

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Çağla Gül TOSUN¹, Özgül GERÇEL², Emre URAZ¹, Hasan Ferdi GERÇEL^{1*}

SÜLFONLANMIŞ POLİ(ARİLEN ETER BENZİMİDAZOL) KOPOLİMER MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Hidrojenden elektrik enerjisi üretiminde kullanılan yakıt hücreleri, geleceğin çevre dostu ve yüksek verimli enerji üretimine alternatif olarak kabul görmektedirler. Nafion gibi perflorosülfonik asit bazlı membranlar polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMHY)'nde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Ancak Nafion membranların yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliklerinin düşmesi ve fiyatlarının yüksek olması nedeniyle alternatif polimer elektrolit membran (PEM)'ler üzerine araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışmanın ilk aşamasında, disodyum-3,3'-disülfonat-4,4'-diklorodifenilsülfon (S-DCDPS) ve benzimidazol bisfenol (HPBI) monomerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sentezlenen monomerlerden nükleofilik aromatik polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(arilen eter benzimidazol) kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen monomerlerin ¹H NMR ve FTIR, kopolimerin ise ¹H NMR, FTIR ve termogravimetrik analizleri (TGA) gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda kopolimerin sentezlendiği açıkça ortaya konulmuştur. TGA eğrisi sentezlenen kopolimerin ısıl kararlılığının yüksek olduğunu (~400 °C) ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirliğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Poli(arilen eter), Polibenzimidazol, Kopolimer, Yüksek sıcaklık polimerleri, Filmler.

SULFONATED POLY(ARYLENE ETHER BENZIMIDAZOLE) COPOLYMER MEMBRANE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Fuel cells which are utilized to produce electrical energy from hydrogen are accepted as an alternative of environmentally friendly and efficient energy production. Perflorosulfonic acid based membranes such as Nafion, are used frequently in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). However researches on alternative polymer electrolyte membranes (PEMs) are continued because of decrement in proton conductivity at high temperatures and high prices of Nafion membranes. At the first stage of this study, disodium-3,3'-disulfonate-4,4'-dichlorodiphenylsulfone (S-DCDPS) and benzimidazole bisphenol (HPBI) monomers were synthesized. Then a sulfonated poly(arylene ether benzimidazole) copolymer was synthesized via nucleophilic aromatic polycondensation reaction of synthesized monomers. ¹H NMR and FTIR analysis of synthesized monomers and ¹H NMR, FTIR and thermogravimetric analysis (TGA) of the copolymer were performed. Copolymer synthesis was confirmed clearly by the results of the analysis. TGA curve showed that synthesized copolymer has a high thermal stability (~400 °C) and can be used for high temperature applications.

Keywords: Poly(arylene ether), Polybenzimidazole, Copolymer, High temperature polymers, Films.

¹ Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, Eskişehir.
E-posta: caglagt@anadolu.edu.tr, euraz@anadolu.edu.tr

* Corresponding Author: hfgercel@anadolu.edu.tr

² Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, Eskişehir.
E-posta: ogercel@anadolu.edu.tr

1. GİRİŞ

20. yüzyılın başlarında, elektrik enerjisi kullanımının artmasıyla birlikte kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü konusu önem kazanmıştır. Hidrojenin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren ve geniş bir kullanım alanına sahip olan yakıt hücresi teknolojilerini geliştirme amaçlı çalışmalar son yirmi yıldır yoğun bir şekilde devam etmektedir. Endüstrileşen toplumların petrole olan bağımlılıklarının sebep olduğu petrol krizleri ve fosil yakıt rezervleri üzerindeki baskılar ve toplumsal farkındalığın artmasıyla çevre kirliliği konularının önem kazanması yakıt hücrelerinin geliştirilmesi çalışmalarının önemini arttırmıştır. Fosil yakıtların yanması sonucunda havaya salınan, sera etkisi yaratan zararlı emisyonların ve bunların insan sağlığına olan etkileri yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amaçlı çalışmaların son yıllarda hız kazanmasında önemli bir rol oynamaktadır (Carrette vd., 2000; Qi vd., 2009). Yeni enerji kaynakları arayışı ve çevresel kirlilik konuları göz önüne alındığında, polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH), ulaşım, sabit ve taşınır uygulamalarda kullanılabilen yeni bir güç kaynağı olarak dikkat çekmektedirler. Burada polimer elektrolit membranların önemli bir rolü bulunmaktadır ve sülfonik asit içeren aromatik kondenzasyon polimerleri, Nafion gibi ticari membranlara alternatif membran adayları olarak kabul edilmektedirler (Ometa vd., 2012; Sakaguchi vd., 2012). Nafion gibi perflorosülfonik asit bazlı membranlar ileri teknoloji membranlar olarak kabul görmekte ve öne çıkan kimyasal ve fiziksel kararlılıkları ve orta derece sıcaklıklarda gösterdikleri yüksek proton iletkenlikleri sebebiyle PEMYH'lerinde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Nafion membranların 80°C üzerindeki sıcaklıklarda dehidrasyona bağlı olarak proton iletkenliğindeki azalış, nemlendirme gereksinimi ve yüksek fiyatları dolayısıyla alternatif polimer elektrolit membran geliştirmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir (Chuang vd., 2007; Jutemar vd., 2011; Shen vd., 2012).

