

# Protonen leitende Membranen für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)

*Arylene ether multiblock copolymers of the (AB)<sub>n</sub>-type with various degrees of sulfonation have been prepared by a two-step polycondensation procedure using the "silyl-method". Multiblock copolymers in high yields and of high molecular weights were obtained. For comparison random copolymers with the same composition were synthesized. The theoretical ion-exchange capacities (IEC) of the materials were ranging from 0.50 mmol·g<sup>-1</sup> to 1.25 mmol·g<sup>-1</sup>. The water-uptake of the multiblock copolymers showed a linear dependency from the IEC and was increasing with increasing IEC. No difference was observed between random and block copolymers. Furthermore, the hydrolytic stability of aromatic sulfonic acid groups was investigated in this study. Aromatic sulfonic acids, having additional electron donating groups, especially in ortho- or para-position to the sulfonic acid group are sensitive to hydrolytic desulfonation. On the other hand electron-withdrawing groups in meta-position showed a stabilizing effect.*

## Einleitung

Die Brennstoffzellentechnologie hat in den letzten Jahren aufgrund knapper werdender Energieressourcen und gesetzgeberischer Maßnahmen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Niedrig-, Mittel- und Hochtemperaturbrennstoffzellen (Tab. 1). Für mobile Anwendungen wie z. B. Computer oder als Energiequelle im Automobil werden die Niedrigtemperaturbrennstoffzellen, wie die Typen SPFC oder DMFC bevorzugt, deren Aufbau in Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist. Die theoretisch erreichbare Spannung der sauren Brennstoffzellen liegt bei 1,213 V. Die Alkalibrennstoffzelle (AFC) ist zwar aus elektrochemischer Sicht wesentlich günstiger als die sauren Brennstoffzellen, jedoch kann diese nur mit hoch reinem Wasserstoff und Sauerstoff betrieben, da der Elektrolyt (30 %-ige KOH) sofort mit evtl. anwesendem CO<sub>2</sub> unter Bildung von Carbonaten reagiert, die im Elektrolyten ausfallen und diesen verunreinigen.

Typ	Brennstoff	Temperatur [°C]	Elektrolyt	Wirkungsgrad [%] [1]	Anwendung
SPFC	H <sub>2</sub>	80	Polymermembran	50-70 43-50	mobil
DMFC	MeOH	80-130	Polymermembran	50-70 20-30	mobil
AFC	H <sub>2</sub>	80-90	KOH	60-70 62	mobil
PAFC	H <sub>2</sub>	200	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	55 40	stationär
MCFC	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	650	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	65 55-60	stationär
SOFC	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	800-1000	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O <sup>2-</sup> -Leiter)	60-65 55-60	stationär

## Keywords

poly(arylene ether)  
multiblock copolymers  
sulfonation  
hydrolytic stability  
conductivity

## Bearbeiter

A. Taeger  
C. Vogel  
W. Lenk  
K. Schlenstedt  
H. Komber  
D. Jehnichen  
D. Lehmann  
J. Meier-Haack

## Förderer

Helmholtz-Gemeinschaft

## Kooperation

GKSS Forschungszentrum, Geesthacht  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart

## Tab 1:

Übersicht über Brennstoffzellen  
SPFC: Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, DMFC: Direct Methanol Fuel Cell, AFC: Alkaline Fuel Cell, PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell, MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell, SOFC: Solid Oxide Fuel Cell  
Zeile (1) = Zelle; Zeile (2) = System

Kernstück der sauren Brennstoffzellen ist die Protonen leitende Membran. Sie soll im Wesentlichen die folgenden Aufgaben erfüllen und Eigenschaften aufweisen:

1. hohe chemische und elektrochemische Stabilität unter Betriebsbedingungen,
2. hohe mechanische Stabilität während des Betriebes,
3. extrem geringe Permeabilität für Reaktanden, um eine hohe Coulombsche Effektivität sicherzustellen,
4. Gewährleistung einer guten und permanenten Haftung zum Katalysator,
5. hoher Elektrolyttransport (Wasser) um eine gleichmäßige Verteilung in der Membran zu gewährleisten und ein *lokales* Austrocknen zu vermeiden,
6. hohe Protonenleitfähigkeit zur Unterstützung hoher Stromdichten bei geringen Ohm'schen Widerständen,
7. keine Elektronenleitfähigkeit durch die Membran,
8. der jeweiligen Anwendung angemessene Produktkosten.

