dichten der Substanzen ebenfalls vergleichbar sind, können nun Unterschiede der Leitfähigkeit hinsichtlich weiterer Parameter betrachtet werden. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da sich die Spacer chemisch sehr ähnlich sind.

Parameter, die unabhängig vom freien Volumen Einflüsse zeigen können, sind die Imidazolkonzentration in der Substanz, die Beweglichkeit oder die Anzahl der Ladungsträger. Die zunehmende Spacerlänge stellt, wie bereits erwähnt, prinzipiell eine Verdünnung dar, wobei die Spacerunterschiede relativ gering sind. Der Imidazol-Massenanteil beträgt bei den S-Derivaten 33,8 %, bei den Stab-Derivaten 31,6 % und bei den L-Derivaten 27,7 % und die Anzahl der Ladungsträger wird ausschließlich durch die Autoprotolyse des Imidazols bestimmt (siehe *Kapitel 7.3.1*).

Spacer und Oligomer(Polymer)rückgrat können bei diesen Systemen als eine Art „Lösungsmittel“ für das Imidazol gesehen werden, die die Dissoziation beeinflussen könnten. Der chemische Unterschied der Spacer-Rückgrat-Systeme

(„Lösungsmittel“) zwischen den S-, L- und Stab-Derivaten ist extrem gering, so dass keine unterschiedlichen Dissoziationsgrade erwartet werden. Im Hinblick auf die gezeigten, nur wenig verschiedenen Imidazolanteile sollte daher die Imidazolkonzentration keinen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit ausüben. Legt man diese Argumentation zugrunde, dann sollten keine wesentlichen Unterschiede der Leitfähigkeiten (in Auftragung gegen $(T-T_g)$) festzustellen sein.

Die folgenden Abbildungen zeigen zum einen die ermittelten Fitkurven (jeweils links, $\log \sigma$ gegen T) und zum anderen die Leitfähigkeit als Funktion der reduzierten Temperatur (jeweils rechts, $\log \sigma$ gegen $(T-T_g)$), die hier ausschließlich diskutiert wird.

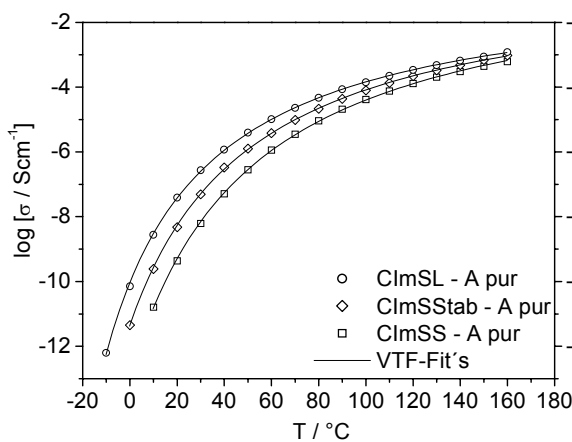


Abb. 7-4: Leitfähigkeit der ClmS-A Derivate mit jeweiliger VTF-Anpassung

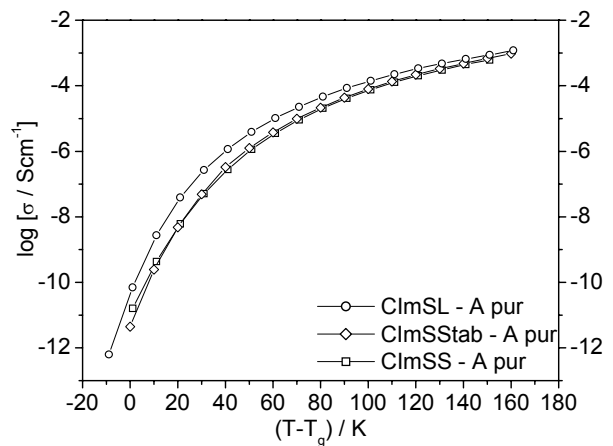


Abb. 7-5: Leitfähigkeit der ClmS-A Derivate, aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur

Bei Betrachtung der Auftragnungen Abb. 7-5, Abb. 7-7 und Abb. 7-9 ist deutlich die Annäherung bzw. Überlagerung der jeweiligen Kurven festzustellen.

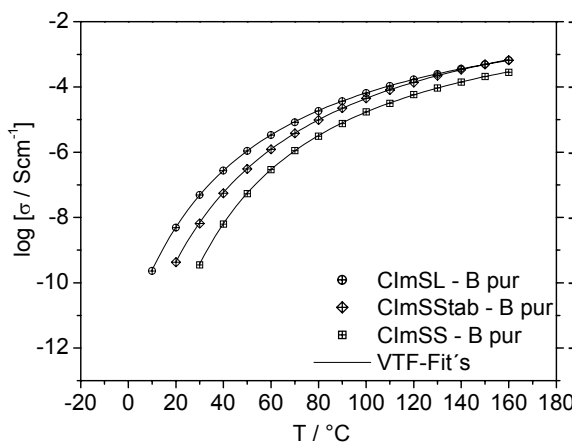


Abb. 7-6: Leitfähigkeit der ClmS-B Derivate mit jeweiliger VTF-Anpassung

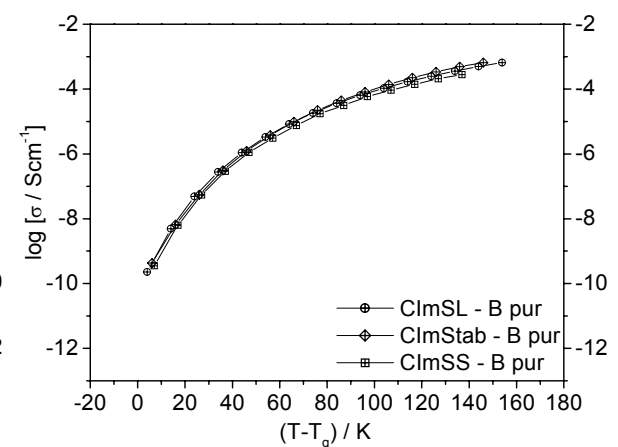


Abb. 7-7: Leitfähigkeit der ClmS-B Derivate, aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur

Die Leitfähigkeit wird folglich maßgeblich vom Erweichungsverhalten bestimmt und aus den geringen Abweichungen voneinander ist auch keine systematische Abhängigkeit von der Imidazolkonzentration ersichtlich, so dass die oben erläuterte Einschätzung konsistent erscheint.

Die etwas größere Abweichung der ClmSL-A Werte im tieferen Temperaturbereich in *Abb. 7-5* könnte generell auf Abweichungen aller gemachten Annahmen beruhen. Ein Unterschied des Ausdehnungskoeffizienten könnte aufgrund des hoch beweglichen Spacers eine plausible Erklärung sein. Die Leitfähigkeiten der ClmS-B-Derivate sind in der Auftragung gegen die reduzierte Temperatur nahezu deckungsgleich über den gesamten Temperaturbereich.

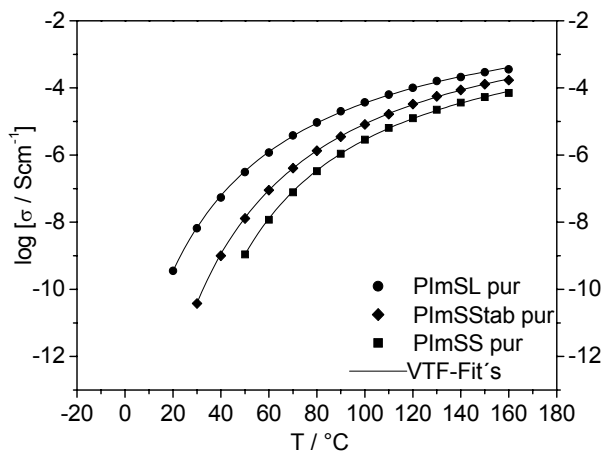


Abb. 7-8: Leitfähigkeit der PlmS Derivate mit jeweiliger VTF-Anpassung

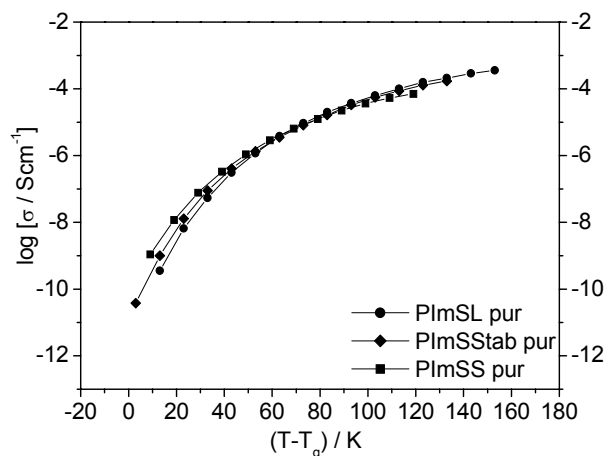


Abb. 7-9: Leitfähigkeit der PlmS Derivate, aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur

Die Leitfähigkeiten der Polymere variieren bis zu einer reduzierten Temperatur von 60°C sichtbar (siehe *Abb. 7-9*). Das S-Derivat zeigt dort die höchste, das L-Derivat die geringste Leitfähigkeit und PlmSStab liegt dazwischen. Diese Reihenfolge könnte mit der Imidazolkonzentration begründet werden, jedoch ist zu bemerken, dass die Polymere verzweigt sind und somit auch entsprechend unterschiedliche Beweglichkeiten denkbar sind. Bei $(T-T_0) > 60^{\circ}\text{C}$ sind die Kurven nahezu deckungsgleich.

Leitfähigkeit abhängig vom Molekulargewicht^a

Die untersuchten Materialien können neben den Spacern auch hinsichtlich ihres Molekulargewichtes differenziert werden. Die ClmS-A-Derivate stellen die Fraktion mit dem geringsten Molekulargewicht dar, während die ClmS-B-Derivate von höhermolekularer Natur sind. Die höchsten Molekulargewichte haben die Polymere (PlmS).

In *Abb. 7-10*, *Abb. 7-11* und *Abb. 7-12* sind die Verbindungen getrennt nach Spacertyp aufgetragen, woraus die Molekulargewichtsabhängigkeit der Leitfähigkeit leicht ersichtlich wird.

Bei Betrachtung der S-Derivate in *Abb. 7-10* zeigen sich deutlich unterschiedliche temperaturabhängige Leitfähigkeiten, wobei die A-Probe die höchste Leitfähigkeit zeigt ($\sigma(160^\circ\text{C}) = 6,17 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$). ClmSS-B zeigt eine um den Faktor 2,2 und PlmSS um 8,7 verringerte Leitfähigkeit.

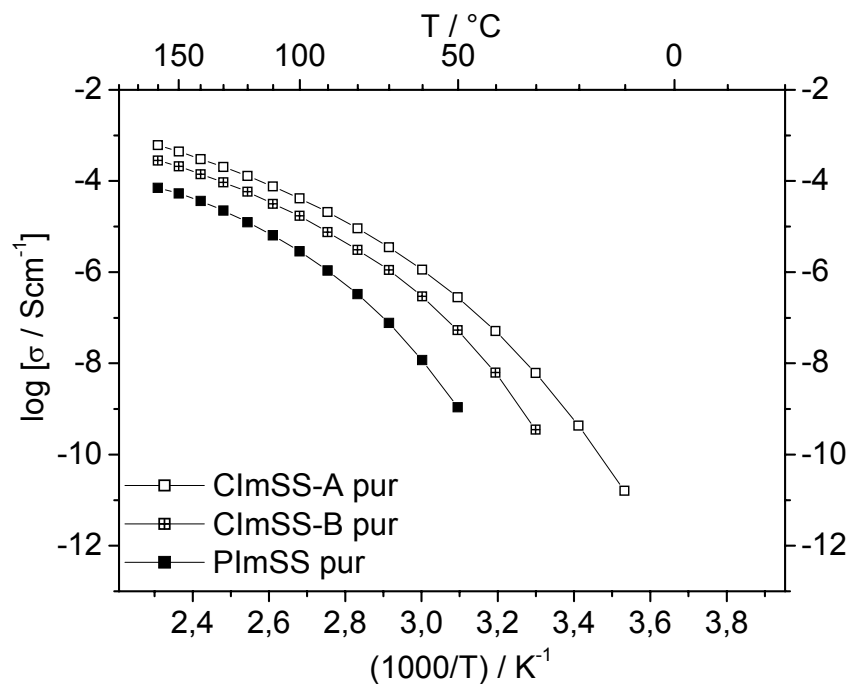


Abb. 7-10: Leitfähigkeit der S-Derivate in Arrhenius-Auftragung

Die Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmendem Molgewicht steht auch hier in umgekehrter Relation zu den Glasübergangstemperaturen: Höheres Molgewicht zeigt höhere T_g und resultierend daraus wird geringere Leitfähigkeit erhalten.

^a Die Molekulargewichte sind in *Abschnitt 4.1.2* angegeben.

Gleiches gilt für die L- (Abb. 7-11) und Stab-Derivate (Abb. 7-12) die sich analog verhalten.

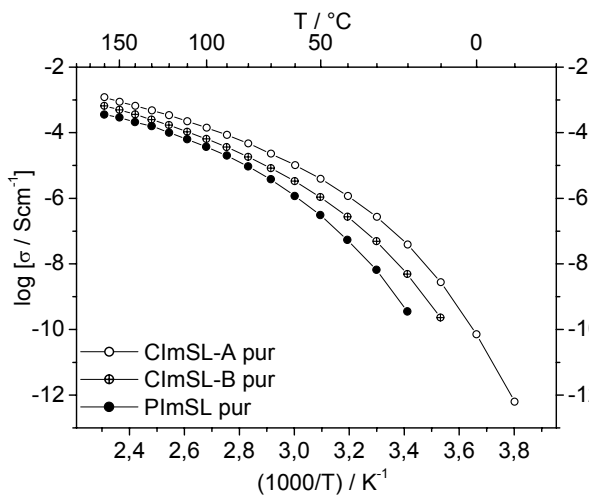


Abb. 7-11: Leitfähigkeit der L-Derivate in Arrhenius-Auftragung

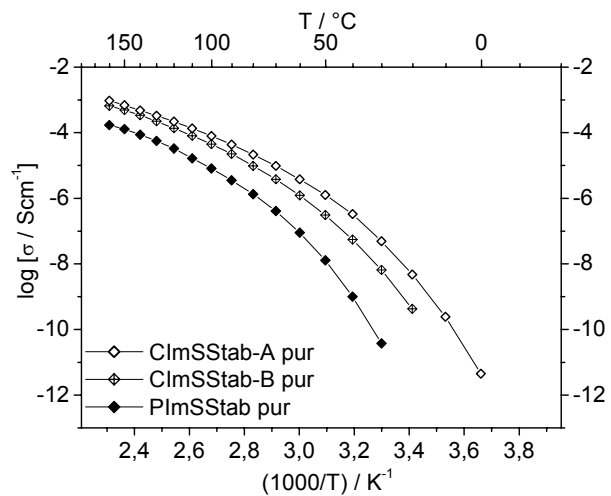


Abb. 7-12: Leitfähigkeit der Stab-Derivate in Arrhenius-Auftragung

Jedoch sind die Faktoren der Abnahme unterschiedlich zu denen der S-Derivate. Im Vergleich zum ClmSL-A zeigt das ClmSL-B eine um 1,8 und das PlmSL eine um 3,4 verringerte Leitfähigkeit. Die Abnahme ist im Fall des PlmSL also wesentlich geringer als beim PlmSS.

Beim ClmSStab-B ist es ähnlich, d.h. die Leitfähigkeit ist im Vergleich zum ClmSStab-A um den Faktor 1,4 geringer und beim PlmSStab ist eine Erniedrigung um 5,6 festzustellen.

Betrachtet man die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten in einer Auftragung gegen $(T-T_g)$, so nähern sich auch hier die Messkurven einander an. Somit ist ebenfalls festzuhalten, dass die Leitfähigkeit fast ausschließlich durch das Erweichungsverhalten, bzw. freie Volumen bestimmt wird, was das Konzept der Strukturdiffusion bestätigt. In den Abbildungen sind die Messkurven wiederum nach Spacertyp sortiert. Bei den S-Derivaten in Abb. 7-13 ist eine Abweichung des PlmSS festzustellen. Bei tiefer Temperatur ist die Leitfähigkeit geringfügig größer als bei den Oligomeren. Dieser Trend kehrt sich jedoch bei einer reduzierten Temperatur von 80°C um, so dass die Leitfähigkeit dann geringer ist als bei den Oligomeren. Bei gleicher Monomereinheit ist die Imidazolkonzentration identisch und dieser Einfluss somit auszuschließen.

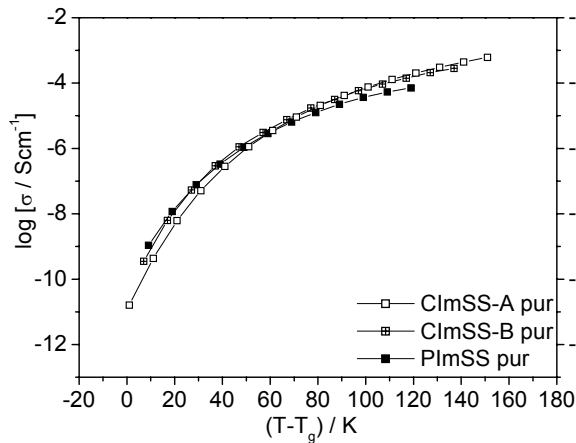


Abb. 7-13: Leitfähigkeit der S-Derivate, aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur

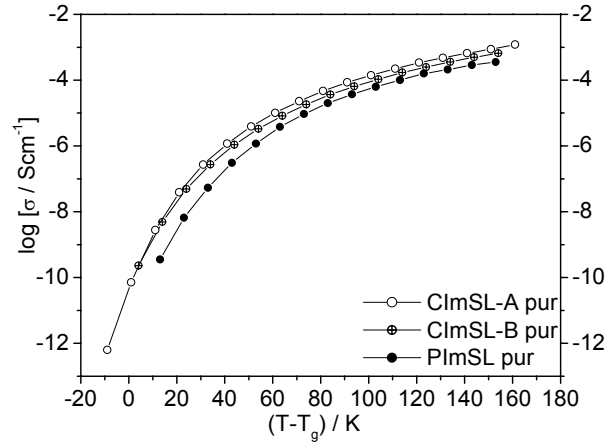


Abb. 7-14: Leitfähigkeit der L-Derivate, aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur

Bei den L-Derivaten in *Abb. 7-14* zeigt das Polymer ebenfalls eine merkliche Abweichung von den Oligomeren A und B. Hier ist die Leitfähigkeit des PlmSL im Vergleich über den gesamten Temperaturbereich geringer. Die Stab-Derivate sind in *Abb. 7-15* dargestellt und auch dort weicht das Polymer von den Oligomeren ab. Im Bereich der reduzierten Temperatur von 80-140°C ist eine kleinere Leitfähigkeit von PlmSStab festzustellen.

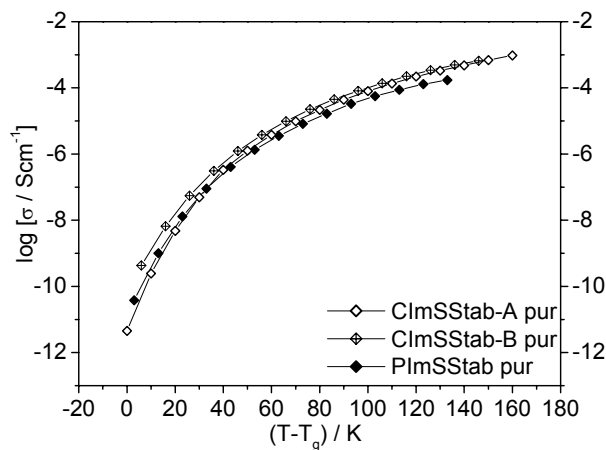


Abb. 7-15: Leitfähigkeit der Stab-Derivate, aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur

Auffällig ist, dass jeweils die Polymere eine Abweichung in der Leitfähigkeit zeigen, die generell bei höheren Temperaturen unter den Oligomeren liegt. Als Grund dafür kann die Verzweigung der Polymere angeführt werden, die die Bewegung außerordentlich einschränkt. D.h. das zur Verfügung stehende freie Volumen kann nicht effektiv genutzt werden.

WLF-Verhalten

Normiert man schließlich die Leitfähigkeit auf einen Wert, der bei einer Referenztemperatur gemessen wurde, und trägt den sogenannten Verschiebungsfaktor $\sigma(T)/\sigma(T_{ref})$ gegen die reduzierte Temperatur auf, so ist ein Zusammenfallen der Messkurven festzustellen. In *Abb. 7-16* ist diese Auftragung für alle reinen Verbindungen dargestellt. Als Referenztemperatur wurde $T_g + 100K$ gewählt, da für alle Substanzen T_{ref} im vermessenen Temperaturbereich liegen sollte. Man beobachtet damit das in *Abschnitt 6.3.1* beschriebene WLF-Verhalten - die Bildung einer Masterkurve.

Es ist also das freie Volumen und damit direkt verbunden, die molekulare Dynamik die bei diesen Verbindungen den Ladungstransport bestimmt. Dies gilt gleichermaßen für die verschiedenen Spacerlängen und auch das Molekulargewicht.

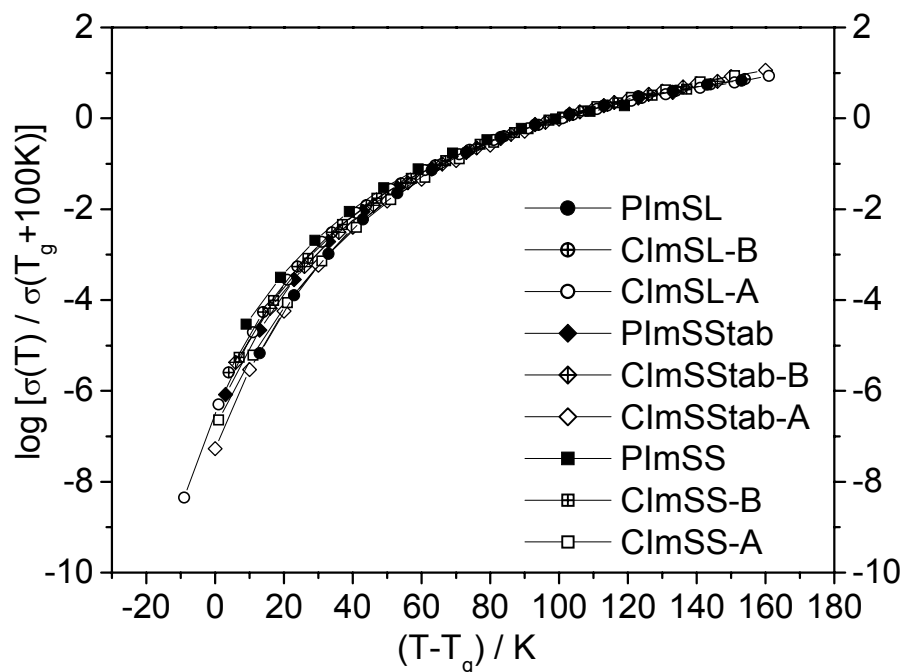


Abb. 7-16: WLF-Auftragung der reinen Verbindungen (Verschiebungsfaktor gegen reduzierte Temperatur)

Die Leitfähigkeit, die aufgrund von Strukturdiffusion zustande kommt, wird somit entscheidend von der Flexibilität des Systems geprägt.

Zusammenhang zwischen VTF-Parameter und Leitfähigkeit

Durch die Fitparameter, die in *Tab. 7-1* zusammengestellt sind, kann das Verhalten der Verbindungen anhand des freien Volumen-Modells betrachtet werden.

Tab. 7-1: VTF-Parameter der Leitfähigkeit der reinen Verbindungen

	A / S cm⁻¹ K^{1/2}	B / K	T₀ / K (°C)	R²	(T_g-T₀) / K
ClmSS-A pur	19,92	1536	222 (-51)	1,000	60
ClmSS-B pur	3,26	1191	244 (-29)	1,000	52
PlmSS pur	0,89	1076	262 (-11)	1,000	52
ClmSL-A pur	6,24	1184	220 (-53)	1,000	52
ClmSL-B pur	4,68	1218	225 (-48)	1,000	54
PlmSL pur	2,48	1117	237 (-36)	1,000	43
ClmSStab-A pur	10,43	1336	221 (-52)	1,000	52
ClmSStab-B pur	13,93	1420	227 (-46)	1,000	60
PlmSStab pur	2,95	1229	248 (-25)	1,000	52

Prinzipiell ist eine Abnahme des Parameters *A* mit zunehmendem Molekulargewicht festzustellen. Bei den S-Derivaten liegt die Abnahme bezogen auf ClmSS-A für ClmSS-B bei einem Faktor von 6,1 und bei PlmSS 22,4. Bei den längeren Seitenketten ist die Verringerung weniger drastisch. Das Verhältnis $A(\text{ClmSL-A}) / A(\text{PlmSL})$ beträgt 2,5 und $A(\text{ClmSStab-A}) / A(\text{PlmSStab})$ ist 3,5. Diese Abnahmen sind erheblich und anhand der maßgebenden Größen aus *Gl. 6-40* nicht zu erklären. Die Ladungsträgerkonzentration (*c*) ist ein bestimmender Faktor für *A*. Durch die, wie weiter oben erläutert, große chemische Ähnlichkeit der Verbindungen ist *c* als nahezu konstant anzusehen, so dass Faktoren von 2,5 oder 22,4 viel zu groß sind, um damit erklärt werden zu können. Die verbleibenden Größen a^* , g und u werden sicherlich durch das Molekulargewicht beeinflusst, jedoch ist eine Quantifizierung nicht möglich.

Ein ausschlaggebender Grund für die überproportionale Abnahme von *A* könnte der Mechanismus der Strukturdiffusion sein, der sich nicht aus *Gl. 6-40* herleiten lässt, der aber sicherlich die VTF-Parameter beeinflusst. Beim Mechanismus der Strukturdiffusion werden prinzipiell die Ladungsträger (Protonen) von einer Imidazoleinheit zur nächsten weitergereicht. Die Protonenübertragung gestaltet sich

jedoch wesentlich komplizierter und ist ein Vorgang, an dem auch die umgebende Koordinationssphäre (benachbarte Imidazolmoleküle) beteiligt ist^[11]. Dies erfordert eine erhebliche kooperative, molekulare Bewegung die zwar vom freien Volumen bestimmt ist, an der aber auch Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Imidazoleinheiten, beteiligt sind. Es scheint daher plausibel, dass kein quantitativer Zusammenhang zwischen A und den molekularen Eigenschaften (Imidazolanteil oder Molekulargewicht) der Verbindungen abzuleiten ist. Die Strukturdiffusion bietet in diesem Zusammenhang zumindest eine qualitative Erklärung für die überproportionale Abnahme von A mit zunehmendem Molgewicht.

Im Parameter B findet sich der Zusammenhang zwischen thermischer Expansion und Leitfähigkeit. Die Abnahme für die jeweiligen Spacer ist unterschiedlich und die Werte der Polymere sind im Vergleich zu den Oligomeren verringert. So nimmt B bei PImSS im Vergleich zu CImSS-A um 30 % ab, während sich $B(\text{PImSL})$ lediglich um 6 % verringert. $B(\text{PImSStab})$ nimmt im Vergleich zu CImSStab um 8 % ab. Die B-Proben zeigen eine uneinheitliche Tendenz: $B(\text{CImSS-B}) < B(\text{CImSS-A})$ aber, $B(\text{CImSL-B})$ und $B(\text{CImSStab-B})$ nehmen gegenüber den A-Proben leicht zu. Eine genauere Interpretation ist aufgrund der vielen Faktoren die dieser Parameter (G . 6-39) vereinigt kaum möglich. Eine Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten würde helfen, die verantwortlichen molekularen Größen zu identifizieren. Denn aufgrund der unterschiedlich langen Spacer ist es denkbar, dass sich die Verbindungen in Dichte und/oder Volumenausdehnung unterscheiden.

Eine Auswertung der Parameter A und B abhängig vom verwendeten Spacer ist gleichermaßen problematisch. Es wird unterschiedliches Verhalten gefunden, das keine eindeutige Tendenz zeigt.

T_0 hängt wie T_g stark von intermolekularen Imidazol-Wechselwirkungen sowie dem Molekulargewicht ab und liegt rund 40 bis 60K unter der Glasübergangstemperatur.

7.2 Leitfähigkeit - Säuredotierte Verbindungen

Gemäß Gl. 6-40 sollte, wie bereits dort erwähnt, die Leitfähigkeit durch Zugabe von Ladungsträgern (Protonen) erhöht werden. Die Dotierung wurde wie in Kapitel 3 beschrieben mit der extrem starken Trifluormethansulfonsäure (TfOH) durchgeführt. Wie aus Literatur^[10] ersichtlich, dissoziiert diese vollständig und führt ihrem Anteil entsprechend, zu einer vollständigen Protonierung.

M. Schuster hat ferner gezeigt, dass die Leitfähigkeit durch Dotierung im besten Fall bis auf das 200fache gesteigert werden konnte. Jedoch wird mit zunehmender Dotierung eine Sättigung der Leitfähigkeit beobachtet. Bis zu einem Dotierungsgrad von ca. 5 % ist eine starke Zunahme der Leitfähigkeit festzustellen die allerdings bei weiterer Säurezugabe kaum mehr zunimmt. Ab ca. 10 % Dotierung wird ein Plateau erreicht, d.h. Dotierung mit mehr als 10 mol% Säure hat keine Auswirkungen mehr auf die Leitfähigkeit.

Anhand der ClmSS-A (Abb. 7-17) und ClmSL-A (Abb. 7-18) Proben wurde dieses Verhalten nachvollzogen, um einen einheitlichen, vergleichbaren Dotierungsgrad für alle Proben zu finden. Grundsätzlich ist eine Erhöhung der Leitfähigkeit festzustellen, jedoch ist das Ausmaß wesentlich geringer.

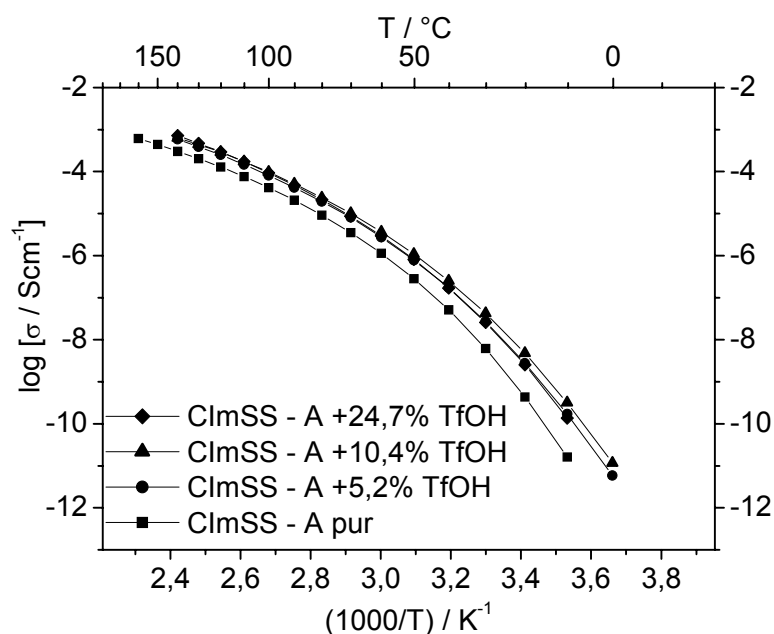


Abb. 7-17: Leitfähigkeit von ClmSS-A im reinen Zustand und nach Dotierung mit CF_3SO_3H

Beim ClmSS-A und ClmSL-A ist eine Steigerung der Leitfähigkeit um Faktor 2 festzustellen. Dies wird bereits mit einer Dotierung von 5,2 bzw. 7.5 % erreicht.

Höhere Dotierungsgrade, wie 25 oder sogar 44 % zeigen also auch hier keinen weiteren Einfluss auf die Leitfähigkeit.

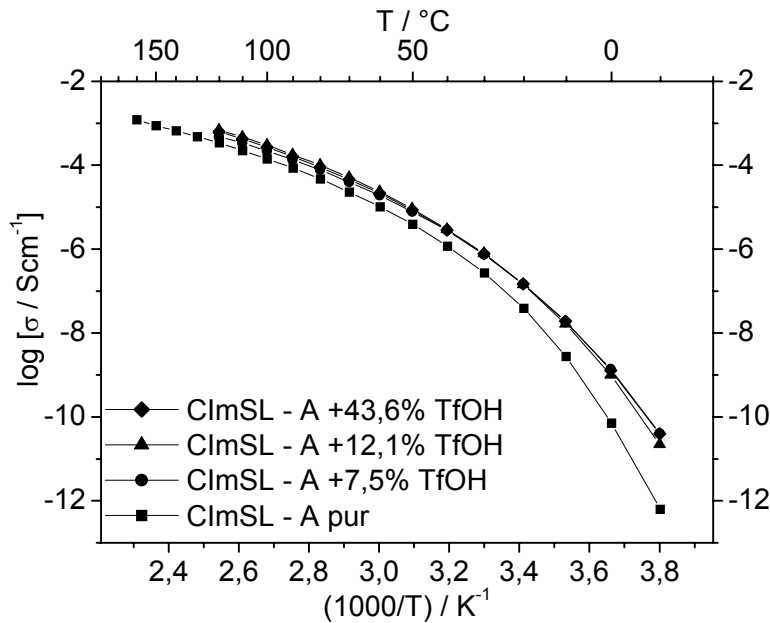


Abb. 7-18: Leitfähigkeit von ClmSL-A im reinen Zustand und nach Dotierung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Zur Dotierung der weiteren Proben wurde daher ein einheitlicher Dotierungsgrad von 10 % vorgesehen, um zum einen sicherzustellen, dass die Dotierung im Bereich der Leitfähigkeitssättigung liegt und zum anderen, dass die Säuremenge nicht zu groß ist, um eventuelle weitere Effekte vernachlässigen zu können.

Die Kurven der dotierten Proben in Abb. 7-17 und Abb. 7-18 scheinen ab ca. 50°C zu den jeweiligen reinen Substanzen lediglich ordinatenverschoben zu sein, wie man es bei einer Erhöhung des VTF-Parameters A erwarten würde. Bei Temperaturen kleiner als 50°C wird das Verhältnis dotiert zu undotiert zunehmend größer als 2, nämlich: bei 0°C ist $\sigma(\text{ClmSS-A } +10,4\% \text{ TfOH}) / \sigma(\text{ClmSS-A pur}) = 14$, $\sigma(\text{ClmSL-A } +12,1\% \text{ TfOH}) / \sigma(\text{ClmSL-A pur}) = 19$ und bei -10°C sogar 30. Durch die Dotierung werden die Glastemperaturen der Verbindungen verringert, sodass die größeren Faktoren bei kleineren Temperaturen mit einem Weichmachereffekt - hervorgerufen durch TfOH - erklärt werden können, denn gerade bei kleinen Temperaturen ist die Mobilität der Protonen bzw. der Imidazolmoleküle der maßgebende Faktor.

Sämtliche gemessenen Werte der dotierten Proben lassen sich wiederum mit sehr hoher Korrelation durch die VTF-Gleichung (Gl. 6-40) anpassen. Die ermittelten Fitparameter sind in Tab. 7-2 zusammengestellt und werden weiter unten diskutiert.

Die Dotierung der B-Derivate und der Polymere ist in *Abb. 7-19* bzw. *Abb. 7-20* dargestellt. Es zeigt sich hier das analoge Verhalten zu den A-Derivaten. Eine Säurezugabe von 10 mol% bewirkt im Fall der B-Derivate, wie bei den A-Derivaten, eine Zunahme der Leitfähigkeit um Faktor ca. 2 bei 160°C. Bei den Polymeren ist die Zunahme etwas größer und liegt bei Faktor: 4 (PlmSStab), 4,4 (PlmSL) und 6,6 (PlmSS).

