

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Gastrennung durch Membranen . . . . .	3
2.1.1	Aufbau von Separationsmembranen . . . . .	4
2.1.2	Grundlagen zur Auswahl von Polymermaterialien zur Gastrennung . . . . .	6
2.1.3	Polymere für Gasseparationsmembranen . . . . .	8
2.2	Membranen in Brennstoffzellen . . . . .	11
2.3	Polybenzimidazole . . . . .	17
2.3.1	Synthese von Polybenzimidazolen . . . . .	18
2.3.2	Polybenzimidazol-Modifikationen durch Polymerisation . . . . .	21
2.3.3	Polybenzimidazol-Modifikationen durch polymeranaloge Umsetzung . . . . .	25
2.3.4	Vernetzungsschemie für Polybenzimidazole . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Verwendete Chemikalien und Geräte</b>	<b>30</b>
3.1	Chemikalien . . . . .	30
3.2	Geräte . . . . .	31
3.2.1	Infrarot-Spektroskopie . . . . .	31
3.2.2	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) . . . . .	31
3.2.3	Intrinsische Viskosimetrie . . . . .	31
3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	31
3.2.5	Thermogravimetrische Analyse (TGA) . . . . .	31
3.2.6	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) . . . . .	31
3.2.7	Gradientenofen . . . . .	32
3.2.8	Klimaschrank . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Synthese hauptkettenmodifizierter Polybenzimidazole</b>	<b>33</b>
4.1	PBI Synthesevorschrift für eine Chargengröße von 100 mL . . . . .	33
4.2	Reaktionsmechanismus . . . . .	35
4.3	Zusammenfassung der Synthesergebnisse der 100-mL-Chargen . . . . .	37
4.4	Hauptkettenmodifizierte PBIs mit einer Chargengröße von 2,5 L . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Allylfunktionalisierung von Polybenzimidazolen</b>	<b>45</b>
5.1	Versuche zur Allylfunktionalisierung von Polybenzimidazolen . . . . .	46
5.2	Strukturaufklärung der allylfunktionalisierten PBIs . . . . .	51
5.2.1	Durchführung der Allylfunktionalisierung . . . . .	52
5.2.2	Allylfunktionalisierung von 1-Methyl-benzimidazol . . . . .	53
5.2.3	Auswertung der NMR-Spektren des allylfunktionalisierten Celazoles . . . . .	56

<b>6</b>	<b>Vernetzung von Polybenzimidazolen über allylische Seitenketten</b>	<b>59</b>
6.1	Ermittlung der Vernetzungsparameter . . . . .	60
6.1.1	Zusammenfassung . . . . .	61
6.2	Einfluss der Vernetzungsbedingungen auf die thermische Stabilität von PBIs . . . . .	63
6.2.1	Synthesevorschrift zur Allylfunktionalisierung . . . . .	63
6.2.2	Herstellung der Probenkörper für die TGA . . . . .	64
6.3	Thermogravimetrische Untersuchungen allylisch vernetzter Polybenzimidazole . . . . .	64
6.3.1	Thermische Vernetzung ohne Initiatorzugabe . . . . .	64
6.3.2	Thermische Vernetzung unter Zugabe eines radikalischen Initiators . . . . .	70
6.4	Abschließende Bewertung der Vernetzung über allylische Seitenketten . . . . .	72
6.5	Überlegungen zur möglichen Vernetzungsstruktur . . . . .	74
6.5.1	Modellsubstanzstudie zur Ermittlung der Vernetzungsstruktur . . . . .	74
<b>7</b>	<b>Vernetzung mittels niedermolekularer mehrfach funktioneller Vernetzer</b>	<b>77</b>
7.1	Probenpräparation für die TGA . . . . .	77
7.2	Thermogravimetrische Untersuchungen mit TAIC vernetzter PBIs . . . . .	77
7.3	Abschließende Bewertung der Vernetzung mit TAIC . . . . .	79
<b>8</b>	<b>Polybenzimidazole mit einem Imidazoliumsalz als Seitenkette</b>	<b>82</b>
8.1	Imidazoliumsalz-Modifizierung und Probenpräparation . . . . .	84
8.2	Thermogravimetrische Untersuchungen . . . . .	85
8.2.1	Auswertung der Proben auf Celazole-Basis . . . . .	86
8.2.2	Auswertung der Proben auf O-PBI-Basis . . . . .	92
8.2.3	Auswertung der Proben auf S-PBI-Basis . . . . .	98
8.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	100
<b>9</b>	<b>Polybenzimidazole mit Vinylphosphonsäure als Seitenkette</b>	<b>102</b>
9.1	Lösungsmodifikation zur Herstellung von VPA-modifizierten PBIs . . . . .	102
9.1.1	Durchführung der Allylfunktionalisierung . . . . .	103
9.1.2	Durchführung der Vinylphosphonsäuremodifizierung . . . . .	103
9.1.3	Thermogravimetrische Untersuchungen . . . . .	104
9.1.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen . . . . .	114
9.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	123
9.2	Festphasenmodifikation zur Herstellung von VPA-modifizierten PBIs . . . . .	124
9.2.1	Allylfunktionalisierung . . . . .	125
9.2.2	Herstellung von Filmen . . . . .	125
9.2.3	Tränken der allylfunktionalisierten Filme mit VPA . . . . .	126
9.2.4	Reaktionsbedingungen für die Reaktion zwischen Allyl-PBI und VPA . . . . .	126
9.2.5	Entfernen der nicht reagierten VPA . . . . .	126
9.2.6	Gravimetrische Bestimmung des VPA-Einbaus . . . . .	127
9.2.7	Thermogravimetrische Untersuchungen . . . . .	129

9.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur VPA-Modifizierung von PBIs . . . . .	131
<b>10 Chemikalienbeständigkeitstests an ausgewählten Flachmembranen</b>	<b>133</b>
10.1 Verwendete Lösungen . . . . .	133
10.2 Getestete Membranen . . . . .	134
10.3 Durchführung der Chemikalienbeständigkeitstests . . . . .	137
10.4 Auswertung der Chemikalienbeständigkeitstests . . . . .	137
10.4.1 Vergleich unfunktionalisiertes Celazole und unfunktionalisiertes O-PBI . . . . .	137
10.4.2 Vergleich aller Membranen mit Celazole als Hauptkettenpolymer . . . . .	139
10.4.3 Vergleich aller Membranen mit O-PBI als Hauptkettenpolymer . . . . .	145
10.4.4 Direkter Vergleich der modifizierten Proben mit unterschiedlichen Hauptkettenpolymeren . . . . .	149
10.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Chemikalienbeständigkeitstests . . . . .	150
<b>11 Synthese von Thermally Rearranged PBIs</b>	<b>152</b>
11.1 TR-PBIs aus Isophthalaldehyd und DAB . . . . .	152
11.1.1 Synthese . . . . .	155
11.1.2 Versuchsdurchführung . . . . .	155
11.1.3 Ergebnisse . . . . .	156
11.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Synthese von TR-PBIs aus DAB und Isophthalaldehyd . . . . .	163
11.2 TR-PBIs aus verkapptem DAB und Isophthalaldehyd . . . . .	165
11.2.1 DAB Verkappung . . . . .	167
11.2.2 Präpolymersynthese . . . . .	171
11.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	175
<b>12 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>177</b>
<b>Literatur</b>	<b>180</b>