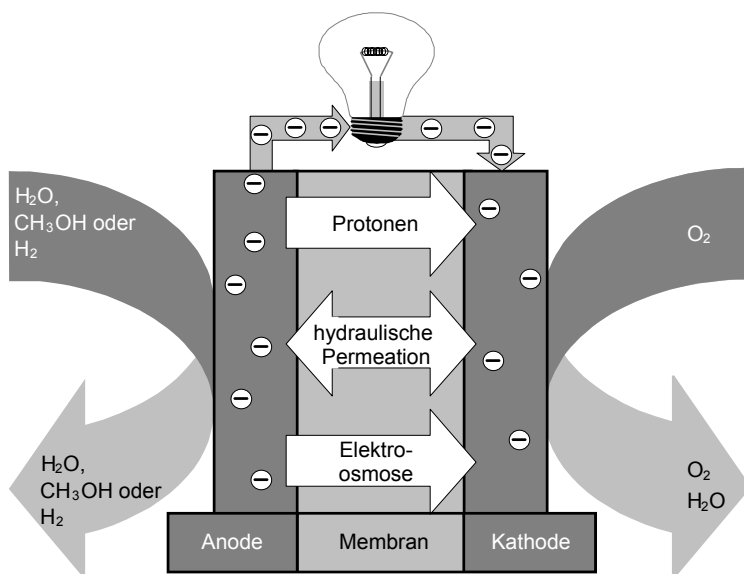
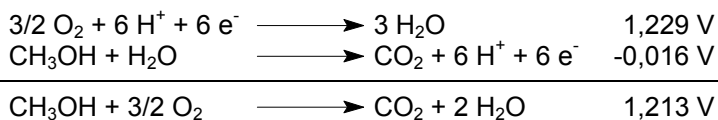


Abb. 1:  
Schematische Darstellung einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (SPFC oder DMFC)



Zurzeit sind perfluorierte Kationenaustermaterialien wie Nafion<sup>®</sup> (DuPont), Flemion<sup>®</sup> (Asahi Glass) oder DowMembrane<sup>®</sup> (Dow Chemical) die am häufigsten eingesetzten Membranmaterialien, da diese eine ausreichend hohe Lebensdauer und Protonenleitfähigkeit unter den gegebenen Einsatzbedingungen aufweisen. Die Nachteile dieser Membranen sind erstens der Preis von z. Z. 600 US-\$ pro m<sup>2</sup>, was für die Massenanwendung deutlich zu hoch ist, zweitens der Verlust der Protonenleitfähigkeit bei Temperaturen  $T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$  und drittens die zu hohe Durchlässigkeit von Wasser und Methanol als gravierender Nachteil für den Einsatz in der DMFC. Diese Einschränkungen haben weltweite Forschungsaktivitäten ausgelöst, um alternative Materialien für Protonenaustermembranen zu entwickeln. Die Palette reicht dabei von teilfluorierten bis hin zu nicht fluorierten vollaromatischen Materialien. Eine gute Übersicht über die bisherige Entwicklung liefern z. B. die Artikel von Savadogo [2], Rikukawa und Sanui [3], Costamagna und Srinivasan [4, 5] sowie ein Sonderband der Zeitschrift Journal of Membrane Science [6-13].

Im Mittelpunkt der Forschung stehen Hochleistungspolymere wie Polyimide (PI), Poly(etheretherketone) (PEEK), Polysulfone (PSU), Polyethersulfone (PES) u.a. Ein häufig beschrittener Weg, um sulfonierte Materialien zu erhalten, ist die chemische Modifizierung von kommerziellen Polymeren mit unterschiedlichen Sulfonierungsreagenzien [6, 7, 9, 10, 14-18].

Weit weniger beschrieben ist die Herstellung von alternativen Polymermaterialien, insbesondere Blockcopolymeren unter Verwendung der entsprechenden sulfonierten Monomerbausteine [19-28]. Mit dieser Methode sollte eine bessere Kontrolle des Sulfonierungsgrades und der Verteilung der funktionellen Gruppen entlang der Polymerkette gegeben sein.