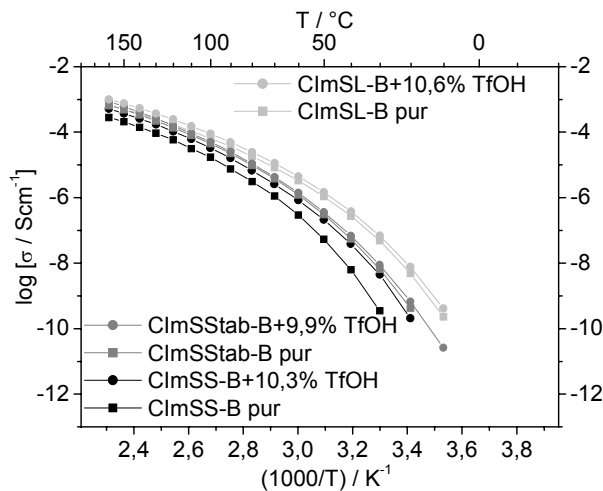


Abb. 7-19: Leitfähigkeit der B-Derivate im reinen Zustand und nach Dotierung (ca. 10%)

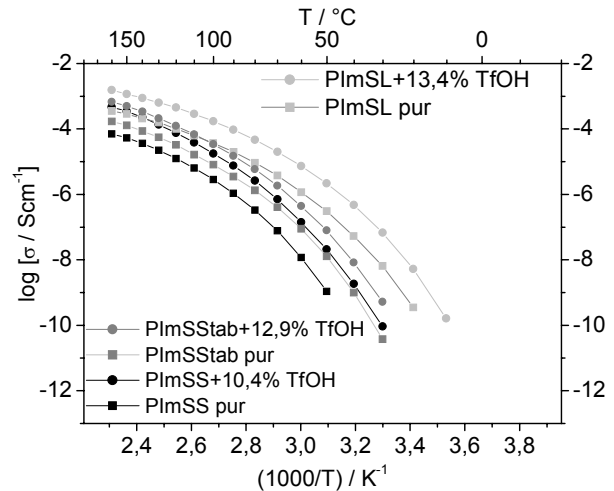


Abb. 7-20: Leitfähigkeit der Polymere im reinen Zustand und nach Dotierung (ca. 10%)

Generell ist bei allen Proben der gleiche Einfluss des Spacers und des Molekulargewichts zu erkennen, der auch schon bei den reinen Verbindungen gefunden wurde. Prinzipiell: Je länger der Spacer und je geringer das Molgewicht umso höher die Leitfähigkeit. Reduziert man dies auf die thermischen Eigenschaften der Verbindungen, lässt sich noch einfacher sagen: Je geringer die T_g desto höher die Leitfähigkeit. Um diese Relation zu eliminieren, werden die Leitfähigkeiten, wie schon bei den reinen Verbindungen, gegen die reduzierte Temperatur aufgetragen. In *Abb. 7-21* sind die reinen sowie die dotierten Proben von ClmSS-A und ClmSL-A dargestellt. Sämtliche Kurven fallen nahezu zusammen, so dass auch hier keine Unterschiede bzgl. Spacer oder Ladungsträgerkonzentration zu erkennen sind. Bereits bei den reinen Verbindungen verhielten sich die unterschiedlichen Spacer in der Darstellung gegen die reduzierte Temperatur identisch. Die in der dortigen Diskussion aufgeführten Argumente greifen auch hier, sodass dieses Verhalten nicht ungewöhnlich erscheint.

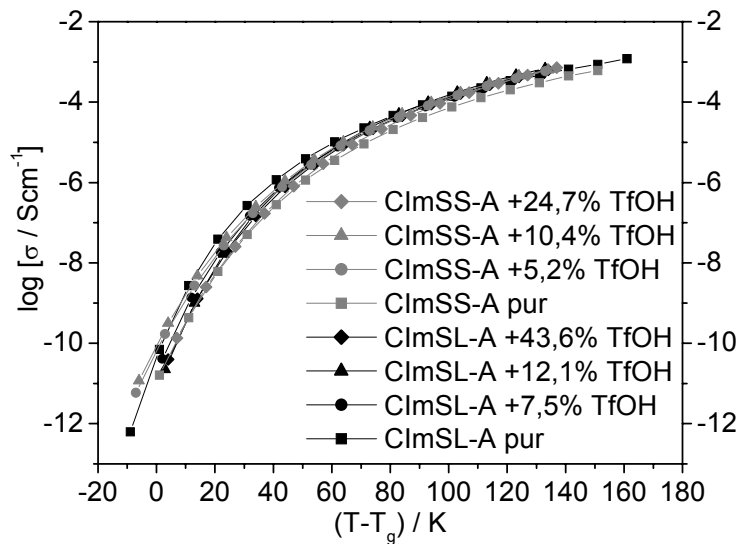


Abb. 7-21: Auftragung von ClmSS-A und ClmSL-A dotiert und rein gegen die reduzierte Temperatur

Jedoch überlagern sich hier auch die Kurven unterschiedlich dotierter Materialien, die schließlich in ihrer Ladungsträgerkonzentration verschieden sind und daher eine Abweichung zeigen sollten. Begründet werden kann dieses Verhalten zum einen dadurch, dass sich die Leitfähigkeiten von dotierten und nicht dotierten Proben nur um Faktor 2 unterscheiden und dieser Parameter in dieser Darstellung daher „untergeht“. Zum anderen werden durch die Dotierung die Glastemperatur und somit strukturelle Eigenschaften der Probe beeinflusst, die in einer Auftragung gegen die reduzierte Temperatur ebenfalls eliminiert werden. Im Umkehrschluss dazu ergibt sich, dass auch die Leitfähigkeit der dotierten Verbindungen ausschließlich durch das freie Volumen bestimmt ist. Nähere Aussagen zur Ladungsträgerzugabe und der Beeinflussung des freien Volumens können aus den VTF-Parametern weiter unten erhalten werden.

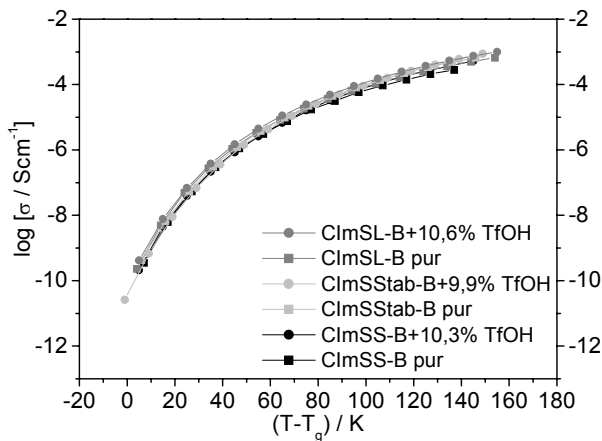


Abb. 7-22: Auftragung der B-Derivate dotiert und rein gegen die reduzierte Temperatur

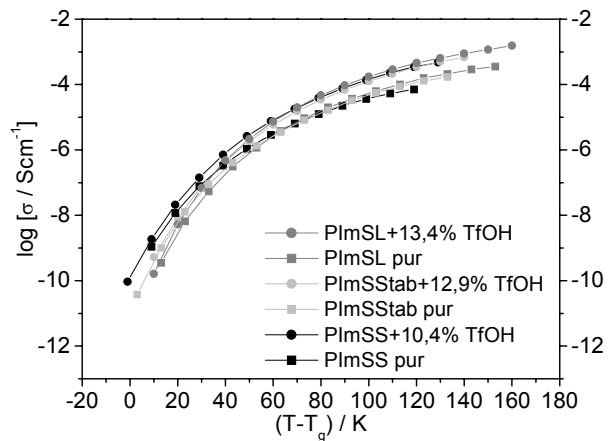


Abb. 7-23: Auftragung der Polymere dotiert und rein gegen die reduzierte Temperatur

Bei den B-Derivaten in *Abb. 7-22* fallen die Kurven ebenfalls zusammen, so dass auch hier keine weiteren Aussagen getroffen werden können, bzw. das bereits erklärte Verhalten bestätigt wird. Die Polymere, die in *Abb. 7-23* dargestellt sind, zeigen differenziertes Verhalten. Generell rücken die Kurven näher zusammen und überlagern sich bis zu einer reduzierten Temperatur von ca. 50°C. Bei höherer Temperatur ist eine Separation der reinen und dotierten Proben festzustellen die jeweils wiederum zusammen fallen. Die dotierten Proben haben dabei eine höhere Leitfähigkeit, so dass die Erklärung der Abweichung durch den größeren Ladungsträgeranteil nahe liegt.

Auch die WLF-Auftragung *Abb. 7-24* zeigt das schon bekannte Verhalten und beweist erneut die strukturunterstützte Leitfähigkeit: Strukturdiffusion. Es ist also das freie Volumen und damit direkt verbunden, die molekulare Dynamik die bei diesen Verbindungen den Ladungstransport bestimmt. Man beobachtet damit das in *Abschnitt 6.3.1* beschriebene WLF-Verhalten, die Bildung einer Masterkurve - alle Kurven fallen zusammen. Bei reduzierten Temperaturen kleiner 40°C nimmt die breite der Auffächerung zu, ohne jedoch auffällige Abweichungen zu zeigen. Als Referenztemperatur wurde wiederum $T_g + 100\text{K}$ gewählt, da für alle Substanzen T_{ref} im vermessenen Temperaturbereich liegen sollte.

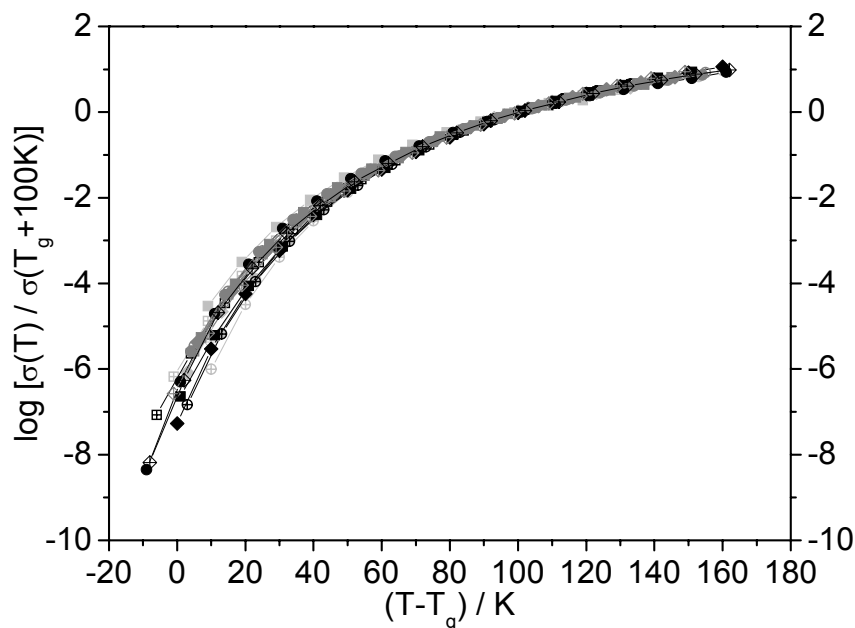


Abb. 7-24: WLF-Auftragung aller Proben rein und mit ca. 10% Dotierung

Man kann also festhalten, dass das freie Volumen bzw. die Beweglichkeit in allen Verbindungen der für den Ladungstransport bestimmende Faktor ist. Der Mechanismus der Protonenleitung bleibt dabei im wesentlichen von der Spacerlänge, dem Molekulargewicht und auch der Menge der zugesetzten Säure unbeeinflusst.

Tab. 7-2 enthält die ermittelten VTF-Parameter, die eine weitere Interpretierung der Dotierung ermöglichen. Es werden alle drei Parameter (A, B, T_0) durch die Säurezugabe beeinflusst.

Ebenso wie die Glasstemperatur wird T_0 mit zunehmender Dotierung verringert. ($T_g - T_0$) variiert (wenige Extremwerte ausgenommen) im Bereich 50 bis 65 K. Der Einfluss der Säure wird in *Abschnitt 5.2.2* ausführlich diskutiert.

Der Parameter A steigt, wie durch *Gl. 6-40* vermutet, aufgrund des bestimmenden Faktors c mit zunehmender Dotierung jeweils an. Die Faktoren der A -Zunahme schwanken jedoch erheblich, so dass eine quantitative Auswertung, gerade im Hinblick auf die Ladungsträgerkonzentration, nicht möglich ist. Qualitativ lässt sich sagen, dass A mit zunehmender Spacerlänge aber auch mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, was auch konsistent zu den reinen Verbindungen ist.

Der B Parameter zeigt ebenfalls jeweils eine Zunahme durch die Dotierung, wobei die Änderungen relativ gering sind. Dennoch schlagen sich die zusätzlichen ionischen Wechselwirkungen und der Einfluss auf die Struktur in der kontinuierlichen Zunahme nieder.

Tab. 7-2: VTF-Parameter der Leitfähigkeiten aller Proben

	A / S cm⁻¹ K^{1/2}	B / K	T₀ / K (°C)	R²	(T_g-T₀) / K
ClmSS-A pur	19,92	1536	222 (-51)	1,000	60
+ 5,2 %TfOH	58,8	1699	212 (-61)	1,000	68
+ 10,4 %TfOH	72,56	1750	208 (-65)	1,000	71
+ 24,7 %TfOH	76,06	1708	213 (-60)	1,000	63
ClmSS-B pur	3,26	1191	244 (-29)	1,000	52
+ 10,3 %TfOH	9,86	1391	229 (-44)	1,000	59
PlmSS pur	0,89	1076	262 (-11)	1,000	52
+ 10,4 %TfOH	28,41	1525	239 (-34)	1,000	65
ClmSL-A pur	6,24	1184	220 (-53)	1,000	52
+ 7,5 %TfOH	9,73	1268	209 (-64)	1,000	52
+ 12,1 %TfOH	17,74	1308	210 (-63)	1,000	50
+ 43,6 %TfOH	18,75	1360	207 (-66)	1,000	52
ClmSL-B pur	4,68	1218	225 (-48)	1,000	54
+ 10,6 %TfOH	10,59	1331	220 (-53)	1,000	58
PlmSL pur	2,48	1117	237 (-36)	1,000	43
+ 13,4 %TfOH	9,64	1134	232 (-41)	1,000	41
ClmSStab-A pur	10,43	1336	221 (-52)	1,000	52
+ 10,9 %TfOH	14,68	1342	214 (-59)	1,000	56
ClmSStab-B pur	13,93	1420	227 (-46)	1,000	60
+ 9,9 %TfOH	34,16	1617	219 (-54)	1,000	65
PlmSStab pur	2,95	1229	248 (-25)	1,000	52
+ 12,9 %TfOH	16,97	1357	240 (-33)	1,000	53

7.3 Diffusion der Verbindungen

Zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens wurden die Proben ClmSS-B, ClmSL-B und ClmSStab-B herangezogen. Anhand der Auswertung der PFG-NMR-Messungen gemäß *Abschnitt 6.2* wurden bei diesen Verbindungen jeweils zwei Diffusionskoeffizienten erhalten, die im Folgenden mit $D(NH)$ und $D(H)$ bezeichnet werden. $D(NH)$ liegt im Bereich $2,3 \cdot 10^{-8}$ bis $2,2 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s und konnte durch frequenzabhängige Messungen der Diffusion den N-H-Protonen zugeordnet werden. Prinzipiell stellt er den gemittelten Wert aller N-H-Protonen dar, zusammengesetzt aus Anteilen schneller und langsamer Diffusion (siehe *Abschnitt 7.3.1*).

Der zweite, wesentlich kleinere Diffusionskoeffizient $D(H)$ repräsentiert alle „langsamen“ Protonen des Systems und spiegelt damit die molekulare Selbstdiffusion der Oligomere wieder, die im Bereich $6,3 \cdot 10^{-10}$ bis $6,3 \cdot 10^{-9}$ cm^2/s liegt. In *Abb. 7-25* sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten der reinen Oligomere in Arrhenius-Auftragung dargestellt.

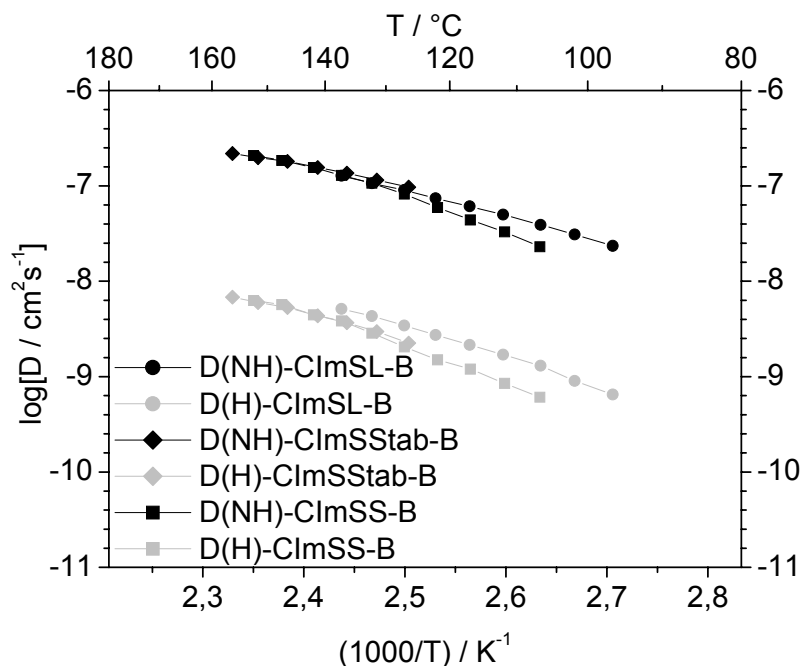


Abb. 7-25: Diffusionskoeffizienten der reinen Verbindungen

$D(NH)$ verläuft bei den jeweiligen Oligomeren nahezu parallel zu $D(H)$ und ist im Falle des ClmSS-B um den Faktor 34 größer. Das Verhältnis $D(NH)/D(H)$ ist bei ClmSL-B gleich 25 und bei ClmSStab-B gleich 32. Es findet hier also ein Protonentransport statt, der viel schneller und unabhängig von der molekularen Diffusion der Oligomere ist: die Strukturdiffusion.

Die Diffusionskoeffizienten der N-H-Protonen $D(NH)$ der einzelnen Oligomere sind sehr ähnlich und unterscheiden sich lediglich bei Temperaturen kleiner ca. 130°C , wobei $D(NH)$ von ClmSL-B dort die größten Werte zeigt. Vergleichbares ist bei $D(H)$ der verschiedenen Oligomere festzustellen, jedoch sind hier die Unterschiede deutlicher zu erkennen. ClmSL-B zeigt wiederum die höchste Diffusion und ClmSS-B die geringste. Die Moleküle von ClmSStab-B diffundieren offensichtlich nur geringfügig schneller als die von ClmSS-B. Diese Tendenz ist konform zur Leitfähigkeit, d.h. die Diffusionskoeffizienten verhalten sich auch hier in umgekehrter Relation zu den Glasübergangstemperaturen. Eine zunehmende Spacerlänge senkt die T_g und erhöht die Selbstdiffusion, d.h. obwohl das ClmSL-B das größte und schwerste Oligomer darstellt, diffundiert es am schnellsten (Abb. 7-25 und Abb. 7-26). Allerdings ist $D(H)$ der Oligomere so klein, dass die molekulare Diffusion gerade im Hinblick auf die Leitfähigkeit (Vehikelmechanismus) vernachlässigt werden kann. Im Rückschluss dazu beruht der Protonentransport also ausschließlich auf Strukturdiffusion.

Ungeachtet dessen, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Diffusion ($D(H)$ und $D(NH)$), analog zu den Leitfähigkeiten, sehr gut mit der VTF-Gleichung (Gl. 6-41) beschreiben. Problematisch ist jedoch, dass zur Anpassung nur wenige Messwerte zur Verfügung stehen, was die Genauigkeit massiv beeinträchtigt. Gerade die Krümmung zu tieferen Temperaturen wird durch die Messwerte nur unzureichend repräsentiert. Die Parameter B und T_0 werden dadurch stark beeinflusst. Nach dem Modell des freien Volumens können für Leitfähigkeit und Diffusion allerdings gleiche Werte von T_0 angenommen werden. Es scheint angebracht, diesen Parameter zur Auswertung der Diffusionsdaten auf den für die Leitfähigkeit erhaltenen Wert festzulegen und die verbleibenden Parameter an die gemessenen Diffusionskoeffizienten anzupassen. Die erhaltenen Kurven stimmen sehr gut mit den Messwerten überein und sind für die reinen Oligomere in Abb. 7-26 dargestellt. Die dazugehörigen VTF-Parameter sind in Tab. 7-3 aufgeführt.

Trägt man die Diffusionskoeffizienten gegen die reduzierte Temperatur auf, erhält man, wie in Abb. 7-27 dargestellt, für die Verbindungen nahezu parallele Kurven.

Zum Vergleich der molekularen Diffusion $D(H)$ der Oligomere wäre zunächst eine Betrachtung der Molekulargewichte angebracht, denn grundsätzlich würde man mit zunehmendem Molgewicht eine Abnahme der Diffusion erwarten. Aufgrund der

Molekulargewichtsverteilung der ClmS-B-Derivate (vgl. *Abschnitt 4.1.2*) ist dies jedoch schwierig. Unter der Voraussetzung vergleichbarer Molekulargewichtsverteilung kann das Diffusionsverhalten jedoch qualitativ anhand der nominellen Monomer-Molekulargewichte diskutiert werden. Das ClmSS-B wird demnach durch die kürzeste Seitenkette als die leichteste Komponente ($M_w(\text{Monomereinheit}) = 198 \text{ g/mol}$) und das ClmSL-B mit dem längsten Spacer und einer Monomereinheit von 242 g/mol als die schwerste Komponente angenommen. Das ClmSStab mit einer Monomereinheit von 212 g/mol liegt entsprechend dazwischen.

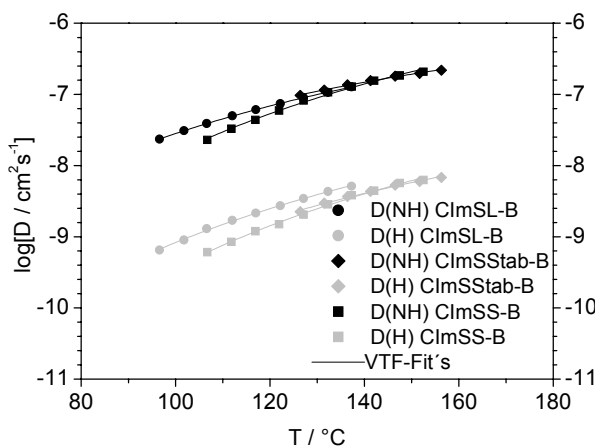


Abb. 7-26: Diffusionskoeffizienten der ClmS-B Derivate mit jeweiliger VTF-Anpassung

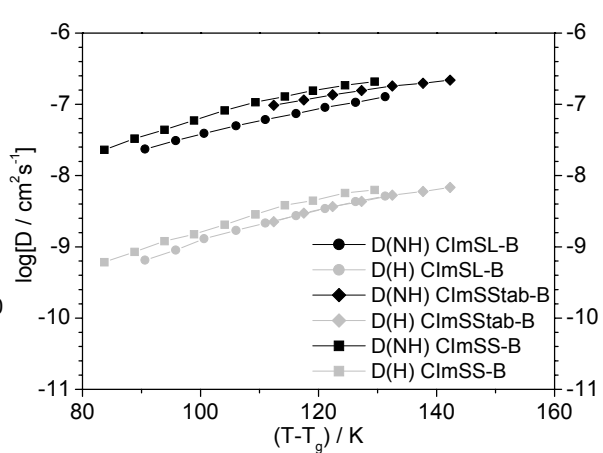


Abb. 7-27: Diffusionskoeffizienten der ClmS-B Derivate aufgetragen, gegen die reduzierte Temperatur

Tatsächlich ist $D(H)$ -ClmSS-B über den gesamten Temperaturbereich auch am größten, während ClmSL-B und ClmSStab-B kleinere Werte zeigen und nahezu identisch sind. Der Unterschied beträgt bei 120°C ca. den Faktor 1,4.

$D(NH)$ der einzelnen Oligomere zeigt eine größere Separation als $D(H)$, jedoch ist die Tendenz identisch. Verglichen bei 120°C , betragen die Diffusionskoeffizienten: $D(NH)_{\text{ClmSS-B}} = 1,63 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D(NH)_{\text{ClmSStab-B}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (um Faktor 1,3 kleiner) und $D(NH)_{\text{ClmSL-B}} = 8,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (um Faktor 1,8 kleiner). Im Gegensatz zur entsprechenden Auftragung der Leitfähigkeit in *Abb. 7-7* zeigt sich hier also ein Unterschied, wobei dieser mit Faktoren von 1,3 und 1,8 relativ gering ist. Würde $D(NH)$ ausschließlich die Strukturdiffusion bzw. die schnellen Protonen ausdrücken, sollte das Diffusionsverhalten dem Leitfähigkeitsverhalten gleichkommen. Dies ist jedoch nicht der Fall, so dass eine eingehendere Betrachtung der Diffusions-

koeffizienten, wie in *Abschnitt 7.3.2*, nötig ist. Ferner ist zu bemerken, dass $D(NH)$ ein Mittelwert aller N-H-Protonen ist. Beinhaltet er, wie es offenbar der Fall ist, einen großen Anteil langsamer N-H-Protonen, so wird $D(NH)$ derart beeinflusst, dass ein Verhalten analog zu $D(H)$ gefunden wird. Dies ist nicht verwunderlich, da der Anteil schneller Protonen ca. ein tausendstel der vorhandenen Protonen beträgt (vgl. *Abschnitt 7.3.1*, Abzuschätzen aus $c/c(lmi)$ bzw. $\alpha(\text{Imidazol}) \approx 10^{-3}$, vorausgesetzt alle dissoziierten Protonen diffundieren schnell).

Wie schon bei der Leitfähigkeit wurde auch anhand der Diffusion der Einfluss der Dotierung mit Trifluormethansulfonsäure untersucht. Neben der Detektion von ^1H ist theoretisch ebenfalls die Bestimmung von ^{19}F mittels PFG-NMR-Spektroskopie möglich, wodurch die Diffusionskoeffizienten $D(F)$ des Säureanions erhalten werden können. Praktisch war es jedoch durch die zu geringe Empfindlichkeit des Spektrometers nicht möglich, ein Fluorsignal zu erhalten. Der Fluordiffusionskoeffizient kann daher bestenfalls abgeschätzt werden. Nach Literatur [78] wird nach dem Modell des freien Volumens für eine gelöste Substanz, die ein deutlich kleineres Molekulargewicht als das Lösungsmittel besitzt, der gleiche Diffusionskoeffizient wie für das Lösungsmittel selbst vorhergesagt. Es wird daher die Oligomermatrix als Lösungsmittel betrachtet und $D(F) = D(H)$ angenommen

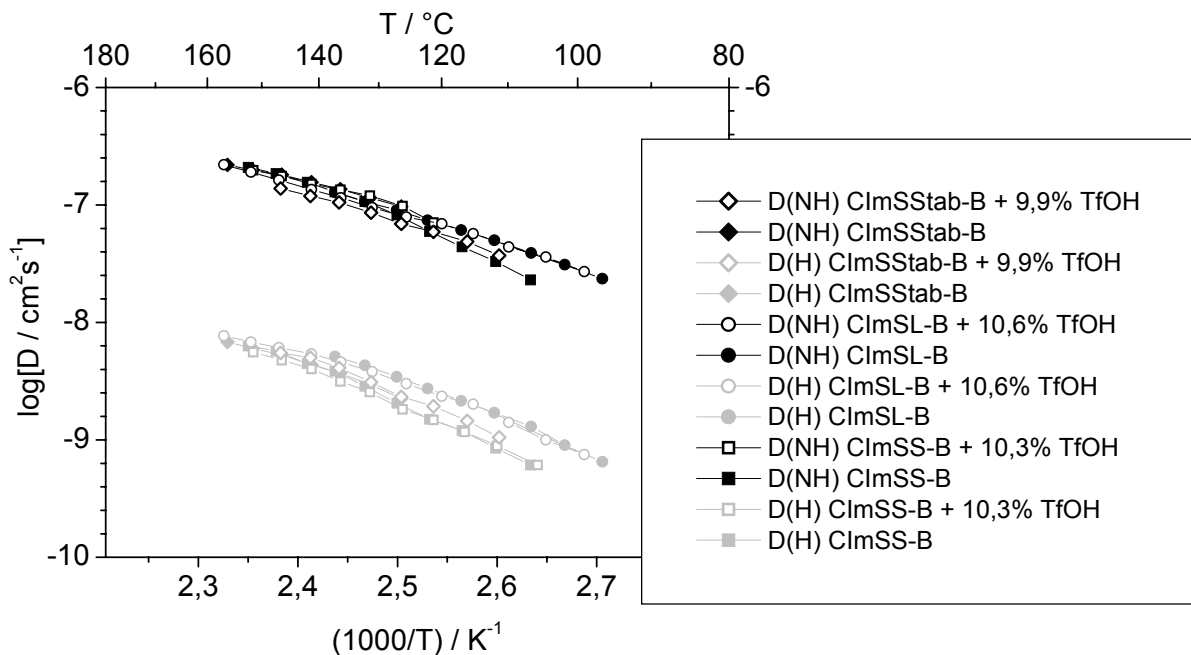


Abb. 7-28: Vergleich der Diffusion der reinen und dotierten Oligomerproben

Eine Dotierung der Substanzen mit Trifluormethansulfonsäure bewirkt, wie in *Abb. 7-28* dargestellt, keine Veränderung der Diffusionskoeffizienten. Sie sind identisch zu den reinen Substanzen und zeigen dementsprechend ein VTF-Verhalten.

Da $D(H)$ die Diffusion der vergleichsweise großen Oligomere ($M_w > 800$ g/mol) beschreibt, ist es einleuchtend, dass diese Größe durch den Zusatz einer geringen Menge Säure nicht wesentlich beeinflusst wird. Auch im Fall des $D(NH)$ ist kein Unterschied durch die Überschussprotonen festzustellen, da auch hier der Anteil langsamer N-H-Protonen maßgebend zu sein scheint. Die zugesetzten Protonen müssten folglich extrem mobiler als die Matrix sein um die Diffusionskoeffizienten beeinflussen zu können.

WLF-Verhalten

Auch die Diffusion zeigt bei Auftragung des Verschiebungsfaktors ($D(T)/D(T_{ref})$) das bereits erläuterte, typische WLF-Verhalten, was in *Abb. 7-29* dargestellt ist. Das freie Volumen und die davon abhängenden lokalen Bewegungen scheinen also auch bei der Diffusion der entscheidende Faktor zu sein. Als Referenztemperatur wurde, um bei allen Kurven innerhalb des Messbereichs zu sein, ($T_g + 130K$) gewählt.

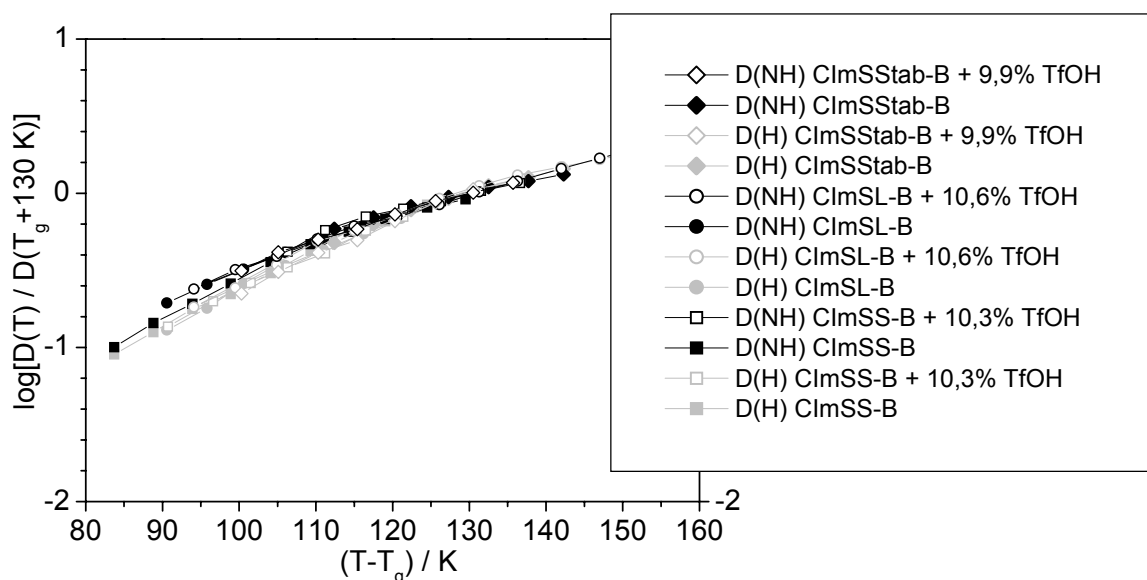


Abb. 7-29: Verschiebungsfaktoren der Diffusion aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur

Die Kurven sind wiederum nahezu deckungsgleich, wobei lediglich $D(NH)$ -ClmSL-B bei reduzierten Temperaturen kleiner 100°C eine leichte Abweichung zeigt.

Wie schon bei den Diffusionskoeffizienten der reinen Substanzen ist es auch bei dieser Auswertung nötig, T_0 von den Leitfähigkeitswerten zu übernehmen, um aussagekräftige VTF-Parameter zu erhalten. Die durch die Anpassung an Gl. 6-41 ermittelten VTF-Parameter sind in Tab. 7-3 dargestellt.

Tab. 7-3: VTF-Parameter der Diffusion aller Proben

	$A_D / 10^{-3}$ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1/2}$	B_D / K	T_0 / K^a	R^2
CImSS-B				
<i>D(H)</i>	0,22	1333	244	0,997
<i>D(NH)</i>	0,51	1242	244	0,996
CImSS-B + 10,3% TfOH				
<i>D(H)</i>	0,22	1469	229	0,998
<i>D(NH)</i>	1,01	1071	229	0,976
CImSStab-B				
<i>D(H)</i>	0,10	1316	227	0,992
<i>D(NH)</i>	0,64	996	227	0,996
CImSStab-B + 9,9% TfOH				
<i>D(H)</i>	0,41	1630	219	0,994
<i>D(NH)</i>	1,55	1262	219	0,996
CImSL-B				
<i>D(H)</i>	0,19	1391	225	0,999
<i>D(NH)</i>	1,21	1140	225	1,000
CImSL-B + 10,6% TfOH				
<i>D(H)</i>	0,91	1338	220	0,993
<i>D(NH)</i>	1,19	1176	220	0,998

Zur Diskussion sind die VTF-Parameter von $D(H)$ und $D(NH)$ jeweils getrennt zu betrachten, da ein unterschiedliches Verhalten festzustellen ist. Der Parameter A_D nimmt beispielsweise für die $D(H)$ der undotierten Proben mit zunehmender Spacerlänge leicht ab, wohingegen er für die $D(NH)$ zunimmt.

^a Wurde aus der Anpassung der Leitfähigkeitsdaten übernommen.

Bei der Leitfähigkeit wurde im Vergleich dazu eine Abnahme von A_{σ} festgestellt. Bei den dotierten Proben ist sowohl für $D(H)$ und $D(NH)$ eine Zunahme A_D mit zunehmender Spacerlänge festzustellen, wobei A_D von $D(NH)_{ClmSStab-B+9,9\%TfOH}$ eine Abweichung zeigt. Bei der Leitfähigkeit zeigt A_{σ} der entsprechenden Proben eine analoge Tendenz.

Durch Dotierung der jeweiligen Proben ist ebenfalls analog zu A_{σ} generell eine Zunahme von A_D zu erkennen. Aus Gl. 6-41 würde man jedoch, aufgrund der Unabhängigkeit von A_D von der Konzentration der Ladungsträger, einen konstanten Wert erwarten. Grund für die Variation von A_D ist, dass zum Anpassen beide Parameter als frei gewählt wurden. Wird B auf den Wert der reinen Probe festgesetzt, bleibt A_D durch Dotierung konstant, wie man es auch anhand des gleichen Diffusionsverhaltens von dotierten und undotierten Proben erwarten würde.

Generell scheint für A_D das Molekulargewicht eine bestimmende Größe zu sein, während A_{σ} mehr vom Imidazolgehalt abhängt. Generell sind die Werte von A_D ca. fünf Größenordnungen kleiner als A_{σ} .

Der Parameter B_D beschreibt wie bei der Leitfähigkeit das Verhältnis aus kritischem Volumen und dem Produkt aus freiem Volumen und thermischer Ausdehnung. Betrachtet man auch hier wieder getrennt nach $D(H)$ und $D(NH)$, so kann B_D innerhalb gewisser Schwankungsbreite jeweils als konstant interpretiert werden. Die Werte von B_D sind verglichen mit B_{σ} in der gleichen Größenordnung.

Generell streuen die Parameter wesentlich stärker als bei der Anpassung der Leitfähigkeit, so dass detailliertere bzw. quantitative Aussagen im Hinblick auf ihre physikalische Bedeutung sehr schwierig sind.

7.3.1 Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration

Zum Vergleich der Diffusionsdaten nach der Nernst-Einstein-Gleichung (Gl. 6-31) mit den erhaltenen Leitfähigkeiten aus Kapitel 7.1 und 7.2 ist die Anzahl der Ladungsträger eine essentielle Größe. Bei den reinen Verbindungen beruht diese ausschließlich auf dem Autoprotolysegleichgewicht von Imidazol. In der Literatur^[79] wird angenommen, dass dieses im Polymer vergleichbar ist mit reinem Imidazol, das einen

Dissoziationsgrad (α) von ca. 0,1 % zeigt, was in Literatur^[10] anhand der Modellsubstanzen annähernd bestätigt wurde.

Unter dieser Annahme könnte die Ladungsträgerkonzentration (c) aus der Imidazolkonzentration ($c(\text{Imi})$), gegeben durch $c(\text{Imi}) = n \cdot \rho \cdot M_w^{-1}$, erhalten werden. Unter Vernachlässigung etwaiger Endgruppen^a an den Oligomeren, wird für M_w jeweils das molare Monomergewicht eingesetzt, wodurch sich für $n = 1$ ergibt.