Poli(arilen eter sülfon)lar (Chen vd., 2011; Li vd., 2013; Park vd., 2012; Seol vd., 2012), poli(eter eter keton)lar (Han vd., 2011; Li vd., 2013; Seo vd. 2012), poli(arilen tioeter)ler (Gui vd., 2010; Shen vd., 2005; Wang vd., 2004), poli(fenilen)ler (Bahlakeh vd., 2012; Kim vd., 2012; Xu vd., 2012; Zhang vd., 2012), poliimidler (Adanur ve Zheng, 2013; Akbarian-Feizi vd., 2010; Chen vd., 2013; Liu vd., 2013)

gibi farklı birçok polimer, sülfonlanmış polimer bazlı elektrolit membran malzemesi geliştirme araştırmalarına konu edilmiştir. Alternatif polimer elektrolit membranlar arasında, kuvvetli asit yüklü polibenzimidazol (PBI) membranlar 100°C'nin üzerinde proton iletkenliklerindeki kararlılıkları nedeniyle öne çıkmaktadırlar. Ancak yüksek molekül ağırlıklı PBI sentezi zor ve maliyeti yüksektir. Bunun yanında membran hazırlamak üzere, organik çözücülerde çözünmesi güçlü molekül yapısı nedeniyle zordur (Chuang vd., 2007; Shen vd., 2012). Poli(arilen eter sülfon) sentezi daha kolay ve maliyeti daha düşüktür. Ancak poli(arilen eter)lerin yüksek sülfonlanma derecelerinde şişmeleri, hatta suda çözünmeleri ve mekanik dayanımlarının azalması gibi PEMYH'lerinde kullanımlarını sınırlayan dezavantajları bulunmaktadır (Shen vd., 2012; Chen vd., 2011; Hong vd., 2008). Bu çalışmada PBI ve poli(arilen eter)lerin avantajlarını birleştirmek amacıyla sülfonlanmış poli(arilen eter benzimidazol) kopolimeri sentezlenmiştir ve bu kopolimerden çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan membran karakterize edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Kimyasallar

4,4'-Diklorodifenilsülfon (DCDPS) ve 4-hidroksibenzoik asit fenil ester ABCR'den, potasyum karbonat Alfa AESAR'dan, 3,3'-diaminobenzidin (DAB) Sigma Aldrich'ten temin edilmiş ve kullanılmadan önce 24 saat süre ile 50°C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Dumanlı sülfürik asit (%65 SO₃, ekstra saf), fenilsülfon ve 1-Metil-2-prolidon (NMP) (%99,5+) (Merck), sülfürik asit (%95-97) (Fluka), Sodyum hidroksit, toluen ve izopropanol (Riedel de Haen), Sodyum klorür ve dimetilasetamid (DMAc) (Sigma Aldrich) temin edildiği haliyle kullanılmıştır.

2.2. Monomerlerin Sentezi

HPBI'nin daha önce araştırmacılar tarafından sentezlendiği bilinmektedir (Hergenrother vd., 1993; Einsla, 2005). DAB (0,467 mol), 4-hidroksibenzoik asit fenil ester (0,934 mol), fenil sülfon ve toluen Dean&Stark tuzağı, geri yoğunlaştırucu, mekanik karıştırıcı ve azot giriş çıkışlarına sahip dört boyunlu silindirik ceketli reaktöre konulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı, yağ banyosunun sıcaklığı ile kontrol edilmiştir.

Dean&Stark tuzağı, suyu azeotropik olarak uzaklaştırmak için toluenle doldurulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 150°C'ye ulaştıktan sonra reaksiyon çözeltisi altı saat geri akışa bırakılmıştır. Daha sonra toluen ortamdan uzaklaştırılmış ve reaktördeki çözeltinin sıcaklığı iki saat süre ile 280°C'ye yükseltilmiştir. Oluşan su ve fenol Dean&Stark tuzağı ile uzaklaştırılmış ve monomer çöktürülmüştür. Reaktördeki fenolü ortamdan uzaklaştırmak için vakum uygulanmıştır. Monomer soğumaya bırakılmış ve 150°C'de susuzlaştırmak için etanol eklenmiştir. Ürün bir süre oda sıcaklığında bekletilmiş ve sonrasında çözeltide kristalize olan fenil sülfon ayrılmıştır. Sarımsak renkteki monomer asetonla yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

S-DCDPS monomerinin sentezi (Harrison vd., 2003; Ueda vd., 1993; Wang vd., 2001), geri yoğunlaştırıcı, mekanik karıştırıcı ve azot giriş çıkışı olan dört boyunlu bir balonda DCDPS (99 mmol)'nin dumanlı sülfürik asit ortamında çözündürülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Homojen bir çözelti elde etmek için sıcaklık 110°C'ye yükseltilerek 6 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda sodyum klorür (NaCl) eklenmiştir. Sodyum hidroksit çözeltisi ile nötrleştirilen ürüne sodyum klorür fazlası eklenerek monomer çöktürülmüştür. Sentezlenen S-DCDPS izopropanol ve su karışımı ile tekrar kristallendirilerek saflaştırılmış ve vakum altında kurutulmuştur.

2.3. Sülfonlanmış Poli(Arilen Eter Benzimidazol) Kopolimer Sentezi

Poli(arilen eter benzimidazol) sentezi (Hergenrother vd., 1993; Einsla, 2005; Connell vd., 1995; Ng vd., 2010; Yu vd., 1999) azot giriş çıkışı, mekanik karıştırıcı ve Dean&Stark tuzak bağlı 250 mL'lik 4 boyunlu balonda gerçekleştirilmiştir. 7 mmol SDCPS, 7 mmol DCDPS ve 14 mmol HPBI monomerleri balona konulmuş daha sonra KBr ve NMP balona eklenmiştir. Azeotropik ajan olarak 40 mL toluen balona eklenmiş ve Dean&Stark tuzak toluen ile doldurulmuştur. Sıcaklık 140 °C'ye ulaştıktan sonra 4 saat sistemin dehidrasyonu sağlanmış ve tuzakta toplanan su boşaltılmıştır. Daha sonra sıcaklık 170 °C'ye yükseltilerek 20 saatlik reaksiyon süresi başlatılmıştır. Reaksiyon süresince biriken toluen tuzak yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon sonucunda viskoz çözelti deiyonize su içerisine dökülmüştür. Sentezlenen lifli yapıdaki kopolimer filtrelenerek kurutulmuştur.

