



**UNIVERSITÄT PADERBORN**  
*Die Universität der Informationsgesellschaft*

**FUNKTIONALISIERUNG UND VERNETZUNG  
VON POLYBENZIMIDAZOLEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
“doctor rerum naturalium”

- DR. RER. NAT. -

Eingereicht an der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Universität Paderborn

von

**KATHARINA KLEINE**

geb. Sabel

Gutachter:

Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Priv.-Doz. Dr. Hans Egold

Tag der mündlichen Prüfung, 30. März 2012



Schriftenreihe Institut für Polymere Materialien und Prozesse

Band 8/2012

**Katharina Kleine**

**Funktionalisierung und Vernetzung  
von Polybenzimidazolen**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag  
Aachen 2012

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2012

Copyright Shaker Verlag 2012

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1333-7

ISSN 2191-2025

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)



*„Da hat man was eigenes,  
wenn die Kinder aus dem Haus sind!“*

-frei nach **Loriot, das Jodeldiplom-**



# Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen beigetragen. An dieser Stelle möchte ich ihnen allen herzlich danken.

*Prof. Dr. Wolfgang Bremser* für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Gruppe anzufertigen, für die inhaltliche Betreuung und seine darüber hinausgehende stete Unterstützung.

*Dr. Hans Egold* für die Übernahme des Korreferats sowie für die intensive Zusammenarbeit bei der Strukturaufklärung meiner Substanzen mittels NMR. Ihm und Karin Stolte danke ich besonders für die zahllosen Stickstoff-NMR-Messungen.

Für die Arbeiten im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten *Mark Leimkühler* (Synthese von PBI-Präpolymeren aus Aldehyden), *Arne Rüdiger* (Radikalische Vernetzung von allylfunktionalisierten Polybenzimidazolen) und *Leonard Liphardt* (Morphologie vinylphosphonsäuremodifizierter Polybenzimidazole).

*Dr. Stephan Blum* von Whitefox Technologies für die interessante Aufgabenstellung und lehrreichen Diskussionen.

*Dr. Ulrich Flörke* für die Röntgenstrukturaufnahme von 1,3-Diallyl-2-methylbenzimidazoliumbromid.

*Dr. Helmut Schlaad* und *Marlies Grüwert* vom Max-Planck Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm für die GPC-Messungen.

Meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis, im Speziellen *Dr. Oliver Seewald* für die vielen Diskussionen und Ratschläge zur Verbesserung der Synthese, *Dr. Stephan Cludius-Brandt*, der mir die Tricks und Kniffe der Dickschicht- und Säulenchromatographie beibrachte und immer wieder bei der Auswertung meiner NMR-Spektren half, *Dr. Karl Hiltrop* dafür, immer ein offenes Ohr für mich zu haben und *Nora Pollmann* für die REM-Messungen, die vielen großen und kleinen Gefallen und als seelische Stütze.

Meinen Freunden für die abwechslungsreiche Zeit abseits der Chemie, besonders Dr. Markus Tusch für das Korrekturlesen der gesamten Arbeit.

Meinem Mann *Dominik*, dafür mir als Berater, tatkräftiger Unterstützer und verlässlicher Partner immer zur Seite zu stehen.

*Meiner Familie* für die Motivation und Unterstützung.





## Kurzzusammenfassung

Kern dieser Dissertation ist die Allylfunktionalisierung von Polybenzimidazolen (PBIs) zur Entwicklung neuer Materialien für Brennstoffzell- und Gasseparationsmembranen. Diese Doppelbindung wird für eine neuartige PBI-Vernetzungsstrategie sowie für den Anbau weiterer funktioneller Gruppen als Seitenketten genutzt.

Die Allylfunktionalisierung von verschiedenen nach dem Lösungspolymerisationsverfahren in Polyphosphorsäure hergestellten PBIs erfolgte durch polymeranaloge Umsetzung der Benzimidazolfunktionalität mit Allylbromid. Eine Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie am Polymer ist schwierig und erfolgte daher über eine Modellsbstanzstudie an 2-Methylbenzimidazol. Demnach können beide enthaltenen Stickstoffe reagieren und es bilden sich 1-Allyl-2-methyl-benzimidazol und 1,3-Diallyl-2-methyl-benzimidazoliumbromid. Werden diese Ergebnisse auf das Polymer übertragen, enthält das PBI ungesättigte Seitenketten und zusätzlich ionische Strukturen in der Hauptkette.