Die Dichten wurden als gewichteter Mittelwert der Dichten von Polyethylenglykol (1,13 g/ml), Imidazol (1,03 g/ml)^[80] und Poly(diethylsiloxan) (0,99 g/ml)^[65] - den formalen Bestandteilen - gemäß $\rho_i = m_i/V_i$ abgeschätzt. V_i wurde hierfür jeweils berechnet nach:

$$V_i = V_{\text{Imi}} + V_{\text{Spacer}} + V_{\text{Rückgrat}} = \frac{m_{\text{Imi}}}{\rho_{\text{Imi}}} + \frac{m_{\text{Spacer}}}{\rho_{\text{Spacer}}} + \frac{m_{\text{Rückgrat}}}{\rho_{\text{Rückgrat}}}, \quad \text{Gl. 7-1}$$

so dass folgende Werte erhalten wurden:

	ClmSS / PlmSS	ClmSStab / PlmSStab	ClmSL / PlmSL
ρ in g/ml	1,04	1,05	1,06

Aus den zur Verfügung stehenden Messdaten bzw. VTF-Parameter ist ebenfalls eine Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration (c) nach Gl. 6-40 und Gl. 6-41 möglich, woraus sich

$$c = \frac{k A_\sigma}{q^2 A_D} \quad \text{Gl. 7-2}$$

ergibt.

Man sollte sich jedoch bewusst sein, dass die angegebenen Gleichungen für hydrodynamische Transportprozesse (Leitfähigkeit und Diffusion) gelten. Die in dieser Arbeit vorliegenden Verbindungen transportieren die Protonen jedoch ausschließlich durch Strukturdiffusion. Der Vergleich zweier Größen, die auf dem gleichen Mechanismus beruhen, sollte daher möglich sein. $D(\text{NH})$ beschreibt, wie bereits erwähnt, ausschließlich die Diffusion der N-H-Protonen, die auch für die

^a Dies ist möglich, da durch 29-Si-NMR-Spektroskopie kein Signal dafür gefunden wurde (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Leitfähigkeit verantwortlich sind. Die Abschätzung von c wird daher stets mit A_D der $D(NH)$ -Anpassung durchgeführt.

Wird eine Probe mit Säure dotiert, so findet eine Protonierung des Imidazols statt. Wenn diese Protonen diffundieren, sind sie somit durch $D(NH)$ berücksichtigt. Gleichermäßen sind die Überschussprotonen bei der Leitfähigkeit enthalten.

Unter der Voraussetzung, dass das Säureanion ähnlich niedrige Diffusion zeigt wie $D(H)$, wird dessen Einfluss auf die Leitfähigkeit oder Diffusion vernachlässigt. Die Ladungsträgerkonzentration der dotierten Proben wird daher analog zu den reinen Verbindungen, anhand von $A_{D(NH)}$ und A_σ ermittelt. Die gefundenen Ladungsträgerkonzentrationen sind in *Tab. 7-4* zusammengestellt.

Tab. 7-4: Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration

	A_σ $\text{Scm}^{-1}\text{K}^{1/2}$	$A_{D(NH)} / 10^{-3}$ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1/2}$	c mmol/l	$c(\text{Imi})$ mol/l	$c/c(\text{Imi})$ %
ClmSS-B	3,26	0,51	5,71	5,24	0,11
ClmSS-B+10,3%TfOH	9,86	1,01	8,72	5,19	0,17
ClmSL	4,68	1,21	3,45	4,37	0,09
ClmSL-B+10,6%TfOH	10,59	1,19	7,95	4,20	0,19
ClmSStab	13,93	0,64	19,44	4,95	0,39
ClmSStab-B+9,9%TfOH	34,16	1,55	19,68	4,74	0,42

Die letzte Spalte ($c/c(\text{Imi})$) stellt den Anteil der Ladungsträger relativ zum Imidazolgehalt dar. Er liegt für die reinen Substanzen bei ca. 0,1%, wobei ClmSStab mit 0,4% eine größere Abweichung zeigt. Der Grund hierfür ist schlecht auszumachen, da sich die Verbindungen stark ähneln. Auffällig sind lediglich die sehr hohen A_σ -Werte, die schon bei der Leitfähigkeit auffielen. Generell lässt sich jedoch sagen, dass die Ladungsträgerkonzentrationen sehr gut mit Literaturdaten^[10] übereinstimmen und dass die Annahme von $\alpha = 10^{-3}$ in der Literatur^[79] eine sehr gute Näherung ist. Die relativen Ladungsträgeranteile der dotierten Proben sind auffällig niedrig und liegen bei 0,17 % (ClmSS-B+10,3% TfOH) bzw. 0,18 % (ClmSL-B+10,6% TfOH), was lediglich einer Verdopplung zu den reinen Verbindungen entspricht. Auch hier zeigt das ClmSStab-B+9,9% TfOH mit 0,4 % wiederum eine

Abweichung. Erwartet wurden gemäß der Säurezugabe Werte im Bereich von 10% unter der Voraussetzung, dass alle zugegebenen Protonen frei beweglich sind. Es greift jedoch das Protonierungsgleichgewicht: $\text{Imi} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ImiH}^+$, so dass die Säurezugabe eine Protonierung, aber scheinbar keine wesentlich höhere Konzentration an freien Ladungsträgern ergibt.

Es gilt jedoch zu beachten, dass diese Werte durch zwei unterschiedliche Messmethoden bestimmt wurden und es bleibt die Frage, in wieweit die Diffusion mit der Leitfähigkeit gekoppelt ist, d.h. ob die diffundierenden Protonen auch effektiv zur Leitfähigkeit beitragen (vgl. *Abschnitt 7.3.2*). Es ist daher angebracht, von einer scheinbaren Ladungsträgerkonzentration zu sprechen, die durch die angewendeten Methoden erhalten wird.

7.3.2 Betrachtung der Diffusionskoeffizienten und Vergleich zur Leitfähigkeit

In *Kapitel 6* wurde bereits der Zusammenhang zwischen Diffusion und ionischer Leitfähigkeit durch die Nernst-Einstein-Beziehung (*Gl. 6-31*) aufgezeigt. Diese Gleichung beschreibt Leitfähigkeitsbeiträge, die durch Diffusionsprozesse zustande kommen. Mögliche Abweichungen der Leitfähigkeiten von den aus den Diffusionskoeffizienten errechneten Werte erlauben daher Rückschlüsse auf das Verhalten und evtl. den Leitungsmechanismus der Probe.

Beispielsweise führt ein korrelierter Ladungstransport von Ionenpaaren oder -clustern dazu, dass ein Diffusionsprozess nicht oder nur unvollständig zur Leitfähigkeit beiträgt. Können dabei weitere Effekte, die zu einer Abweichung zwischen dem gemessenen und berechneten Leitfähigkeitswert führen, ausgeschlossen werden, lässt sich eine modifizierte Nernst-Einstein-Beziehung (*Gl. 7-3*) aufstellen^[81], in der Δ für das Ausmaß der korrelierten Ionenwanderung steht.

$$\sigma = \frac{cq^2}{kT} D(1 - \Delta) \quad \text{Gl. 7-3}$$

Eine derartige Betrachtung ist für die vorliegenden Diffusionskoeffizienten allerdings nicht direkt möglich. $D(H)$, der der hydrodynamischen Diffusion der Oligomere entspricht ist derart klein, dass ein Beitrag zur Leitfähigkeit über einen Vehikelmehanismus vernachlässigt wird. $D(NH)$ hingegen ist, wie oben erwähnt, ein Mittelwert aller N-H-Protonen, mindestens bestehend aus einem Anteil schneller

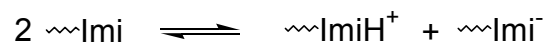
Strukturdiffusion und einem Anteil langsamer Diffusion, der an $D(H)$ gekoppelt ist. Ist letzterer Anteil maßgebend, kann somit eine Betrachtung nach Gl. 7-3 nicht ohne weiteres vorgenommen werden.

In Literatur^[82] wird ein analoges Verhalten von Phosphorsäure beschrieben und eine Analyse über die Diffusionskoeffizienten vorgeschlagen, was auch für die Ergebnisse dieser Arbeit sinnvoll erscheint.

Der Zusammenhang der Diffusion zur Leitfähigkeit wird aus oben genannten Gründen, ausschließlich anhand der Betrachtung des N-H-Diffusionskoeffizienten $D(NH)$ vorgenommen.

Betrachtung von Ladungs- und Massentransport

Die Leitfähigkeit der reinen Verbindungen gründet, wie schon früher beschrieben, auf der Autoprotolyse von Imidazol:



Die Leitfähigkeit setzt sich aus den Beiträgen der Anionen und Kationen zusammen ($\sigma = \sigma_- + \sigma_+$), die auch der Ladungsträgerkonzentration entsprechen - gemäß:

$$c = [\text{ImiH}^+] + [\text{Imi}^-] \quad \text{Gl. 7-4}$$

Unter der Voraussetzung, dass aufgrund der sehr niedrigen $D(H)$ die Leitfähigkeit nur aus schneller Strukturdiffusion und aus den Ladungsträgern c aus Gl. 7-4 resultiert, kann über die Nernst-Einstein-Beziehung (Gl. 6-31), ein der Leitfähigkeit entsprechender Diffusionskoeffizient D_σ berechnet werden.

Wie bereits erwähnt, stellt $D(NH)$ einen gewichteten Mittelwert aller N-H-Protonen dar, der sich aus einem Anteil schneller Strukturdiffusion (D^{fast}) und einem Anteil langsamer Diffusion gemäß $D(H)$ zusammensetzt. $D(NH)$ kann somit beschrieben werden durch:

$$D(NH) = \frac{pD^{fast} + hD(H)}{p + h} \quad \text{Gl. 7-5}$$

$(p+h)$ steht hierbei für die Konzentration aller N-H-Protonen des Systems und ist somit identisch zu $c(lmi)^a$ aus Tab. 7-4, während p die Ladungsträgerkonzentration darstellt, die einem schnellen Diffusionsprozess folgen. Unter den oben gemachten Annahmen entspricht daher p gleich c^a aus Tab. 7-4, so dass D^{fast} durch die folgende Gleichung berechnet werden kann.

$$D^{fast} = \frac{(p+h)D(NH) - hD(H)}{p} \quad \text{Gl. 7-6}$$

Wird das so erhaltene D^{fast} mit D_σ , wie in Abb. 7-30 verglichen, so zeigen sich erhebliche Unterschiede.

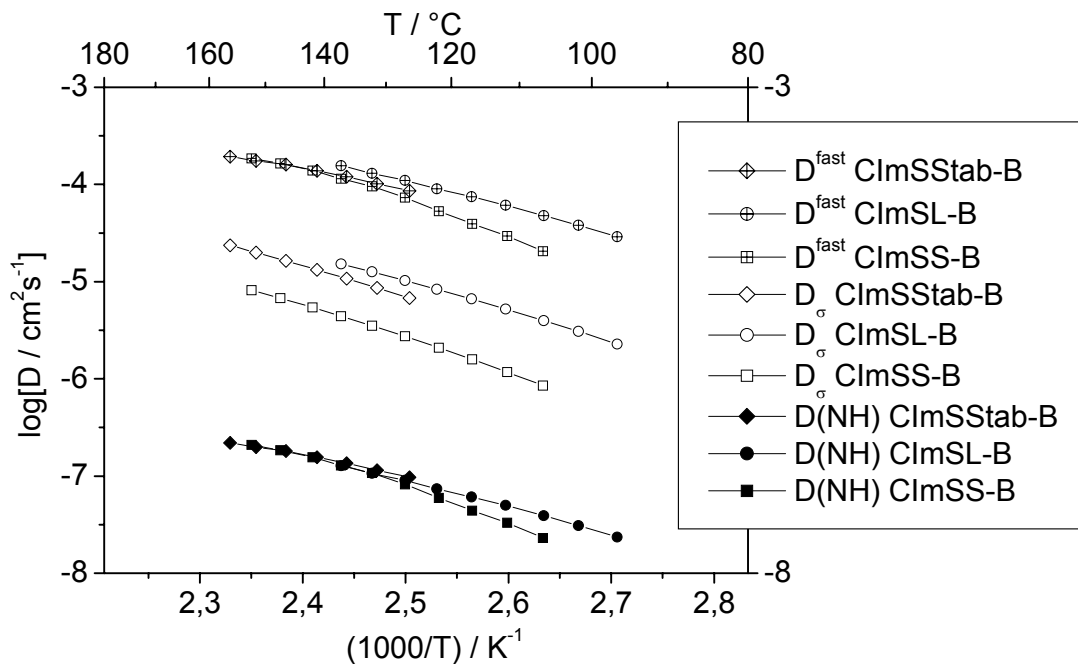


Abb. 7-30: Vergleich von D^{fast} , D_σ und $D(NH)$ der verschiedenen reinen Oligomere

Das D^{fast} liegt um mindestens eine Größenordnung über D_σ , was ein Indikator dafür ist, dass ein Teil des schnellen Diffusionsprozesses nicht zur Leitfähigkeit beiträgt. Das nahezu gleiche Verhalten ist auch bei den dotierten Proben zu beobachten, die in Abb. 7-31 dargestellt sind.

^a Diese Aussage ist nur für die reinen Verbindungen gültig!

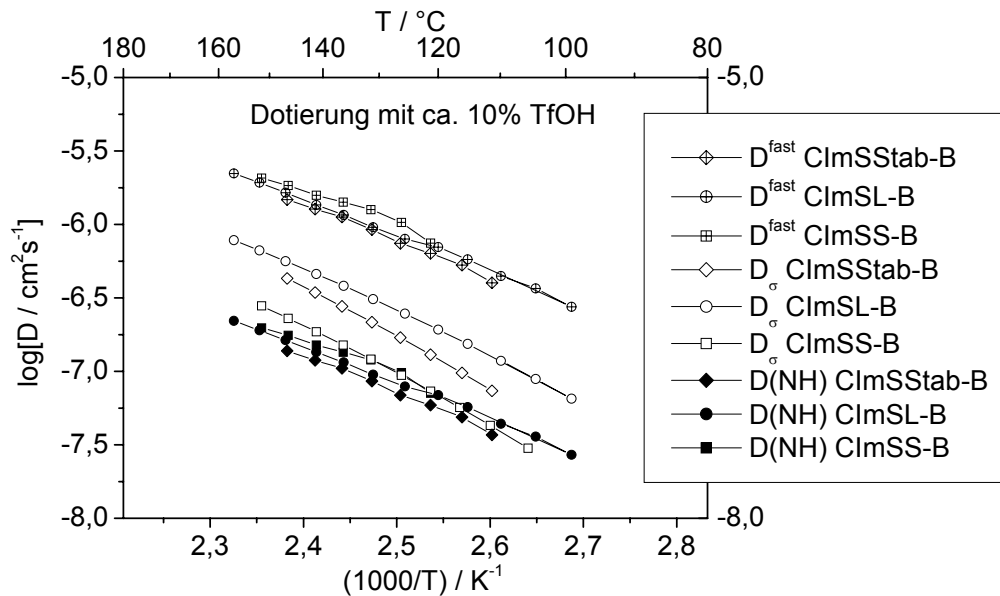


Abb. 7-31: Vergleich von D^{fast} , D_{σ} und $D(NH)$ der verschiedenen dotierten Oligomere

Zur Berechnung von D^{fast} und D_{σ} wurden folgende Annahmen gemacht: Aufgrund der Abweichung von $c(lmi)$ bei ClmSStab-B, die auf die erheblich abweichenden VTF-Parameter zurückzuführen sind, wurde wegen der Ähnlichkeit zu den anderen Oligomeren eine vergleichbare Ladungsträgerkonzentration von $c/c(lmi) = 0,1\%$ angenommen, um die Diffusionskoeffizienten besser vergleichen zu können. Ihnen liegt somit eine gleiche Anzahl von Ladungsträgern zugrunde. Da c gleichermaßen in D^{fast} und D_{σ} eingeht, wird in beiden Fällen ein ähnlicher relativer Fehler hervorgerufen, der wie weiter unten gezeigt wird, nur von geringer Auswirkung ist. Zur Berechnung von D^{fast} und D_{σ} der dotierten Proben wurde ebenfalls nicht die abgeschätzte Ladungsträgerkonzentration aus Tab. 7-4 verwendet, da sie offensichtlich zu klein ermittelt wurde. c wurde daher über die zugesetzte Säure bestimmt, wobei die Dichten aus Tab. 7-5 und $\rho(\text{TfOH}) = 1,71 \text{ g/cm}^3$ verwendet wurden. Ferner wurde die Autodissoziation des Imidazol vernachlässigt sowie angenommen, dass das Triflatanion keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert (da, $D(F) = D(H)$, siehe oben), was einen erheblichen Einfluss auf D_{σ} hat. Letztere Annahme muss jedoch gemacht werden, da keine weiteren Daten ($D(F)$) für eine Alternative zur Verfügung stehen.

Aus den in Abb. 7-30 und Abb. 7-31 gezeigten Diffusionskoeffizienten kann für die jeweiligen Proben der Quotient

$$\frac{D^{fast}}{D_{\sigma}} = \frac{z^2 F^2}{RT_{\sigma}} (p + h) D(NH) - h D(H) \quad \text{Gl. 7-7}$$

berechnet werden, der eine Quantifizierung der Abweichung zwischen Diffusion und Leitfähigkeit zulässt. D^{fast}/D_{σ} stellt die Relation der Korrelationsfaktoren für Diffusion und Leitfähigkeit dar^[82].

Die erhaltenen Quotienten sind in *Abb. 7-32* gegen die Temperatur aufgetragen und zeigen mit zunehmender Temperatur eine leichte Abnahme. D^{fast}/D_{σ} beträgt für das reine ClmSS-B ca. 25. Daraus kann abgeleitet werden, dass nur jeder 25. Ladungsträger effektiv zur Leitfähigkeit beiträgt. Die Werte für ClmSL-B und ClmSStab-B betragen ungefähr die Hälfte und liegen bei 11 bzw. 12. Der Faktor 2 ist zunächst verwunderlich, lässt sich aber durch die Leitfähigkeit von ClmSS-B begründen. Obwohl die drei verschiedenen Oligomere fast gleiche Diffusionskoeffizienten ($D(NH)$) ergaben, liegt die Leitfähigkeit von ClmSS-B in dem entsprechenden Temperaturbereich um ca. Faktor 2 niedriger.

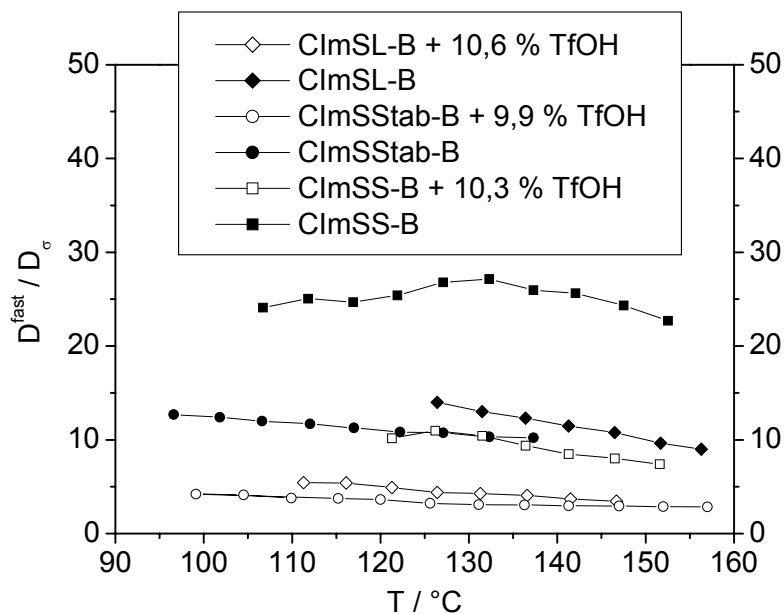


Abb. 7-32: Auftragung, Verhältnis D^{fast} zu D_{σ} in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Diskussion von D^{fast}/D_{σ} der dotierten Proben ist in anbetracht der gemachten Annahmen schwierig. Durch die Dotierung wird vorausgesetzt, dass sich die Zahl der Ladungsträger stark erhöht, weshalb die Diffusionskoeffizienten entsprechend abnehmen (vgl. *Abb. 7-30* und *Abb. 7-31*). Daraus resultierend wird für ClmSS-B+10,3% TfOH ein Quotient von ca. 9 ermittelt. D^{fast}/D_{σ} beträgt für das dotierte ClmSStab-B (9,9% TfOH) ca. 4 und für das ClmSL-B+10,6% TfOH ungefähr 3. Die

großen Werte für ClmSS-B kommen auch hier durch die entsprechend geringere Leitfähigkeit zustande.

Diskussion der gemachten Annahmen

Die bereits erwähnte Verwendung einer abgeschätzten bzw. angenäherten Ladungsträgerkonzentration für ClmSSstab-B zeigt, wie bereits oben vermutet, nur eine marginale Veränderung auf D^{fast}/D_{σ} . Eine vergleichende Berechnung mit den Werten aus Tab. 7-4 zeigt nur sehr geringe Unterschiede. Beispielsweise ist bei $131,5^{\circ}\text{C}$ D^{fast}/D_{σ} aus den Tabellenwerten 12,9 und mit der abgeschätzten Ladungsträgerkonzentration 13,0.

Gleiches gilt für die Quotienten der dotierten Proben. Anhand der Tabellenwerte (Tab. 7-4) ergibt sich für ClmSS-B+10% D^{fast}/D_{σ} zu 10,39 (bei $131,5^{\circ}\text{C}$) und durch die Berechnung der Säurezugabe wird ein Wert von 10,41 erhalten.

Zur Verdeutlichung dieses Verhaltens wird gemäß Gl. 7-7, unter der Voraussetzung konstanter Diffusionskoeffizienten, D^{fast}/D_{σ} gegen die Ladungsträgerkonzentration c bzw. ρ aufgetragen. Beispielhaft ist ClmSSstab-B bei 141°C in Abb. 7-33 dargestellt, wobei für die Diffusionskoeffizienten folgende Werte gemäß der Auswertung verwendet wurden: $D(\text{NH}) = 1,56 \cdot 10^{-7}$, $D(\text{H}) = 4,35 \cdot 10^{-9}$, $D^{fast} = 1,51654 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

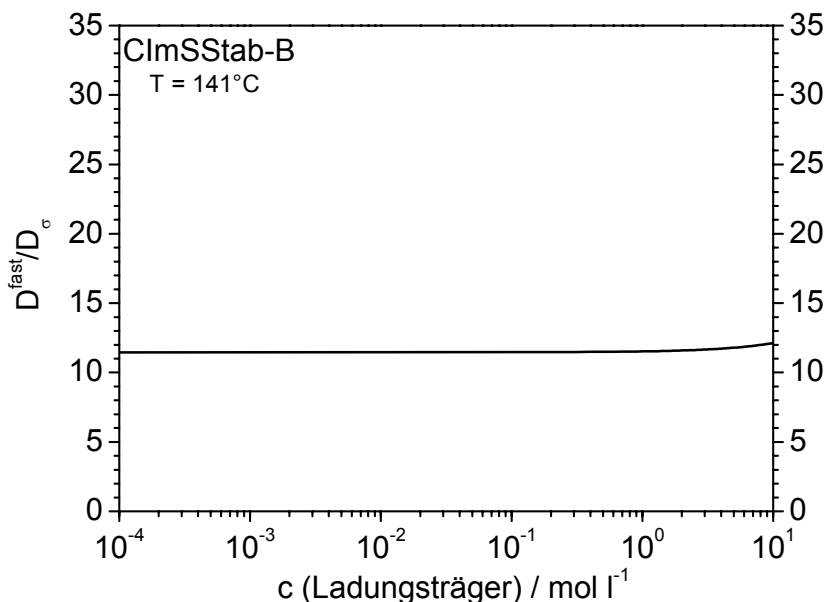


Abb. 7-33: Auftragung D^{fast}/D_{σ} gegen Ladungsträgerkonzentration bei konstanten Diffusionskoeffizienten

Bis zu einer Ladungsträgerkonzentration von 2 mol/l bleibt D^{fast}/D_{σ} also konstant, so dass die Auswirkungen der gemachten Annahmen gering sind.

Wesentlich größere Auswirkung hat die Vernachlässigung des Leitfähigkeitsbeitrags des Triflatanions. Würde man einen Diffusionskoeffizienten für CF_3SO_3^- wie in Literatur^[10] ermittelt annehmen, wäre D^{fast}/D_σ um ca. Faktor 2 größer. Die Ergebnisse der dotierten Proben sind daher, aufgrund eines fehlenden $D(F)$, vorsichtig zu interpretieren.

Zusammenfassung

Für die Untersuchten Oligomere ClmSS-B, ClmSL-B und ClmSStab-B können zwei Diffusionskoeffizienten ($D(H)$ und $D(NH)$) ausgewertet werden. $D(H)$ entspricht der molekularen Diffusion der Oligomere und liegt in der Größenordnung $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Aufgrund dieses geringen Wertes kann ein Beitrag zur Leitfähigkeit durch einen Vehikelmechanismus ausgeschlossen werden.

Die Leitfähigkeit ist ausschließlich auf Strukturdiffusion zurückzuführen, welche einen Anteil im zweiten Diffusionskoeffizienten $D(NH)$ ausmacht. $D(NH)$ liegt in der Größenordnung $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Aus $D(NH)$ und $D(H)$ wurde mittels Ladungsträgerkonzentration der Diffusionskoeffizient der schnellen Strukturdiffusion D^{fast} errechnet, der in der Größenordnung $10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ liegt.

D^{fast} liegt erheblich über dem aus der Leitfähigkeit berechneten Diffusionskoeffizienten D_σ . Es diffundieren daher Protonen, die keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten.

Eine Möglichkeit die Abweichung von $D^{\text{fast}}/D_\sigma = 1$ zu erklären besteht durch einen korrelierten Protonentransport. Es ist denkbar, dass ein Imidazol dissoziiert und das entstandene Kation und Anion beispielsweise durch elektrostatische Wechselwirkung oder Bewegungen der umgebenden Matrix korreliert wandern und dadurch neutralisiert werden. Ebenso können sich getrennte Anionen und Kationen aufeinander zu bewegen und neutralisiert werden^[82].

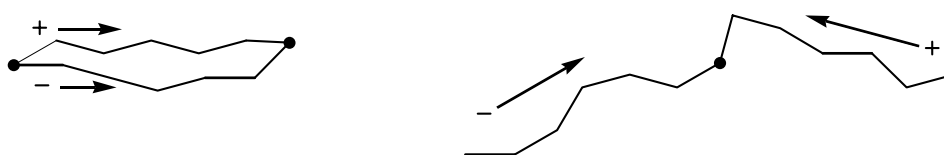


Abb. 7-34: Korrelierter Transport bzw. Neutralisation der Ladungen

Auch der Protonentransfer zwischen den Imidazolmolekülen könnte korreliert verlaufen, wenn zwei Übertragungen in die entgegengesetzte Richtung stattfinden und eine Reorientierung der Umgebung folgt.

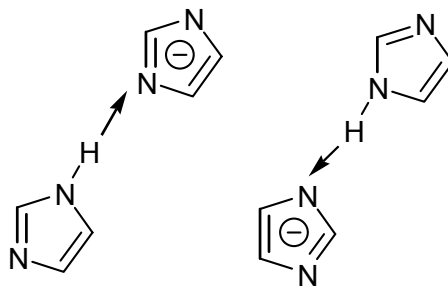


Abb. 7-35: Korrelierter Protonentransfer

Diese Erklärungen und Veranschaulichungen sind jedoch sehr spekulativ und bedürfen weiterer Untersuchungen bzgl. der Struktur der protonenleitenden Phase und auch der Mobilität der Protonen in dieser Struktur. Möglicherweise könnten durch Festkörper-NMR-Messungen u.a. mit ^{15}N -markiertem Imidazol hilfreiche Ergebnisse liefern.

7.4 Vergleich mit verwandten Systemen

Die vorliegende Arbeit stellt, wie bereits in der Einleitung beschrieben, einen weiteren Schritt zur Realisierung intrinsisch protonenleitender Strukturen für Brennstoffzellen dar. Das Prinzip gründet auf der Immobilisierung von Imidazol als protonenleitendes Material. In Vorarbeiten von Kreuer et al. wurde zunächst Imidazol selbst untersucht sowie durch M. Schuster anhand von Modellsubstanzen eine teilweise Immobilisierung aufgezeigt. Mit den in dieser Arbeit hergestellten und charakterisierten Verbindungen entsteht insgesamt ein Bild, was eine zunehmende Immobilisierung von Imidazol zeigt:

Imidazol → Imidazoldimere → „Imidazol-Oligomere“ → „Imidazol-Polymere“.

Es liegt daher nahe, die Systeme hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit miteinander zu vergleichen. Ein Vergleich der Diffusionsdaten wird unterlassen, da D^{fast} der Modellverbindungen lediglich für dotierte Proben vorliegt und D^{fast} der Oligomere mit Vorsicht zu interpretieren ist.

Zu beachten ist, dass sich mit zunehmender Immobilisierung die Anteile der Leitungsmechanismen ändern. Der Ladungstransport ist, wie bereits in der Einleitung beschriebenen, grundsätzlich möglich durch: Vehikelmechanismus und/oder Strukturdiffusion. Je niedermolekularer die leitende Spezies ist, umso wahrscheinlicher bzw. höher ist der Anteil an Vehikeltransport, da hydrodynamische Diffusion stattfinden kann. Das ist bei Imidazol und den Modellsubstanzen der Fall.

Die Daten von Imidazol wurden in der Schmelze ermittelt^[7]. Die Moleküle sind somit völlig frei beweglich und schränken sich lediglich durch ihre Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden ein.

Repräsentativ für dotiertes Imidazol werden die Daten, der schon in der Einleitung erwähnten, sulfonierten Polyetherketon (S-PEEK) Membran verwendet, die mit Imidazol gequollen wurde^[7]. Die Menge des eingelagerten Imidazols steht mit den vorhandenen Sulfonsäuregruppen im Verhältnis 6,7 : 1, woraus ein Dotierungsgrad von 17 % abgeleitet werden kann. Die flüssige Phase der gequollenen Membran besteht auch hier aus ungebundenen Imidazolmolekülen, deren Beweglichkeit

jedoch durch die Polymermatrix und die ionischen Wechselwirkungen (zu Säuregruppen) eingeschränkt ist.

Als vergleichende Modellschubstanzen wurden Imi-3 und Imi-5 aus Literatur^[10] gewählt, zu denen auch Daten mit Dotierung vorliegen. Diese Modellschubstanzen sind aus Oligoethylenoxid-Spacern aufgebaut. Sie sind daher gut vergleichbar mit den Oligomeren und Polymeren (jeweilige S- und L-Derivate), bei denen ähnliche Spacer verwendet wurden. Zum besseren Vergleich sind die Strukturen in *Abb. 7-36* dargestellt.

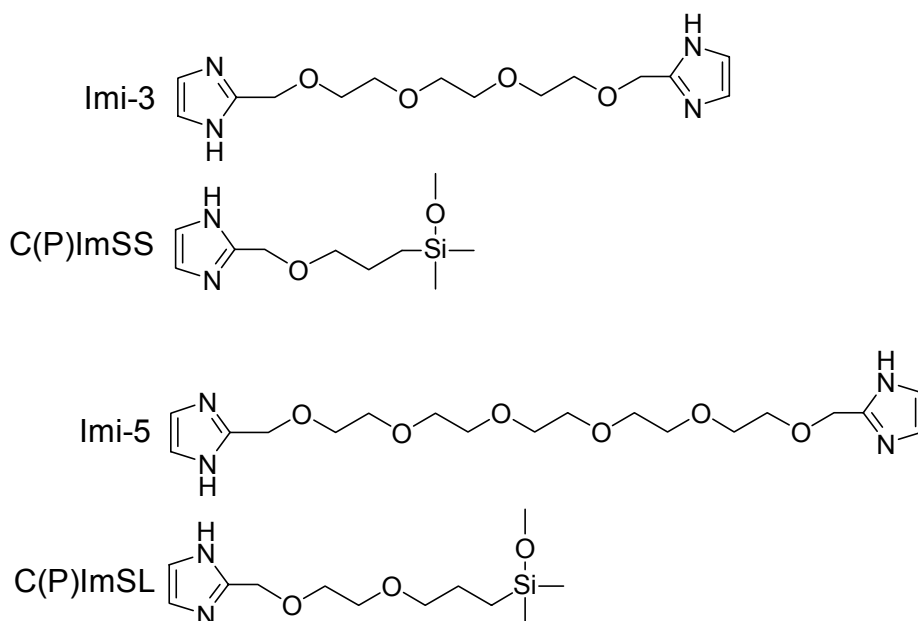


Abb. 7-36: Mit Oligomeren und Polymeren vergleichbare Modellschubstanzen

Spaltet man die Modelle formal in der Mitte, so sind die Spacer nahezu identisch. Die Modellschubstanzen lassen sich unterkühlen und nehmen einen amorphen Zustand an. Vermessen wurden sie jeweils oberhalb ihrer Glaskemperatur im viskoelastischen Zustand, analog zu den Oligomeren und Polymeren in dieser Arbeit. Durch die Größe der Moleküle und der Viskosität des Materials wird die Diffusion behindert und bereits ein Strukturdiffusionsanteil von 70-90% (bei dotierten Proben) gefunden.

Wie aus den Diffusionsdaten in *Abschnitt 7.3* ersichtlich, sind die Selbstdiffusionskoeffizienten der Oligomere (B-Proben) extrem klein, sodass hier wie auch bei den Polymeren ein Vehikelmechanismus ausgeschlossen werden kann. Die Leitfähigkeit kann also aufgrund der Immobilisierung nur auf Strukturdiffusion beruhen.

Eine weitere Substanz die sich im Hinblick auf die Größenordnung der Leitfähigkeit zu vergleichen lohnt, ist ein von Herz et al.^[79] beschriebenes Polymer. Es handelt sich hierbei um ein Styrolderivat, das an einer Alkylseitenkette ebenfalls Imidazol trägt. Leider ist das Polymer (siehe *Abb. 7-37*) nicht hinreichend charakterisiert, um eine aussagekräftige Diskussion zu führen. Interessant ist lediglich die Größenordnung der Leitfähigkeit.

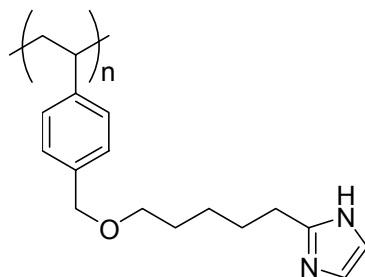


Abb. 7-37: Imidazol immobilisiert an Polystyrol^[79]

Der Übersichtlichkeit halber sind die Proben nach Spacer sortiert aufgetragen und betrachtet. PlmSS und ClmSS-B sind mit Imi-3 sowie Imidazol in *Abb. 7-38* dargestellt, während *Abb. 7-39* den Vergleich von PlmSL und ClmSL-B mit Imi-5 und Imidazol zeigt.

Mit zunehmender Immobilisierung verliert der Vehikelmechanismus an Gewicht bzw. sein Beitrag zur Leitfähigkeit sinkt. Als Folge davon sollte die Leitfähigkeit sinken. Ein Faktor, der ebenfalls zur Abnahme beiträgt, ist die prinzipielle Verdünnung durch die Spacer. Dieser Faktor kann hier jedoch aufgrund der oben beschriebenen, jeweiligen Ähnlichkeit der Verbindungen vernachlässigt werden und ein direkter Vergleich vorgenommen werden.

Tatsächlich liegen die Leitfähigkeiten des ungebundenen Imidazols (rein und dotiert) wesentlich über den Leitfähigkeiten der restlichen Proben. Verglichen werden können die Leitfähigkeitswerte bis zu einer Temperatur von 120°C. Imidazol zeigt dort einen Wert von $4,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Imi-3 und ClmSS-B zeigen bei 120°C einander ähnliche Leitfähigkeiten von 4,8 bzw. $3,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm. PlmSS liegt mit $1,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm unter den Vergleichswerten. Die Größenordnung der Leitfähigkeit wird auch durch das Polystyrolderivat bestätigt. Erstaunlich ist die relativ ähnliche Leitfähigkeit von Imi-3 und ClmSS-B, da für die Modellsubstanzen aufgrund der möglichen Eigendiffusion auch im Vergleich zu dem Oligomer eine höhere Leitfähigkeit erwartet

wurde. Die Krümmung der Messkurven von PlmSS und ClmSS-B sind im Vergleich zu Imi-3 wesentlich stärker, d.h. die Leitfähigkeit bei kleineren Temperaturen ist bei Imi-3 sehr viel höher. Ausschlaggebend dafür ist die höhere Flexibilität ($<T_g$) dieser Verbindung, die somit gemäß der Theorie des freien Volumens bei entsprechend kleinerer Temperatur Bewegung zulässt.