2.4. Membranın Hazırlanması ve Asit Yüklenmesi

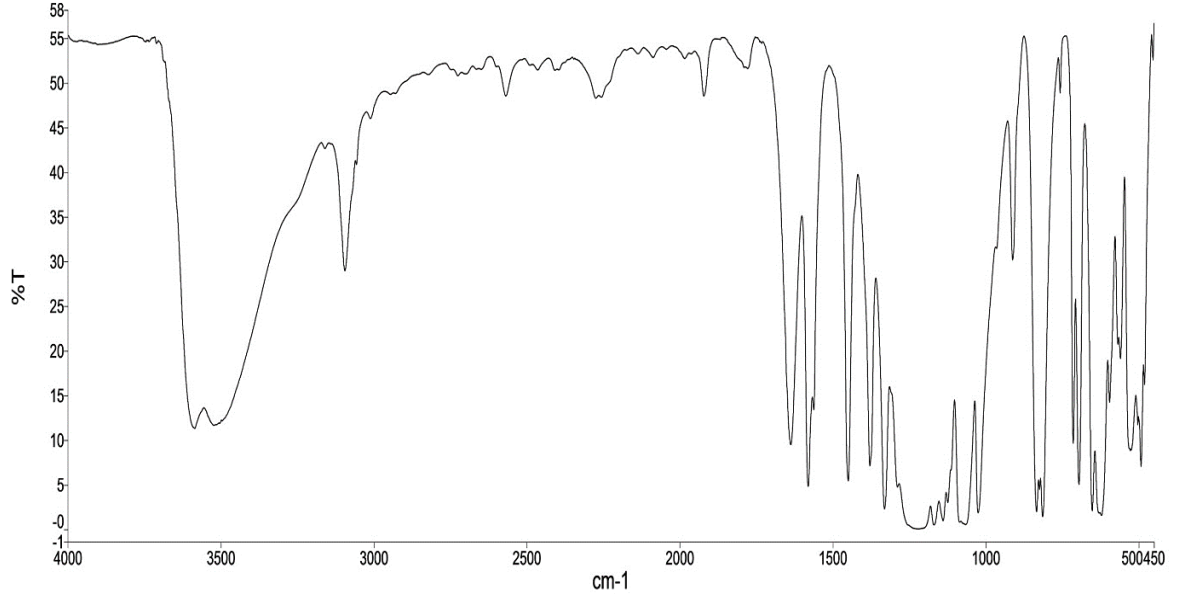
Sentezlenen kopolimer ultrasonik banyoda DMAc'te çözündürülerek ağırlıkça %2,5 kopolimer çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti teflon filtreden geçirilerek petri kabına dökülmüş ve kurutulmuştur. Vakum ortamında kurutulduktan sonra elde edilen şeffaf membran 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 2 saat boyunca kaynatılmıştır.

2.5. Karakterizasyon

Öğütülen monomer ve kopolimer numuneleri dötoro dimetilsülfoksit (DMSO-d₆)'da çözündürülerek ¹H NMR spektrumları tetrametilsilan (TMS) standardı varlığında 500 MHz Bruker AVANCE II cihazı ile alınmıştır. Kurutulup susuz KBr ile öğütülerek karıştırılan ve pellet basılan monomer ve kopolimer numunelerinin ve kurutulan kopolimer membranın Fourier transform infrared (FTIR) spektrumları Perkin Elmer Frontier model FTIR spektrofotometre cihazında alınmıştır. Monomer ve kopolimer numunelerinin termogravimetrik analizi azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızıyla Netzsch STA 449 F3 termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