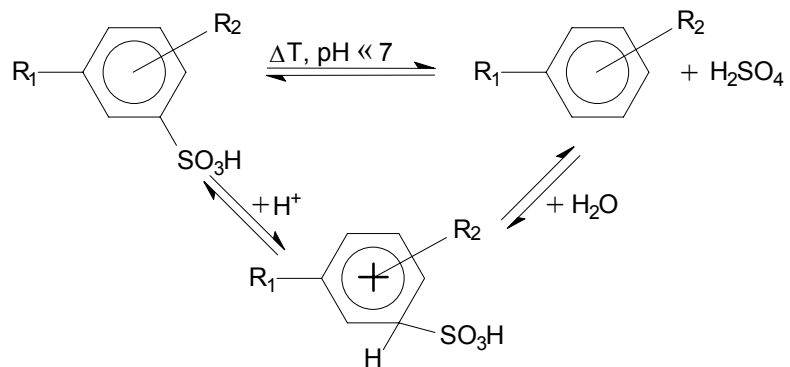
Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, dass die Sulfonierung aromatischer Verbindungen eine reversible Reaktion ist, die insbesondere bei niedrigem pH und erhöhten Temperaturen abläuft [29]. Dem Aspekt der hydrolytischen Stabilität sulfonierter aromatischer Polymere wurde in der Literatur bisher wenig Beachtung geschenkt [30, 31]. Zumeist wird die thermische Stabilität unter Inertgasatmosphäre diskutiert.

Ein Ziel unserer Arbeiten war es daher, die Stabilität sulfonierter aromatischer Verbindungen unter simulierten Brennstoffzellenbedingungen zu untersuchen. Hierzu wurden Modellverbindungen hergestellt, die die Wiederholungseinheiten in den entsprechenden Polymeren repräsentieren. Auf der Grundlage dieser Arbeiten wurden Arylenether-Multiblockcopolymere (MBC) vom  $(AB)_n$ -Typ mit stabilen Sulfonsäuregruppen synthetisiert, wobei die A-Blöcke aus unsulfonierten und die B-Blöcke unter Verwendung von sulfonierten Monomeren hergestellt wurden. Durch die Verwendung von MBC als Membranmaterialien soll eine Phasenseparation zwischen den unsulfonierten und sulfonierten Kettensegmenten der Polymere erreicht werden. Diese spezielle Morphologie soll zum einen die Ausbildung von Sulfonsäureclustern durch die B-Blöcke, die für eine hohe Protonenleitung notwendig sind, erleichtern. Zum anderen soll die A-Blockphase für die nötige mechanische Stabilität und eine Reduzierung der Quellung, insbesondere der B-Blockphase, sorgen. Für vergleichende Betrachtungen wurden zudem statistische Copolymere (RC) mit gleicher chemischer Zusammensetzung synthetisiert.

### **Stabilität von aromatischen Sulfonsäuren**

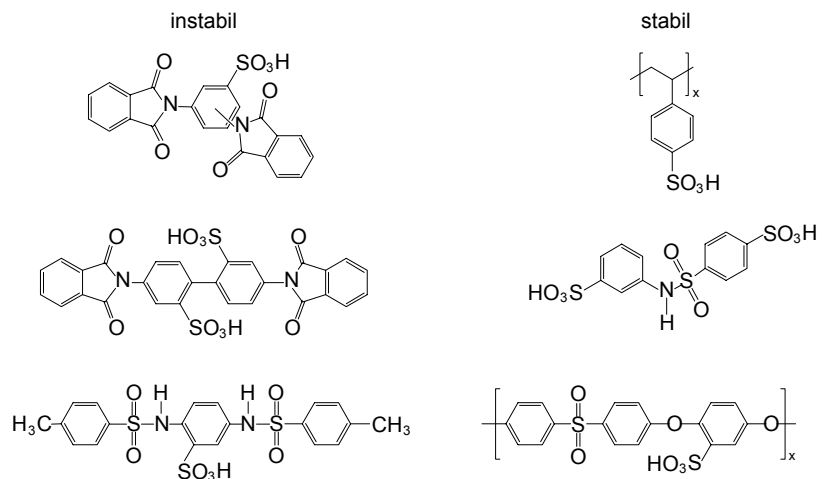
Für die Untersuchungen zur hydrolytischen Stabilität aromatischer Sulfonsäuren wurde eine Reihe von Modellverbindungen hergestellt, die Wiederholungseinheiten von potenziellen Polymeren darstellen, die für den Einsatz als Membranmaterialien in Brennstoffzellen in Frage kommen bzw. bereits in der Literatur beschrieben wurden. Hierzu zählen Aramid-, Imid- und Sulfonamidverbindungen. Zusätzlich wurde die Stabilität von Polyethersulfon, Polyaramiden und Polystyrolsulfonsäure untersucht. Die Stabilitätstests wurden bei 135 °C entweder in Wasser oder verdünnter Säure (0,5 N HCl) über einen Zeitraum von 48 bis 168 h durchgeführt. Der Nachweis der bei der Desulfonierung freigesetzten Schwefelsäure erfolgte quantitativ über Titration mit 0,5 N NaOH und qualitativ mittels Fällung von  $BaSO_4$ . Ferner wurden die Reaktionsprodukte mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Der mögliche Mechanismus zur Desulfonierung unter sauren Bedingungen ist in Abb. 2 dargestellt. Da die Desulfonierung als elektrophile Substitution/Austauschreaktion am Aromaten aufgefasst werden kann, ist leicht erklärlich, dass Verbindungen, die einen Elektronendonorsubstituenten am sulfonsäuretragenden Ring besitzen, unter den Testbedingungen desulfonierten.

