



Hybridmembranen für die Entschwefelung von Kraftstoffen mittels Pervaporation

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Roman Konietzny

aus Ratibor

Düsseldorf, November 2012

Aus dem Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Abteilung Funktionsmaterialien
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referentin: Prof. Dr. Claudia Staudt

Korreferent: Prof. Dr. Rainer Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung:

28.11.2012

Danksagung

Frau Prof. Dr. Claudia Staudt möchte ich für die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung dieser Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauf danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Den Mitgliedern und Ehemaligen des Arbeitskreises möchte ich für die enge Zusammenarbeit, die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die vielen fachlichen Diskussionen während der Promotion danken. Mein besonderer Dank gilt dabei David Düsselberg, Matthias Suding, Sonja Coors, Daniel Sieffert, Mi-Young Chung und Nadine Schmeling. Meinem Laborkollegen David Düsselberg möchte ich ganz besonders für die gute Stimmung im Labor, das Korrekturlesen dieser Arbeit und die vielen fachlichen und privaten Gespräche danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus Rätzke für die Durchführung der WAXD- und PALS-Messungen, Herrn Prof. Dr. Patrick Kölsch für die Durchführung der FT-IR Messungen und Frau Prof. Dr. Annette Schmidt für die Bereitstellung der Zug-Dehnungs-Apparatur.

Ganz besonders möchte ich meiner Frau Verena und meinen Eltern für die großartige, uneingeschränkte und aufbauende Unterstützung während des gesamten Studiums und dieser Arbeit danken. Herzlichen Dank!

Für meine Frau Verena, meine Eltern und Familie

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	iv
1. Zusammenfassungen	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Summary	4
2. Einleitung	7
2.1 Membrantrennverfahren	7
2.2 Entschwefelung von Kraftstoffen	9
2.3 Auxiliary Power Units (APUs)	11
2.4 Stand der Forschung	13
2.4.1 Entschwefelung mittels Pervaporation	13
2.4.2 Hybridmembranen für die Pervaporation	16
2.5 Zielsetzung	23
3. Theoretische Grundlagen	24
3.1 Pervaporation	24
3.1.1 Prinzip und Grundlagen	24
3.1.2 Lösungs-Diffusions-Modell	25
3.1.3 Stofftransport und freies Volumen	28
3.1.4 Konditionierung von Membranen	30
3.1.5 Membranen in der Pervaporation	32
3.2 Membranmaterialien	33
3.2.1 Polyimide	33
3.2.2 Hybridmaterialien	38
3.2.2.1 Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)	38
3.2.2.2 Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)	42

4. Experimenteller Teil	47
4.1 Synthese von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolyimiden	47
4.1.1 Charakterisierung durch ¹ H-NMR-Spektroskopie	49
4.1.2 Bestimmung des Molekulargewichtes mittels GPC	51
4.1.3 Bestimmung des Glasübergangspunktes mittels DSC	52
4.2 Herstellung von nativen und Hybridmembranen	54
4.2.1 Herstellung von nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membranen	54
4.2.2 Herstellung von CNT-Hybridmembranen	54
4.2.3 Herstellung von POSS-Hybridmembranen	55
4.2.3.1 Herstellung von Glycidyl-POSS Hybridmembranen	55
4.2.3.2 Herstellung von Tetrasilanolphenyl-POSS Hybridmembranen	56
4.3 Membrancharakterisierung mittels	57
4.3.1 Fourier-Transformations Infrarot Spektroskopie (FT-IR)	57
4.3.2 ¹ H-NMR-Spektroskopie	59
4.3.3 DSC und Thermogravimetrischer Analyse (TGA)	63
4.3.4 Zug-Dehnungs-Experimente	65
4.3.5 Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD)	69
4.3.6 Positronen-Annihilations-Lebensdauer Spektroskopie (PALS)	73
4.3.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM)	76
4.3.8 Quellungsexperimente	81
4.4 Pervaporationsexperimente	84
4.4.1 Aufbau der Pervaporationsapparatur	84
4.4.2 Durchführung der Messungen und Konditionierung	85
4.4.3 Ergebnisse für CNT-Hybridmembranen	86
4.4.3.1 Temperaturabhängige Messungen	86
4.4.3.2 Messungen bei höherer Benzothiophenkonzentration	91