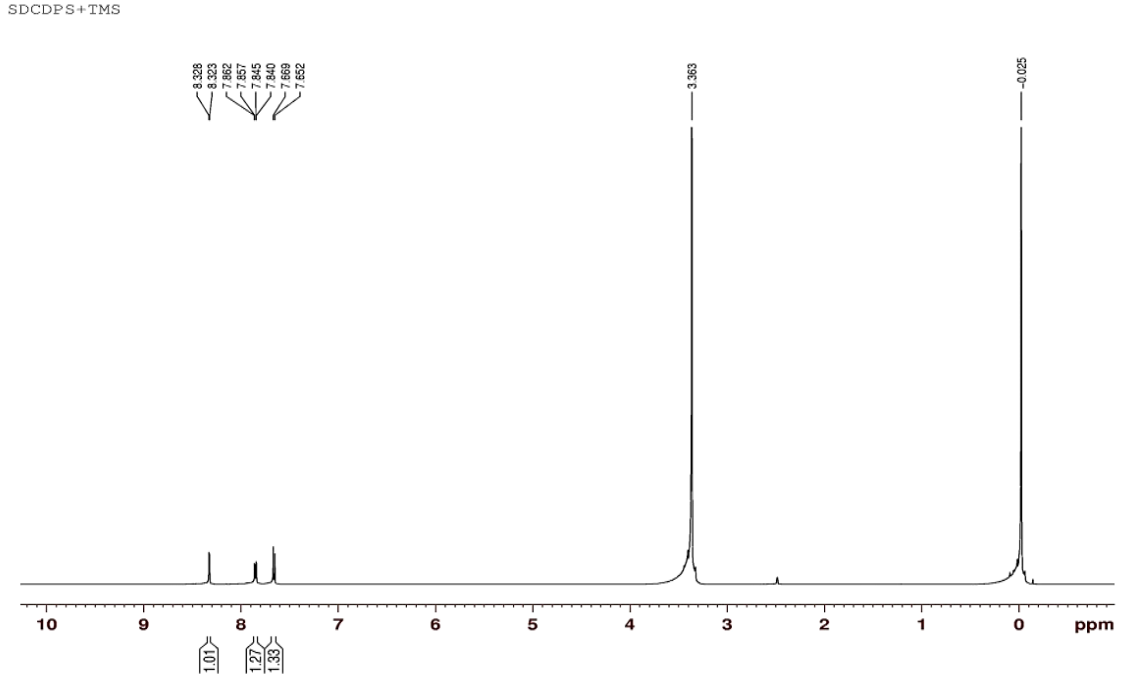
3. SONUÇ ve YORUMLAR

Şekil 1'de 3095 cm⁻¹ de gözlemlenen pik C-H halka gerilmesine, 1288 cm⁻¹ de gözlemlenen pik C-H halka düzlem içi eğilmesine, 1638 cm⁻¹ de gözlemlenen pik C=C halka gerilmesine, 813-824 cm⁻¹ de gözlemlenen pik C-Cl gerilmesine, 1024-1085 cm⁻¹ de gözlemlenen pik S=O gerilmesine ve 594 cm⁻¹ de gözlemlenen pik C-S halka gerilmesine işaret etmektedir. 1068 cm⁻¹-1080 cm⁻¹ civarında gözlenen pik, DCDPS'nin sülfonlandığını belirtmektedir.



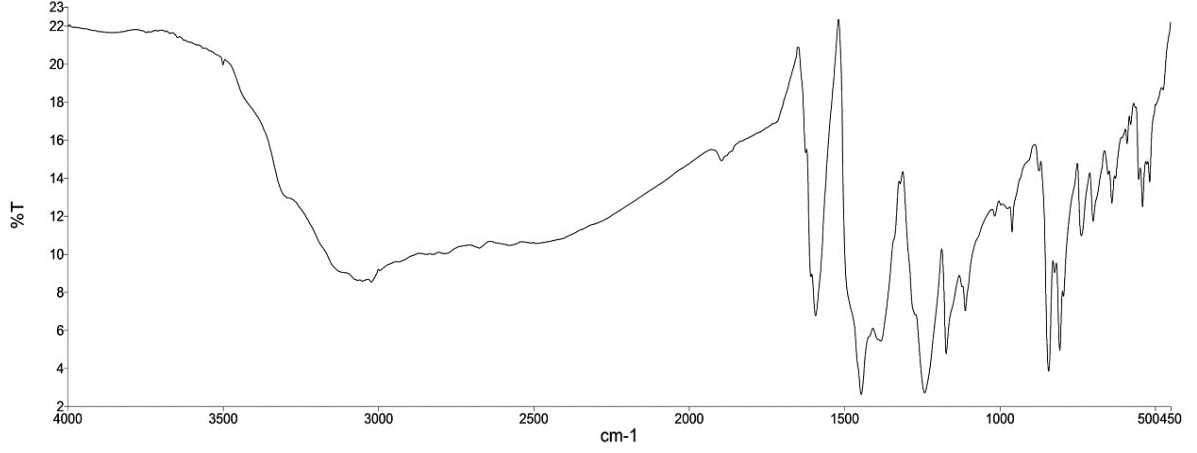
Şekil 1. S-DCDPS'nin FTIR spektrumu

Şekil 2'de S-DCDPS'nin ¹H NMR spektrumu verilmektedir. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 8,3 ppm'de sülfonik asit grubuna bağlı protonun rezonansı gözlemlenmektedir



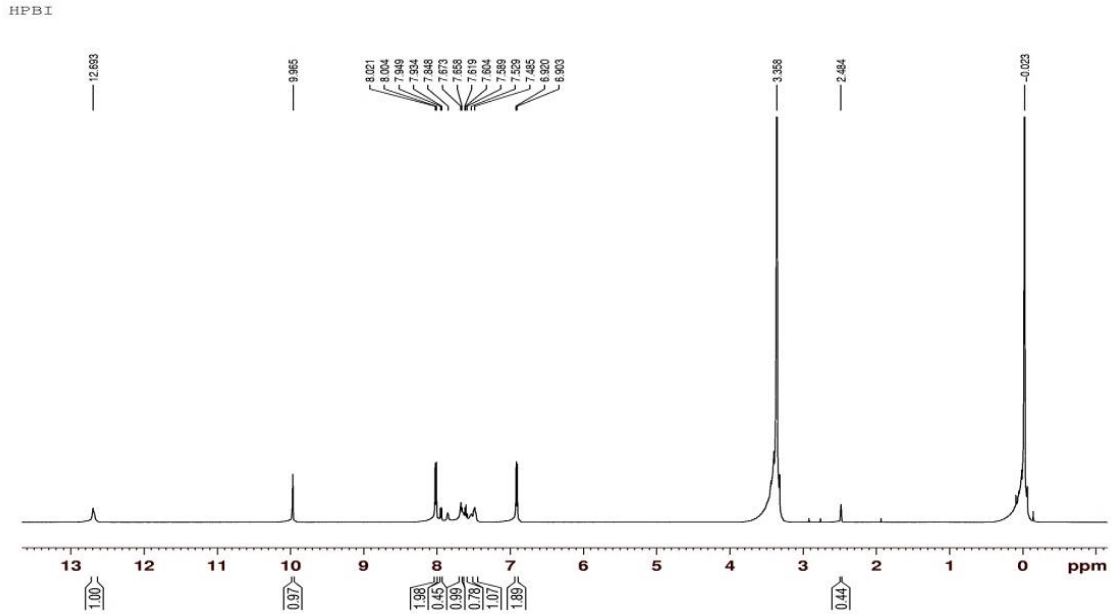
Şekil 2. S-DCDPS monomerin ¹H NMR spektrumu

Şekil 3'te verilen HPBI'nin FTIR spektrumu incelendiğinde 2500-3200 cm^{-1} de gözlenen geniş pik R_2NH gerilim titreşim bandına ve ArOH gerilim titreşim bandına, 1593 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise C=N gerilim titreşim bandına (benzimidazolün karakteristik bandı) işaret etmektedir.