Abb. 2:  
Reaktionsmechanismus der  
Desulfonierung aromatischer  
Sulfonsäuren unter sauren  
Bedingungen



Andererseits waren Verbindungen, die einen Elektronenakzeptor-substituenten am sulfonsäuretragenden Ring enthielten, unter den Testbedingungen hinsichtlich der Sulfonsäureabspaltung stabil (Abb. 3). Als sehr stabil hat sich die Poly(styren sulfonsäure) erwiesen. Hier konnten erste Anzeichen einer chemischen Veränderung erst ab Temperaturen von 200 °C nachgewiesen werden.

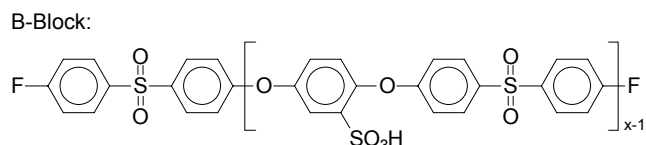
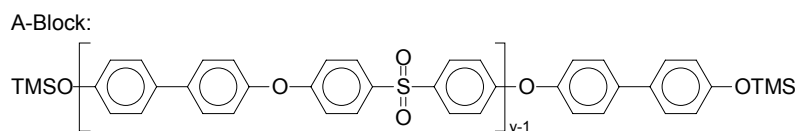
Abb. 3:  
Beispiele für unter den Testbe-  
dingungen instabile und stabile  
aromatische Sulfonsäuren



Unter den gegebenen Testbedingungen wurde jedoch nicht nur eine Desulfonierung detektiert, sondern auch zum Teil eine Spaltung der Polymerkette. Dieses Phänomen trat insbesondere bei den untersuchten Aramiden und Imiden auf. Letztere wurden trotz der geringen Stabilität bei erhöhten Temperaturen in sauren Medien als mögliche Membranmaterialien für den Einsatz in Brennstoffzellen beschrieben [22-25].

### Eigenschaften sulfonierter Multiblockcopolymerer

Die Tragfähigkeit des Konzeptes, dass Multiblockcopolymerer mit phasenseparierter Morphologie verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Quellung, Methanolrückhaltung und Protonenleitfähigkeit zeigen, wurde am Beispiel von Polyaramiden als Modellpolymer im Rahmen des Verbundprojektes mit der GKSS und dem DLR erbracht [27]. Auf Grund der Instabilität der Polyaramide unter den Betriebsbedingungen von sauren Brennstoffzellen wurden im weiteren Verlauf der Arbeiten sulfonierte Multiblockcopolymerer auf der Basis von Ethersulfonen hergestellt und charakterisiert. Die chemische Struktur der A- und B-Blöcke ist in Abb. 4 dargestellt. Neben den Blockcopolymeren wurden für vergleichende Untersuchungen statistische Copolymerer mit gleicher chemischer Zusammensetzung synthetisiert.



Die Synthese der Polymere erfolgte über die so genannte *Silyl-Methode* unter Verwendung der Trimethylsilylether (TMS) der Bisphenole (Bis-TMS-4,4'-dihydroxybiphenyl, Tris-TMS-hydrochinonsulfonsäure) und Difluoraromaten (4,4'-Difluordiphenylsulfon). Die Silyl-Methode hat im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren den Vorteil, dass die silylierten Bisphenole, insbesondere Hydrochinonsulfonsäure, eine bessere Löslichkeit in dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie N-Methylpyrrolidon (NMP) oder N,N-Dimethylacetamid (DMAc) aufweisen als die nicht silylierten Verbindungen. Wasser und Hydrohalogensäuren werden als Nebenprodukte vermieden, sodass das Risiko von (säurekatalysierten) Nebenreaktionen vermindert wird. Schließlich können die silylierten Produkte sehr einfach durch Destillation gereinigt werden.

Wie in Tab. 2 dargestellt, wurden die Polyethersulfone in hohen Ausbeuten und mit Molekulargewichten erhalten, die für die Herstellung von Membranen notwendig sind. Die Polykondensation erfolgte in NMP bei 150 °C über 24 h, wobei für die Darstellung der Multiblockcopolymeren die A- und B-Blöcke mit den entsprechenden reaktiven Endgruppen (OH bzw. F) in getrennten Reaktionen hergestellt wurden. Beide Reaktionslösungen wurden anschließend vereint und die Reaktion für weitere 24 h bei 150 °C fortgesetzt.