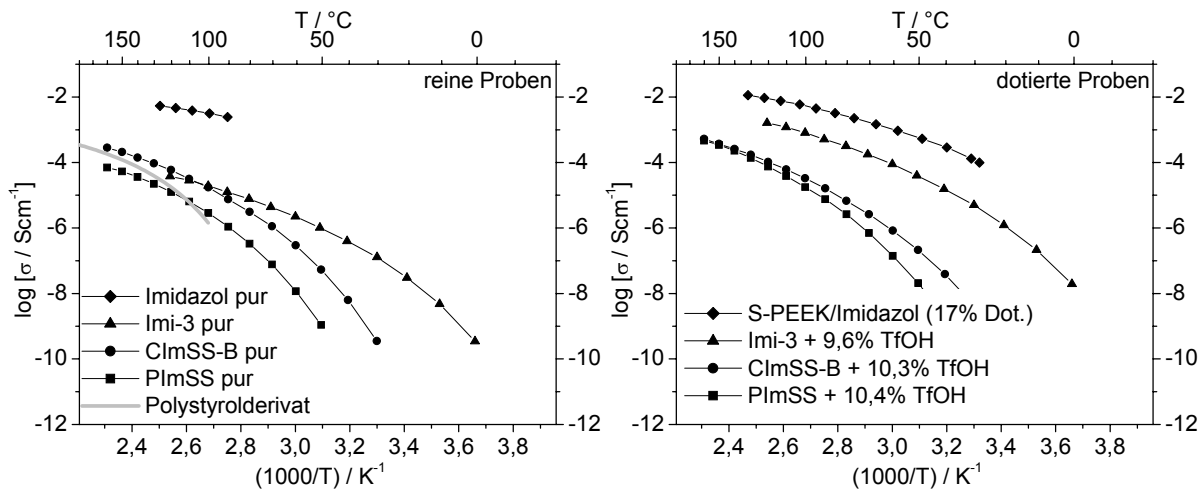


Abb. 7-38: Vergleich PlmSS, ClmSS-B mit Imidazol und Imi-3

Bei der Betrachtung der dotierten Proben hingegen zeigt sich das erwartete Verhalten: Zunehmende Immobilisierung bewirkt eine Abnahme der Leitfähigkeit. Gleiches gilt auch für die Gegenüberstellung der dotierten PlmSL und ClmSL-B Proben.

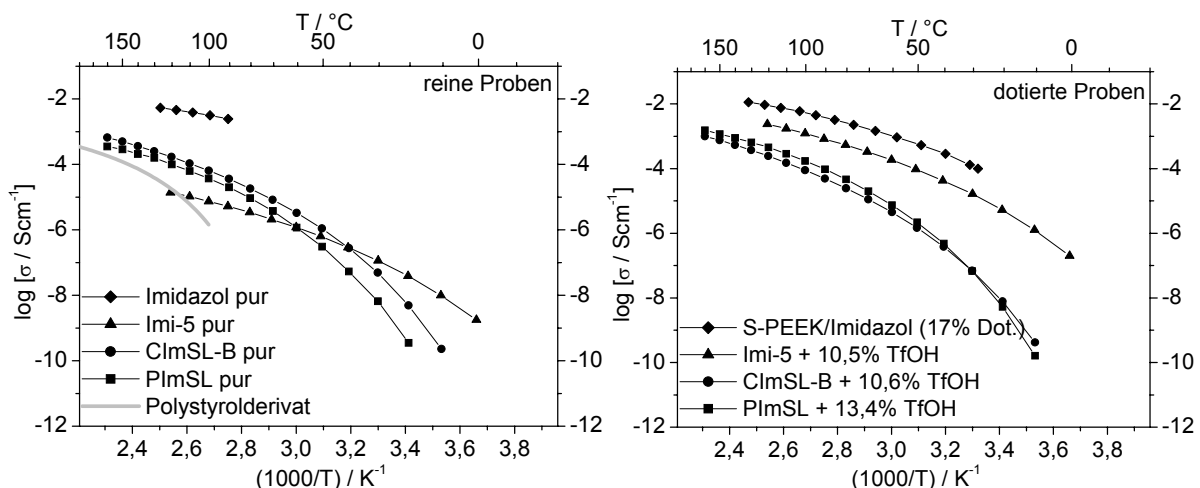


Abb. 7-39: Vergleich PlmSL, ClmSL-B mit Imidazol und Imi-5

Bei der Betrachtung der reinen Verbindungen fällt, ähnlich wie oben, beim ClmSS-B eine höhere Leitfähigkeit von ClmSL-B und PlmSL (ab ca. 50°C) gegenüber Imi-5

auf. Wie bereits erwähnt, wird bei den Vergleichen davon ausgegangen, dass Faktoren wie Imidazol- bzw. Ladungsträgeranteil aufgrund der Ähnlichkeit keinen wesentlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Der Grund scheint daher in der Struktur bzw. der Packung der Materialien zu liegen. Ein erster makroskopischer Anhaltspunkt wäre die Dichte der Materialien. Es liegen von den Verbindungen jedoch nur abgeschätzte Dichten vor und keine gemessenen. Der Vergleich zeigt zwar Unterschiede, die allerdings sehr gering (zweite Nachkommastelle) sind:

Tab. 7-5: Geschätzte Dichten der verglichenen Verbindungen (siehe Abschätzung in Abschnitt 7.3.1)

	Imi-3	ClmSS/PlmSS	Imi-5	ClmSL/PlmSL
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,08	1,04	1,09	1,06

Denkbar ist, dass die Modellverbindungen durch ihren mehr oder weniger linearen Aufbau und den intermolekularen Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen relativ dicht „gepackt“ sind. Die Flexibilität ist zwar durch die Spacer gegeben, aber die Bewegungsfreiheit und insbesondere die Ausdehnung des freien Volumens könnte durch „Packung“ behindert werden und somit die Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen behindern. Die Polymere sind dagegen bei tieferer Temperatur durch das zusätzliche Rückgrat in ihrer Bewegungsfreiheit gehindert. Aber gleichzeitig kann das Rückgrat eine dichte Packung der Spacer und Imidazole behindern und bei der Expansion des freien Volumens helfen. Ein Vergleich der VTF-Parameter (siehe Tab. 7-6) bringt jedoch nur eine qualitative Einschätzung in diese Richtung.

Tab. 7-6: VTF-Parameter der verglichenen Verbindungen

	A / S cm⁻¹ K^{1/2}	B / K	T₀ / K
PlmSS	0,89	1076	262
ClmSS-B	3,26	1191	244
Imi-3	0,24	1024	215
PlmSL	2,48	1117	237
ClmSL-B	4,68	1218	225
Imi-5	0,09	1126	198

Während T_0 sich entsprechend T_g verhält, zeigt der B-Parameter nur eine geringe Variation. B der jeweiligen Polymere und Modellverbindungen ist nahezu gleich und B(Oligomer) ist in beiden Fällen um rund 100K größer. Bei fast gleichem B zeigen die Modellverbindungen also ein wesentlich kleineres T_0 . Es könnte daher auf einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten ($\Delta\alpha$) geschlossen werden, impliziert durch Packung und Wechselwirkung, der das obige Verhalten erklärt.

Der Parameter A variiert unsystematisch und lässt keine Aussage hinsichtlich der Immobilisierung zu. Grund dafür kann der bereits früher schon diskutierte Strukturdiffusionsmechanismus sein (siehe Diskussion zu *Tab. 7-1, Abschnitt 7.1.2*).

Fazit

Durch eine Immobilisierung werden die Bewegungsmöglichkeiten der Imidazolmoleküle eingeschränkt und die Leitfähigkeit sinkt. Sie ist enorm abhängig von der Flexibilität des Systems, denn die Beweglichkeit der Spacer ist entscheidend für die lokalen Bewegungen der Imidazole. Ist dies gewährleistet, so können, wie oben zu sehen, ausschließlich durch Strukturdiffusion begründete, sehr gute Leitfähigkeiten erhalten werden, ein Vehikelmechanismus ist wegen der Anbindung des Protonensolvens nicht mehr möglich.

8 Druckabhängige Leitfähigkeit durch dielektrische Spektroskopie

Im vorangegangenen Kapitel wurde deutlich, dass die Leitfähigkeit, der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Substanzen, ausschließlich auf Strukturdiffusion beruht und dass diese durch das freie Volumen bestimmt ist. Neben der Temperatur lässt sich das freie Volumen auch durch Druck beeinflussen was somit Auswirkungen auf die Leitfähigkeit hat, sofern diese wie oben gezeigt auf Segmentbewegung beruht. Der Druck verschiebt im Prinzip die Glastemperatur zu höheren Werten. Mit der Theorie des freien Volumens lässt sich das sehr einfach verstehen, da durch den Druck im Gegensatz zu dem relativ inkompressiblen van der Waals Volumen (gefülltes molekulares Volumen) nur das kompressiblere, „leere“ freie Volumen zusammengedrückt wird. Der fehlende Platz für dynamische Prozesse bewirkt daher eine Verlangsamung der Bewegung vergleichbar mit einer Temperaturerniedrigung. Um also zu Normaldruck vergleichbare Effekte zu erzielen, ist eine höhere Temperatur nötig.

Es wurde daher die Leitfähigkeit von ClmSS-A und ClmSL-A bei verschiedenen Drücken mittels dielektrischer Spektroskopie bestimmt. Die Grundlagen und Messmethode wurden bereits in *Kapitel 6.1* eingehend beschrieben. Nach der nun folgenden Beschreibung der Druckabhängigkeit und gezeigten Auswertung kann das Aktivierungsvolumen der Leitfähigkeit dieser Substanzen erhalten werden.

8.1 Zusammenhang von Leitfähigkeit und Druck^[76,83,84]

In *Abschnitt 6.3.1* wurde bereits die Diffusion im Zusammenhang mit dem freien Volumen behandelt. Nach Cohen und Turnbull^[78] kann die *Gl. 6-36* um die Druckabhängigkeit ergänzt werden, sofern das van der Waals Volumen inkompressibel ist:

$$V_f = \alpha V_m (T - T_0) - \beta_f V_P \Delta p \quad \text{Gl. 8-1}$$

Durch einsetzen von *Gl. 8-1* in *Gl. 6-34* wird der entsprechende Diffusionskoeffizient mit seiner kompletten Abhängigkeit erhalten

$$D = ga^* u \exp\left(-\gamma \frac{V^*}{\alpha V_m (T - T_0) - V_p \beta_f \Delta p}\right). \quad \text{Gl. 8-2}$$

β_f stellt hierbei die Kompressibilität des freien Volumens dar und V_p gibt das durchschnittliche Volumen im Druckbereich $0, \Delta p$ wieder. Dieser Ausdruck ließe sich nun analog zu Gl. 6-37 in die VTF-Gleichung einführen.

Für hinreichend kleine Druckbereiche lassen sich die Leitfähigkeiten auch durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben, was für die in dieser Arbeit gemessenen Werte (siehe Abb. 8-3) eine sehr gute Näherung darstellt. Die Einführung des Drucks (p) als thermodynamische Variable ermöglicht die Bestimmung des Aktivierungsvolumens^[85] (V_A), wogegen die Temperaturabhängigkeit eine Aktivierungsenergie ergäbe (Gl. 6-27). Das Aktivierungsvolumen ergibt sich aus seinem thermodynamischen Zusammenhang mit der *Gibb'schen freien Enthalpie* (G) bei konstanter Temperatur:

$$V_A = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \text{Gl. 8-3}$$

Unter der oben eingeführten Annahme eines Arrhenius-Verhaltens ergibt sich für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad \Delta H = E_{Ap} \quad \text{Gl. 8-4}$$

Nach Linearisierung dieser Arrhenius-Gleichung, kann aus der Druckableitung des Logarithmus der Leitfähigkeit das Aktivierungsvolumen V_A

$$V_A = -RT \left(\frac{\partial \ln \sigma_{(c)}}{\partial p}\right)_T \quad \text{Gl. 8-5}$$

erhalten werden. Zu berücksichtigen bleibt der Faktor $\ln 10$, da die Auftragungen den dekadischen Logarithmus beinhalten.

Das Aktivierungsvolumen stellt im Prinzip die Volumenveränderung dar, die im Material nötig ist, um Bewegungen auszuführen und somit Leitfähigkeit zu zeigen. Das freie Volumen V_f hingegen beschreibt das tatsächlich vorhandene Volumen. Definiert man nun das totale Volumen V_t das zu Segmentbewegungen nötig ist, so ergibt es sich aus der Summe von freiem und Aktivierungsvolumen:

$$V_t = V_f + V_A \quad \text{Gl. 8-6}$$

Diese Gleichung erklärt im Prinzip beides, die Temperatur- und Druckabhängigkeit. Das freie Volumen sinkt, wie oben erwähnt, mit zunehmendem Druck und steigt mit zunehmender Temperatur. Daraus folgend steigt also das Aktivierungsvolumen mit zunehmendem Druck und sinkt mit zunehmender Temperatur.

Bestimmt wird das Aktivierungsvolumen schließlich aus der (Arrhenius-)Auftragung, der relativen Leitfähigkeit ($\log [\sigma(p)/\sigma(p_0)]$) gegen den Druck, so dass es sich aus der Steigung ($\partial \ln \sigma / \partial p$) der resultierenden Geraden ergibt. In der Literatur ist weitverbreitet, dass diese Steigung direkt gemäß Gl. 8-5 zur Berechnung des Aktivierungsvolumens benutzt wird. Bei der Messung unter Druck kommt es jedoch durch die Kompressibilität der Probe zu einer Veränderung der Probengeometrie, die zu berücksichtigen ist. Mit der Einführung einer Korrektur gelangt man so zur korrigierten Steigung ($(\partial \ln \sigma_c / \partial p)$), wobei σ_c in der Literatur als spezifische elektrische Leitfähigkeit bezeichnet wird:

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma_c}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p} \right)_T + \frac{\beta}{3} \quad \text{Gl. 8-7}$$

β stellt hier die isobare Kompressibilität dar, die für Polymere typischer Weise ca. $3 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ beträgt und auch so zur Auswertung angenommen wurde.

8.2 Durchführung und Ergebnisse

Durchgeführt wurden die Messungen in der Apparatur, wie sie in Literatur^[83] beschrieben ist. Die Messzelle besteht aus Plattenelektroden, ähnlich zu Abb. 6-6 rechts, während beide Elektroden aus Messing sind und die gleiche Größe haben ($A=314 \text{ mm}^2$). Diese Messzelle wurde zur Messung in eine Druckzelle eingebaut, in der der Druck hydrostatisch durch Silikonöl auf die Probe wirkt. Die Probe ist ferner durch einen Teflonring um die Messzelle vom Silikonöl abgetrennt, welcher die Druckübertragung jedoch nicht behindert. Die dielektrische Spektroskopie wurde auch hier in einem Frequenzbereich von 10^{-1} bis 10^6 Hz durchgeführt, während Drücke bis zu 290 MPa angelegt wurden.

In *Abb. 8-1* und *Abb. 8-2* sind die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten von ClmSS-A und ClmSL-A bei verschiedenen Drücken dargestellt. Sie zeigen, wie nicht anders zu erwarten, ein VTF-Verhalten. Die angepassten Kurven sind ebenfalls in den Abbildungen dargestellt. Da zur Anpassung nur vier Messpunkte zur Verfügung standen und daher ein großer Fehler entsteht, wird auf eine Diskussion der VTF-Parameter verzichtet.

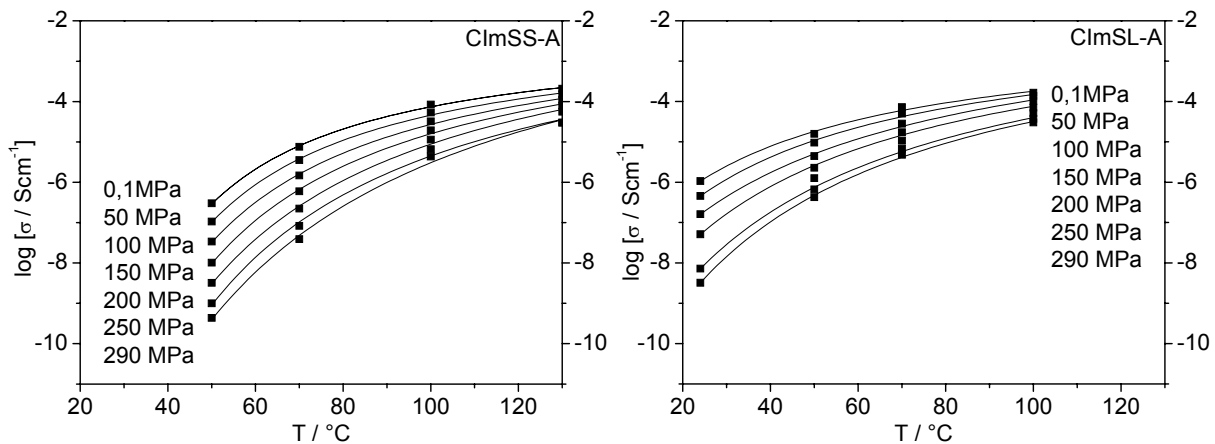


Abb. 8-1: Temperaturabhängige Leitfähigkeit von ClmSS-A bei verschiedenen Drücken und angepasst an die VTF-Gleichung

Abb. 8-2: Temperaturabhängige Leitfähigkeit von ClmSL-A bei verschiedenen Drücken und angepasst an die VTF-Gleichung^a

Die Leitfähigkeit nimmt, wie einleitend angenommen, mit zunehmendem Druck ab. Durch die Kompression des freien Volumens wird die Beweglichkeit des Systems eingeschränkt, wodurch der Protonentransport behindert wird. Dies zeigt bei kleineren Temperaturen eine größere Auswirkung, da dort die Mobilität der Protonen bzw. der Imidazolmoleküle der maßgebende Faktor ist.

Die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit lässt sich, wie bereits erwähnt, sehr gut durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben. Dargestellt ist die relative Leitfähigkeit $\sigma(p)/\sigma(p_0)$ ($\sigma(p)$ =Leitfähigkeit beim jeweiligen Druck, $\sigma(p_0)$ =Leitfähigkeit bei Normaldruck) gegen den Druck (p) von ClmSS-A in *Abb. 8-3* und von ClmSL-A in *Abb. 8-4* bei jeweils verschiedenen Temperaturen. In der halblogarithmischen Arrhenius-Auftragung wird mit guter Übereinstimmung jeweils ein linearer Leitfähigkeitsabfall mit dem Druck gefunden. Bei den entsprechenden Temperaturen

^a Die Messkurve von ClmSL-A bei 200MPa wurde nicht angepasst, da nur drei Messpunkte vorhanden sind

zeigen die Geraden eine charakteristische Steigung, die weiter unten gemäß Gl. 8-5 zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens herangezogen wird.

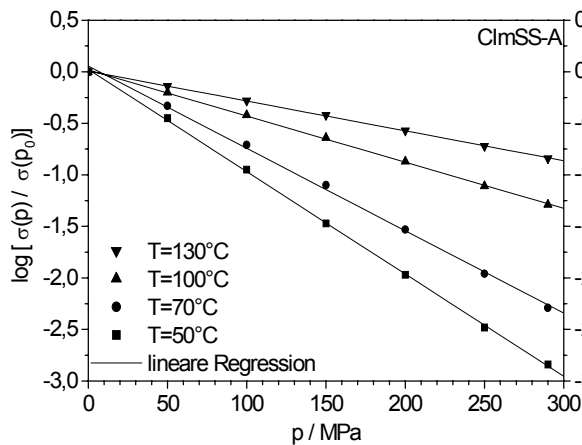


Abb. 8-3: Druckabhängige relative Leitfähigkeit von ClmSS-A in Arrhenius-Auftragung

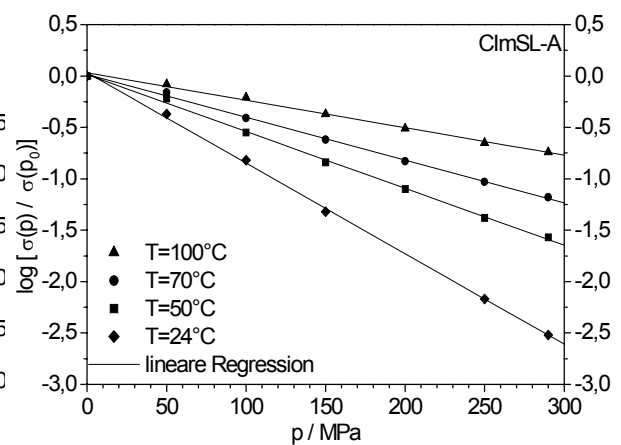


Abb. 8-4: Druckabhängige relative Leitfähigkeit von ClmSL-A in Arrhenius-Auftragung

Wie in beiden Diagrammen zuerkennen und oben bereits erwähnt, ist die Drucksensitivität bei kleineren Temperaturen höher, was sich in einer größeren negativen Steigung zeigt. So sinkt beispielsweise die Leitfähigkeit von ClmSS-A bei 50°C um 2,8 Größenordnungen bei einer Druckvariation von 0,1 bis 290 MPa. Hingegen ist bei 130°C eine Abnahme um 0,8 Größenordnungen festzustellen. Beim ClmSL-A zeigt sich das gleiche Bild, jedoch bei jeweils kleineren Temperaturen. Durch Anlegen von $p=290$ MPa sinkt die Leitfähigkeit bei 24°C um 2,5 und bei 100°C um 0,75 Größenordnungen.

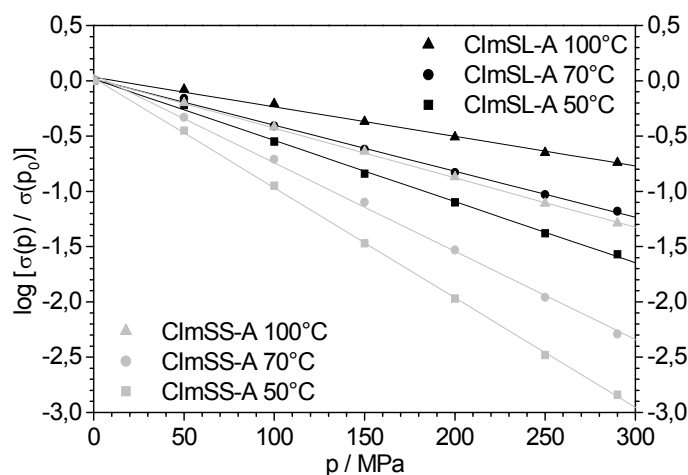


Abb. 8-5: Vergleich der Spacer (ClmSS-A und ClmSL-A) bei verschiedenen Temperaturen

Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Spacer (S- und L-Derivat) ist aus Abb. 8-5 ersichtlich, wo ClmSS-A und ClmSL-A bei jeweils gleichen Temperaturen

dargestellt sind. Generell ist der Abfall der ClmSL-A Kurven bei den jeweiligen Temperaturen geringer als beim ClmSS-A. Die Verbindung mit dem längeren Spacer ist bei gleicher Temperatur also wesentlich weniger druckempfindlich.

Vergleichen lässt sich dies quantitativ an den ermittelten Steigungen der erhaltenen Geraden bzw. der Aktivierungsvolumina. Die Steigungen wurden jeweils durch lineare Regression erhalten und sind neben den Aktivierungsvolumina in *Tab. 8-1* dargestellt.

Für ClmSS-A ergibt sich so bei 50°C eine Steigung von -2,14, die kontinuierlich auf -0,67 bei 130°C abnimmt. Daraus berechnet wurde das Aktivierungsvolumen (V_A) zu 57,2 cm³/mol bei 50°C, das bis 130°C auf 22,0 cm³/mol abnimmt.

Beim ClmSL-A bewegen sich die Steigungen in einer ähnlichen Größenordnung, jedoch sind sie verglichen mit ClmSS-A formal temperaturverschoben. Der Wert liegt bei -2,03 (24°C) und nimmt auf -0,62 bei 100°C ab. Die resultierenden Aktivierungsvolumina liegen bei 49,9 cm³/mol für 24°C und 18,8 cm³/mol bei 100°C.

Tab. 8-1: Zusammenstellung der Steigungen und Aktivierungsvolumina

T / °C	ClmSS-A		ClmSL-A	
	$\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p}\right)_T \cdot 10^{-2}$	$V_A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p}\right)_T \cdot 10^{-2}$	$V_A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
24			-2,03	49,9
50	-2,14	57,2	-1,28	34,0
70	-1,84	52,2	-0,958	27,0
100	-1,03	31,7	-0,615	18,8
130	-0,668	22,0		

Es ist also, wie nicht anders zu erwarten (siehe Diskussion zu *Gl. 8-6*), mit zunehmender Temperatur eine Abnahme von V_A festzustellen. Die Aktivierungsvolumina sind abhängig von ihrer Temperatur in *Abb. 8-6* dargestellt. Der Verlauf ist nahezu linear mit ähnlichem Abfall bzw. Steigung. ClmSL-A zeigt, wie schon angedeutet, jeweils ein kleineres Aktivierungsvolumen, woraus eine größere

Beweglichkeit der Seitenkette abgeleitet werden kann. Ein näherer Vergleich ist schlecht möglich, da sowohl V_f als auch V_t aus Gl. 8-6 nicht bekannt sind.

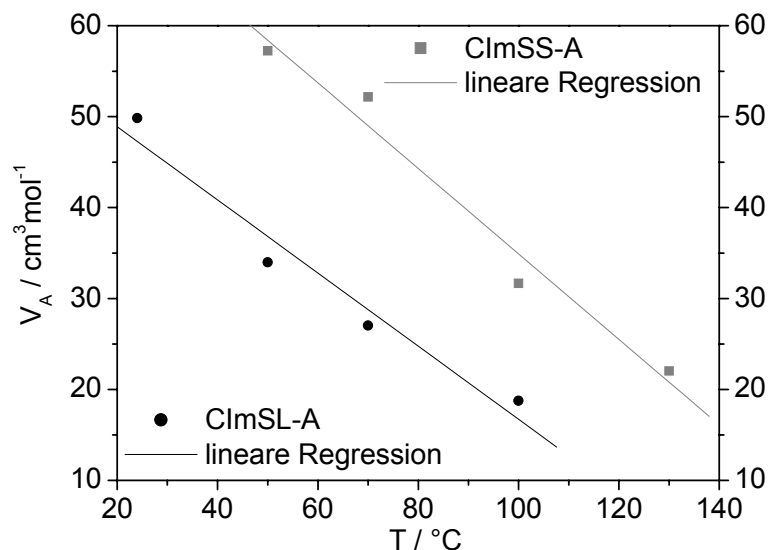


Abb. 8-6: Auftragung der Aktivierungsvolumina von ClmSS-A und ClmSL-A gegen die Temperatur

Die erhebliche Differenz von $V_A(T)_{\text{ClmSS-A}}$ zu $V_A(T)_{\text{ClmSL-A}}$ kann neben der größeren Flexibilität auch auf unterschiedliche Kompressibilität oder Volumenausdehnung der Verbindungen zurückzuführen sein, so dass hier weitere Einflüsse zum tragen kommen.

Als Ergebnis lässt sich sagen: Durch diese Messungen wird erneut deutlich, dass die Leitfähigkeit der Substanzen streng an Segmentbewegungen gekoppelt ist, und eine Verlängerung des Spacers aufgrund der Flexibilitätszunahme eine höhere Mobilität der Protonen bzw. der Imidazole gewährleistet. Resultierend daraus ist eine höhere Leitfähigkeit.

Einschränkend ist zu bemerken, dass die Messungen sehr langwierig sind, so dass die Messzellen mehrere Tage in der Druckzelle und somit im Öl verblieben. Eine Veränderung der Probe durch das Öl oder durch Feuchtigkeit im Öl wäre somit nicht ganz auszuschließen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bereits geringe Verunreinigungen mit Wasser oder Lösungsmittel einen enormen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur haben, was diese Messungen verfälschen würde. Aufgrund der schlüssigen Ergebnisse wird aber eine Probenveränderung als gering eingeschätzt.

Das gefundene Verhalten, sei es die Temperaturabhängigkeit bei unterschiedlichen Drücken oder die Druckabhängigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen sowie die Abhängigkeit des Aktivierungsvolumens von der Temperatur, wird in gleicher Weise bei weiteren Systemen beobachtet. Gemein ist ihnen jeweils eine strukturunterstützte Diffusion von Ladungsträgern bzw. Leitfähigkeit. Die typischerweise gefundenen V_A -Werte für Leitfähigkeit, die mit Segmentbewegung verbunden ist, liegen grob im Bereich $20\text{-}60\text{cm}^3/\text{mol}$ ^[86]. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden daher mit derartigen verwandten Systemen, wie Lithiumionenleiter, mit Phosphorsäure gequollenes P-4VI^a[84] oder PBI^b[85], verglichen.

Bei Lithiumionenleitern beruht die Leitfähigkeit ebenfalls auf der Flexibilität von Oligoethylenoxidketten, die gleichzeitig das Li^+ komplexieren. Die Lithiumionen diffundieren dann im Material unterstützt, von der flexiblen Koordinationsmatrix. Segmentbewegung ist also, ähnlich zu den Substanzen dieser Arbeit, für einen Ladungsträgertransport unabdingbar. Der Lithiumionentransport beruht im Prinzip auf einem weiterreichen von Li^+ -Ionen von Koordinationsstelle zu Koordinationsstelle. Die dynamische Lithiumkoordination an die Sauerstoffe des PEO ist hier durchaus vergleichbar mit dem weiterreichen der Protonen über Wasserstoffbrückenbindungen, wie es bei den Imidazolsystemen der Fall ist. Gefunden wird beispielsweise beim $\text{PPP}^c(\text{EO})/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ -System ein Aktivierungsvolumen von ca. $30\text{-}20\text{ cm}^3/\text{mol}$ in einem Temperaturbereich von 10 bis 100°C ^[87]. Das entspricht ungefähr der Hälfte zu den ermittelten V_A von ClmSS-A und ClmSL-A.

Phosphorsäure wird als guter Protonenleiter ($\sigma(40^\circ\text{C})=77\text{mS}/\text{cm}$ ^[88]) häufig zum quellen von Membranpolymeren verwendet. Es wurde gezeigt^[82], dass die Leitfähigkeit von Phosphorsäure fast ausschließlich auf Strukturdiffusion beruht. Aber auch ein Hüpfmechanismus oder die Kombination beider ist nicht auszuschließen. Zu berücksichtigen bleibt ferner, dass Phosphorsäure im Vergleich zu ClmSS-A und ClmSL-A eine niedermolekulare Spezies darstellt, die zudem nicht durch Anbindung an einem Spacer/Polymerrückgrat, an seiner Bewegungsfreiheit behindert wird. Sie ist jedoch von einer Polymermatrix (P-4VI oder PBI) umgeben, die auch Einfluss auf

^a P4VI = Poly-4-vinylimidazol

^b PBI = Polybenzimidazol

^c PPP = Polyparaphenylen

die Bewegungsfreiheit ausüben sollte. Die Aktivierungsvolumina des P-4VI /H₃PO₄-Systems betragen lediglich 9,5 (20°C) bis 8,9 cm³/mol (80°C)^[84]. Dies ist ein fünftel der ClmSS-A- und ClmSL-A -Werte. Unklar ist jedoch der Leitungsmechanismus der Phosphorsäure bei P-4VI/H₃PO₄. Für einen Hüpfmechanismus ist das V_A zu groß, während es für Strukturdiffusion zu klein ist.

Das PBI/ H₃PO₄ zeigt beispielsweise kleinere Aktivierungsvolumina von 4-10 cm³/mol bei 30-90°C ^[85]

Trotz der Unterschiedlichkeit der Systeme gelingt ein Vergleich der Werte mit ClmSS-A und ClmSS-B recht gut. Die Lithiumionenleitung kommt hierbei dem Strukturdiffusionsmechanismus am nächsten, denn auch dort ist die Flexibilität des „Ladungsträgersolvens“ entscheidend für die Leitfähigkeit. Die Größenordnung der Aktivierungsvolumina von ClmSS-A und ClmSS-B ist demnach durchaus realistisch. Schließlich sind die Imidazolmoleküle durch Spacer an Oligomeren immobilisiert und der Protonentransport ist nur unter Mitbewegung der benachbarten Imidazole möglich. D.h. es wird eine weitreichende, durch Wasserstoffbrücken verbundene Umgebung reorganisiert und es erscheint logisch, dass dazu ein größeres Volumen nötig ist, als beispielsweise beim Transport von Lithiumionen oder in Phosphorsäure. Die Oligomere zeigen ferner eine wesentlich stärkere Abhängigkeit des Aktivierungsvolumens von der Temperatur als die verglichenen Systeme, was diese Annahme untermauert.

9 Mischungen aus Oligomer und Nanopartikeln

Nach Analyse der Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln ergeben sich, im Hinblick auf eine Verwirklichung von protonenleitenden Membranen für Brennstoffzellen, nach dem in dieser Arbeit gezeigten Konzept, einige weitreichende Aspekte. Die Leitfähigkeit beruht ausschließlich auf Strukturdiffusion. Die höchsten Leitfähigkeiten wurden bei den niedermolekularen Verbindungen, den ClmS-Derivaten, gefunden, und die Leitfähigkeit selbst hängt unmittelbar mit dem Erweichungsverhalten bzw. der Flexibilität der Struktur zusammen. Besondere Auswirkungen zeigt dies bei kleinen Temperaturen, da dort die Mobilität des Protonensolvens Imidazol der entscheidende Faktor ist. Aber gerade die Leitfähigkeit bei kleineren Temperaturen müsste für eine Anwendung als Membran weiter optimiert werden.

Es kommen hier nun generell zwei gegenläufige Effekte zum tragen:

- hohe Leitfähigkeit erfordert eine hohe Mobilität des Imidazols, also Flexibilität
- hohe Flexibilität der Struktur impliziert eine schlechte mechanische Stabilität

Eine Möglichkeit beide positiven Aspekte, nämlich hohe Leitfähigkeit (hohe Flexibilität) und gute mechanische Stabilität zu vereinen, besteht im Mischen von Substanzen, die jeweils eine der gewünschten Eigenschaften zeigen.

Wie in *Kapitel 3* beschrieben, wurden dazu Mischungen (sog. Nanokomposite) von ClmSS-A und A300-ImS und OX50-ImS sowie A300^a und OX50^a hergestellt. Es wurde zum einen der Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Konsistenz und Leitfähigkeit der Probe untersucht und zum anderen wurden die modifizierten mit nichtmodifizierten Nanopartikeln in Mischungen verglichen, um den Einfluss der Pfpfung zu untersuchen. Es sei bemerkt, dass die mechanische Stabilität nicht durch Experimente evaluiert wurde, sondern lediglich makroskopisch durch visuelle Beurteilung der Proben. Die Leitfähigkeit wurde wiederum durch dielektrische Spektroskopie bestimmt (siehe dazu *Kapitel 6*).

^a Bezeichnung der nicht Modifizierten Kieselgele. Sie wurden als Blindprobe verwendet.

9.1 Charakterisierung und Präparation der Proben

Die erhaltenen homogenen Mischungen wurden, sofern sie fest waren^a, in einer Schwingmühle zerkleinert und zu Presslingen verarbeitet. Charakterisiert wurden die Proben durch DSC Messungen (sofern ausreichend Substanz vorhanden war) und der Beurteilung ihres Habitus (jeweils des Presslings). Die Ergebnisse sind nachfolgend in *Tab. 9-1* zusammengestellt.

Tab. 9-1: Zusammenstellung der Nanokomposit-Charakterisierung

Mischungsverhältnis :	1:2		1:1		2:1	
	Habitus	$T_g / ^\circ\text{C}$	Habitus	$T_g / ^\circ\text{C}$	Habitus	$T_g / ^\circ\text{C}$
A300-ImS/CIImSS-A	flexibel, trocken	12	flexibel, trocken	12	spröde	n.a.
OX50-ImS/CIImSS-A	viskos	n.a.	flexibel, trocken	14	spröde	n.a.
A300/CIImSS-A			flexibel, trocken	11		
OX50/CIImSS-A			flexibel, etwas „feucht“	14		

Die Glasübergangstemperaturen unterscheiden sich nur unwesentlich vom reinen CIImSS-A ($T_g=9^\circ\text{C}$), so dass kein Einfluss auf das thermische Verhalten durch das Mischen zu erkennen ist. Folglich sollte das Oligomer mehr oder weniger unverändert in den Mischungen vorliegen.

Verändert wird allerdings enorm die Konsistenz der Probe durch das Mischen. Es wird durch die verschiedenen Mischungsverhältnisse und die beiden unterschiedlich großen Nanopartikelsorten ein weites Spektrum an Probeneigenschaften erhalten. Es reicht von einer Eindickung des CIImSS-A (noch beweglich) über lederartig bis spröde.

^a Alle außer die CIImSS-A/OX50-ImS (2:1) Mischung.

9.2 Leitfähigkeit der Mischungen durch dielektrische Spektroskopie

Bei den spröden Proben bestand das Problem der Kontaktierung. Beispielsweise zeigt ein mit Gold bedampfter Pressling von A300-ImS/CImSS-A (2:1) Leitfähigkeit, während der unbedampfte Pressling keine Leitfähigkeit zeigt. Leider war es nicht möglich, die meisten Presslinge zu bedampfen, da sie der Belastung nicht standhielten. Um einheitliche Bedingungen zu haben und Vergleichbarkeit zu gewährleisten, werden hier nur unbedampfte Proben dargestellt und diskutiert.

Reine Mischungen

Entsprechend der Verarbeitbarkeit wurden Messzellen, wie sie in *Abb. 6-6* mitte und rechts dargestellt sind, verwendet. Die erhaltenen Leitfähigkeiten der undotierten Mischungen sind in den folgenden Diagrammen (*Abb. 9-1* und *Abb. 9-2*) dargestellt - aufgeteilt nach Partikelgröße. Aufgetragen sind die Werte wiederum gegen die inverse Temperatur, woraus das auch hier erwartete VTF-Verhalten hervorgeht.