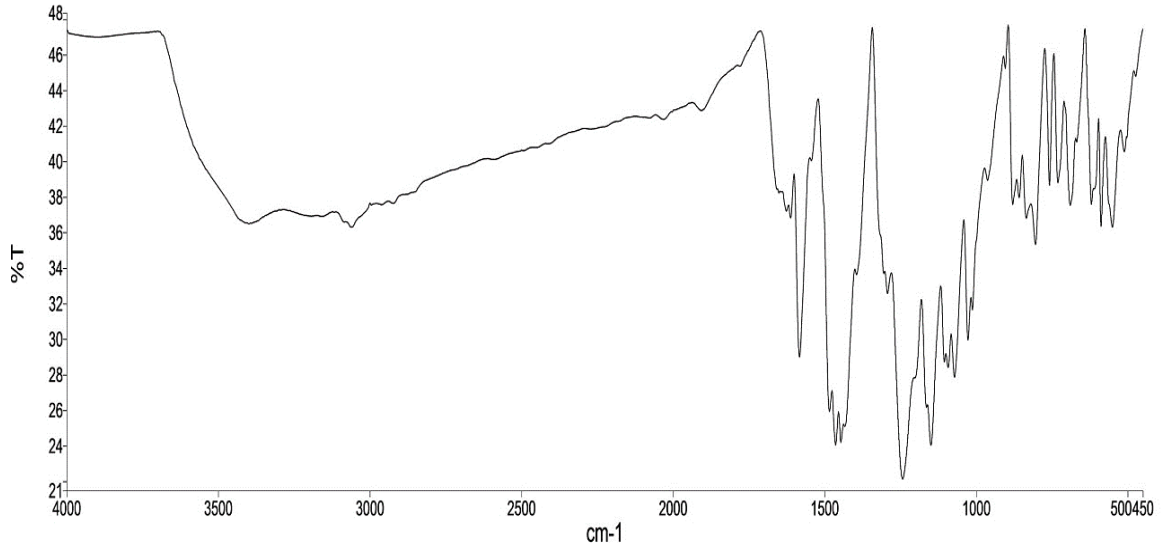
Şekil 3. HPBI'nin FTIR spektrumu

Şekil 4'te HPBI'nin ^1H NMR spektrumu verilmektedir. 13,3 ppm ve 10 ppm'de görülen pikler ArOH bağlarının varlığını göstermektedir.



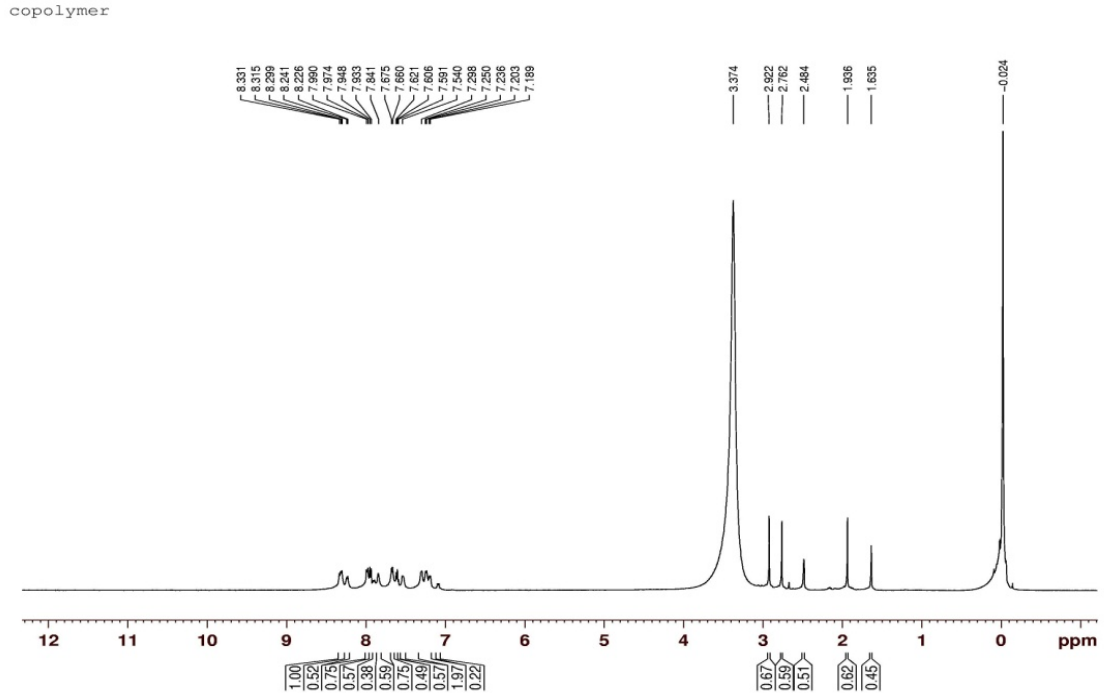
Şekil 4. HPBI'nin ^1H NMR spektrumu

Şekil 5'te verilen kopolimerin FTIR spektrumunda 3000-3500 cm^{-1} arasında yer alan pikler amid gruplarındaki N-H titreşim bantlarına, 1500-1600 cm^{-1} arasında gözlenen pikler aromatik C=C ve C=N gerilme bantlarına, N-H düzlem içi eğilmesine ve karakteristik benzimidazol bantlarına (benzen ve imidazol halkaları arasındaki konjugasyon titreşimlerine) 1149 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik sülfon grubuna ve 1417 cm^{-1} de görülen pikler sülfonik asit benzimidazol adsorbsiyon bantlarına, 1027 cm^{-1} ve 1243 cm^{-1} de görülen pikler O=S=O sülfonik asit gruplarının gerilme titreşim bantlarına işaret etmektedirler.