Durch eine Wärmebehandlung der allylfunktionalisierten PBIs wurde das Material vernetzt. Die Zersetzungstemperatur dieser Materialien liegt bei über 500°C. Somit bleibt die außerordentlich hohe thermische Beständigkeit der unfunktionalisierten Materialien erhalten. Die Struktureinheit dieser stabilen Vernetzung konnte bisher nicht aufgeklärt werden.

PBIs werden als Membranmaterialien in Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen über 150°C verwendet. Die Allylfunktionalität ermöglicht die kovalente Anbindung eines Ladungsträgers. Dies verhindert ein Auslaugen des Ladungsträgers und den damit verbundenen Leistungsabfall der Brennstoffzelle. Über die Anbindung von Vinylphosphorsäure wurde eine Membran für eine saure Brennstoffzelle und über die Anbindung des Imidazoliumsalzes 1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid eine Membran für eine basische Brennstoffzelle synthetisiert.

Ionische Flüssigkeiten auf Imidazoliumsalzbasis sind als Medium zur CO<sub>2</sub>-Separation geeignet. Daher ist das mit dem Imidazoliumsalz 1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid funktionalisierte PBI ein potentiell CO<sub>2</sub>-selektives Polymer zur Herstellung von Gasseparationsmembranen.

Intensiv untersucht wurde die Synthese eines Thermally Rearranged PBIs mit einem gut löslichen Präpolymer als Zwischenstufe. Dazu wurde eine Synthese aus Diaminobenzidin mit aromatischen Dialdehyden untersucht. Bei dem angenommenen Präpolymer handelt es sich nicht um eine stabile Zwischenstufe, sondern die Reaktion verläuft weiter bis zum Polymer. Die Triebkraft der Reaktion ist offensichtlich der Energiegewinn durch Ausbildung des aromatischen Systems. Carbonylfunktionelle Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen sind an der Umsetzung zum PBI beteiligt.



## Abstract

In this thesis the allyl-functionalization of polybenzimidazoles (PBIs) is established in order to access a novel cross-linking strategy and to provide novel chemistry modifications to tailor materials for membrane applications such as fuel cells and gas separation.

Allyl-functionalization of various PBIs, synthesized via solution solution polymerization in polyphosphoric acid, is achieved by converting the benzimidazole functionality with allyl bromide. Structure determination of the polymer via NMR-spectroscopy is challenging and was therefore carried out with 2-methyl-benzimidazole as a low molecular model substance. Both nitrogens can react with allyl bromide to 1-allyl-benzimidazole and 1,3-diallyl-benzimidazolium bromide. Applying this finding to the polymer means allyl-functionalization does not only attach an unsaturated bond as a polymer side chain but in addition inserts an ionic structure into the polymer backbone.

Heat treatment of allyl-functionalized PBIs leads to cross-linking. The decomposition temperatures of these polymers are above 500°C which means the outstanding high thermal stability of the unfunctionalized material is preserved. The chemical nature of this linkage has not yet been determined.

PBIs are used as membrane materials for fuel cells operating above 150°C. The allyl-functionality of the PBI allows covalent attachment of a charge carrier. Leaching of the charge carrier during prolonged usage and associated decrease in fuel cell performance is thereby prevented. Vinylphosphonic acid was attached in order to create a proton conductive and 1-allyl-3-methylimidazolium chloride to create an anion conductive fuel cell membrane.

Imidazolium based ionic liquids are suitable media for gas separation, namely CO<sub>2</sub> capture. In this thesis PBIs, functionalized with the imidazolium salt 1-allyl-3-methylimidazolium chloride, are presented. They are potential candidates for CO<sub>2</sub> selective gas separation membranes.

The synthesis of a thermally rearranged PBI with a highly soluble prepolymer was exhaustively researched. The conversion of diaminobenzidine with aromatic dialdehydes was found to not result in a stable prepolymer intermediate but to carry on to the PBI. The driving force of this reaction is the energy gain during the formation of the aromatic system in the PBI. Educts and solvents containing carbonyl functionalities were found to participate in this conversion.



# 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>