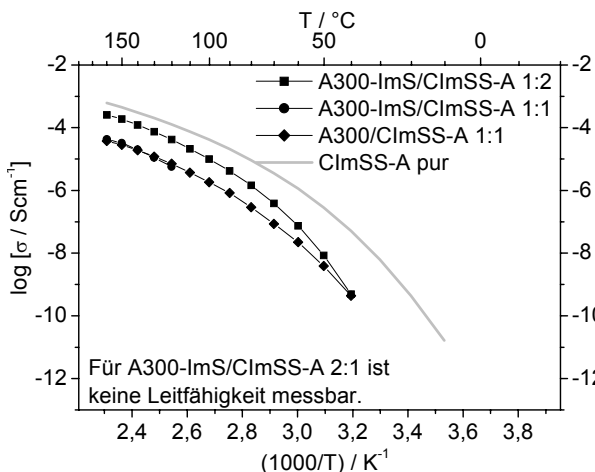


Abb. 9-1: Auftragung der reinen A300-Mischungen

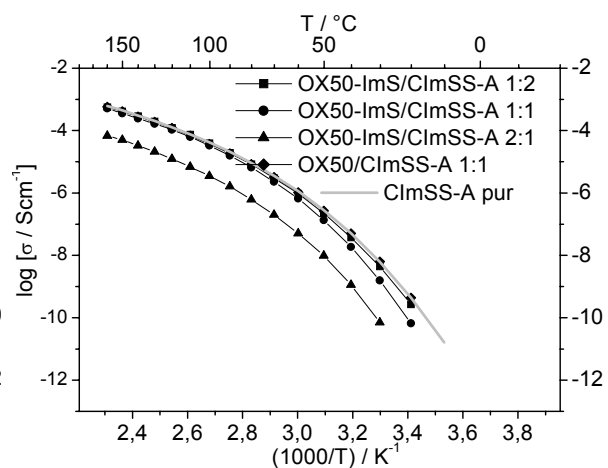


Abb. 9-2: Auftragung der reinen OX50-Mischungen

Die Mischung des Oligomeren mit den Nanopartikeln stellt prinzipiell eine Verdünnung dar, weshalb sich eine Verringerung der Leitfähigkeit zeigen sollte. Im Fall der A300-ImS-Komposits trifft das sowohl für das Mischungsverhältnis 1:1 als auch 1:2 zu. Die Mischung mit dem geringeren Oligomeranteil (1:1) zeigt die geringste Leitfähigkeit von $4,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm (160°C), während die Mischung A300-ImS/CImSS-A 1:2 sich bei hohen Temperaturen der Kurve des reinen Oligomers annähert und bei 160°C eine Leitfähigkeit von $2,57 \cdot 10^{-4}$ S/cm zeigt. Das ist um einen Faktor 6 tiefer als CImSS-A ($\sigma(160^\circ\text{C}) = 1,6 \cdot 10^{-3}$ S/cm).

Die OX50-ImS-Mischungen mit den wesentlich größeren Partikeln verhalten sich dagegen etwas anders. Hier zeigt lediglich die 2:1 Mischung eine kleinere Leitfähigkeit ($\sigma(160^\circ\text{C})=6,8\cdot 10^{-5}$ S/cm) während die weiteren Mischungen mit höherem Oligomeranteil (Mischung 1:1 und 1:2) quasi deckungsgleich sind mit ClmSS-A. Die Zugabe von Nanopartikeln bis mindestens 50 gew% Anteil hat also keine Beeinflussung der Leitfähigkeit zur Folge.

Betrachtet man die Blindproben, die nichtmodifizierte Nanopartikel enthalten, so zeigt sich, dass sie sich identisch zu den Mischungen mit modifizierten Partikeln verhalten (bei gleichem Mischungsverhältnis). Im Hinblick auf die Leitfähigkeit der hergestellten Mischungen bzw. Mischungsverhältnisse hat also eine Modifizierung der Nanopartikel keine Auswirkung.

Säuredotierte Mischungen

Eine Erhöhung der Anzahl der Ladungsträger durch Dotierung führt auch bei den Mischungen zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit. Die Menge an Trifluormethansulfonsäure wurde nach der Beschreibung in *Kapitel 3* ermittelt, so dass auch hier der auf Imidazol bezogene Dotierungsgrad angegeben ist.

In *Abb. 9-3* sind die Proben, die im reinen Zustand die jeweilige beste Leitfähigkeit zeigten im Vergleich mit ihren korrespondierenden dotierten Proben dargestellt. Es handelt sich um die Mischungen mit dem höchsten Oligomeranteil: OX50-ImS/ClmSS-A 1:2 und A300-ImS/ClmSS-A 1:2.

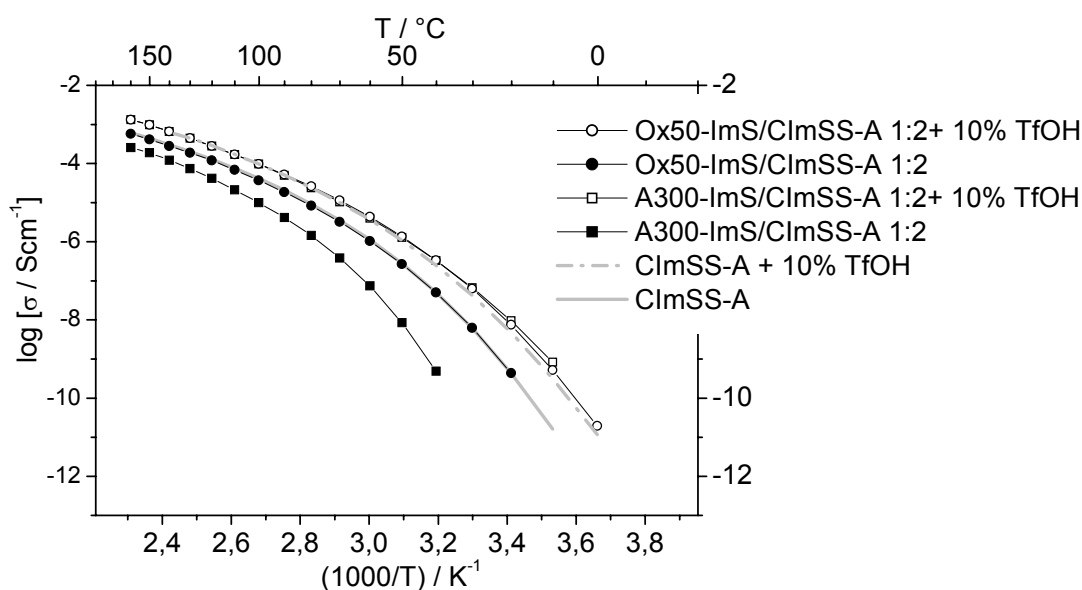


Abb. 9-3: Leitfähigkeit der dotierten OX50-ImS- und A300-ImS-Mischungen

Die dotierten Proben zeigen hier in beiden Fällen die identische Leitfähigkeit wie das dotierte ClmSS-A. Die Erhöhung der Leitfähigkeit von A300-ImS/ClmSS-A (1:2) ist somit höher als von OX50-ImS/ClmSS-A (1:2). Auch hier ist festzustellen, dass die Mischung mit einem Drittel Nanopartikel keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit zeigt.

Rasterelektronenmikroskopie der Mischungen^a

Zur Erklärung des Leitfähigkeitsverhaltens können rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen herangezogen werden, die auch eine Einschätzung der Dispergierung der Nanopartikel im Oligomer erlauben.

Aufgenommen wurde stets eine Bruchstelle des entsprechenden Presslings. Generell ist eine einheitliche Verteilung der Nanopartikel auf der Fläche zu beobachten, so dass eine gleichmäßige Dispergierung gelungen ist. Ein Vergleich der Mischungen von nichtmodifizierten und modifizierten Kieselgelen zeigt auch hier keinen Unterschied. Die Bilder erscheinen fast identisch.

In *Abb. 9-4* sind Aufnahmen der Mischung OX50-ImS/ClmSS-A 2:1 dargestellt. Aus einer rieselfähigen, pulvrigen Mischung konnte ein spröder Pressling erhalten werden, der wie in *Abb. 9-2* zu sehen, eine verringerte Leitfähigkeit zeigt.

OX50-ImS/ClmSS-A 2:1

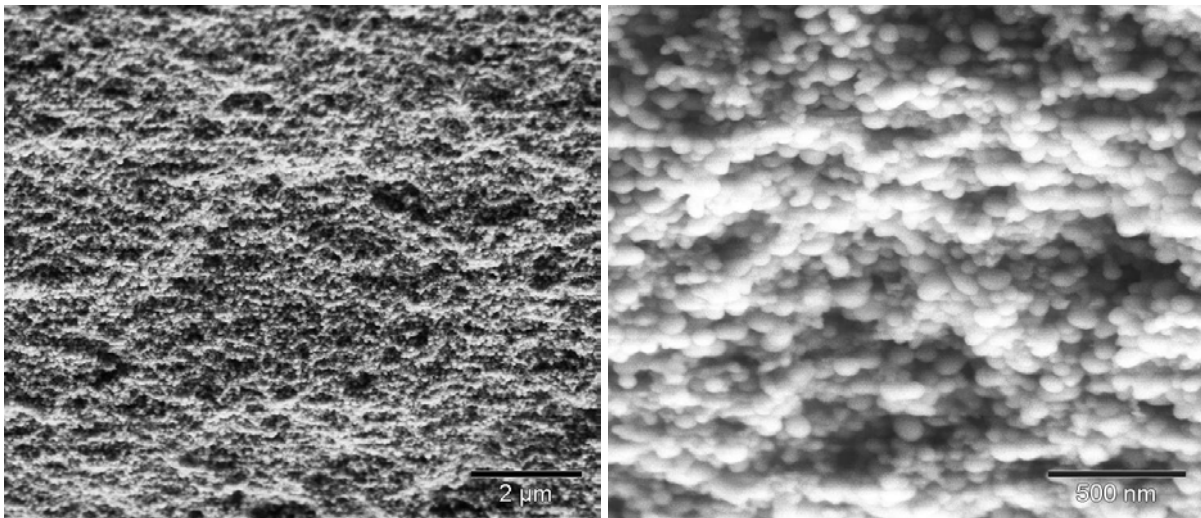


Abb. 9-4: REM-Aufnahme von OX50-ImS/ClmSS-A 2:1 in verschiedenen Vergrößerungen

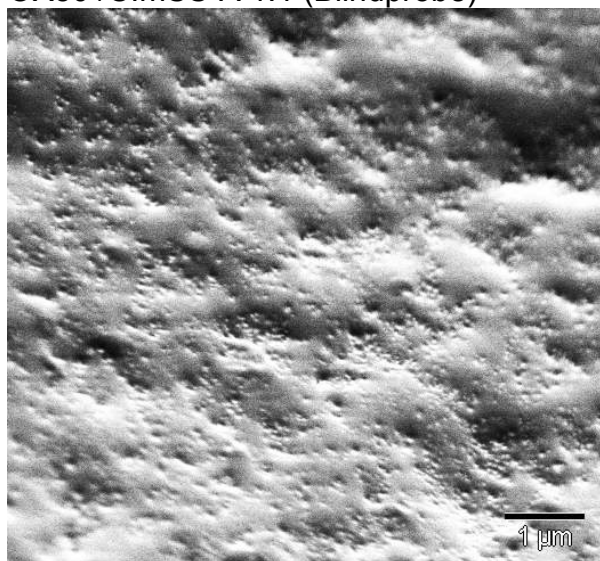
Im Bild rechts sind die einzelnen Partikel (Größe ca. 40-50 nm) sehr gut zu erkennen. Sie sind unregelmäßig dicht an dicht zusammengelagert und die Probe

^a Die Aufnahmen wurden von G. Glaßer (Elektronenmikroskopie - Max-Planck-Institut für Polymerforschung) aufgenommen.

wirkt wie das Ausgangspulver „trocken“. Das Oligomer scheint daher in den Hohlräumen der Nanopartikelpackung ausreichend Volumen zur Verfügung zu haben, so dass keine glatten, größeren Flächen zu erkennen sind, die beispielsweise einer flüssigen, bzw. viskosen Phase zugeordnet werden könnten.

Ein solche Situation ist allerdings bei den OX50-Mischungen in *Abb. 9-5* zu großen Teilen vorhanden. Neben den glatten Flächen sind in recht unregelmäßigen Abständen jeweils Teile der sphärischen Partikel zu erkennen.

OX50 /CImSS-A 1:1 (Blindprobe)



OX50-ImS/CImSS-A 1:1

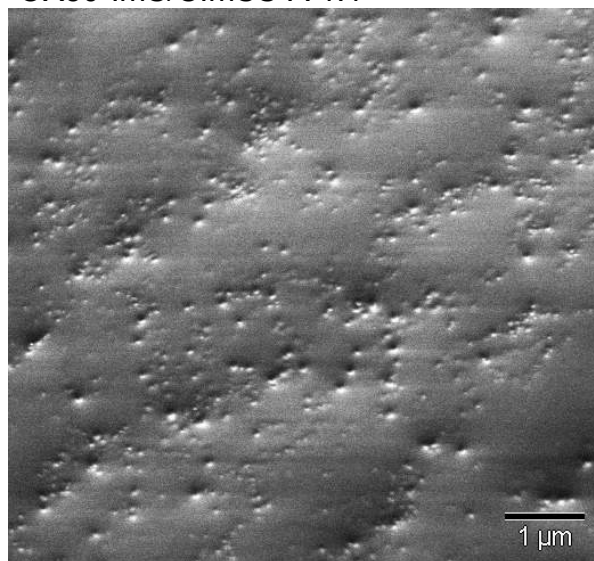


Abb. 9-5: REM-Aufnahme – Vergleich OX50 nichtmodifiziert/modifiziert in 1:1 Mischung mit CImSS-A

Die hier dargestellten Mischungen zeigen das gleiche Leitfähigkeitsverhalten wie das CImSS-A und die „flüssige“ Phase zwischen den Partikeln scheint daher für die hohe, identische bzw. unbeeinflusste Leitfähigkeit verantwortlich zu sein. Hier ist das Volumen an Oligomer offenbar größer als die Hohlräume einer, wenn auch unregelmäßigen, Packung der OX-50 Partikel, sodass das Oligomer als Phase zu erkennen ist.

Die Presslinge sind recht flexibel, wobei die Mischung der unmodifizierten OX50-Partikel etwas feucht und „klebriger“ erscheint als die Mischung OX50-ImS/CImSS-A 1:1.

Ein wesentlich anderes Bild zeigt sich bei den Mischungen der kleineren A300-Partikel (Größe ca. 10nm). Auch sie liegen ebenfalls gleichmäßig dispergiert in den jeweiligen Mischungen vor. Aufgrund der geringeren Größe und großen Oberfläche dieser Teilchen, wird bei entsprechender Dispergierung, wie sie hier zu beobachten

ist, die Ausbildung von „flüssigen“ Phasen (wie in *Abb. 9-5* zu sehen) eingeschränkt. In *Abb. 9-6* sind keinerlei glatte Oberflächen zu erkennen. Ferner sind die Abbildungen mit *Abb. 9-4* vergleichbar, wobei die Dimensionen wesentlich kleiner sind. Hier scheint das Oligomer also in den Hohlräumen der A300-Nanopartikelpackung mehr Platz zu finden als bei den OX50-Partikeln. Da es sich nicht um eine dichteste Packung der Teilchen handelt werden die Stampfdichten der beiden Kieselgele betrachtet. Sie geben ebenfalls einen Hinweis auf die Volumenbesetzung durch die Partikel. Vom Hersteller werden die Stampfdichten^a angegeben für Aerosil 300 von 50 g/l und für Aerosil OX50 von 130g/l. Davon abgeleitet zeigt sich, dass bei A300-Partikeln ein größeres Volumen in Hohlräumen zur Verfügung steht.

Von der Konsistenz her erscheinen die Mischungen A300 /CImSS-A 1:1 und A300-ImS /CImSS-A 1:1 pulvrig, trocken und als Pressling sind sie etwas flexibel. Die Leitfähigkeit ist hierbei geringer als die von CImSS-A.

A300 /CImSS-A 1:1

A300-ImS /CImSS-A 1:1

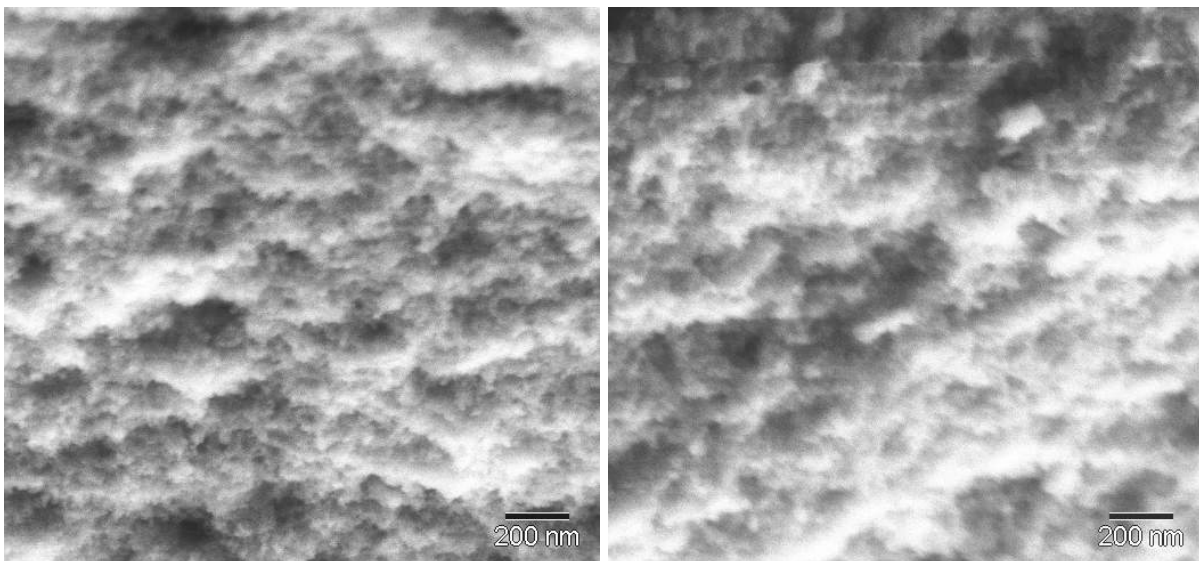


Abb. 9-6: REM-Aufnahme – Vergleich A300 nichtmodifiziert/modifiziert in 1:1 Mischung mit CImSS-A

Bei den Mischungen mit modifizierten und nichtmodifizierten A300-Kieselgelen ist keinerlei Unterschied zuerkennen.

^a Fa. Degussa, <http://www.aerosil.com>

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bis zu einem gewissen Anteil an Nanopartikeln kein Einfluss auf die Leitfähigkeit zu erkennen ist. Es zeigt sich eine „flüssige“ Phase, in der die Protonenleitfähigkeit stattzufinden scheint.

Um gleiche Ergebnisse zu erzielen, muss jedoch der Anteil an kleineren A300-Teilchen im Vergleich zu den OX50-Partikeln wesentlich geringer sein. Grund dafür ist ihre kleine Größe, große Oberfläche und gute Dispergierbarkeit im Oligomer.

Bei der Verwendung von unmodifizierten Nanopartikeln zeigt sich im Vergleich zu den modifizierten kein wesentlicher Unterschied. Die Mischungen der unmodifizierten Kieselgele erscheinen lediglich jeweils feuchter bzw. etwas klebriger als die jeweiligen Mischungen der modifizierten Partikel.

Durch Zugabe der Nanopartikel verändern sich die mechanischen Eigenschaften der Proben enorm.

Fazit

Es ist also möglich, durch Herstellung solcher Mischungen die mechanischen Eigenschaften von Membranmaterialien, regelrecht einzustellen, ohne dass dadurch eine Abnahme an Leitfähigkeit bewirkt wird.

Wie in der Einleitung des Kapitels angedeutet, könnte die Optimierung der Leitfähigkeit bei kleinen Temperaturen durch Erzeugen von mehr Flexibilität im Imidazolsystem erfolgen. Da dies zu Lasten der mechanischen Stabilität gehen sollte, stellt dieses Nanokompositkonzept einen Lösungsansatz dar, um zu anwendbaren Membranen zu gelangen.

10 Dielektrische Spektroskopie

10.1 Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion^[89]

Die dielektrische Spektroskopie wurde, wie in *Kapitel 6.1* gezeigt, zur Ermittlung der Gleichstromleitfähigkeit verwendet, wobei dazu die komplexe Impedanz Z und die komplexe dielektrische Konstante anhand eines einfachen Ersatzschaltbildes hergeleitet (*Abb. 6-1*) wurde. Polarisations- und Relaxationsprozesse wurden dort zwar beschrieben, jedoch zur Auswertung außer Acht gelassen. Generell können in untersuchten Materialien mehrere dieser Prozesse frequenzabhängig beobachtet werden, die zur dielektrischen Funktion beitragen. In *Kapitel 6.1* wurden mit der Verschiebungs- und Orientierungspolarisation bereits zwei Prozesse mit unterschiedlichem Frequenzverhalten erwähnt.

Der dielektrische Verlust ε'' ist ein Maß für die Energiedissipation des Systems und setzt sich, wie in *Gl. 6-24* gezeigt, additiv aus Leitfähigkeitsprozessen und Dipolrelaxation zusammen. Ein Dipol reagiert auf ein äußeres Feld, indem er sich so orientiert, dass sein eigenes Feld dem äußeren entgegengerichtet ist. Da diese Ausrichtung eine gewisse Zeit beansprucht, sind im Falle einer frequenzabhängigen Messung zwei Grenzfälle denkbar:

Die Orientierungsrate ist sehr viel größer als die Frequenz des externen Feldes, so dass die dielektrische Konstante einen maximal möglichen Wert ε_s annimmt (statischer Grenzfall).

Der Dipol kann bei sehr hohen Frequenzen nicht mehr auf das äußere Wechselfeld reagieren, wobei sein Beitrag zu ε Null wird. Die dielektrische Konstante nimmt in diesem Fall einen Wert ε_∞ an, der sich aus den Beiträgen der verbleibenden Polarisationsprozesse zusammensetzt.

Die Differenz der dielektrischen Funktion in den beiden Grenzfällen bezeichnet man als Relaxationsstärke oder dielektrische Verluststärke :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \qquad \text{Gl. 10-1}$$

Die Debye-Relaxation^[90] ist ein einfaches Modell zur Beschreibung solcher Prozesse - der Zunahme der Orientierungspolarisation mit nur einer Relaxationszeit τ . Die

dielektrische Konstante steigt während der Orientierung des Dipols bei einem konstanten externen Feld wie folgt an:

$$\Delta\varepsilon(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(1 - \exp(-t/\tau)) \quad \text{Gl. 10-2}$$

Die *gesamte* auf den Kondensatorplatten gespeicherte Ladung ergibt sich damit für eine konstante Spannung U zu

$$Q(t) = \varepsilon_\infty C_0 U + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(1 - \exp(-t/\tau))C_0 U, \quad \text{Gl. 10-3}$$

wobei der erste Summand für die Ladung steht, die sich „sofort“ nach Anlegen der Spannung auf den Kondensatorplatten ausbildet, und der zweite Summand die zusätzliche Ladung repräsentiert, die während der Orientierung des Dipols zusätzlich aufgenommen wird.

Vergleichbar zu *Kapitel 6.1* (ab *Gl. 6-18*) wird nun eine konkrete, zeitlich periodische Spannungsfunktion eingesetzt, wodurch die dielektrische Funktion eines Relaxationsprozesses mit einer einzelnen Relaxationszeit erhalten wird.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad \text{Gl. 10-4}$$

Als Real- und Imaginärteil ergeben sich daraus die Debye'schen Dispersionsrelationen,

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = \omega\tau \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Gl. 10-5 und Gl. 10-6}$$

die verwendet werden, um dielektrische Relaxationen zu beschreiben. Eine Auftragung dieser Größen gegen den Logarithmus der Frequenz ergibt folgendes Bild :

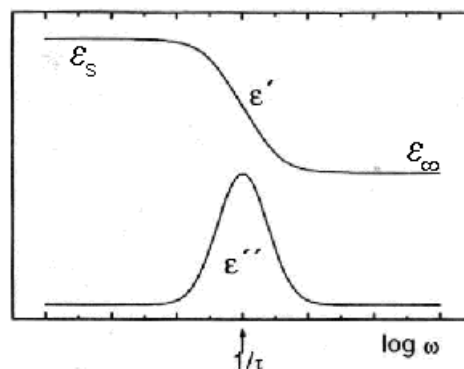


Abb. 10-1: Ideales Verhalten von ε' und ε'' nach der Debye Theorie. Oberes Plateau von ε' entspricht ε_s und unteres Plateau entspricht ε_∞ .

Relaxationsprozesse in polymeren Materialien sind jedoch, nicht wie ideal angenommen, mit nur einer Relaxationszeit zu beschreiben, sondern sie besitzen in der Regel eine Relaxationszeitverteilung $G(\tau)$, so dass folgende, allgemeine dielektrische Funktion formuliert werden kann:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad \text{Gl. 10-7}$$

Zur Beschreibung realer Prozesse und Analyse gemessener Daten bedient man sich empirisch gefundener Funktionen. Als besonders geeignet hat sich eine von Havriliak und Negami^[91] vorgeschlagene Funktion (Gl. 10-8) erwiesen,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad \text{Gl. 10-8}$$

in der α die Breite und β die Asymmetrie der Relaxationszeitverteilung beschreibt. Aus ihr lassen sich für Real- und Imaginärteil die folgenden Ausdrücke herleiten:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{\cos(\beta\phi)}{\theta} \quad \text{Gl. 10-9}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{\sin(\beta\phi)}{\theta} \quad \text{Gl. 10-10}$$

$$\text{mit } \phi = \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi}{2}(1-\alpha))}{1 + (\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi}{2}(1-\alpha))} \right] \quad \text{und } \theta = \left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \sin(\frac{\pi}{2}(1-\alpha)) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{\frac{\beta}{2}}$$

In der Regel tritt für leitfähige Proben sowohl für ε' als auch für ε'' ein Beitrag auf, dessen Betrag mit abnehmender Frequenz zunimmt. Für ε'' ist dieser Beitrag auf die Leitfähigkeit bzw. auf die damit verbundenen Verluste zurückzuführen (vgl. Gl. 6-23-25). Der Beitrag zu ε' beruht auf der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht, die sich an der Grenzfläche Elektrode/Probe ausbildet.

Während die Werte von ε' unter Ausschluss der Elektrodenpolarisation durch Gl. 10-9 oder wie in Literatur^[10] durch Gl. 10-11 unter Verwendung zweier Havriliak-Negami-Terme angepasst werden kann,

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^2 \Delta\varepsilon_i \frac{\cos(\beta_i\phi_i)}{\theta_i} \quad \text{Gl. 10-11}$$

muss für ε'' die Überlagerung von Leitfähigkeit und Relaxation berücksichtigt bzw. deren Anteile getrennt werden. In Literatur^[10,92] wurden zwei sich überlagernde Exponentialterme verwendet, so dass sich für ε'' der folgende Ausdruck ergab:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{\sigma} + \varepsilon''_{rel} = A_1 \omega^n + A_2 \omega^m + \Delta\varepsilon \frac{\sin(\beta\phi)}{\theta} \quad \text{Gl. 10-12}$$

Die Parameter A_1 , A_2 , n und m sind dabei ohne physikalische Bedeutung. Die Exponentialterme erinnern dabei an den ersten Summanden aus Gl. 6-24.

10.2 Analyse der Messwerte

Bei der Betrachtung der Messwerte über den gesamten Messbereich, wie in Abb. 10-2 und Abb. 10-3 dargestellt, fällt bei beiden Parametern ε' und ε'' zunächst eine frequenz- und temperaturabhängige Verformung der Messkurven auf, die bei Frequenzen kleiner ca. 1000 Hz zu finden ist.

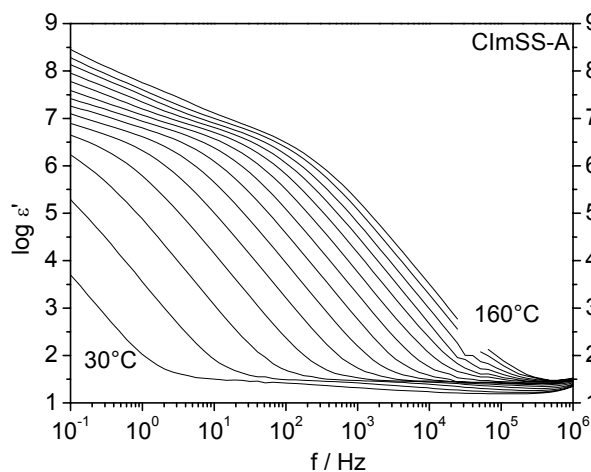


Abb. 10-2: ε' von ClmSS-A, Aufgetragen gegen die Frequenz

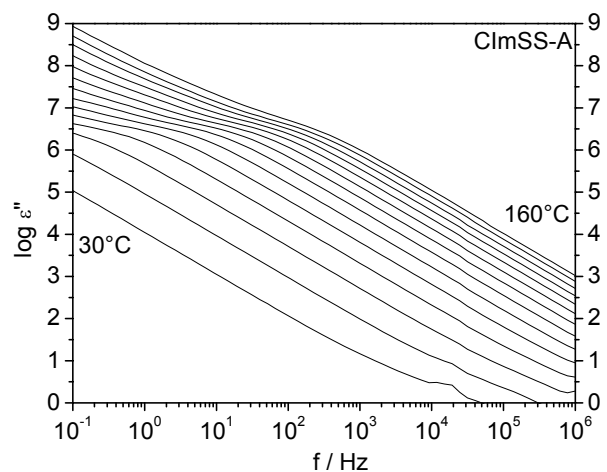


Abb. 10-3: ε'' von ClmSS-A, Aufgetragen gegen die Frequenz

Was allerdings auf den ersten Blick nach einem Relaxationsprozess aussieht, erweist sich jedoch, wie im folgenden gezeigt wird, als Elektrodenpolarisation. Anhand des Cole-Cole-Plots kann durch die zweite Nullstelle und den darauffolgenden linearen Anstieg der komplexen Impedanz die Frequenz ermittelt werden, ab der die Elektrodenpolarisation maßgebend wird. Aus dem in Abb. 10-4

gezeigten Cole-Cole-Plot von ClmSS-A bei 40°C kann somit durch die Messdaten eine Grenze für die Auswertung von minimal 11,7 Hz ermittelt werden.

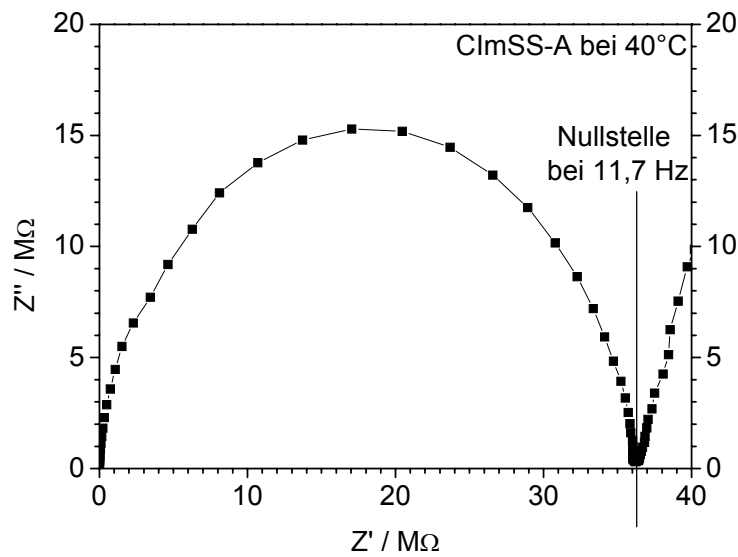


Abb. 10-4: Cole-Cole-Plot von ClmSS-A bei 40°C

D.h. bei kleineren Frequenzen zeigen ϵ' und ϵ'' ausschließlich die Polarisation der Elektroden. Wird diese Prozedur bei allen gemessenen Temperaturen durch geführt, kann zur Verdeutlichung, wie in Abb. 10-5 und Abb. 10-6 schematisch durch eine graue Linie dargestellt, die Grenze zur Elektrodenpolarisation aufgezeigt werden. Oberhalb bzw. bei kleineren Frequenzen relativ zur Linie ist somit keine Auswertung sinnvoll möglich.

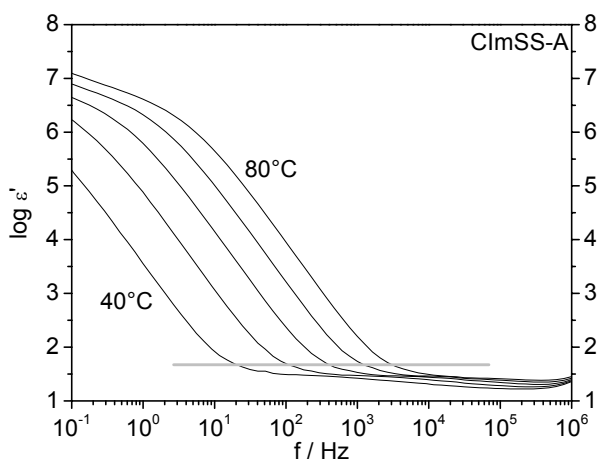


Abb. 10-5: Grenze der Elektrodenpolarisation für ClmSS-A bei ϵ'

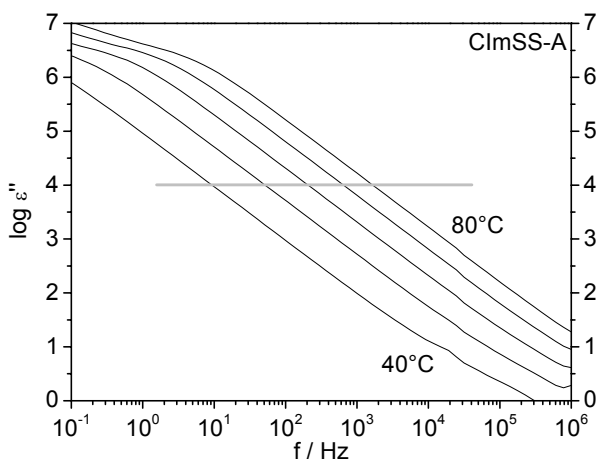


Abb. 10-6: Grenze der Elektrodenpolarisation für ClmSS-A bei ϵ''

Als Konsequenz daraus kann im vermessenen Frequenzbereich keine bzw. nur extrem schwache Relaxation beobachtet werden, was besonders in *Abb. 10-6* durch das Verhalten von ε'' sichtbar wird. Mit zunehmender Frequenz fällt ε'' linear ab, woraus auf den Leitfähigkeitsbeitrag geschlossen werden kann. Eine Anpassung an *Gl. 10-12* ist nur bedingt für einzelne Isothermen möglich, wobei auch eine breite Streuung der Fitparameter erhalten wurde. Auf eine systematische Auswertung wurde daher verzichtet.

Eine Anpassung an den Leitfähigkeitsbeitrag gemäß:

$$\varepsilon''_{\sigma} = A_1 \omega^n + A_2 \omega^m \quad \text{Gl. 10-13}$$

gelingt hingegen sehr gut, was die Vermutung bestätigt, dass der dielektrische Verlust durch die Leitfähigkeit geprägt ist. Ein wichtiger Anhaltspunkt dafür sind die Fitparameter n und m die nach Literatur^[93] für Leitfähigkeit ca. -1 betragen, was auch bereits *Gl. 6-24* anzeigt ($\varepsilon'' \propto \omega^{-1}$). Tatsächlich wird beim Anpassen der Messwerte von ClmSS-A an *Gl. 10-13* dieser Wert bestätigt und beispielhaft in folgender Tabelle dargestellt ist.

Tab. 10-1: Fitparameter, erhalten aus Anpassung an Gl. 10-13

ClmSS-A bei:	A_1	n	A_2	m
50°C	272142	-0,982	2862279	-0,982
60°C	2975398	-0,946	9372073	-0,994
70°C	14848571	-0,997	24237905	-0,997

Wie bereits erwähnt, sind die Fitparameter ohne physikalische Aussagekraft, weshalb auch hier keine systematische Auswertung vorgenommen wurde. Als Indiz für Leitfähigkeit beim dielektrischen Verlust genügt daher die Steigung der Isothermen, die gemäß den Parametern und *Gl. 10-13* folgend ca. -1 beträgt.

Ein äquivalentes Bild zeigen auch die übrigen Proben die zur Vervollständigung im folgenden dargestellt sind. Sie zeigen ausnahmslos im auswertbaren Frequenzbereich Bereich (Elektrodenpolarisation nicht berücksichtigt) eine Steigung von -1.