Die Gesamtzahl der Blöcke in den Blockcopolymeren variiert in Abhängigkeit der Molekulargewichte der einzelnen Blocksegmente zwischen zwei und acht. Generell konnte festgestellt werden, dass die Anzahl der Blöcke in den Copolymeren um so geringer ist, je höher die Molekulargewichte der Blocksegmente sind.

Probe <sup>a)</sup>	Ausbeute [%]	$\eta_{inh.}^{b)}$ [dl·g <sup>-1</sup> ]	$M_w^{c)}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	Anzahl Blöcke
HPA	> 95	1,02	141850	36050	-
HPB	> 95	0,66	52750	14750	-
MBC 5/5	> 95	0,81	47450	12550	3/3
MBC 10/5	> 95	0,57	44000	20700	4/4
MBC 15/5	> 95	0,52	53700	24900	3/3
MBC 20/5	> 95	0,43	28650	9950	1/1
MBC 10/10	> 95	1,02	65360	18150	2/2
MBC 20/20	> 95	0,88	68250	16050	1/1
RC 1/1	> 95	1,18	63300	15900	-
RC 2/1	> 95	0,89	61300	18700	-
RC 3/1	> 95	0,46	35450	11550	-
RC 4/1	> 95	0,64	51350	16250	-

Die mithilfe der NMR-Spektroskopie bestimmten Ionenaustauscherkapazitäten der synthetisierten Polyethersulfone zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die aus der Monomerzusammensetzung errechnet wurden (Tab. 3). Ein Beispielspektrum ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die durch die Titration bestimmten Ionenaustauscherkapazitäten wichen jedoch deutlich von berechneten Werten ab.

Abb. 4:  
Chemische Struktur des A-Blocks und B-Blocks ; mit x und y = 1 bis 21 für Multiblockcopolymeren

Tab. 2:  
Eigenschaften der synthetisierten Polyethersulfone

<sup>a)</sup> HPA: unsulfoniertes Homopolymer, HPB: sulfoniertes Homopolymer; MBC: Multiblockcopolymer [Zahlen indizieren die Blocklängen (A/B)]; RC: statistisches Copolymer; [Zahlen indizieren das Verhältnis unsulfonierter/sulfonierter Monomere]

<sup>b)</sup> gemessen in DMAc bei 25°C;

c = 2 g·l<sup>-1</sup>; Kapillare 0a

<sup>c)</sup> gemessen in DMAc + 2 Vol.-% Wasser und 3 g·l<sup>-1</sup> LiCl, für die Kalibrierung wurden Poly(vinylpyrrolidon)-Standards benutzt

Die Differenz der beiden Methoden liegt darin begründet, dass mit der Titrationsmethode nur der Teil der Sulfonsäuregruppen erfasst wurde, der dem Ionenaustausch Proton/Natrium zugänglich ist. Auf der anderen Seite werden mit der NMR-Spektroskopie alle Sulfonsäuregruppen in der Probe erfasst, ungeachtet dessen, ob diese im Protonentransport in der Brennstoffzelle eine aktive Rolle spielen oder nicht. Insofern liefert die Titrationsmethode einen realistischen Wert der Ionentauscherkapazität bezüglich der Leitfähigkeit und dem Verhalten der Membranen in der Brennstoffzelle.

Probe	Wasseraufnahme [%]	H <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub> H [mol/mol]	Ionentauscherkapazität [mmol·g <sup>-1</sup> ]		
			berechnet	Titration	NMR
HPA	1,4	–	0	–	–
HPB	n.d. <sup>a)</sup>	–	2,48	–	–
MBC 5/5	34,4	19	1,24	0,83	0,99
MBC 10/5	21,7	14	0,83	0,67	0,86
MBC 15/5	12,6	12	0,62	0,46	0,59
MBC 20/5	9,5	9	0,51	0,35	0,59
MBC 10/10	28,3	14	1,24	0,84	1,14
MBC 20/20	34,8	16	1,24	0,90	1,19
RC 1/1	33,2	16	1,24	1,15	1,14
RC 2/1	16,9	12	0,83	0,85	0,81
RC 3/1	11,8	11	0,62	0,45	0,61
RC 4/1	8,4	10	0,50	0,08	0,48
Nafion 117	28,9	21	0,91 <sup>b)</sup>	0,77	–