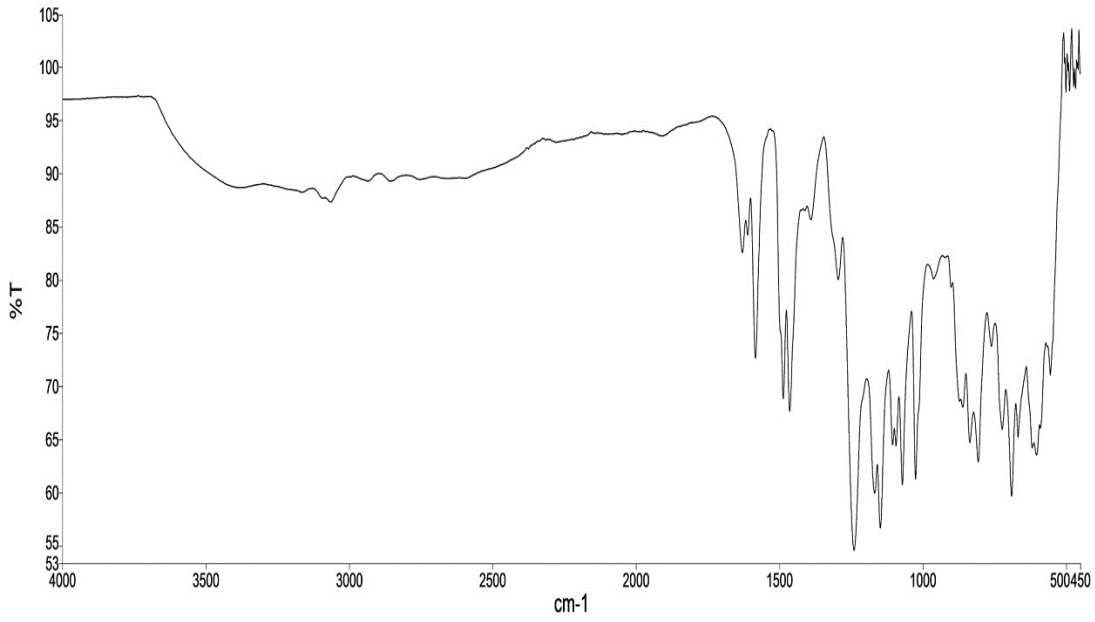
Şekil 5. Poli(arilen eter benzimidazol) kopolimerin FTIR spektrumu

Şekil 6’da Poli(arilen eter benzimidazol) kopolimerinin ¹H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde 7,0, 7,8 ve 8,3 ppm’de görülen proton rezonansları sülfon gruplarının kopolimerin yapısında yer aldığını göstermektedir.



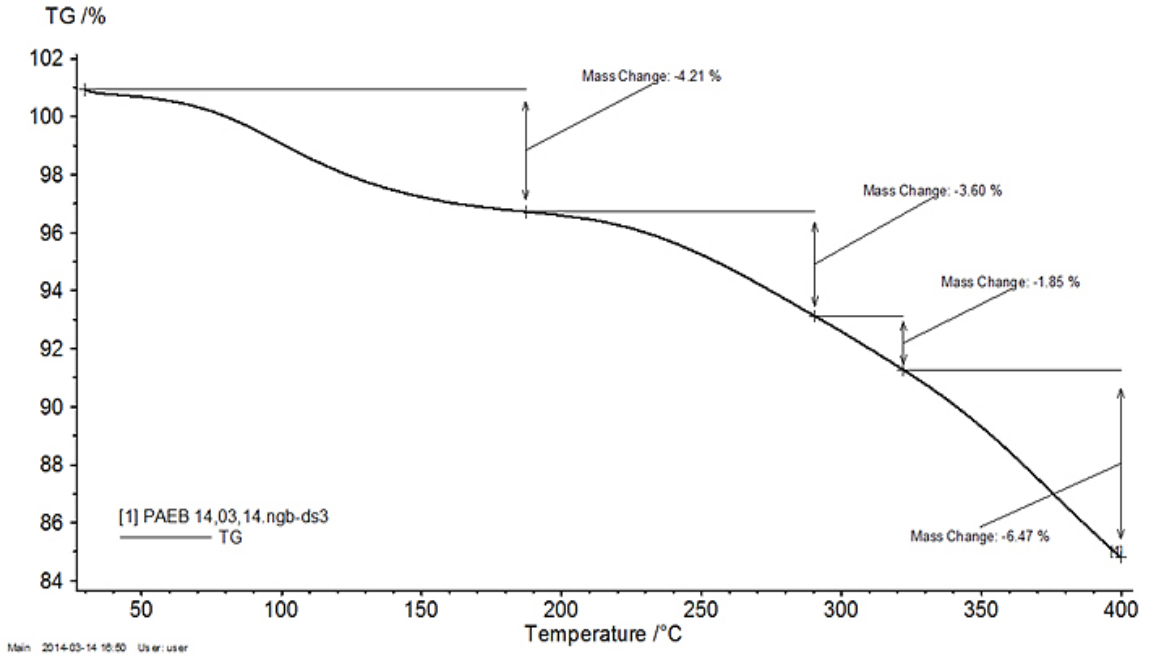
Şekil 6. Poli(arilen eter benzimidazol) kopolimerin ¹H NMR spektrumu

Kopolimer membranın FTIR spektrumu Şekil 7’de verilmiştir. Spektrumda 1629, 1584 ve 1465 cm^{-1} ’de görülen pikler benzimidazol adsorpsiyon bantlarını göstermektedir. 1025 ve 1097 cm^{-1} ’deki pikler sülfonat gruplarının gerilimine bağlıdır.