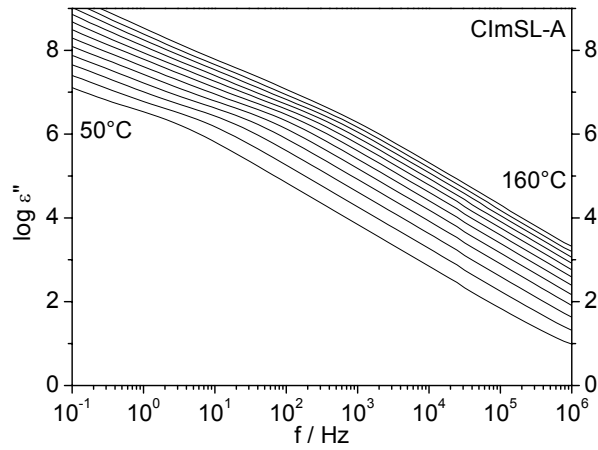


Abb. 10-7: ϵ'' von ClmSL-A, Aufgetragen gegen die Frequenz

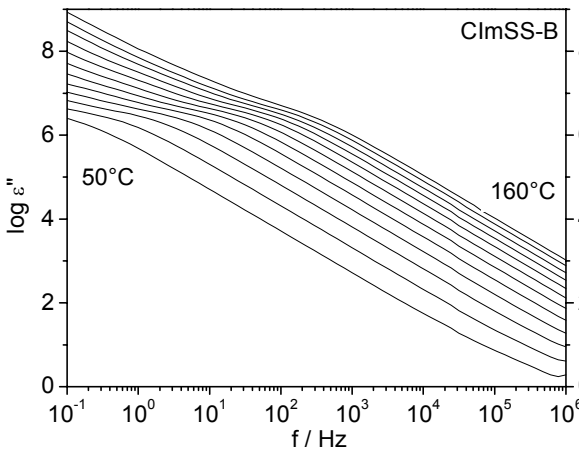


Abb. 10-8: ϵ'' von ClmSS-B, Aufgetragen gegen die Frequenz

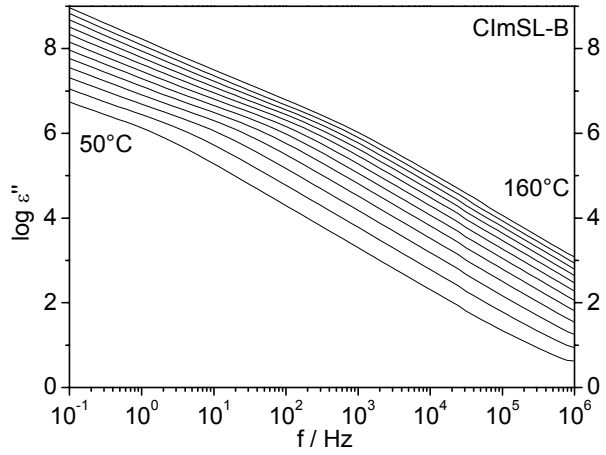


Abb. 10-9: ϵ'' von ClmSL-B, Aufgetragen gegen die Frequenz

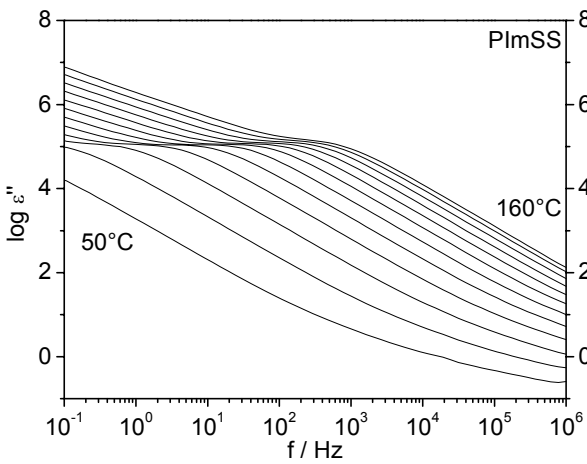


Abb. 10-10: ϵ'' von PlmSS, Aufgetragen gegen die Frequenz

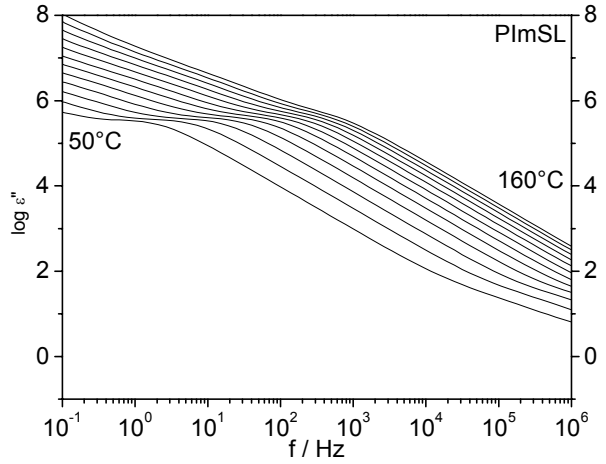


Abb. 10-11: ϵ'' von PlmSL, Aufgetragen gegen die Frequenz

Die Auswertung von ε' nach *Gl. 10-9* bzw. *Gl. 10-11* ist ebenfalls problematisch, was bei einer vergrößerten Betrachtung, wie *Abb. 10-12* dargestellt, deutlich wird. Ab einer Frequenz von ca. 10^5 Hz zeigen alle Messkurven eine Zunahme der dielektrischen Konstante, was jeder physikalischen Grundlage entbehrt. Es handelt sich hierbei um einen messgerätebedingten Artefakt, das zur Auswertung zu vernachlässigen ist.

Zwar ist bei den Messkurven das obere Plateau, das die dielektrische Konstante ε_s darstellt (vgl. *Gl. 10-1*), schwach zu erkennen, jedoch zeigt sich anstatt einer klaren Relaxation lediglich eine kontinuierliche Abnahme von ε' , die in den angesprochenen Artefakt mündet. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine sehr breite Verteilung an Relaxationszeiten.

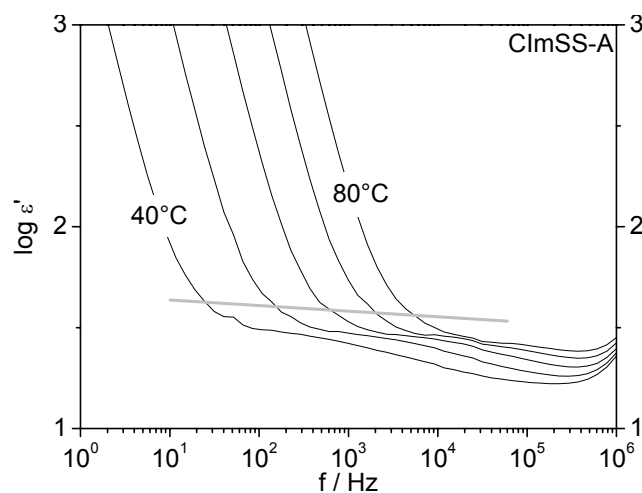


Abb. 10-12: ε' von ClmSS-A vergrößert mit Grenze der Elektrodenpolarisation

Ein zweites Plateau, was ε_∞ zugeordnet werden kann, ist somit nicht eindeutig erkennbar, da es entweder überlagert wird oder sogar erst bei höheren Frequenzen ausgebildet wird. Eine Anpassung an *Gl. 10-9* bzw. *Gl. 10-11* ist aufgrund des unbestimmten ε_∞ nur mit sehr großem Fehler und das auch nur für einzelne Temperaturen möglich, weshalb hier ebenfalls von einer systematischen Auswertung abgesehen wurde.

Bei den weiteren Proben ist, wie in folgenden Abbildungen gezeigt, ebenfalls keine Auswertung bzgl. Relaxation möglich. Es zeigen sich auch dort die eben diskutierten Probleme. Dargestellt ist jeweils der Wertebereich von $\log \varepsilon' = 1$ bis 3, um ε_s erkennen zu können.

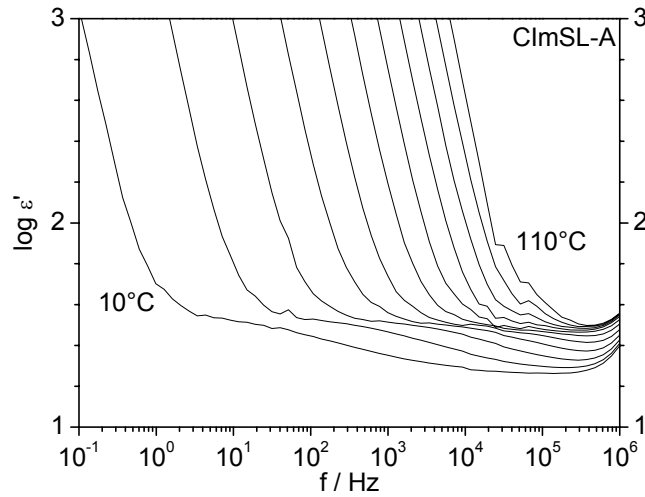


Abb. 10-13: ϵ'' von ClmSL-A, Aufgetragen gegen die Frequenz

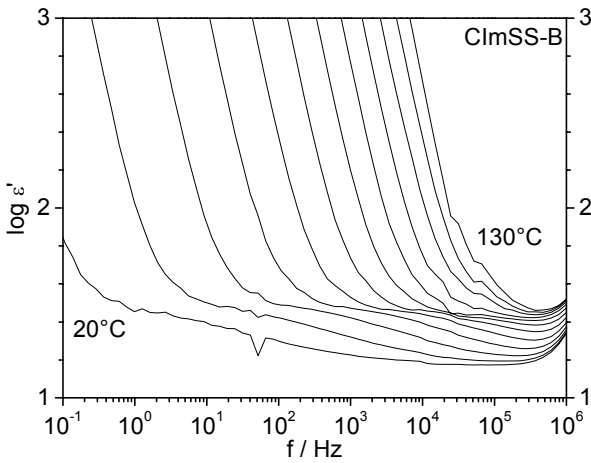


Abb. 10-14: ϵ'' von ClmSS-B, Aufgetragen gegen die Frequenz

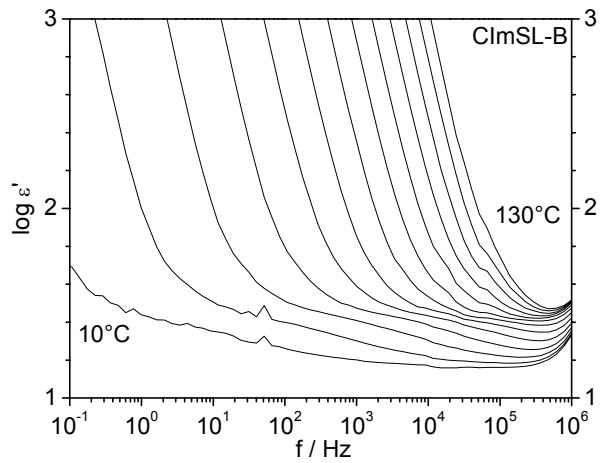


Abb. 10-15: ϵ'' von ClmSL-B, Aufgetragen gegen die Frequenz

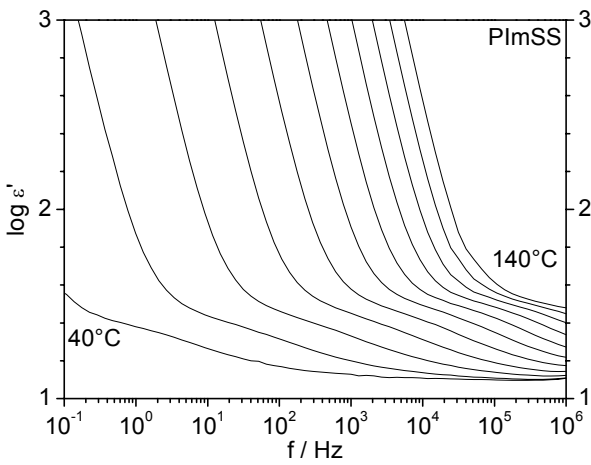


Abb. 10-16: ϵ'' von PlmSS, Aufgetragen gegen die Frequenz

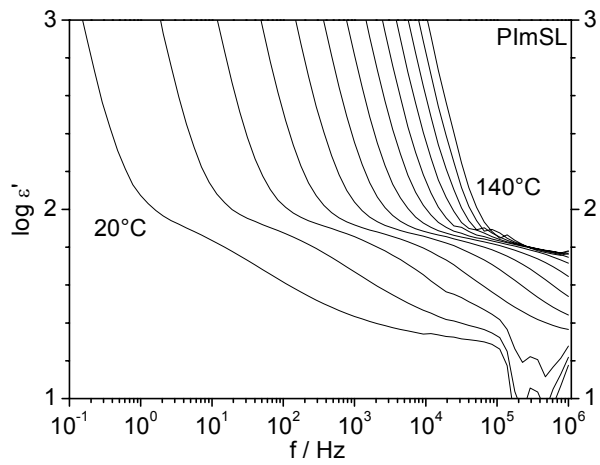


Abb. 10-17: ϵ'' von PlmSL Aufgetragen gegen die Frequenz

10.2.1 Dielektrizitätskonstante

Da die Anpassung der Messwerte wegen oben erläuterten Gründe nicht möglich war, wurde die dielektrische Konstante grafisch durch Extrapolation aus dem oberen Plateau von $\varepsilon'(f)$ ermittelt, bzw. je nach Deutlichkeit des Plateaus abgeschätzt (siehe *Abb. 10-12 - 17*). Bei den A-Proben lässt sich, wenn auch sehr begrenzt, ein Plateau erkennen. Die B-Proben zeigen nur noch eine leichte Schulter, die als Anhaltspunkt genommen werden kann, während bei den Polymeren ein Plateau völlige Spekulation wäre. Sie wurden daher nicht ausgewertet.

Geht man davon aus, dass in diesem Frequenzbereich keine Relaxationen unter dem Leitfähigkeitsbeitrag verdeckt liegen, so ist eine Gleichsetzung von ε_s und ε_r möglich.

Eine Gleichung, die den Zusammenhang zwischen makroskopischer Dielektrizitätskonstanten ε_r mit den mikroskopischen Größen Polarisierbarkeit α und Dipolmoment μ beschreibt, ist die Debye-Clausius-Mosotti-Gleichung^[73]:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N_A \rho}{3M\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad \text{Gl. 10-14}$$

Es kann hiermit eine qualitative Vorhersage der Temperaturabhängigkeit von ε_r vorgenommen werden. Neben der Polarisierbarkeit (temperaturunabhängig) enthält *Gl. 10-14* einen zweiten Beitrag, der mit dem Dipolmoment verknüpft ist. Dieser Anteil nimmt mit steigender Temperatur ab, da die zunehmende Wärmebewegung der Orientierung im elektrischen Feld entgegenwirkt. Folglich sollte die dielektrische Konstante mit zunehmender Temperatur abnehmen. Die Extrapolierten ε_r sind in *Tab. 10-2* und in *Abb. 10-18* als Funktion der Temperatur dargestellt

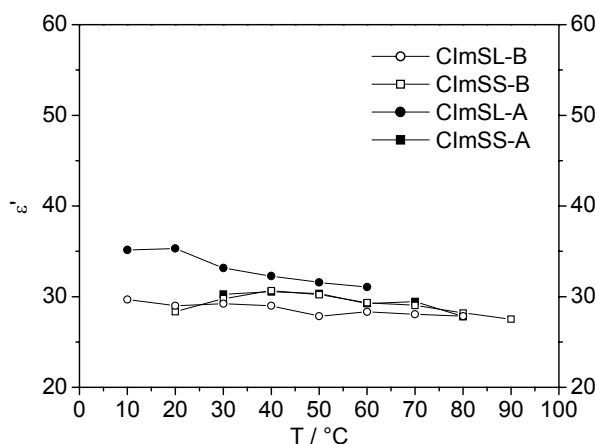


Abb. 10-18: Extrapolierte ε_r als Funktion von T

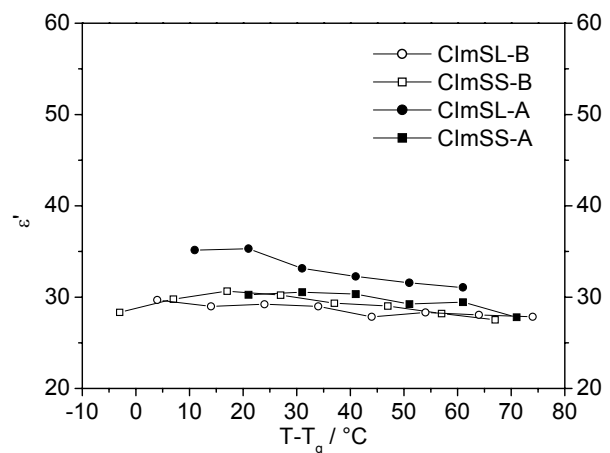


Abb. 10-19: Extrapolierte ε_r als Funktion von T

Die Werte zeigen, wie erwartet, mit zunehmender Temperatur eine leichte Abnahme und liegen in der Größenordnung 28 - 35 relativ nahe bei einander. Dies ist aufgrund der sehr ähnlichen Struktur und dem oben gezeigten, ähnlichen dielektrischen Verhalten auch nicht verwunderlich. Lediglich das ClmSL-A zeigt eine geringfügig höhere dielektrische Konstante.

Maßgeblich für ϵ_r sind, wie schon aus Gl. 10-14 ersichtlich, die polaren (elektronegativen) Gruppen in den Oligomeren, wie die Ethersauerstoffe und Imidazolstickstoffe mit ihren freien Elektronenpaaren, ebenso wie die polarisierbaren Wasserstoffbrücken.

Aufgrund der thermischen Bewegung, die der Orientierungspolarisation entgegenwirkt, ist ein gewisser Zusammenhang zwischen ϵ_r und T_g zu erwarten. Eine Auftragung der dielektrischen Konstante gegen die reduzierte Temperatur ($T-T_g$), wie in Abb. 10-19 dargestellt, zeigt eine Annäherung der Messkurven, so dass hier ebenfalls ein Effekt des freien Volumens angenommen werden kann. Auch hier zeigt das ClmSL-A eine Abweichung zu höherer Dielektrizitätskonstante.

Gleiches zeigt sich im Fall des PlmSL, das zwar nicht Auswertbar war, aber im Leitfähigkeitsbereich im Vergleich zu PlmSS ebenfalls ein höheres ϵ' erkennen lässt.

Tab. 10-2: Extrapolierte Dielektrizitätskonstante ϵ_r

$T / ^\circ\text{C}$	ϵ_r			
	ClmSS-A	ClmSL-A	ClmSS-B	ClmSL-B
10		35,1		29,7
20		35,3	28,3	29,0
30	30,3	33,2	29,8	29,2
40	30,5	32,3	30,7	29,0
50	30,3	31,6	30,2	27,8
60	29,2	31,1	29,3	28,3
70	29,4		29,0	28,1
80	27,8		28,2	27,8
90			27,5	

10.2.2 Einfluss der Dotierung auf das dielektrische Verhalten

Neben der Leitfähigkeit, die bereits in *Kapitel 7* ausführlich diskutiert wurde, werden auch der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion durch eine Dotierung beeinflusst. Die Auswirkungen sind jedoch uneinheitlich. In *Abb. 10-20* und *Abb. 10-21* ist beispielsweise die Dotierung von ClmSS-A gezeigt, wo in beiden Fällen, ϵ' und ϵ'' , eine Erhöhung der Werte und eine Verschiebung zu höheren Frequenzen festzustellen ist, ohne dass sich jedoch das bereits beschriebene prinzipielle Verhalten ändert.

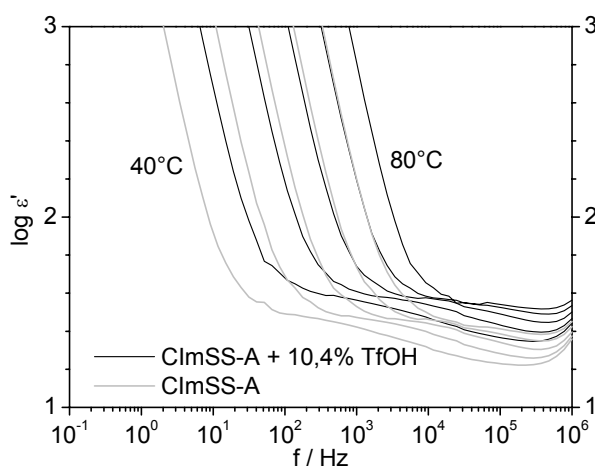


Abb. 10-20: Vergleich von ϵ' von ClmSS-A rein und dotiert, Aufgetragen gegen die Frequenz

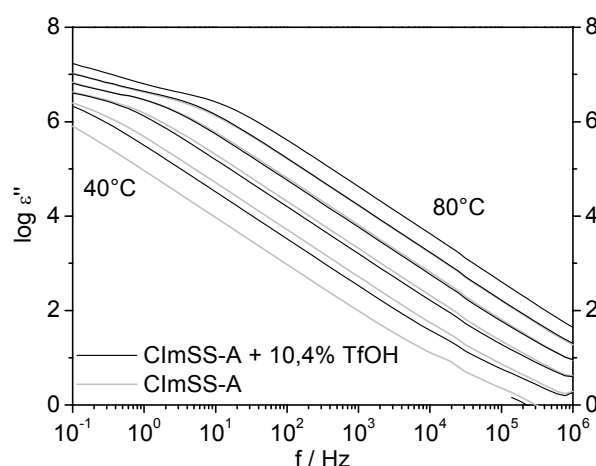


Abb. 10-21: Vergleich von ϵ'' von ClmSS-A rein und dotiert, Aufgetragen gegen die Frequenz

Die Leitfähigkeit dominiert auch nach Dotierung das Verhalten des dielektrischen Verlustes. Dies erscheint auch plausibel, da durch die Säurezugabe die Leitfähigkeit erhöht wird. Das ist auch bei ClmSL-A der Fall, das in *Abb. 10-23* dargestellt ist, ebenso wie bei den höhermolekularen Proben, wie ClmS-B und PlmS.

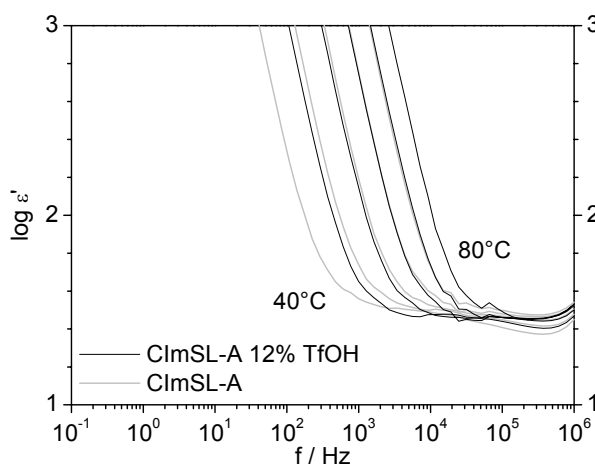


Abb. 10-22: Vergleich von ϵ' von ClmSL-A rein und dotiert, Aufgetragen gegen die Frequenz

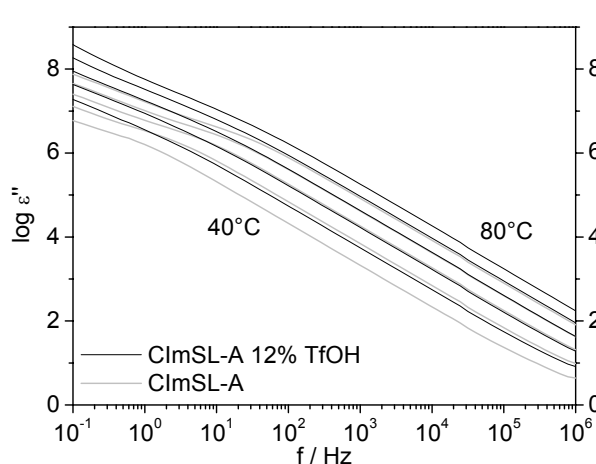


Abb. 10-23: Vergleich von ϵ'' von ClmSL-A rein und dotiert, Aufgetragen gegen die Frequenz

ϵ' von ClmSL-A wird durch Dotierung (Abb. 10-22) im Gegensatz zu ClmSS-A (Abb. 10-20) im Bereich der Leitfähigkeit verringert.

Für die Dielektrizitätskonstanten der restlichen Proben, die in den folgenden Abbildungen dargestellt sind, zeigen alle, außer PlmSL, eine Erhöhung von ϵ' im Bereich der Leitfähigkeit.

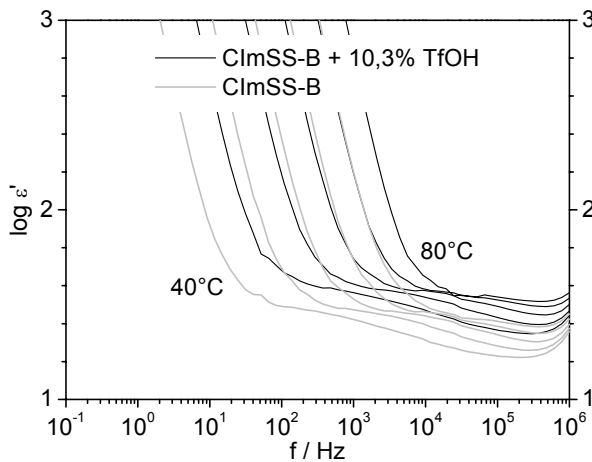


Abb. 10-24: Vergleich von ϵ' von ClmSS-B rein und dotiert, Aufgetragen gegen die Frequenz

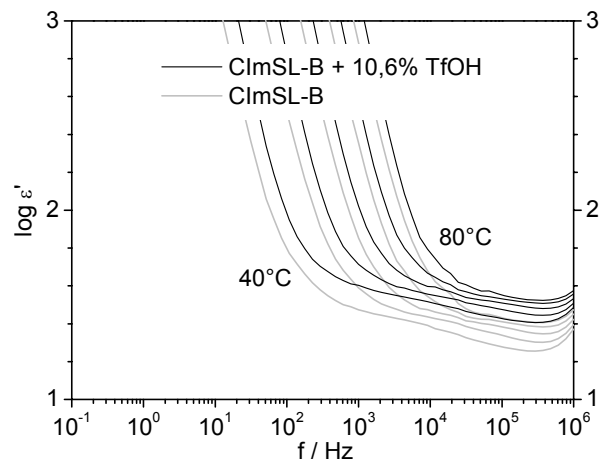


Abb. 10-25: Vergleich von ϵ' von ClmSL-B rein und dotiert, Aufgetragen gegen die Frequenz

Möglicherweise werden diese Unterschiede bei den sehr gut leitfähigen Proben durch Einflüsse von Elektrodenreaktionen verursacht.

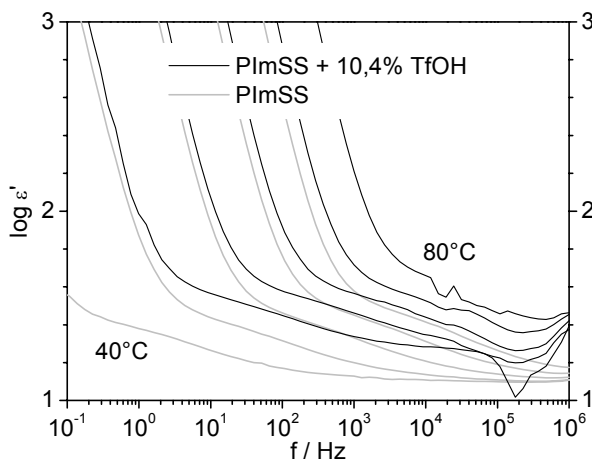


Abb. 10-26: Vergleich von ϵ' von PlmSS rein und dotiert, Aufgetragen gegen die Frequenz

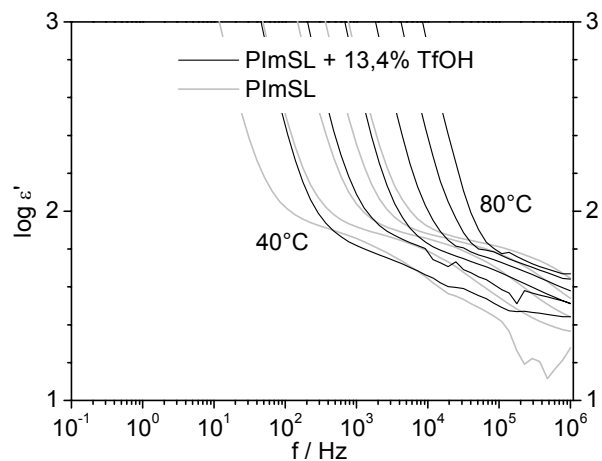


Abb. 10-27: Vergleich von ϵ' von PlmSL rein und dotiert, Aufgetragen gegen die Frequenz

Eine quantitative Auswertung von ϵ_r ist hier nicht möglich, da eine Stufe der Relaxation bei den dotierten Proben kaum zu erkennen ist. Vielmehr ist eine

kontinuierliche Abnahme der dielektrischen Konstante zu beobachten, so dass möglicherweise eine sehr breite Verteilung an Relaxationszeiten vorherrscht.

Da die Strukturdiffusion, wie in der Einleitung nach Münch et al. gezeigt, mit erheblicher Bewegung des polaren Imidazols und, wie aus *Kapitel 7* ersichtlich, mit Bewegung des Polymersystems einhergeht ist es verwunderlich, dass Relaxationsprozesse in den dielektrischen Funktionen eigentlich gar nicht zum Ausdruck kommen. Die Imidazolmoleküle sind in einem Wasserstoffbrückennetzwerk gebunden und die oben vermutete breite Relaxationszeitverteilung könnte daher eine Erklärung des dielektrischen Verhaltens der Proben sein.

Die Dominanz der Leitfähigkeit beim dielektrischen Verlust könnte auf eine hohe Mobilität der Ladungsträger zurückzuführen sein. Diese Vermutung kann jedoch durch Festkörper-NMR-Messungen näher verifiziert werden.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Das „Konzept des polymergebundenen Protonensolvens“ wurde anhand von Polysiloxanen, oberflächenmodifizierten Kieselgelnanopartikeln und Siloxanoligomeren realisiert.

Die Polysiloxane sind kammartige Polymere, an deren Seitenkettenende Imidazol kovalent gebunden ist. Es wurden drei Derivate mit unterschiedlich langen Spacern (Seitenketten) synthetisiert. Die Oligomere sind in ihrem Aufbau identisch zu den Polymeren, jedoch von wesentlich geringerem Molekulargewicht und meist zyklisch. Die Nanopartikel wurden durch Pfropfung mit - zu den Polymeren und Oligomeren vergleichbaren - imidazoltragenden Spacereinheiten erhalten.

Alle hergestellten Materialien wurden umfassend charakterisiert und im Hinblick auf ihr thermisches Verhalten, Stabilität, Leitfähigkeit, Diffusion und dielektrisches Verhalten näher untersucht. Zur Beurteilung der Leitfähigkeit und des Diffusionsverhaltens wurden den Proben auch Protonen als zusätzliche Ladungsträger, durch „Dotierung“ mit Trifluormethansulfonsäure, zugesetzt.

Die Oligomere und Polymere sind sehr flexibel und glasbildend. Sie zeigen Glasübergangstemperaturen im Bereich von -1 bis 41°C. Thermisch stabil sind die Materialien bis ca. 200°C, wobei sich zwei der Spacer bei längerer Temperierung abbauen.

Die modifizierten Nanopartikel sind im Reinzustand nicht leitend, was mit der geringen Pfropfdichte zusammenzuhängen scheint. Bei den Oligomeren und Polymeren wird die Leitfähigkeit entscheidend von der Glasktemperatur bzw. dem Erweichungsverhalten bestimmt. Je geringer die Glasübergangstemperatur umso flexibler das System und umso höher die Leitfähigkeit. Dies ist mit zunehmender Spacerlänge bei allen Proben der Fall. Durch die Immobilisierung des Imidazols am Oligomer oder Polymer kann der Transport von Ladungsträgern nur durch Strukturdiffusion stattfinden, da ein Vehikelmechanismus nicht mehr möglich ist.

Entsprechend wird das für Glasbildner typische VTF-Verhalten für die Leitfähigkeit gefunden. Das Verhalten lässt sich ferner sehr gut mit dem Modell des freien Volumens beschreiben, was auch druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen untermauern.

Eine Dotierung der Materialien führt zu einer Steigerung der Leitfähigkeit um ca. Faktor 2 bei einem Dotierungsgrad von 10%, wobei eine höhere Säurezugabe die Leitfähigkeit nicht weiter beeinflusst. Bei den undotierten Proben beruht die Leitfähigkeit ausschließlich auf den Ladungsträgern, die durch Autoprotolyse des Imidazols entstehen.

Die Betrachtung der Diffusionsdaten zeigt bereits bei den Oligomeren eine weitgehende Immobilisierung der Imidazole, denn die Selbstdiffusion der Oligomere ist vernachlässigbar klein. Die Leitfähigkeit bzw. der Protonentransport ist somit ausschließlich auf Strukturdiffusion zurückzuführen. Ein Vergleich der Leitfähigkeits- und Diffusionsdaten mit Hilfe der Nernst-Einstein-Beziehung ergibt einen Anteil diffusiver Protonen, der nicht zur Leitfähigkeit beiträgt.

Durch Mischung der Nanopartikel mit Oligomer konnte eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden, wobei ab einem bestimmten Mischungsverhältnis die Leitfähigkeit des Oligomers unbeeinflusst bleibt. Die Konsistenz des Oligomers ist dadurch von spröde bis lederartig variierbar.

Mittels dielektrischer Spektroskopie konnten bei keiner der verwendeten Materialien Relaxationsprozesse identifiziert werden, jedoch war die Temperaturabhängigkeit der dielektrische Konstante graphisch ermittelbar.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass aufbauend auf einer Kammstruktur, des „Konzept des polymergebundenen Protonensolvens“ verwirklicht werden kann. Materialien, die unter Wasserausschluss intrinsisch Protonen leiten, konnten somit verifiziert werden.

Ausblick :

Die nun zur Verfügung stehenden Materialien müssen für eine Anwendung in einer Brennstoffzelle jedoch weiter optimiert werden. Ein Aspekt ist die thermische und chemische Stabilität, die verbessert werden muss. Zur Zeit werden Versuche unternommen, ein Material zu entwickeln, dessen Polymer und Spacergerüst auf perfluorierten Ketten, ähnlich dem des Nafions, aufbaut ist, um eine entsprechende Leitfähigkeit und Stabilität zu erreichen. Dabei ist offen, welches

Erweichungsverhalten bzw. Flexibilität das Material haben wird. Hohe lokale Beweglichkeit von Imidazol ist, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, jedoch essenziell zur Erreichung von ausreichend hohen Leitfähigkeiten. Ferner muss auch die Stabilität von Imidazol bei der beabsichtigten Betriebstemperatur in Gegenwart des Elektrokatalysators gewährleistet sein.

Ein weiterer Aspekt ist die Leitfähigkeit selbst. Gefordert wird von der Industrie für eine Anwendbarkeit eine minimale Leitfähigkeit von 10^{-2} S/cm und dies möglichst bei Raumtemperatur. Aufgrund des VTF-Verhaltens nimmt jedoch die Leitfähigkeit der Polymere und Oligomere mit sinkender Temperatur stark ab. Um gerade bei tieferen Temperaturen eine bessere Leitfähigkeit zu erhalten, ist eine hohe Flexibilität des Systems, d.h. eine möglichst geringe Glasübergangstemperatur nötig. Daraus resultiert wiederum eine Verschlechterung der mechanischen Stabilität des Materials, was im Hinblick auf eine Membranherstellung nicht erwünscht ist.

Eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems könnte, wie es beispielsweise bei Lithiumionenleitern versucht wurde, die Verwendung eines extrem steifen Polymerrückgrats (z.B. Polyparaphenylen), in Verbindung mit ausreichend langen und flexiblen Spacern sein. Jedoch ist über diesen Weg keine kostengünstige Lösung zu erwarten.

Eine andere, sicherlich ökonomischere Möglichkeit besteht in der weiteren Flexibilisierung des Polymer- oder auch Oligomersystems. Denn wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, kann durch Mischen mit Kieselgelnanopartikeln die mechanische Eigenschaft im Nachhinein optimiert werden.

Stehen diese verbesserten Materialien zur Verfügung, so steht die Membranherstellung im Vordergrund, um weitere wichtige Faktoren, wie Brennstoffpermeation, zu untersuchen. Es könnten dann auch erste Versuche in einer Brennstoffzelle durchgeführt werden.

12 Experimenteller Teil

12.1 Geräte und Messparameter

NMR-Spektroskopie:

Alle Lösungsspektren wurden auf Geräten vom Typ DPX 500 ($\nu_{29\text{-Si}} = 99.4$ MHz) oder AMX 300 ($\nu_{1\text{-H}} = 300$ MHz, $\nu_{13\text{-C}} = 75.4$ MHz) oder Avance DPX 250 ($\nu_{1\text{-H}} = 250$ MHz, $\nu_{13\text{-C}} = 62.8$ MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als Referenz für $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 wurde Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) verwendet; in allen anderen Fällen diente das jeweilige Lösungsmittel als Referenz: CDCl_3 ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.23$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 77.2$ ppm), DMSO-d_6 ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.49$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 39.7$ ppm). Die Zuordnung der Signale erfolgte soweit möglich durch Vergleich mit vorhandenen Literaturwerten oder Inkrementtabellen^[94].

Folgende Abkürzungen wurden zur Bezeichnung der Signale verwendet: Multiplizität: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett; sonstige Abkürzungen: *br* = breit, n.m. = nicht meßbar.

Die CP-MAS-Festkörperspektren wurden einem Gerät vom Typ DPX 500 ($\nu_{1\text{-H}} = 500$ MHz; $\nu_{29\text{-Si}} = 99.4$ MHz) von Bruker aufgenommen.

Infrarotspektroskopie:

Die Proben wurden entweder als Pressling aus einer Verreibung mit Kaliumbromid oder als Film zwischen Natriumchlorid- oder Kaliumbromidplatten präpariert. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Perkin Elmer Paragon 1000 FT-IR Spektrometer aufgenommen.

Massenspektrometrie:

MALDI-TOF (*engl.*: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time Of Flight) wurde auf einem Bruker Reflex Gerät gemessen, wobei Dithranol als Matrix diente.

FD (*engl.*: Field Desorption) wurde auf einem Gerät vom Typ VG ZAB 25E-FPD gemessen.