Tab. 3:  
Ionentauscherkapazität und Wasseraufnahmevermögen der Polyethersulfon-Membranen  
<sup>a)</sup> nicht bestimmbar  
<sup>b)</sup> Referenz [312]

Die Methanol- und Protonendiffusionskoeffizienten in Polyethersulfon-Membranen sind in Abb. 6 dargestellt. Wie erwartet, stiegen die Diffusionskoeffizienten mit steigendem Sulfonierungsgrad in den Polymeren aufgrund der höheren Hydrophilie und der damit verbundenen Quellung des Materials. Bei gleichen IEC wie Nafion waren die Methanoldiffusionskoeffizienten der in diesem Projekt hergestellten Membranen jedoch um 1 bis 2 Größenordnungen kleiner als die von Nafion, was auf eine verringerte Methanoldurchlässigkeit hinweist. Dies konnte auch in Pervaporationsexperimenten nachgewiesen werden. Andererseits lagen die Protonendiffusionskoeffizienten bei einem IEC  $\geq 1$  in der gleichen Größenordnung wie die der Nafionmembran.

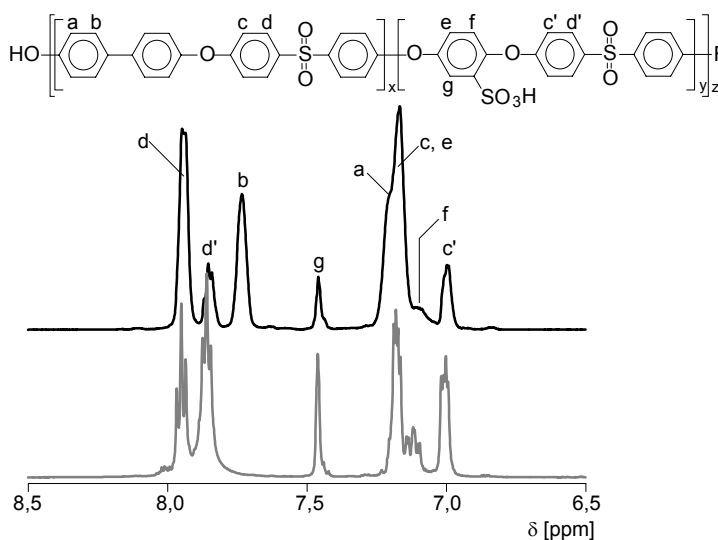


Abb. 5:  
<sup>1</sup>H-NMR Spektren des sulfonierten Homopolymers (HPB; unten) und eines Multiblockcopolymeren (MBC 10/10; oben)

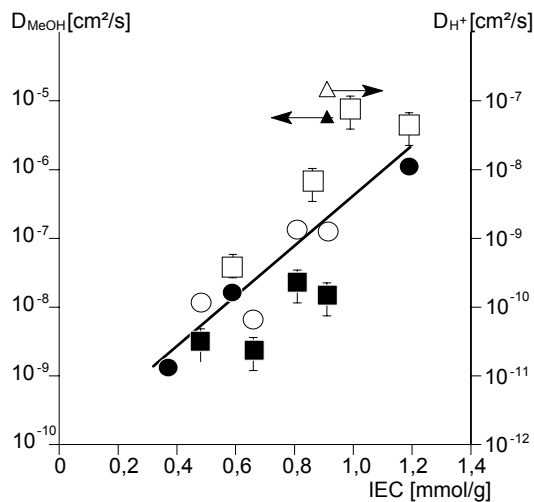


Abb. 6:  
Methanol- ( $D_{MeOH}$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ) und Protonendiffusionskoeffizienten ( $D_{H^+}$ ,  $\triangle$ ,  $\circ$ ,  $\square$ ) in sulfonierten Polyethersulfon-Membranen;  $\blacksquare$ ,  $\bullet$  = MBC,  $\square$ ,  $\circ$  = RC;  $T = 50$  °C;  $c_{MeOH} = 20$  Ma.-%,  $c_{HCl} = 0,5$  mol·l<sup>-1</sup> zum Vergleich:  $\blacktriangle$ ,  $\triangle$  = Nafion 117

In den Brennstozellentests wiesen die Polyethersulfon-Membranen mit einem IEC  $\geq 1$ , mit Ausnahme der Membran MBC 20/20, eine ähnliche Leistungscharakteristik wie die Nafion-Membran auf. Dieses Ergebnis wurde in erster Linie auf den reduzierten Methanoldurchtritt zurückgeführt, der ca. 25 % unter dem Wert der Nafionmembran lag. Lediglich die Membran MBC 20/20 zeigte eine gleich hohe Methanoldurchlässigkeit wie Nafion.