Şekil 7. Poli(arilen eter benzimidazol) kopolimer membranın FTIR spektrumu

Şekil 8’de verilen TGA eğrisi membranın 400°C’ye kadar ısıl kararlılığını koruduğunu göstermektedir. TGA eğrisi iki aşamalı ısıl bozunma davranışı sergilemektedir. 250°C civarındaki %4,21’lik kütle kaybı SO₃H grubunun bozunmasından kaynaklanmaktadır. 400°C civarındaki belirgin (%6,47) kütle kaybının sebebi ise kopolimer ana zincir yapısının bozunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 8. Kopolimer membranın TGA eğrisi

4. TARTIŞMA ve TEŞEKKÜR

Bu çalışmada sentezlenen monomerler (SDCDPS ve HPBI) kullanılarak nükleofilik aromatik polikondensasyon reaksiyonu ile sülfonlanmış poli(arilen eter benzimidazol) kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen monomerlerin ve kopolimerin yapıları ¹H NMR ve FTIR analizleriyle doğrulanmıştır. Sentezlenen kopolimer membranın termogravimetrik analizi 400°C'ye kadar ısı kararlılığını koruduğunu göstermiştir. Membranın bu yüksek ısı kararlılığı yapıda bulunan benzimidazolden kaynaklandığı düşünülmektedir. PBI sentezinin maliyeti yüksek olduğundan, yapısında daha ucuz olan poli(arilen eter) içeren bu kopolimer membran, maliyet açısından daha uygundur.

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1202F029 NMR verilerinin alınmasında destek olan AÜBİBAM'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Adanur, S., Zheng, H., (2013). Synthesis and Characterization of Sulfonated Polyimide Based Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 10, 04100-1-041001-5.
- Akbarian-Feizi, L., Mehdipour-Ataei, S., Yeganeh, H., (2010). Survey of Sulfonated Polyimide Membrane as a Good Candidate for Nafion Substitution in Fuel Cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9385-9397.
- Bahlakeh, G., Nikazar, M., (2012). Molecular Dynamics Simulation Analysis of Hydration Effects on Microstructure and Transport Dynamics in Sulfonated Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Fuel Cell Membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 12714-12724.
- Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U., (2000). Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications, *ChemPhysChem*, 1, 162-193.
- Chen, B. K., Wu, T. Y., Kuo, C. W., Peng, Y. C., Shih, I. C., Hao, L., Sun, I. W., (2013). 4,4'-Oxydianiline (ODA) Containing Sulfonated Polyimide/Protic Ionic Liquid Composite Membranes for Anhydrous Proton Conduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 11321-11330.
- Chen, P., Chen, X., An, Z., Chen, K., Okamoto, K., (2011). Quinoxaline-Based Crosslinked Membranes of Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone)s for Fuel Cell Applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 12406-12416.
- Chuang, S. W., Hsu, S. L. C., Hsu, C. L., (2007). Synthesis and Properties of Fluorine-Containing Polybenzimidazole/Montmorillonite Nanocomposite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications, *Journal of Power Sources*, 168, 172-177.
- Connell, J. W., Smith, J. G., Hergenrother, P. M., (1995). "Properties And Potential Applications Of Poly(Arylene Ether Benzimidazole)s." *High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials*. (Ed: Tant M.R., Connell J.W., McManus H.L.N.) 469-473.
- Einsla, B. R., (2005). *High Temperature Polymers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells* Doktora Tezi, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- Gui, L., Zhang, C., Kang, S., Tan, N., Xiao, G., Yan, D., (2010). Synthesis and Properties of Hexafluoroisopropylidene-Containing Sulfonated Poly(Arylene Thioether Phosphine Oxide)s for Proton Exchange Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2436-2445.