Elementaranalysen:

Diese wurden von den Analytischen Laboratorien Malissa & Reuter in Lindlar oder am Institut für Anorganische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt.

Thermogravimetrische Analysen:

Durchgeführt wurden die Messungen auf einer TGA/SDTA-851 Thermowaage von Mettler-Toledo, die mit einem Massenspektrometer vom Typ Thermostar GSD300T mit QMS 200 Prisma der Firma Pfeiffer gekoppelt ist. Die Messungen erfolgten unter Heliumatmosphäre bei einer Heizrate von 10°C/min.

Dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen (DSC):

Diese erfolgten auf einem DSC-30 Differentialkalorimeter von Mettler-Toledo unter Stickstoff bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ in Standard-Aluminiumpfännchen.

Gelpermeations Chromatographie (GPC):

Verwendet wurden drei hintereinandergeschaltete Säulen der Dimension 0,8x30cm der Firma PSS (Material: SDV) mit Porositäten von 10^3 , 10^4 , 10^6 Å. Die Datenaufnahme erfolgte mit dem Programm PSS-WinGPC und als Detektoren wurden verwendet: UV(S-3702; SOMA), RI(ERC 7512; ERMA). Als Eluent wurde DMF/LiBr (1g/l) verwendet und die Anlage bei einem Fluss von 1ml/min und einer Temperatur von 60°C betrieben. Zur Kalibrierung wurde Polystyrol verwendet.

Impedanz- und dielektrische Spektroskopie:

Dazu benutzt wurde: ein SI 1260 Impedanzanalysator der Firma Schlumberger sowie ein Dielektrisches Interface und ein Steuergerät vom Typ Quatro der Firma Novocontrol zum Einsatz. Die Steuerung der gesamten Anlage erfolgte mit dem Programm WinDETA, Version 2.70 von Novocontrol. Die Messungen erfolgten in einer thermostatisierten Stickstoffatmosphäre.

PFG-NMR:

Die Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart auf einem selbstgebauten Spektrometer durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Gerätes findet sich unter Literatur^[95]. Die Aufnahme des NMR-Signals erfolgte bei einer Protonenresonanzfrequenz von 49.8 MHz, entsprechend einem Magnetfeld von 1.17 T. In Abhängigkeit der T_2 -Relaxationszeit lag die Diffusionszeit zwischen 5 und 50 ms. Als Pulsfolge wurden die PFG-Hahn- und die

PFG-*stimulated echo*-Sequenz angewandt. Die magnetische Feldgradientenstärke betrug ca. 4 T/m bei einer Dauer zwischen 0.1 und 2.5 ms.

Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM):

Hierzu wurde das Gerät: LEO EM912 verwendet. Mögliche Beschleunigungsspannung von 60 bis 120kV

Raster-Elektronenmikroskopie (REM):

Hierzu wurde das Gerät : LEO EM1530 Gemini verwendet. Mögliche Beschleunigungsspannung von 100V bis 30kV

Chemikalien

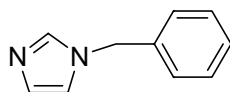
Die eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, Fischer, Fluka, Merck, Lancaster und Riedel-deHaen bezogen und in der Regel ohne weitere Reinigung verwendet.

THF und Toluol wurde über Natrium getrocknet und anschließend destilliert. Methanol, Methylenchlorid, Triethylamin wurden vor der Verwendung über Molekularsieb (4 Å) getrocknet.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 F254 beschichtete Folien von Macherey-Nagel verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht (254nm) mittels Oxidation durch wässrige Kaliumpermanganatlösung oder Entwicklung mit Iod. Für die präparative Chromatographie wurde Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm) von Merck oder Macherey-Nagel bzw. Kieselgel 60 silanisiert der Firma Merck verwendet.

12.2 Aufbau der Seitenketten mit Benzylschutzgruppe

12.2.1 1-Benzylimidazol (2)

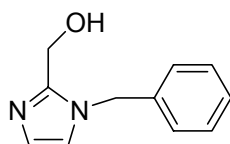


Die Synthese erfolgte nach Literatur^[96], jedoch unter Temperaturkontrolle. In einem 2 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurden 124 g (1.82 mol) Imidazol in 340 ml 50 %iger NaOH und 170 ml DMSO gelöst. Nach Kühlung auf ca. 0°C wurden 199 ml (1.73 mol) Benzylchlorid langsam zugetropft. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit jeweils 200 ml Wasser und Dichlormethan verdünnt. Der gebildete, voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert, die Phasen getrennt und die Wasserphase dreimal mit jeweils 200 ml Dichlormethan gewaschen. Diese organischen Phasen wurden vereinigt, dreimal mit jeweils 500 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 71 % (193 g, 1.22 mol), weißer Feststoff

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.54 (s, 1H, Im), 7.39–7.31 (m, 3H, Ph), 7.17–7.12 (m, 2H, Ph), 7.09 (m, 1H, Im), 6.90 (m, 1H, Im), 5.11 (s, 2H, Im(N)-CH₂-Ph) ppm

12.2.2 1-Benzyl-2-hydroxymethylimidazol (3)

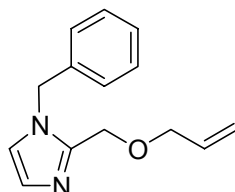


Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Literatur^[97]. Es wurden 40 g (0.25 mol) 1-Benzylimidazol (2) und 66 ml wässrige Formaldehydlösung (37 %ig, 0.89 mol) in einem Edelstahlautoklaven 2 h bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz in 400 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden zweimal mit 200 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und das Rohprodukt aus 250 ml Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 59 % (28 g, 0.15 mol), weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.37\text{--}7.28$ (m, 3H, Ph), und $7.18\text{--}7.12$ (m, 2H, Ph), 6.88 (s, 1H, Im), 6.81 (s, 1H, Im), 6.02 (s, 1H, OH), 5.23 (s, 2H, Im(N)- CH_2 -Ph), 4.63 (s, 2H, Im- CH_2 -OH) ppm

12.2.3 2-Allyloxymethyl-1-benzylimidazol (6)



Natriumhydrid (5.63g; 147mmol; 60% in Paraffin) wurde unter Argon vorgelegt und mit Petrolether entölt. Nach Zugabe von 100 ml THF (abs.) und Abkühlen auf 0°C , wurde eine Lösung aus 1-Benzyl-2-hydroxymethylimidazol (3) (23.0 g; 122.3 mmol) und 100 ml THF (abs.) unter Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h gerührt, während es auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach erneuter Kühlung auf 0°C wurde eine Lösung aus Allylbromid (14.8 g; 122.3 mmol) und 50 ml THF (abs.) langsam zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Hydrolyse mit 50 ml Wasser wurde einmal mit Diethylether und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch mit Kieselgel (60) und THF/Essigester (1:2) als Laufmittel. $R_f = 0.68$.

Ausbeute : 88.3 % (24.6 g; 108 mmol), farblose viskose Flüssigkeit

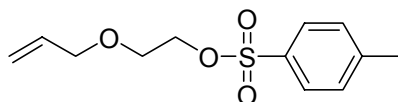
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.27\text{--}7.39$ (m, 3H, Ph), $7.09\text{--}7.17$ (m, 2H, Ph), 6.99 (d, $J=1.14$ Hz, 1H, Im), 6.88 (d, $J=1.14$ Hz, 1H, Im), $5.77\text{--}5.92$ (m, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.24 (d, $J=16.9$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.20 (s, 2H, N- CH_2 -Ph), 5.16 (d, $J=10.3$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 4.55 (s, 2H, Im- CH_2 -O), 3.97 (d, $J= 5.3$ Hz, 2H, O- CH_2 -CH=) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 144.6$, 127.9 , 121.3 (je Im), 136.5 , 128.8 , 128.0 , 127.2 (je Ph), 134.1 ($=\text{CH}-$), 117.5 ($\text{CH}_2=$), 71.0 (O- CH_2 -CH=), 64.3 (Im- CH_2 -O), 49.7 (NIm- CH_2 -Ph) ppm

Masse (FD) : gef.: $m/z = 228.3$ g/mol [M^+]; ber.: 228.29 g/mol

Elementaranalyse in (%): $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$; ber. : C (73.66), H (7.06), N (12.27);
gef. : C (72.99), H (7.03), N (12.50)

12.2.4 Toluol-4-sulfonsäure-2-allyloxy-ethyl-ester (5)

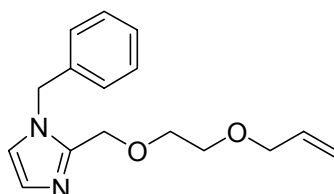


Die Substanz ist literaturbekannt^[98], wurde aber nach der Tosylierungsmethode aus Literatur^[99] dargestellt. 51 g (0.5 mol) Allyloxyethanol wurden in 100 ml THF gelöst, vorgelegt und auf ca. -5°C gekühlt. NaOH (29.8 g; 0.75 mol) wurde in 100 ml H_2O gelöst und langsam zugegeben. Eine Lösung aus THF (150 ml) und p-Toluolsulfonsäurechlorid wurde anschließend vorsichtig ebenfalls bei -5°C zugetropft. Das Gemisch wurde langsam auftauen gelassen und danach über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Neutralisieren und Sättigen der Wasserphase wurden die Phasen getrennt und die Wasserphase zweimal mit je 200 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 50 ml H_2O dest. ausgeschüttelt und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Überschüssiges Allyloxyethanol wurde abdestilliert und der Rückstand in CH_2Cl_2 mit Aktivkohle gekocht. Nach Abfiltrieren über Kieselgel und Einengen wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute : 75.7 % (96.9 g, 0.38 mol), farblose, viskose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.72$ und 7.27 (je: d, $J=7.9$ Hz, 2H, Ph), 5.81 - 5.68 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.19 - 5.07 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.11 (t, 2H, $J=4.76$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-O}$), 3.88 (d, $J=5.5$ Hz, (2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}=\text{}$), 3.56 (t, 2H, $J=4.76$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-O}$), 2.38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$) ppm

12.2.5 2-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-1-benzylimidazol (7)



Wie ähnlich in Literatur^[100] beschrieben, wurde Natriumhydrid (4.2 g, 105 mmol, 60% in Paraffin) unter Argon mit Petrolether entölt, anschließend in ca. 50 ml THF abs. suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Das in THF abs. (ca. 50 ml) gelöste 1-Benzyl-2-hydroxymethylimidazol (3) (15 g, 79.8 mmol) wurde dann bei dieser Temperatur langsam zugetropft und eine Stunde bei gleichzeitigem Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Toluol-4-sulfonsäure-2-allyloxy-

ethylester (5) (20.43 g, 79.8 mmol) in THF abs. gelöst und ebenfalls zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur und danach 8h bei 40°C gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 200 ml H₂O dest. zugegeben und die Wasserphase mit NaCl gesättigt. Das THF wurde im Scheidetrichter abgetrennt, bevor mit Methylenchlorid (3x je 100 ml) ausgeschüttelt wurde. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über MgSO₄ getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit Kieselgel (60) und THF/Essigester (1:2) als Laufmittel. R_f = 0.38.

Ausbeute : 58.4 % (12.7 g, 46.6 mmol), gelbliche, viskose Flüssigkeit

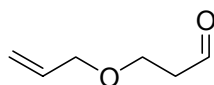
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.25-7.34 (m, 3H, Ph), 7.07-7.14 (m, 2H, Ph), 6.96 (d, J=1.26 Hz, 1H, Im), 6.86 (d, J=1.26 Hz, 1H, Im), 5.77-5.93 (m, 1H, -CH=), 5.11-5.25 (m, 2H, =CH₂), 5.20 (s, 2H, N-CH₂-Ph), 4.58 (s, 2H, Im-CH₂-O), 3.95 (d, J=5.7Hz, 2H, O-CH₂-CH=), 3.46-3.59 (m, 4H, -CH₂-O) ppm

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 144.7, 127.9, 121.5 (je Im), 136.7, 129.0, 128.1, 127.4 (je Ph), 134.8 (=CH-), 117.3 (CH₂=), 72.3 (O-CH₂-CH=), 69.4, 69.3 (je CH₂-CH₂-O), 65.4 (Im-CH₂-O), 49.9 (NIm-CH₂-Ph) ppm

Masse (FD) : gef.: m/z = 272.3 g/mol [M⁺], ber.: 272.34 g/mol,

Elementaranalyse in (%): C₁₆H₂₀N₂O₂; ber. : C (70.56), H (7.40), N (10.29);
gef. : C (70.39), H (7.31), N (10.15)

12.2.6 3-Allyloxy-propionaldehyd (10)

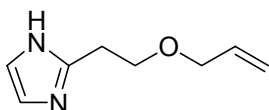


In Anlehnung an Literatur^[101] wurde Allylalkohol (180 ml, 2.65 mol) bei -10°C mit NaOH (1.2 g, 50% in H₂O) versetzt und anschließend Acrolein (62 ml, 0.83 mol) bei dieser Temperatur binnen 2h zugetropft. Danach wurde eine weitere Stunde bei -5°C gerührt, bevor mit 2 ml HCl konz. und 0.6 g H₃PO₄ die Reaktionslösung schwach angesäuert wurde. Das Gemisch wurde mit ca. 200 ml Wasser versetzt und mit Methylenchlorid (2x 200 ml) ausgeschüttelt. Die org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und einrotiert. Nach Destillation bei ca. 20 mbar wurde bei 52-56°C das Produkt erhalten.

Ausbeute : 16.9% (16.2 g, 140 mmol), farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 9.76$ (t, $J=1.8\text{Hz}$, 1H, $-\text{CHO}$), 5.77-5.93 (m, 1H, $-\text{CH=}$), 5.12-5.28 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 3.96 (d, $J=5.68\text{Hz}$, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH=}$), 3.74 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2.64 (dt, $J=6.16$ bzw. 1.8Hz , 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$) ppm

12.2.7 2-(2-Allyloxy-ethyl)-imidazol (11)



Analog zu Literatur^[102] wurde Glyoxaltrimerdihydrat (3.84 g, 43.86 mmol^a) und Allyloxypropionaldehyd (10) (5.0 g, 43.86 mmol) in Methanol gelöst und auf -10°C temperiert. Bei dieser Temperatur wurde vorsichtig Ammoniak (18.8 ml, 7M in MeOH) über eine Spritze zugegeben und anschließend 43 h gerührt. Nach dem Auftauen wurde alles Flüchtige abgezogen und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Der erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat über MgSO_4 getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit Kieselgel (60) und Aceton als Laufmittel. $R_f = 0.3$.

Ausbeute : 72.4 % (4.83 g, 31.8 mmol), gelbliche, viskose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 6.91$ (s, 2H, Im), 5.80-5.96 (m, 1H, $-\text{CH=}$), 5.15-5.28 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 3.97 (dt, $J=5.68$ bzw. 1.49Hz , 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH=}$), 3.71 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3.00 (t, $J=5.84\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Im}$) ppm

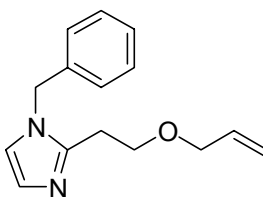
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 146.5$, 121.5 (je Im), 134.5 ($-\text{CH=}$), 117.3 ($\text{CH}_2=$), 72.0 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH=}$), 68.5 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 29.1 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Im}$) ppm

Masse (FD) : gef.: $m/z = 153.1\text{ g/mol}$ [M^+], ber.: 152.19 g/mol

Elementaranalyse in (%): $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$; ber. : C (63.13), H (7.95), N (18.41);
gef. : C (62.89), H (8.19), N (17.74)

^a bezogen auf Glyoxal

12.2.8 2-(2-Allyloxy-ethyl)-1-benzylimidazol (12)



Methodisch wie bei 12.2.1 wurden 2-(2-Allyloxy-ethyl)-imidazol (11) (14 g, 92.11 mmol), NaOH (17.2 ml, 50% in H₂O) sowie Benzylchlorid (10.1 ml, 88 mmol) umgesetzt. Zur Aufarbeitung wurden ca. 150 ml Wasser zugegeben und die Lösung mit Methylenchlorid (2x 200 ml) ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Kieselgel (60) und Essigester/THF (2:1) als Laufmittel aufgereinigt. R_f = 0.34.

Ausbeute : 81.7 % (17.4 g, 71.9 mmol), farblose, viskose Flüssigkeit

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.25-7.32 (m, 3H, Ph), 7.01-7.05 (m, 2H, Ph), 6.96 (d, J=1.37Hz, 1H, Im), 6.80 (d, J=1.37Hz, 1H, Im), 5.75-5.88 (m, 1H, -CH=), 5.08-5.22 (m, 2H, =CH₂), 5.10 (s, 2H, Im-CH₂-Ph), 3.92 (dt, J=5.50 bzw. 1.37Hz, 2H, O-CH₂-CH=), 3.75 (t, J=7.0Hz, 2H, O-CH₂-CH₂), 2.90 (t, J=6.87Hz, 2H, CH₂-CH₂-Im) ppm

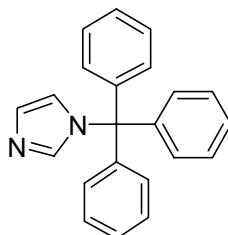
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 146.2, 127.8, 120.2 (je Im), 136.8, 129.1, 128.1, 127.0 (je Ph), 134.8 (=CH-), 117.2 (CH₂=), 72.2 (O-CH₂-CH=), 68.8 (CH₂-CH₂-O), 49.8 (NIm-CH₂-Ph), 27.9 (Im-CH₂-CH₂) ppm

Masse (FD) : gef.: m/z = 242.4 g/mol [M⁺], ber.: 242.32 g/mol,

Elementaranalyse in (%): C₁₆H₂₀N₂O₂; ber. : C (74.35), H (7.49), N (11.56);
gef. : C (74.51), H (7.58), N (11.59)

12.3 Aufbau der Seitenketten mit Tritylschutzgruppe

12.3.1 1-Tritylimidazol (28)

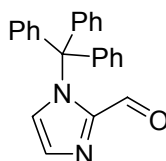


Nach Literatur^[103] wurde Imidazol (10.2 g, 0.15 mol) und Triethylamin (27.4 ml, 0.2 mol) in Methylenchlorid gelöst und auf $-5-0^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde langsam über ca. 90 min eine Lösung aus Triphenylmethylchlorid (49.3 g, 0.18 mol) in Methylenchlorid (200 ml) zugetropft. Nach 3h wurde das Gemisch aufgetaut und bei Raumtemperatur über Nacht weiter Rühren gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat mit H_2O (2x 100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und einrotiert. Zur Reinigung wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 64.8 % (30.14 g, 0.1 mol), weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.27-7.32$ (m, 9H, Ph), 7.09-7.15 (m, 6H, Ph), 7.43, 7.04, 6.80 (je: t, $J=1.2\text{Hz}$, 1H, Im) ppm

12.3.2 1-Tritylimidazol-2-carbaldehyd (29)

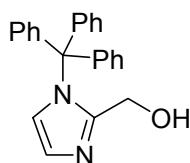


In einer getrockneten Apparatur wurde nach Lit.^[103] das 1-Tritylimidazol (28) (40 g, 129 mmol) in 1000 ml THF abs. gelöst, gerührt und auf ca. -15°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden nun 97 ml (155 mmol) n-Butyllithium (1.6M in Hexan) über eine Spritze vorsichtig zugegeben, so dass -10°C nicht überschritten wurde. Nach dem Auftauen wurde noch 1h bei Raumtemperatur gerührt, bevor erneut auf -10°C abgekühlt und 24 ml (380 mmol) Ameisensäuremethylester zugetropft wurden. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei Raumtemperatur 4h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser hydrolysiert, der pH-Wert mit NaOH 20% auf ca. 8-9 gestellt und das THF abgezogen. Der Rückstand wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und einrotiert. Zur Reinigung wurde aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute : 85.0 % (37.1 g, 110 mmol), weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.27-7.34$ (m, 9H, Ph), 7.05-7.13 (m, 6H, Ph), 7.26 (d, $J=0.75\text{Hz}$, 1H, Im), 6.99 (d, $J=0.75\text{Hz}$, 1H, Im) ppm

12.3.3 2-Hydroxymethyl-1-tritylimidazol (30)

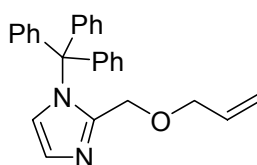


Obwohl literaturbekannt^[104] wurden wie in Lit.^[105] methodisch dargestellt 10 g (29 mmol) 1-Tritylimidazol-2-carbaldehyd (29) in Methylenchlorid/Methanol (2:1; 100 ml) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde dann Natriumborhydrid (0.44 g, 11.8 mmol) portionsweise zugegeben und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. 40 ml dest. Wasser wurden zugegeben und das Lösungsmittel abrotiert. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abgesaugt und die Wasserphase dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, der Niederschlag zugefügt und gelöst. Diese Lösung wurde dann über MgSO₄ getrocknet und einrotiert. Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Essigester.

Ausbeute : 95 % (9.6 g, 28.1 mmol), weißer Feststoff

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.26-7.38 (m, 9H, Ph), 7.03-7.14 (m, 6H, Ph), 6.96 (d, J=1.5Hz, 1H, Im), 6.75 (d, J=1.5Hz, 1H, Im), 3.67 (s, 2H, Im-CH₂-OH) ppm

12.3.4 2-Allyloxymethyl-1-tritylimidazol (31)



Prinzipiell wie bei 12.2.3 beschrieben, wurden 18.35 g (54 mmol) 2-Hydroxymethyl-1-tritylimidazol (30) in 100 ml THF abs. suspendiert und auf ca. 0°C abgekühlt. Natriumhydrid (2.56 g, 64 mmol, 60% in Paraffin) wurde mit Petrolether entölt und bei dieser Temperatur langsam zugegeben. Nach 2h Rühren bei 0°C wurde noch 2h bei Raumtemperatur weitergerührt, bevor eine Lösung aus Allylbromid (7.74 g, 64 mmol) und THF abs. (ca. 20 ml) vorsichtig zugetropft wurde. Das Gemisch wurde weiter über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit ca. 80 ml H₂O wurde das THF abgezogen und die Wasserphase dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid

ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und einrotiert. Zur Reinigung wurde aus Methyl-*t*-butylether umkristallisiert.

Ausbeute : 58.3 % (12.0 g, 31.5 mmol), weißer Feststoff

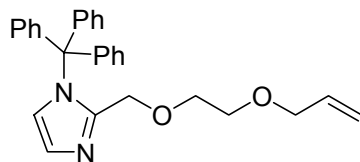
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.25-7.33 (m, 9H, Ph), 7.06-7.14 (m, 6H, Ph), 7.00 (d, $J=1.37\text{Hz}$, 1H, Im), 6.67 (d, $J=1.37\text{Hz}$, 1H, Im), 5.53-5.68 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 4.92-5.02 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 3.67 (s, 2H, Im- $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.61 (dt, $J= 5.77$ bzw. 1.37Hz , 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 146.9, 126.7, 122.0 (je Im), 142.7, 130.1, 128.2, 128.1 (je Ph), 134.8 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.1 ($\text{CH}_2=\text{}$), 75.4 (NIm- CPh_3), 71.9 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{}$), 65.5 (Im- $\text{CH}_2\text{-O}$) ppm

Masse (FD) : gef.: $m/z = 379.9$ g/mol [M^+]; ber.: 380.48 g/mol

Elementaranalyse in (%): $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$; ber. : C (82.07), H (6.36), N (7.36);
gef. : C (82.33), H (6.52), N (7.47)

12.3.5 2-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-1-tritylimidazol (32)



Wie ähnlich in 12.2.5 beschrieben, wurden 10 g (30 mmol) 2-Hydroxymethyl-1-tritylimidazol (30) in 150 ml THF abs. suspendiert und auf ca. 0°C abgekühlt. Natriumhydrid (1.6 g, 40 mmol, 60% in Paraffin) wurde mit Petrolether entölt und bei dieser Temperatur langsam zugegeben. Nach 2h Rühren bei 0°C wurde noch 2h bei Raumtemperatur weitergerührt, bevor eine Lösung aus Toluol-4-sulfonsäure-2-allyloxyethylester (5) (7.7 g, 30 mmol) in 50 ml THF abs. vorsichtig zugetropft wurde. Das Gemisch wurde weiter über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit ca. 100 ml H_2O wurde das THF abgezogen und die Wasserphase mit Methylchlorid (3x 100 ml) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch mit Kieselgel (60) und Essigester als Laufmittel.

Ausbeute : 59.0 % (7.5 g, 17.7 mmol), weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{--}7.32$ (m, 9H, Ph), 7.04-7.14 (m, 6H, Ph), 6.98 (d, $J=1.14\text{Hz}$, 1H, Im), 6.67 (d, $J=1.14\text{Hz}$, 1H, Im), 5.69-5.84 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.04-5.19 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 3.83 (dt, $J= 5.72$ bzw. 1.35Hz , 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 3.75 (s, 2H, Im- CH_2-O), 3.23-3.39 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 144.7$, 126.4, 121.8 (je Im), 142.5, 129.8, 128.1, 128.0 (je Ph), 134.8 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.8 ($\text{CH}_2=\text{}$), 75.2 (NIm- CPh_3), 72.0 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 69.8 und 69.4 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 65.5 (Im- CH_2-O), ppm

Masse (FD) : gef.: $m/z = 425.1$ g/mol [M^+], ber.: 424.22 g/mol,

Elementaranalyse in (%): $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$; ber. : C (79.22), H (6.65), N (6.60);

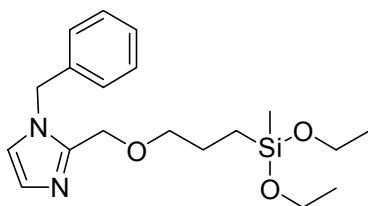
gef. : C (79.42), H (6.79), N (6.72)

12.4 Hydrosilylierung mit Dichlormethylsilan

12.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung^[49]

In einer ausgeheizten, mit Argon gefluteten Apparatur wurde zum vorgelegten und getrockneten Olefin das Dichlormethylsilan gegeben. Die meist trübe Lösung wurde mit Methylchlorid abs. versetzt (>klare Lösung) und anschließend der Katalysator Hexachloroplatinsäure (0.1 M in Ethanol abs.) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht am Rückfluss gekocht und die Reaktion mittels $^1\text{H-NMR}$ verfolgt. Gegebenenfalls wurde nochmals Katalysator bzw. Methylchlorid zugegeben, bis die Umsetzung vollständig war. Das überschüssige Dichlormethylsilan wurde abdestilliert und der verbleibende, hellbraune, ölige Rückstand unter Eiskühlung mit Ethanol/Triethylamin (50/50, über Molsieb getrocknet) umgesetzt. Das entstehende Triethylaminhydrochlorid wurde abgesaugt und die Lösung eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde in Essigester aufgenommen, wobei weiteres Triethylaminhydrochlorid ausfiel. Dieser Niederschlag wurde ignoriert und zusammen mit dem Katalysator abgetrennt. Dazu wurde über Alox filtriert und anschließend einrotiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit silanisiertem Kieselgel gereinigt.

12.4.2 1-Benzyl-2-[3-(diethoxy-methyl-silanyl)-propoxymethyl]-imidazol (13)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.4.1 wurden umgesetzt :

32.7 g (143.4 mmol) 2-Allyloxymethyl-1-benzylimidazol (6); 160 ml Dichlormethylsilan; 50 ml Methylenchlorid; 5.0 ml Hexachloroplatinsäure (0.1 M in Ethanol); 200 ml Ethanol/Triethylamin (50/50).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit silanisierem Kieselgel und THF/Hexan (1:2) als Laufmittel gereinigt. $R_f = 0.48$.

Ausbeute : 57.6 % (29.8 g, 82.3 mmol), gelbliche, viskose Flüssigkeit

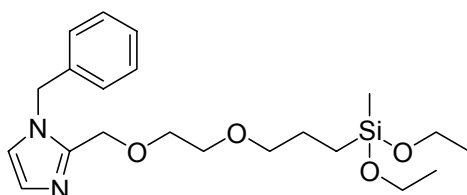
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.23\text{-}7.32$ (m, 3H, Ph), 7.04-7.11 (m, 2H, Ph), 6.94 (d, $J=1.15\text{Hz}$, 1H, Im), 6.83 (d, $J=1.15\text{Hz}$, 1H, Im), 5.16 (s, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.50 (s, 2H, Im- $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.67 (q, $J=7.04\text{Hz}$, 4H, SiO- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.35 (t, $J=6.72\text{Hz}$, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.48-1.60 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.14 (t, $J=7.04\text{Hz}$, 6H, SiO- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.47-0.56 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.04 (s, 3H, Si- CH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 145.1$, 127.9, 121.3 (je Im), 136.7, 128.9, 128.1, 127.2 (je Ph), 73.0 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 65.1 (Im- $\text{CH}_2\text{-O}$), 58.2 (SiO- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 49.8 (NIm- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 23.1 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 18.5 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 10.1 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), -4.8 (Si- CH_3) ppm

Masse (FD) : gef.: 362.3 g/mol [M^+]; ber.: 362.20 g/mol

Elementaranalyse in (%): $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$; ber.: C (62.95), H (8.34), N (7.73);
gef.: C (63.07), H (8.48), N (7.65)

12.4.3 1-Benzyl-2-{2-[3-(diethoxy-methyl-silanyl)-propoxy]-ethoxymethyl}-imidazol (15)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.4.1 wurden umgesetzt :

19.1 g (88.6 mmol) 2-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-1-benzylimidazol (7); 120 ml Dichlormethylsilan; 40 ml Methylenchlorid; 4.5 ml Hexachloroplatinsäure (0.1 M in Ethanol); 150 ml Ethanol/Triethylamin (50/50).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit silanisiertem Kieselgel und THF/Hexan (1:1) als Laufmittel gereinigt. $R_f = 0.60$.

Ausbeute : 39.7 % (14.3 g, 35.2 mmol), gelbliche, viskose Flüssigkeit

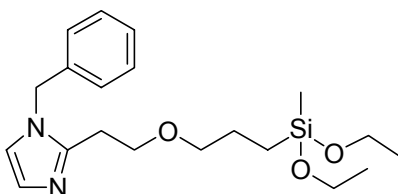
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.23\text{-}7.33$ (m, 3H, Ph), 7.05-7.13 (m, 2H, Ph), 6.95 (d, $J=1.14\text{Hz}$, 1H, Im), 6.85 (d, $J=1.14\text{Hz}$, 1H, Im), 5.19 (s, 2H, N- CH_2 -Ph), 4.56 (s, 2H, Im- CH_2 -O), 3.70 (q, $J=6.99\text{Hz}$, 4H, O- CH_2 - CH_3), 3.41-3.57 (m, 4H, O- CH_2 - CH_2 -O), 3.33 (t, $J=7.05\text{Hz}$, 2H, O- CH_2 - CH_2 -), 1.52-1.66 (m, 2H, Si- CH_2 - CH_2 -), 1.15 (t, $J=7.05\text{Hz}$, 6H, O- CH_2 - CH_3), 0.49-0.59 (m, 2H, Si- CH_2 - CH_2 -), 0.06 (s, 3H, Si- CH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 144.7$, 127.9, 121.5 (je Im), 136.7, 129.0, 128.1, 127.4 (je Ph), 74.0 (O- CH_2 - CH_2 -), 69.9, 69.5 (O- CH_2 - CH_2 -O), 65.4 (Im- CH_2 -O), 58.3 (SiO- CH_2 - CH_3), 49.9 (NIm- CH_2 -Ph), 23.2 (Si- CH_2 - CH_2), 18.6 (O- CH_2 - CH_3), 10.1 (Si- CH_2 - CH_2), -5.0 (Si- CH_3) ppm

Masse (FD) : gef.: 406.8 g/mol [M^+]; ber.: 406.59 g/mol

Elementaranalyse in (%): $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$; ber.: C (62.03), H (8.43), N (6.89);
gef.: C (62.01), H (9.26), N (7.75)

12.4.4 1-Benzyl-2-{2-[3-(diethoxy-methyl-silanyl)-propoxy]-ethyl}-imidazol (14)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.4.1 wurden umgesetzt :

17.4 g (71.9 mmol) 2-(2-Allyloxyethyl)-1-benzylimidazol (12)

120 ml Dichlormethylsilan; 50 ml Methylenchlorid; 4.0 ml Hexachloroplatinsäure (0.1 M in Ethanol); 170 ml Ethanol/Triethylamin (50/50).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit silanisierem Kieselgel und THF/Hexan (1:2) als Laufmittel gereinigt. $R_f = 0.42$.

Ausbeute : 56.9 % (15.4 g, 40.9 mmol), gelbliche, viskose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}7.34$ (m, 3H, Ph), 6.99-7.07 (m, 2H, Ph), 6.96 (d, $J=1.13\text{Hz}$, 1H, Im), 6.80 (d, $J=1.13\text{Hz}$, 1H, Im), 5.10 (s, 2H, N- CH_2 -Ph), 3.64-3.78 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ und $\text{SiO-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.34 (t, $J=6.86\text{Hz}$, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 2.88 (t, $J=6.86\text{Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Im}$), 1.49-1.63 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.17 (t, $J=7.05\text{Hz}$, 6H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.48-0.58 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.07 (s, 3H, Si- CH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 146.4$, 127.8, 120.2 (je Im), 136.9, 129.1, 128.1, 127.0 (je Ph), 73.8 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 69.3 (Im- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 58.3 (SiO- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 49.8 (NIm- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 28.0 (Im- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 23.2 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 18.6 (SiO- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 10.1 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), -4.7 (Si- CH_3) ppm

Masse (FD) : gef.: 376.3 g/mol [M^+]; ber.: 376.57 g/mol

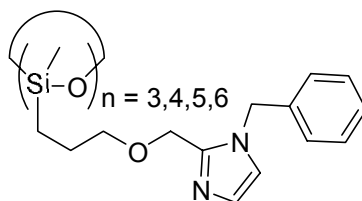
Elementaranalyse in (%): $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$; ber.: C (63.79), H (8.57), N (7.44);
gef.: C (63.48), H (8.48), N (7.52)

12.5 Zyklisierung

12.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Zyklisierung

Die Zyklisierung wurde zum einen exakt nach der Vorschrift von Y.Takuma et al.^[51] durchgeführt, wobei fast ausschließlich D_4 -Derivate erhalten wurden (diese ergaben die oben genannten ClmS-A-Proben), und zum anderen in veränderter Form; wie folgt : Das Monomer (Diethoxysilanderivat) wurde in THF gelöst, dest. Wasser und p-Toluolsulfonsäure zugegeben. Nach einer Std. Kochen am Rückfluss wurde Toluol zugegeben, das THF rasch abdestilliert und anschließend über Nacht durch einen Wasserabscheider Wasser ausgekreist. Nach dem Abkühlen wurde dest. Wasser zugegeben und das Gemisch auf ca. pH 9 gestellt. Nach Sättigen der Wasserphase mit NaCl wurde mit THF extrahiert. Die organischen Phasen wurden schließlich über MgSO_4 getrocknet und einrotiert. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit silanisierem Kieselgel.

12.5.2 [3-(1-Benzylimidazol-2-ylmethoxy)-propyl]-methyl-cyclosiloxan (16)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.5.1 wurden umgesetzt :

60 ml THF; 25.74 g (71.0 mmol) 1-Benzyl-2-[3-(diethoxy-methyl-silanyl)-propoxymethyl]-imidazol (13); 2.55 g (142.0 mmol) H₂O; 2.8 g (14.72 mmol) p-Toluolsulfonsäure; 300 ml Toluol.

Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit silanisiertem Kieselgel und THF/Hexan (1:3) als Laufmittel. R_f=0.3

Ausbeute : 92.3 % (18.9 g, 65.5 mmol^a), gelblich und hochviskos

Gemisch aus verschiedengroßen Zyklen (n= 3,4,5,6)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz)^b: δ = 7.01-7.39 (m, 6H, 5xPh + 1xIm), 6.84 (s br, 1H, Im), 5.03-5.22 (m, 2H, N-CH₂-Ph), 4.27-4.51 (m, 2H, Im-CH₂-O), 3.12-3.38 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-), 1.30-1.56 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.28-0.52 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), -0.12-0.12 (m, 3H, Si-CH₃) ppm

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz)^b: δ = 144.1, 127.0, 121.5 (je Im), 137.4, 128.4, 127.5, 127.1 (je Ph), 71.7 (O-CH₂-CH₂-), 63.9 (Im-CH₂-O), 48.7 (NIm-CH₂-Ph), 22.2 (Si-CH₂-CH₂-), 12.7 (Si-CH₂-CH₂-), -0.8 (Si-CH₃) ppm

Masse (FD) : m/z für n=3 : gef.: 865.1 g/mol (100%, [M⁺]), ber.: 865.26 g/mol

n=4 : gef.: 1153.8 g/mol (63%, [M⁺]), ber.: 1153.68 g/mol

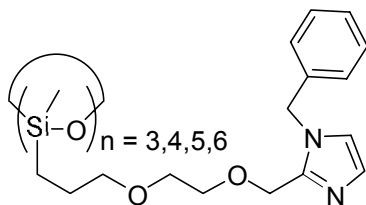
n=5 : gef.: 1441.2 g/mol (20%, [M⁺]), ber.: 1442.10 g/mol

n=6 : gef.: 1729.3 g/mol (13%, [M⁺]), ber.: 1730.52 g/mol

Elementaranalyse in (%): C₁₅H₂₀N₂O₂Si^a; ber.: C (62.47), H (6.99), N (9.71);

gef.: C (62.11), H (6.85), N (9.68)

12.5.3 {3-[2-(1-Benzylimidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (18)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.5.1 wurden umgesetzt :

50 ml THF

11.88 g (29.0 mmol) 1-Benzyl-2-[3-(diethoxy-methyl-silanyl)-propoxymethyl]-imidazol (15); 1.05 g (58.0 mmol) H_2O ; 1.14 g (6.6 mmol) p-Toluolsulfonsäure; 300 ml Toluol.

Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit silanisierendem Kieselgel und THF/Hexan (1:3) als Laufmittel. $R_f=0.26$

Ausbeute : 90.4 % (8.7 g, 26.3 mmol^a), gelblich und hochviskos

Gemisch aus verschiedengroßen Zyklen ($n = 3, 4, 5, 6$)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz)^b: $\delta = 7.08-7.39$ (m, 6H, 5xPh und 1xIm), 6.84 (s br, 1H, Im), 5.18 (s br, 2H, NIm- CH_2 -Ph), 4.44 (s br, 2H, Im- CH_2 -O), 3.32-3.54 (m, 4H, O- CH_2 - CH_2 -O), 3.16 (m, 2H, O- CH_2 - CH_2 -), 1.35-1.59 (m, 2H, Si- CH_2 - CH_2 -), 0.32-0.58 (m, 2H, Si- CH_2 - CH_2 -), -0.10-0.13 (m, 3H, Si- CH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz)^b: $\delta = 143.9, 127.0, 121.6$ (je Im), 137.4, 128.5, 127.5, 127.4 (je Ph), 72.4 (O- CH_2 - CH_2 -), 68.9, 69.1 (O- CH_2 - CH_2 -O), 64.2 (Im- CH_2 -O), 48.7 (NIm- CH_2 -Ph), 22.4 (Si- CH_2 - CH_2), 12.8 (Si- CH_2 - CH_2), -0.8 (Si- CH_3) ppm

Masse (FD) : m/z für $n=3$: gef.: 997.8 g/mol(100%, $[\text{M}^+]$); ber.: 997.41 g/mol

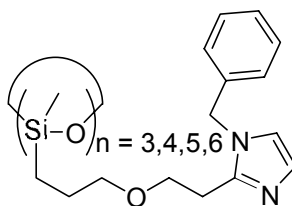
$n=4$: gef.: 1329.5 g/mol(69%, $[\text{M}^+]$), ber.: 1329.88 g/mol

$n=5$: gef.: 1662.9 g/mol(17%, $[\text{M}^+]$), ber.: 1662.35 g/mol

$n=6$: gef.: 1993.6 g/mol(13%, $[\text{M}^+]$), ber.: 1994.82 g/mol

Elementaranalyse in (%): $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}^{\text{a}}$; ber.: C (61.41), H (7.28), N (8.43);
gef.: C (60.12), H (7.35), N (8.38)

12.5.4 {3-[2-(1-Benzylimidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (17)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.5.1 wurden umgesetzt :

50 ml THF

15.4 g (40.85 mmol) 1-Benzyl-2-[3-(diethoxy-methyl-silanyl)-propoxymethyl]-imidazol (14); 1.43 g (79.44 mmol) H₂O; 1.61 g (8.46 mmol) p-Toluolsulfonsäure; 300 ml Toluol.

Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit silanisiertem Kieselgel und THF/Hexan (1:3) als Laufmittel. R_f=0.27

Ausbeute : 89.9 % (11.1 g, 36.7 mmol^a), gelblich und hochviskos

Gemisch aus verschiedengroßen Zyklen (n= 3,4,5,6)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz)^b: δ = 7.17-7.39 (m, 3H, Ph), 6.96-7.15 (m, 3H, 2xPh und 1xIm), 6.80 (s br, 1H, Im), 5.15 (s br, 2H, N-CH₂-Ph), 3.47-3.68 (m, 2H, -CH₂-CH₂-O), 3.29-3.46 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-), 2.62-2.88 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Im), 1.32-1.56 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.29-0.56 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), -0.12-0.13 (s, 3H, Si-CH₃) ppm

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz)^b: δ = 144.2, 127.0, 121.7 (je Im), 137.6, 128.6, 127.4, 127.3 (je Ph), 72.2 (O-CH₂-CH₂-), 68.2 (O-CH₂-CH₂-Im), 48.4 (NIm-CH₂-Ph), 26.9 (-CH₂-Im), 22.3 (Si-CH₂-CH₂), 12.6 (Si-CH₂-CH₂), -0.8 (Si-CH₃) ppm

Masse (FD) : m/z für n=3 : gef.: 907.6 g/mol (100%, [M⁺]), ber.: 907.33 g/mol
 n=4 : gef.: 1209.6 g/mol(60%, [M⁺]), ber.: 1209.77 g/mol
 n=5 : gef.: 1512.2 g/mol(23%, [M⁺]), ber.: 1512.22 g/mol
 n=6 : gef.: 1815.6 g/mol(14%, [M⁺]), ber.: 1814.66 g/mol

Elementaranalyse in (%): C₁₆H₂₂N₂O₂Si^a ; ber.: C (63.54), H (7.33), N (9.26);
 gef.: C (63.72), H (7.54), N (9.41)

^a bezogen auf Monomereinheit

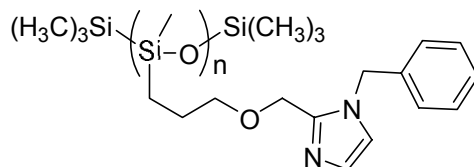
^b Gemisch aus verschiedengroßen Zyklen (n=3-6) ergibt breite Signale und aufgrund der unterschiedlichen Ringspannungen sind für die verschiedenen Isomere geringfügig unterschiedliche chem. Verschiebungen feststellbar. Daher werden hier die jeweiligen Signalschwerpunkte angegeben.

12.6 Polymerisation

12.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation in Anlehnung an Literatur^[40]

Zyklosiloxan wurde bei 50°C und 2×10^{-3} mbar unter leichtem Rühren getrocknet. Unter Argon wurden 18-Krone-6 und Didodecyldimethylammoniumbromid zugegeben und homogenisiert. Gleichzeitig wurde auf 120°C erhitzt. KOH wurde zügig pulverisiert und zugegeben, um die Polymerisation zu starten. Das Gemisch wird rasch sehr viskos und dunkelbraun. Nach 150 h wurde die Reaktion durch Lösen mit THF abs. und Zugabe von Trimethylsilylchlorid abgebrochen. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und das Filtrat mit ges. NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und einrotiert. Nach Anlösen mit THF lässt sich das Polymer mit Diethylether ausfällen, während die zyklischen Oligomere löslich sind. Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umfällen in Diethylether. Das Gemisch wurde aber auch als Rohprodukt weiter verarbeitet.

12.6.2 Poly-[[3-(1-Benzylimidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-]siloxan (19)



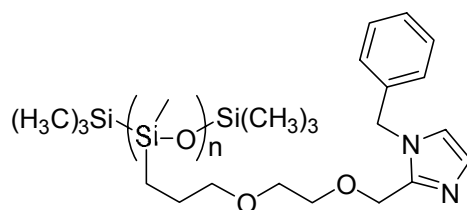
Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.6.1 wurden umgesetzt :

16.27 g (56.4 mmol^a) [3-(1-Benzylimidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-cyclosiloxan (16); 6.43 g (24.3 mmol) 18-Krone-6; 5.27 g (94 mmol) KOH; Spatelspitze Didodecylammoniumbromid; 1 ml Trimethylsilylchlorid

Ausbeute (Rohprodukt): 34.9 % (5.67 g, 19.7 mmol^a), gelblich, glasig und fest

H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 7.03-7.37 (m br, 6H, 5xPh + 1xIm), 6.84 (s br, 1H, Im), 5.18 (s br, 2H, N-CH₂-Ph), 4.42 (s br, 2H, Im-CH₂-O), 3.29 (m br, 2H, O-CH₂-CH₂-), 1.44 (s br, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.42 (s br, 2H, Si-CH₂-CH₂-), -0.01 (s br, 3H, Si-CH₃) ppm

12.6.3 Poly-{{3-[2-(1-Benzylimidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl}-siloxan (21)



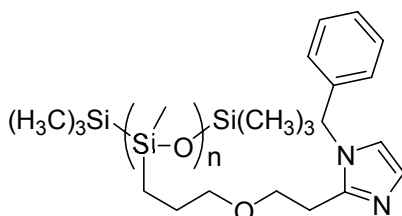
Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.6.1 wurden umgesetzt :

7.3 g (24.2 mmol^a) {3-[2-(1-Benzylimidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (18); 2.9 g (11 mmol) 18-Krone-6; 2.3 g (41 mmol) KOH; Spatelspitze Didodecylammoniumbromid; 1 ml Trimethylsilylchlorid

Ausbeute (Rohprodukt): 21.9 % (1.59 g, 5.3 mmol^a), gelblich, glasig und fest

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 7.05-7.38 (m br, 6H, 5xPh und 1xIm), 6.86 (s br, 1H, Im), 5.20 (s br, 2H, NIm-CH₂-Ph), 4.45 (s br, 2H, Im-CH₂-O), 3.10-3.56 (m br, 6H, je 4H von O-CH₂-CH₂-O und 2H von O-CH₂-CH₂-), 1.40 (s br, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.36 (s br, 2H, Si-CH₂-CH₂-), -0.06 (s br, 3H, Si-CH₃) ppm

12.6.4 Poly-{{3-[2-(1-benzylimidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl}-methyl}-siloxan (20)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.6.1 wurden umgesetzt :

7.3 g (24.1 mmol^a) {3-[2-(1-Benzylimidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (17); 5.56 g (21 mmol) 18-Krone-6; 4.55 g (76 mmol) KOH; Spatelspitze Didodecylammoniumbromid; 1 ml Trimethylsilylchlorid

Ausbeute (Rohprodukt): 38.1 % (5.34 g, 16.1 mmol^a), gelblich, glasig und fest

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 6.96-7.39 (m, 6H, 5xPh und 1xIm), 6.81 (s br, 1H, Im), 5.16 (s br, 2H, N-CH₂-Ph), 3.55 (s br, 2H, -CH₂-CH₂-O), 3.11-3.29 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-), 2.76 (s br, 2H, -CH₂-CH₂-Im), 1.44 (s br, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.42 (s br, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.02 (s br, 3H, Si-CH₃) ppm

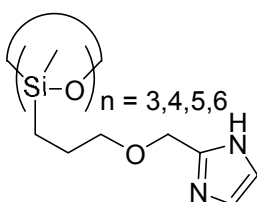
12.7 Entschützen

12.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Debenzylierung

Das Rohprodukt (Zyklen oder Polymer) wurde in Methanol und ggf. etwas DMF gelöst und mit Pd/C (10%Pd) versetzt. Dieses Gemisch wurde mehrfach entgast und jeweils mit H₂ geflutet. Anschließend wurde bei 50°C unter H₂ Atmosphäre ca. 50 h gerührt. Nach Absaugen des Katalysators über einen Membranfilter wurde die Reaktionslösung eingeeengt.

- Eine Trennung von Oligomeren, Zyklen und Polymeren ist durch Fällung in THF möglich. Nur niedermolekulare Komponenten bleiben in Lösung.
- Die Reinigung der Zyklen erfolgte säulenchromatographisch mit silanisiertem Kieselgel. Zunächst wurden mit Essigester die Verunreinigungen von der Säule gespült, um anschließend das Produkt mit Methanol auszuwaschen. Im Anschluss wurde aus methanolischer Lösung in H₂O dest. gefällt und mehrmals mit Wasser und Diethylether gewaschen.
- Die Reinigung des Polymers erfolgte durch Fällern mit HCl (2M in Et₂O) in THF abs. Nach mehrmaligem Waschen mit THF wurde der Polymerrückstand in H₂O dest. gelöst und mit NaOH (20%) gefällt. Der Rückstand wurde erst mehrmals mit H₂O gewaschen wurde abschließend mehrmals mit THF.

12.7.2 [3-(Imidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-cyclosiloxan (22), ClmSS



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.7.1 wurden umgesetzt :

16.9 g (mmol) [3-(1-Benzylimidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-cyclosiloxan (16);
200 ml Methanol, 2 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) und H₂-Ballon

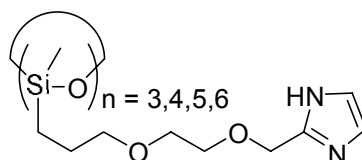
Ausbeute : 87,5% (4,6 g; 23 mmol^a),

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*6, 300 MHz): $\delta = 7.00$ (s br, 1H, Im), 4.40 (s br, 2H, Im-**CH**₂-O), 3.29 (s br, 2H, O-**CH**₂-CH₂-), 1.46 (s br, 2H, Si-**CH**₂-**CH**₂-), 0.41 (s br, 2H, Si-**CH**₂-CH₂-), -0.002 (s br, 3H, Si-**CH**₃) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-*d*6, 75 MHz): $\delta = 144.6$, 121.9 (je Im), 71.9 (O-**CH**₂-CH₂-), 65.0 (Im-**CH**₂-O), 22.6 (Si-**CH**₂-**CH**₂-), 12.7 (Si-**CH**₂-CH₂), -0.7 (Si-**CH**₃) ppm

Elementaranalyse in (%): C₈H₁₄N₂O₂Si^{a,b}; ber.: C (48.46), H (7.12), N (14.13);
gef.: C (46.66), H (7.75), N (11.67)

12.7.3 {3-[2-(Imidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (26), ClmSL



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.7.1 wurden umgesetzt :

11.9 g (mmol) {3-[2-(1-Benzylimidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (18); 200 ml Methanol; 2 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) und H₂-Ballon

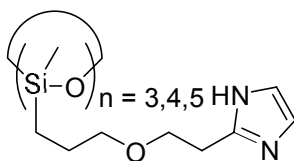
Ausbeute : 89.1% (7.7 g, 31.8 mmol^a),

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*6, 300 MHz): $\delta = 6.99$ (s br, 1H, Im), 4.44 (s br, 2H, Im-**CH**₂-O), 3.34-3.54 (2s br, 4H, O-**CH**₂-**CH**₂-O), 3.27 (s br, 2H, O-**CH**₂-CH₂-), 1.48 (s br, 2H, Si-**CH**₂-**CH**₂-), 0.46 (s br, 2H, Si-**CH**₂-CH₂-), 0.04 (s br, 3H, Si-**CH**₃) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-*d*6, 75 MHz): $\delta = 144.4$, 121.9 (je Im), 72.6 (O-**CH**₂-CH₂-), 69.9, 69.1 (O-**CH**₂-**CH**₂-O), 65.2 (Im-**CH**₂-O), 22.7 (Si-**CH**₂-**CH**₂), 12.7 (Si-**CH**₂-CH₂), -0.8 (Si-**CH**₃) ppm

Elementaranalyse in (%): C₁₀H₁₈N₂O₃Si^{a,b}; ber.: C (49.56), H (7.49), N (11.56);
gef.: C (46.93), H (7.71), N (10.64)

12.7.4 {3-[2-(Imidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (24), CImSStab



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.7.1 wurden umgesetzt :

13.4 g (mmol) {3-[2-(1-Benzylimidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl}-methyl-cyclosiloxan (17);
200 ml Methanol; 2 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) und H₂-Ballon

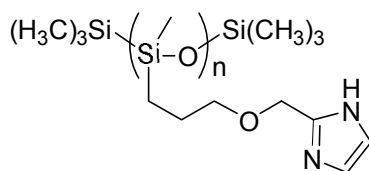
Ausbeute : 83% (7.8 g, 36.8 mmol^a),

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 6.93 (s br, 1H, Im), 3.62 (s br, 2H, -CH₂-CH₂-O),
3.29 (s br, 2H, O-CH₂-CH₂-), 2.85 (s br, 2H, -CH₂-CH₂-Im), 1.49 (s br, 2H, Si-CH₂-
CH₂-), 0.43 (s br, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.03 (s br, 3H, Si-CH₃) ppm

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): δ = 145.0, 121.0 (je Im), 72.4 (O-CH₂-CH₂-), 68.3 (O-
CH₂-CH₂-Im), 28.5 (-CH₂-Im), 22.6 (Si-CH₂-CH₂), 12.6 (Si-CH₂-CH₂), -0.7 (Si-CH₃)
ppm

Elementaranalyse in (%): C₉H₁₆N₂O₂Si^{a,b}; ber.: C (50.91), H (7.60), N (13.19);
gef.: C (48.01), H (7.61), N (11.44)

12.7.5 Poly-{[3-(Imidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-}siloxan (23), PlmSS



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.7.1 wurden umgesetzt :

7.7 g (mmol) Poly-{[3-(1-Benzylimidazol-2ylmethoxy)-propyl]-methyl-}siloxan (19);
150 ml Methanol; 1,5 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) und H₂-Ballon

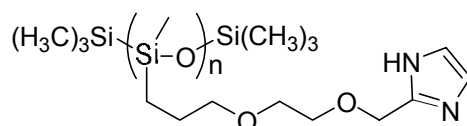
Ausbeute : 91% (4.8 g, 24.3 mmol^a),

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*6, 300 MHz): δ = 6.98 (s br, 1H, Im), 4.41 (s br, 2H, Im- $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.31 (s br, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.47 (s br, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.43 (s br, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.03 (m, 3H, Si- CH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-*d*6, 75 MHz): δ = 144.6, 121.7 (je Im), 72.0 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 64.7 (Im- $\text{CH}_2\text{-O}$), 22.6 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 12.5 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), -0.8 (Si- CH_3) ppm

Elementaranalyse in (%): $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}^{\text{a,b}}$; ber.: C (48.46), H (7.12), N (14.13);
gef.: C (45.37), H (7.44), N (12.75)

12.7.6 Poly-{{3-[2-(Imidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl}-siloxan (27), PImSL



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.7.1 wurden umgesetzt :

7.8 g (mmol) Poly-{{3-[2-(1-Benzylimidazol-2-ylmethoxy)-ethoxy]-propyl}-methyl}-siloxan (21); 150 ml Methanol; 1,5 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) und H_2 -Ballon

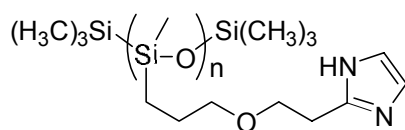
Ausbeute : 86.1% (4.88 g, 20.2 mmol^a),

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*6, 300 MHz): δ 6.98 (s br, 1H, Im), 4.44 (s br, 2H, Im- $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.36-3.55 (2s br, 4H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.28 (s br, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.49 (s br, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.46 (s br, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.04 (s br, 3H, Si- CH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-*d*6, 75 MHz): δ = 144.4, 122.0 (je Im), 72.6 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 69.2, 69.0 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 65.2 (Im- $\text{CH}_2\text{-O}$), 22.7 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 12.9 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), -0.9 (Si- CH_3) ppm

Elementaranalyse in (%): $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}^{\text{a,b}}$; ber.: C (49.56), H (7.49), N (11.56);
gef.: C (47.02), H (7.68), N (10.30)

12.7.7 Poly-{{3-[2-(Imidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl}-methyl}-siloxan (25), PlmSStab



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.7.1 wurden umgesetzt :

8.6 g (mmol) Poly-{{3-[2-(1-benzylimidazol-2-yl)-ethoxy]-propyl}-methyl}-siloxan (20);

150 ml Methanol; 1,5 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) und H₂-Ballon

Ausbeute : 86.3% (5.3 g, 25 mmol^a),

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 6.88 (s br, 1H, Im), 3.61 (s br, 2H, -CH₂-CH₂-O), 3.27 (s br, 2H, O-CH₂-CH₂-), 2.83 (s br, 2H, -CH₂-CH₂-Im), 1.47 (s br, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.42 (s br, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.03 (s br, 3H, Si-CH₃) ppm

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): δ = 144.9, 121.2 (je Im), 72.3 (O-CH₂-CH₂-), 68.5 (O-CH₂-CH₂-Im), 28.8 (-CH₂-Im), 22.6 (Si-CH₂-CH₂-), 12.6 (Si-CH₂-CH₂-), -0.7 (Si-CH₃) ppm

Elementaranalyse in (%): C₉H₁₆N₂O₂Si^{a,b} ; ber.: C (50.91), H (7.60), N (13.19);
gef.: C (45.96), H (7.74), N (11.47)

12.8 Hydrosilylierung mit Dimethylchlorsilan und Pfropfen

12.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

1. Schritt : Hydrosilylierung

In einer ausgeheizten, mit Argon gefluteten Apparatur wurde tritylgeschütztes Olefin zusammen mit Pt/C^[106] (5% Pt) bei 60°C und 10⁻² mbar über Nacht getrocknet. Durch Zugabe von Methylenechlorid abs. wurde das Gemisch suspendiert, während das Olefin in Lösung ging. Anschließend wurde Dimethylchlorsilan zugegeben und mehrfach entgast. Unter Argon wurde die Reaktion bei 50-60°C über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde mittels ¹H-NMR kontrolliert. Nach beendeter Hydrosilylierung

^a bezogen auf Monomereinheit

^b bei Vernachlässigung der Endgruppen.

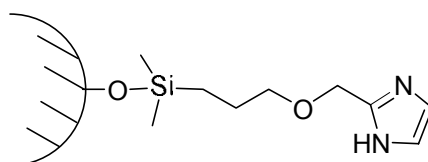
wurde der Katalysator unter möglichst trockenen Bedingungen durch Druckfiltration über einen Membranfilter abgetrennt. Anschließend wurde alles Flüchtige unter Vakuum bei 50°C abgezogen. Es verbleibt ein hellbrauner öliger Rückstand der wiederum mit definierter Menge Methylenchlorid gelöst und weiterverarbeitet wird.

2. Schritt : Pfropfung

Die Silikagel Nanopartikel wurden bei 120°C und 10⁻³ mbar ca. 36h getrocknet und unter Argon mit Toluol (abs.) im Ultraschallbad suspendiert. Unter Rühren wurde zunächst die in Schritt 1 vorbereitete Lösung vorsichtig zugespritzt und anschließend Triethylamin (abs.) zugegeben. Das Gemisch wurde dann bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wurde zentrifugiert und der Rückstand zweimal mit Methylenchlorid und zweimal mit Essigester gewaschen. Zur Abspaltung der Schutzgruppe wurde mit Ethanol suspendiert, mit HCl (10%) auf pH = 1 gestellt und 30 min. gerührt. Nach Zentrifugieren wurde mit möglichst wenig (pH-Kontrolle) NaOH (1M)/EtOH (1/1), Wasser, THF und Essigester jeweils zweimal gewaschen. Das Produkt wurde dann bei 50°C und 10⁻³ mbar getrocknet.

12.8.2 Herstellung und Immobilisierung von

2-[3-(Chlordimethylsilanyl)-propoxymethyl]-imidazol (35,36)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.8.1 wurden umgesetzt im:

1. Schritt : 4 g (12.6 mmol) 2-Allyloxymethyl-1-tritylimidazol (33)

1.4 g Pt/C (5% Pt)

45 ml Methylenchlorid

20.4 ml Dimethylchlorsilan

2. Schritt : 50 ml Methylenchlorid

Die hergestellte Lösung wurde geteilt und jeweils 25 ml zu 2 g Aerosil 300® und 2 g Aerosil OX50® gegeben.

je 5 ml Triethylamin abs.

Auswaage : Aerosil 300®: 3.2 g, weißer Feststoff

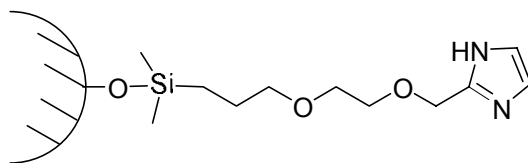
Elementaranalyse in (%): gef.: C (7.34), H (1.34), N (1.06)

Aerosil OX50®: 3.7 g, weißer Feststoff

Elementaranalyse in (%): gef.: C (0.89), H (0.46), N (0.18)

12.8.3 Herstellung und Immobilisierung von

2-{2-[3-(Chlordimethylsilylanyl)-propoxy]-ethoxymethyl}-imidazol (37,38)



Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 12.8.1 wurden umgesetzt im:

1. Schritt : 8.4 g (19.8 mmol) 2-(2-Allyloxy-ethoxymethyl)-1-tritylimidazol (34)

2.2 g Pt/C (20% Pt)

75 ml Methylenchlorid

40.3 ml Dimethylchlorsilan

2. Schritt : 50 ml Methylenchlorid

Die hergestellte Lösung wurde geteilt und jeweils 25 ml zu 4 g Aerosil 300® und 4 g Aerosil OX50® gegeben.

je 10 ml Triethylamin abs.

Auswaage : Aerosil 300®: 3.2 g, weißer Feststoff

Elementaranalyse in (%): gef.: C (6.98), H (1.19), N (0.89)

Aerosil OX50®: 3.7 g, weißer Feststoff

Elementaranalyse in (%): gef.: C (1.24), H (0.35), N (0.17)

Verwendete Abkürzungen:

Bn	Benzyl-
δ	in der NMR-Spektroskopie: Chemische Verschiebung
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFT	Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DSC	Differential Scanning Calorimetry
CP-MAS	Cross Polarised – Magic Angle Spinning
EO	Ethylenoxid
EtOH	Ethanol
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
FD	Field Desorption
GPC	Gel Permeations Chromatographie
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretrisamid
log oder lg	Logarithmus zur Basis 10
ln	Logarithmus zur Basis e
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization . Time Of Flight
NEt ₃	Triethylamin
P-4VI	Poly(4-vinylimidazol)
PBI	Poly(benzimidazol)
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PEEK	Polyetheretherketon
PEO	Polyethylenoxid
PFG-NMR	Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl-
PSU	Polysulfon
PPP	Polyparaphenylene
REM	Rasterelektronenmikroskop
S-PEEK	sulfoniertes Polyetheretherketon
S-PSU	sulfoniertes Polysulfon
TEM	Transmissions Elektronenmikroskop
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
TGA(-MS)	Thermogravimetrische Analyse (-gekoppelt mit Massenspektrometer)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Ts	Tosyl-, p-Toluolsulfonyl-
p-TosOH	p-Toluolsulfonsäure

Literaturverzeichnis

- [1] *Römpp Chemie Lexikon* (CD, Version 1.0), Stuttgart/New York, Thieme, 1995
- [2] T.D Gierke, *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, *134*, 319c
- [3] K.D.Kreuer, *J. Membrane Sci.*, **2001**, *185*, 29
- [4] J.A.Kerres, *J. Membrane Sci.*, **2001**, *185*, 3
- [5] M.Ise, *Polymer Elektrolyt Membranen: Untersuchungen zur Mikrostruktur und zu den Transporteigenschaften für Protonen und Wasser*, Dissertation, Universität Stuttgart (2000)
- [6] S.R.Samms, S.Wasmus, R.F Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, 1225
- [7] K.D.Kreuer, A.Fuchs, M.Ise, M.Spaeth, J.Maier, *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 1281
- [8] *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd.E8b, S.401, Thieme Verlag Stuttgart, 4. Auflage 1994
- [9] A.Bozkurt, W.H.Meyer, *Solid State Ionics*, **2001**, *138*, 259
- [10] M.Schuster, Dissertation, Universität Mainz (2002)
- [11] W.Münch, K.D.Kreuer, W.Silvestri, J.Maier, G.Seifert, *Solid State Ionics*, **2001**, *145*, 437
- [12] G.M.Barrow, *Physikalische Chemie*, 6. Aufl., Teil II, S. 286 f., Bohmann, Wien, 1984
- [13] *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd.E20, S.2219, Thieme Verlag, Stuttgart 1987
- [14] Liste von Publikationen ist zu finden in:
W.Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie Weinheim 1968
- [15] Rochow, US Patent 2,380,995; 1941, General Electric
- [16] J.Corey, E.R.Corey, P.P.Gaspar, *Silicon Chemistry*, Chap.28, Wiley, New York 1988
- [17] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., Vol.15, Wiley 1989, p.204
- [18] M.A.Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley 1999, Chap.9, S.256
- [19] C.Burger, F.H.Kreuzer, *Silicon in Polymer Synthesis*, Springer Berlin 1996, Chap.3, S.113
- [20] J.M.Ziegler, F.W.G.Fearon, *Silicon Based Polymer Science*, ACS Washington DC 1990, Chap. 3-8
- [21] P.V.Wright, *Ringopening Polymerisation*, Vol.2, Chap.14 („Cyclic Siloxanes“), Elsevier, London 1984
- [22] M.G.Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *143*, 557

- [23] R.Hooper, L.J.Lyons, M.K.Mapes, D.Schumacher, D.A.Moline, R.West, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 931
- [24] A.Jallouli, J.C.Saam, *J. Inorg. Organomet. Pol.*, **1998**, *8(4)*, 179
- [25] A.A.Vaidya, V.G.Kumaer, *J. Appl. Pol. Sci.*, **1998**, *70*, 629
- [26] P.Nicol, M.Masure, P.Sigwalt, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, *195*, 2327
- [27] G.J.J.Out, A.A.Turetskii, D.Oelfin, M.Möller, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3310
- [28] G.J.J.Out, A.A.Turetskii, D.Oelfin, M.Möller, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 596
- [29] M.Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, New York 1983
- [30] A.Molenberg, M.Möller, *Macromol. Chem.*, **1997**, *198*, 717
- [31] A.Molenberg, M.Möller, *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, *16*, 449
- [32] C.A.Veith, R.Cohen, *J. Pol. Sci. Part A*, **1989**, *27*, 1241
- [33] A.Molenberg, H.A.Klok, M.Möller, S.Boileau, D.Teysié, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 792
- [34] A.Molenberg, D.Michalke, M.Möller, T.Pieper, *J. Pol. Sci. Part A*, **1998**, *36*, 169
- [35] J.Bauer, N.Hüsing, G.Kickelbick, *J. Pol. Sci. Part A*, **2002**, *40*, 1539
- [36] M.Barrère, C.Maitre, F.Ganachaud, P.Hémery, *Macromol. Symp.*, **2000**, *151*, 359
- [37] M.Barrère, F.Ganachaud, D.Bendejacq, M.Dourges, C.Maitre, P.Hémery, *Polymer*, **2001**, *42*, 7239
- [38] A.de Gunzbourg, J.C.Favier, P.Hémery, *Polym. Int.*, **1994**, *35*, 179
- [39] M.Barrère, C.Maitre, M.Dourges, P.Hémery, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7276
- [40] R.C.Hedden, C.Cohen, *Polymer*, **2000**, *41*, 6975
- [41] B.Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilation*, Pergamon Press, New York 1992
- [42] J.L.Speier, R.Zimmermann, H.Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 2278
- [43] A.J.Chalk, J.F.Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 16
- [44] F.O.Stark, J.R.Falender, A.P.Wright, *Comp. Organomet. Chem.*, Vol.2, Pergamon Press, New York 1982
- [45] W.Fortuniak, J.Chojnowski, *Polym. Bull.*, **1997**, *38*, 371
- [46] A.Bachrach, A.Zielkha, *Europ. Polym. J.*, **1984**, *20*, 493
- [47] G.Jonas, R.Stadler, *Acta Polymer.*, **1994**, *45*, 14
- [48] C.Servaty, Dissertation, Universität Mainz 1996
- [49] S.C.Zimmermann, W.-S.Kwan, *Angew. Chem.*, **1995**, *107(21)*, 2589 und private Auskunft
- [50] M.Green, J.L.Spencer, F.Gordon, A.Stone, C.A.Tsipis, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, *16*, 1519
- [51] Y.Takuma, N.Imaki, *J. Organomet. Chem.*, EN, **1989**, *379*, 27

- [52] J. Ruhe, Habilitation, Universitat Bayreuth, 1995
- [53] R.K.Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, Wiley, New York, 1978
- [54] O.Prucker, J. Ruhe, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 592
- [55] Ref [53] Kap. 6
- [56] A.L.Smith, *Analysis of Silicones*, Chemical Analysis Vol. 41, Wiley, New York 1983
- [57] A.L.Smith, *The Analytical Chemistry of Silicones*, Chemical Analysis Vol. 112, Wiley, New York 1991
- [58] G.Engelhardt, H.Koller in *29Si-NMR of inorganic Solids, NMR Basic Principles and Progress*, Bd.32, P.Diehl, E.Fluck, R.Koesfeld (Hrsg.), Springer Verlag, New York 1994
- [59] B.Wrackmeyer, *Chemie in uns. Zeit*, **1988**, *3*, 100
- [60] L.C.Sawyer, D.T.Grubb, *Polymer Spectroscopy*, Chapman & Hall London, First Edition Reprint 1994
- [61] *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Vol. 16, S. 733f., 2nd Ed., Hrsg. H. F.Mark, New York, Wiley, 1985-89
- [62] R.J.Young, P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, 2nd Edition 1994
- [63] V.P.Pivalko, Y.S.Lipatour, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **1974**, *B9(3)*, 551
- [64] S.A.Stern, *J. Membr. Sci.*, **1994**, *94*, 1
- [65] J.E.Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford-University-Press, 1999
- [66] S.J.Clarson, J.A. Semlyen, K. Dodgson, *Polymer*, **1991**, *32 (15)*, 2823
- [67] S.J.Clarson, J.A. Semlyen, K. Dodgson, *Polymer*, **1985**, *26*, 2823
- [68] J.M.G.Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg Braunschweig, 1997
- [69] Corkum, Milne, *Can.J.Chem.*, **1978**, *54*, 1832
- [70] P. G.Bruce in: *Polymer Electrolyte Reviews*, Hrsg. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, London u. New York, 1987
- [71] N.G.McCrum, B.E.Read, G.Williams: *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Kap. 7.2, Wiley, London, 1967
- [72] T.D.W.Claridge, *High resolution NMR techniques in organic chemistry*, S. 30f., Elsevier/Pergamon, Amsterdam, 1999
- [73] P.W.Atkins, *Physical Chemistry*, 4th Ed., Oxford University Press, Oxford, 1992
- [74] E.O.Stejskal, J.E.Tanner, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 288
- [75] J.E.Tanner, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 2523
- [76] M.A.Ratner in *Polymer Electrolyte Reviews*, Hrsg. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, London u. New York, 1987
- [77] A.K.Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **1951**, *22*, 1471

- [78] M.H.Cohen, D.Turnbull, J. Chem. Phys., **1959**, *31*, 1164
- [79] H.G.Herz, K.D.Kreuer, J.Maier, G.Scharfenberger, W.H.Meyer, *Electrochim. Acta*, eingereicht
- [80] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 64th Ed. 1983
- [81] N.Boden, S.A.Leng, I.M.Ward, Solid State Ionics, **1991**, *45*, 261
- [82] T.Dippel, K.D.Kreuer, J.C.Lassegues, D.Rodrigues, Solid State Ionics, **1993**, *61*, 41
- [83] T.Reisinger, Dissertation, Universität Mainz (1998)
- [84] H.Pu, W.H.Meyer, G.Wegner, Macromol. Chem. Phys. **2001**, *202*, 1478
- [85] R.Bouchet, S.Miller, M.Duclot, J.L.Souquet, Solid State Ionics, **2001**, *145*, 69
- [86] J.J.Fontanella, M.C.Wintersgill, M.K.Smith, J.Semancik, C.G.Andeen, J. Appl. Phys., **1986**, *60(8)*, 2665
- [87] H.Pu, W.H.Meyer, G.Wegner, Solid State Ionics, **2001**, *140*, 233
- [88] C.Der-Tau, H.H.Chang, J. Appl. Electrochem., **1989**, *19*, 95
- [89] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol. 5, Wiley 1989, S. 23ff
- [90] P.Debile, J. Appl. Phys., **1944**, *15*, 338
- [91] S.Havriliak, S.Negami, Polymer, **1967**, *8*, 161
- [92] F.Kremer, L.Dominguez, W.H.Meyer, G.Wegner, *Polymer*, **1989**, *30*, 2023
- [93] R.Rietz, Dissertation, Universität Mainz (1992)
- [94] M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, 5.Auflage 1995
- [95] T.Dippel, *Zur Kenntnis der Protonenleitfähigkeit in wasserhaltigen Systemen*, Dissertation, Universität Stuttgart (1991)
- [96] B.Pilarski, Justus Liebigs Ann. Chem., **1983**, 1078
- [97] H.Galons, I.Bergerat, C.C.Farnoux, M.Miocque, *Synthesis*, **1982**, 1103
- [98] P.Roveri, V.Carvrini, R.Gatti, M.R.Cesaroni, Eur. J. Med. Chem. – Chim. Ther., **1983**, *18(6)*, 555
- [99] P.Baum, Dissertation, Universität Mainz ,1999
- [100] E.M.D.Keegstra, J.W.Zwicker, M.R.Roest, L.W.Lenneskens, J. Org. Chem., **1992**, *57*, 6678
- [101] Hall, Stern, J. Chem. Soc., **1952**, 4083
- [102] A.S.Rothenberg, D.L.Dauplaise, H.P.Panzer, *Angew. Chem.*, **1983**, *95(7)*, 573
- [103] S.M.Abdelaal, J.-W.Kim, L.Bauer, *J. Heterocyclic Chem.*, **1995**, *32*, 903
- [104] J.Baldwin, M.Christy, G.Denny, C.Habecker, M.Freedman, *J. Med. Chem.*, EN, **1986**, *29(6)*, 1065
- [105] *Organikum*, 2. berichtigter Nachdruck der 15. Auflage (1981), S. 616
- [106] D Patent 1,158,071 (1964) und US Patent 3,168,544 (1965)

Danksagung

Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft
für die Finanzierung dieser Arbeit.