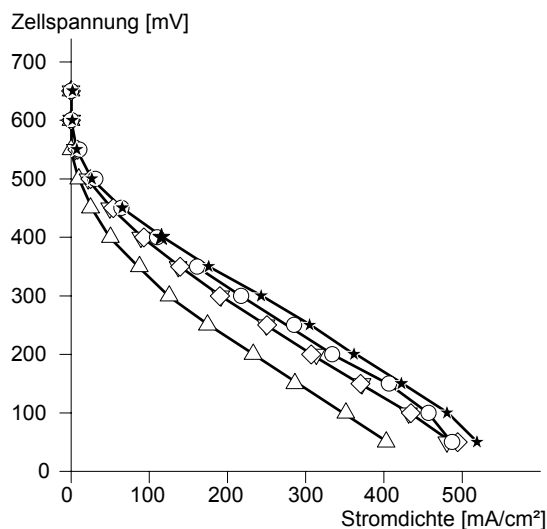
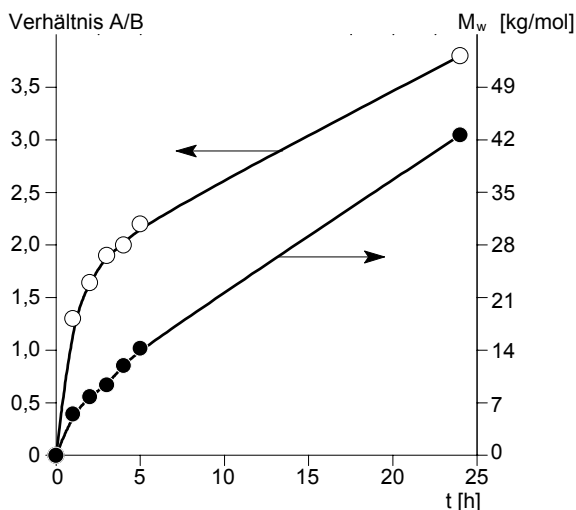


Abb. 7:  
Polarisationkurven von Polyethersulfon-Membranen im Vergleich zu Nafion 117 ( $\star$ ) aus DMFC-Tests, durchgeführt am DLR, Testbedingungen:  $T = 110$  °C,  $c_{MeOH} = 1,5$  mol·l<sup>-1</sup>, Luft: 2,5 bar,  $\circ$  RC 1/1,  $\diamond$  MBC 10/10,  $\nabla$  MBC 5/5,  $\triangle$  MBC 20/20

Wie schon bei den Werten für die Wasseraufnahme oder den Diffusionskoeffizienten beobachtet, konnte auch bei den Brennstozellentests kein wesentlicher Unterschied in den Eigenschaften zwischen Block- und statistischen Copolymeren festgestellt werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass auch die so genannten statistischen Copolymere eine blockartige Struktur aufweisen, was durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit des Einbauverhältnisses der unsulfonierten und sulfonierten Bisphenole in die Polymerkette von der Reaktionszeit. Aufgrund der höheren Reaktivität der Hydrochinonsulfonsäure wird diese zu Beginn der Reaktion bevorzugt in die Polymerkette eingebaut. Erst bei längeren Reaktionszeiten wird auch das weniger reaktive Monomer in die Polymerkette eingebaut.

Abb. 8:  
Einbauverhältnis (bestimmt mit NMR) von unsulfoierten (A) und sulfoierten (B) Bisphenolen sowie Molekulargewicht (bestimmt mit GPC) in Abhängigkeit der Reaktionszeit  $t$  (vorgegebenes Monomerverhältnis 4:1)



## Zusammenfassung

Es konnte nachgewiesen werden, dass aromatische Sulfonsäuregruppen, insbesondere bei erhöhten Temperaturen im sauren Milieu und die zusätzlich einen Elektronendonorsubstituenten am Ring besitzen, leicht hydrolytisch abspaltbar sind. Dieser Substituent erleichtert den elektrophilen Angriff eines Protons am aromatischen Ring und den Austausch der Sulfonsäuregruppe. Sulfoierte Polyethersulfone, Blockcopolymere als auch statistische Copolymere wurden erfolgreich mit der *Silyl-Methode* synthetisiert. MBC-Membranen mit einer Ionentauscherkapazität von ca.  $1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  haben unter DMFC-Testbedingungen eine ähnliche Leistungsfähigkeit wie Nafion bei deutlich geringerem Methanolübertritt gezeigt.