- Han, M., Zhang, G., Li, M., Wang, S., Zhang, Y., Li, H., Christopher M. L., Na, H., (2011). Considerations of the Morphology in The Design of Proton Exchange Membranes: Cross-Linked Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)s using a New Carboxyl-Terminated Benzimidazole as the Cross-Linker for PEMFCs, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2197-2206.
- Harrison, W. L., Wang, F., Mecham, J. B., Bhanu, V. A., Hill, M., Kim, Y. S., Mcgrath, J. E., (2003). Influence of the Bisphenol Structure on the Direct Synthesis of Sulfonated Poly(Arylene Ether) Copolymers, *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, 41, 2264-2276.
- Hergenrother, P. M., Smith, J. G., Connell, J. W., (1993). Synthesis and Properties of Poly(Arylene Ether Benzimidazole)s, *Polymer*, 34, 856-865.
- Hong, Y. T., Lee, C. H., Park, H. N. S., Min, K. A., Kim, H. J., Nam, S. Y., Lee, Y. M., (2008). Improvement of Electrochemical Performances of Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) via Incorporation of Sulfonated Poly(Arylene Ether Benzimidazole). *Journal of Power Sources*, 175, 724-731.
- Jutemar, E. P., Takamuku, S., Jannasch, P., (2011). Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Ionomers Containing Di- and Tetrasulfonated Arylene Sulfone Segments. *Polymer Chemistry*, 2, 181-191.
- Kim, N. H., Kuila, T., Kim, K. M., Nahm, S. H., Lee, J. H., (2012). Material Selection Windows for Hybrid Carbons/Poly(Phenylene Sulfide) Composite for Bipolar Plates of Fuel Cell. *Polymer Testing*, 31, 537-545.
- Liu, X., Yin, J., Kong, Y., Chen, M., Feng, Y., Yan, K., Li, X., Su, B., Lei, Q., (2013). Electrical and Mechanical Property Study on Three-Component Polyimide Nanocomposite Films with Titanium Dioxide and Montmorillonite, *Thin Solid Films*, 544, 352-356.
- Li, X., Yu, Y., Liu, Q., Meng, Y., (2013). Synthesis and Characterization of Anion Exchange Membranes Based on Poly(Arylene Ether Sulfone)s Containing Various Cations Functioned Tetraphenyl Methane Moieties, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 11067-11073.
- Li, Y., Xie, M., Wang, X., Chao, D., Liu, X., Wang, C., (2013). Novel Branched Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)s Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 12051-12059.
- Ng, F., Jones, D. J., Roziere, J., Bauer, B., Schuster, M., Jeske, M., (2010). Novel Sulfonated Poly(Arylene Ether Benzimidazole) Cardo Proton Conducting Membranes for PEMFC. *Journal of Membrane Science*, 362, 184-191.
- Park, J. Y., Kim, T. H., Kim, H. J., Choi, J. H., Hong, Y. T., (2012). Crosslinked Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Membranes for Fuel Cell Application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2603-2613.
- Qi, Y., Gao, Y., Tian, S., Hlil, A.R., Gaudet, J., Guay, D., Guay D., Hay, A. S., (2009). Synthesis and Properties of Novel Benzimidazole-Containing Sulfonated Polyethersulfones for Fuel Cell Applications, *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, 47, 1920-1929.

- Sakaguchi, Y., Kaji, A., Kitamura, K., Takase, S., Omote, K., Asako, Y., Kimura, K., (2012). Polymer Electrolyte Membranes Derived from Novel Fluorine-Containing Poly(Arylene Ether Ketone)s by Controlled Post-Sulfonation, *Polymer*, 53, 4388-4398.
- Sakaguchi, Y., Kitamura, K., Takase, S., (2012). Isomeric Effect of Sulfonated Poly(Arylene Ether)s Comprising Dihydroxynaphthalene on Properties for Polymer Electrolyte Membranes. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, 50, 4749-4755.
- Seo, D. W., Lim, Y. D., Lee, S. H., Jeong, I. S., Kim D. I., Lee, J. H., Kim, G. W., (2012). Preparation and Characterization of Sulfonated Poly(Tetra Phenyl Ether Ketone Sulfone)s for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 6140-6147.
- Seol, J. H., Won, J. H., Yoon, K. S., Hong, Y. T., Lee, S. Y., (2012). SiO₂ Ceramic Nanoporous Substrate-Reinforced Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 6189-6198.
- Shen, C. H., Hsu S. L. C., Bulycheva, E., Belomoina, N., (2012). High Temperature Proton Exchange Membranes Based on Poly(Arylene Ether)s with Benzimidazole Side Groups for Fuel Cells, *Journal of Materials and Chemistry*, 22, 19269-19275.
- Shen, L. P., Xiao, G. Y., Yan, D. Y., Sun, G. M., (2005). Sulfonated Poly(Arylene Thioether Ketone Sulfone)s for Proton Exchange Membranes with High Oxidative Stability, *e-Polymers*, 31, 1-10.
- Ueda, M., Toyota, H., Ouchi, T., Sugiyama, J. I., Yonetake, K., Masuko, T., Teramoto, T., (1993). Synthesis and Characterization of Aromatic Poly(Ether Sulfone)s Containing Pendant Sodium-Sulfonate Groups, *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, 31, 853-858.
- Wang, F., Hickner, M., Ji, Q., Harrison, W., Mecham, J., Zawodzinski, T. A., Mcgrath J. E., (2001). Synthesis of Highly Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Random (Statistical) Copolymers via Direct Polymerization, *Macromolecular Symposia*, 175, 387-395.
- Wang, S. J., Meng, Y. Z., Hlil, A. R., Hay, A. S., (2004). Synthesis and Characterization of Phthalazinone Containing Poly(Arylene Ether)s, Poly(Arylene Thioether)s, and Poly(Arylene Sulfone)s via a Novel N-C Coupling Reaction, *Macromolecules*, 37, 60-65.
- Xu, T., Wu, D., Seo, S. J., Woo, J. J., Wu, L., Moon, S. H., (2012). Proton Exchange Composite Membranes from Blends of Brominated and Sulfonated Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide), *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 3511-3519.
- Yu, J., Ree, M., Shin, T. J., Wang, X., Cai, W., Zhou, D., Lee, K. W., (2000). Miscibility Behavior of Polyimide (PI)/Poly(Arylene Ether Benzimidazole) (PAEBI) Blends and its Effects on the Adhesion of PI/PAEBI/Copper Joints, *Polymer*, 41, 169-177.
- Zhang, X., Hu, Z., Pu, Y., Chen, S., Ling, J., Bi, H., Chen, S., Wang, L., Okamoto, K. I., (2012). Preparation and Properties of Novel Sulfonated Poly(P-Phenylene-Co-Aryl Ether Ketone)s for Polymer Electrolyte Fuel Cell Applications, *Journal of Power Sources*, 216, 261-268.