## Literatur

- [1] Ledjeff, K.; Mahlendorf, F.; Roes, J.: "Brennstoffzellen".– Heidelberg : C.F. Müller Verlag, 2001.
- [2] Savadogo, O.: J. New Mat. Electrochem. Systems 1 (1998), S. 47.
- [3] Rikukawa, S.; Sanui, K.: Prog. Polym. Sci. 25 (2000), S. 1463.
- [4] Costamagna, P.; Srinivasan, S.: J. Power Sources 102 (2001), S. 242.
- [5] Costamagna, P.; Srinivasan, S.: J. Power Sources 102 (2001) S. 252.
- [6] J. Kerres, J. Membr. Sci., 185 (2001) S. 3.
- [7] Kreuer, K. D.: J. Membr. Sci. 185 (2001) S. 29.
- [8] Jones D. J.; Rozière, J.; J. Membr. Sci. 185 (2001) S. 41.
- [9] Genova-Dimitrova, P.; Baradie, B.; Foscallo, D.; Poinsignon, C.; Sanchez, J. Y.: J. Membr. Sci. 185 (2001) S. 59.
- [10] Alberti, G.; Casciola, M.; Massinelli L.; Bauer, B.: J. Membr. Sci. 185 (2001) S. 73.
- [11] Honma, I.; Nomura, S.; Nakajima, H.: J. Membr. Sci. 185 (2001) S. 83.
- [12] Haufe S.; Stimming, U.: J. Membr. Sci. 185 (2001) S. 95.
- [13] Finsterwalder, F.; Hambitzer, G.: J. Membr. Sci. 185 (2001) S. 105.
- [14] Tang, T.; Pintauro, P.N.; Guo, Q.; O'Connor, S.: J. Appl. Polym. Sci. 71 (1999), S. 387.
- [15] Tang, H.; Pintauro, P.N.: J. Appl. Polym. Sci. 77 (2001), S. 49.
- [16] Lafitte, B.; Karlsson, L.E.; Jannasch, P.: Macromol. Rapid. Commun. 23 (2002), S. 896.
- [17] Dyck, A.; Fritsch, D.; Nunes, S.P.: J. Appl. Polym. Sci. 86 (2002), S. 2820.
- [18] Kang, M.S.; Choi, Y.J.; Yoon, T.H.; Moon, S.H.: J. Membr. Sci. 216 (2003), S. 39.
- [19] Wang, F.; Ji, Q.; Harrison, W.; Mecham, J.; Formato, R.; Kovar, R.; Osenar, P.; McGrath, J.E.: Polymer Preprints 41 (2000), S. 237.
- [20] Wang, F.; Kim, Y.; Hickner, M.; Zawodzinski, T.A.; McGrath, J.E.: PMSE 85 (2001), 517.
- [21] Harrison, W.; Wang, F.; Mecham, J.; Glass, T. E.; Hickner, M.; McGrath, J. E.: PMSE 84 (2001), S. 688.
- [22] Faure, S.; Aldebert, P.; Mercier, R.; Sillion, B.: Franz. Patent 96/05707 (1996).



- [23] Cornet, N.; Diat, O.; Gebel, G.; Jousse, F.; Marsaq, D.; Mercier, R.; Pineri, M.: *J. New Mat. Electrochem. Systems* 33 (2000), S. 33.
- [24] Cornet, N.; Beaudoin, G.; Gebel, G.: *Sep. Pur. Techn.* 22 (2001), S. 681.
- [25] Genies, C.; Mercier, R.; Sillion, B.; Cornet, N.; Gebel, G.; Pineri, M.: *Polymer* 42 (2001) 359.
- [26] Lehmann, D.; Meier-Haack, J.; Vogel, C.; Taeger, A.; Nunes, S.P.; Paul, D.; Peinemann, K.-V.; Jakoby, K.: Patent WO 03/030289 A3 (2003)
- [27] Taeger, A.; Vogel, C.; Lehmann, D.; Jehnichen, D.; Komber, H.; Meier-Haack, J.; Ochoa, N. A.; Nunes, S. P.; Peinemann, K.V.: *Reactive and Functional Polymers* 57 (2003), S. 77.
- [28] Taeger, A.; Vogel, C.; Lehmann, D.; Lenk, W.; Schlenstedt, K.; Meier-Haack, J.: *Macromol Symp.*, im Druck.
- [29] "Organikum".– Weinheim : Wiley-VCH, 2001.
- [30] Kopitzke, R.W.; Linkous, C.A.; Nelson, G.L.: *Polym. Degradation and Stability* 67 (2000), S. 335.
- [31] Wanag, G.; Veinsberg, A.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 75 (1942), S. 1558.
- [32] Lufitano, F.; Squadritto, G.; Patti, A.; Passalacqua, E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000), S. 1250.