4.4.4	Ergebnisse für POSS-Hybridmembranen	92
4.4.4.1	Temperaturabhängige Messungen	92
4.4.4.2	Messungen bei höherer Benzothiophenkonzentration	93
4.4.4.3	Messungen bei einer höheren POSS-Konzentration	95
5.	Ausblick	97
6.	Literaturverzeichnis	98
7.	Anhang	104
7.1	Verwendete Chemikalien und deren Reinigung	104
7.2	Funktionalisierung von CNTs	104
7.3	¹ H-NMR-Spektren	105
7.4	GPC-Spektren	113
7.5	DSC-Spektren	120
7.6	FT-IR Spektren	140
7.7	Zug-Dehnungskurven	141
7.8	GC-Kalibrierkurven	145
7.9	Pervaporationsdaten	147

Abkürzungsverzeichnis

4MPD	2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin
6FDA	4,4´ Hexafluoroisopropyliden-diphthalsäureanhydrid
α	Selektivität
CNT(s)	Carbon nanotube(s)
DABA	3,5-Diaminobenzoesäure
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DSC	Differenzial-scanning-kalorimetrie
E	Elastizitätsmodul
FCC	Fluid-catalytic-cracking
FTIR	Fourier Transformations Infrarot Spektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
IR	Infrarot
J	Fluss
NMR	Nuclear magnetic resonance
MWNT	Multi-walled carbon nanotubes
PA	Polyphenylisophtalamid
PALS	Positronen Annihilation Lebensdauer Spektroskopie
PAN	Polyacrylnitril
PB	Polybutadien
PDMS	Polydimethylsiloxane
PEG	Polyethylenglycol
PEI	Polyetherimid
PHB	Polyhydroxybuttersäure
P_n	Polymerisationsgrad
POSS	Polyhedral oligomeric silsesquioxane
ppmw	parts per million by weight
PVA	Polyvinylalkohol

PTFE	Polytetrafluorethylen
<i>p</i> -TSA	para-Toluolsulfonsäure
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Brechungsindex
SC	Sorptionskapazität
SWNT	Single-walled carbon nanotubes
THF	Tetrahydrofuran
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TSP-POSS	Tetrasilanolphenyl-POSS
UV	Ultraviolett
WAXD	Weitwinkelröntgendiffraktometrie
wt.-%	Gewichtsprozent

1. Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

Typische Kraftstoffe wie Benzin, Diesel oder Flugturbinenkraftstoffe (z.B. Kerosin) bestehen aus zahlreichen organischen Verbindungen. Zu diesen Verbindungen zählen auch Schwefelaromaten, wie z.B. Thiophene, Benzothiophene, Mercaptane und deren Derivate, welche als sehr schädliche, gefährliche und umweltbelastende Stoffe gelten. In weiten Bereichen der Petrochemie führen hauptsächlich die schwefelhaltigen Aromaten zu beträchtlichen Problemen, da sie in der Lage sind Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen und in Industrieanlagen zu kontaminieren und zu schädigen. In Folge dessen kommt es zu einem erhöhten Ausstoß an Stickoxiden (NO_x) und Schwefeloxiden (SO_x), welche erhebliche gesundheitliche Schäden hervorrufen können und die Umwelt stark belasten. In den letzten Jahrzehnten wurde der Schwefelgehalt in Benzin und Diesel Kraftstoffen durch in Kraft tretende Gesetze schrittweise auf 10 ppmw reduziert. In Flugturbinenkraftstoffen liegt weiterhin ein hoher Schwefelgehalt von maximal 3000 ppmw vor.

Ein konventionell eingesetztes Verfahren für die Entschwefelung von Kraftstoffen und Gasen ist die Hydrodesulfurierung (HDS). Das Verfahren beruht auf einer katalytischen Hydrierung von organischen Schwefelverbindungen, wobei die Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff umgesetzt und entfernt werden. Die Reaktionstemperatur der HDS beträgt ca. 320-360 °C bei einem Druck von 20-80 bar. Ein erheblicher Nachteil der HDS ist eine Sättigung des Kraftstoffs durch Olefine auf Grund der katalytischen Hydrierung, was zu einer Senkung der Oktanzahl führt. Des Weiteren stößt die HDS bei großen aromatischen Schwefelverbindungen, wie z.B. Benzothiophenen und deren Derivaten, an ihre Grenzen, auf Grund einer sinkenden Reaktivität mit zunehmender Molekülgröße.

Das membran-basierte Trennverfahren Pervaporation könnte hier eine vielversprechende Alternative zur HDS darstellen, da die oben genannten Defizite bei der Pervaporation nicht vorliegen. Das Verfahren wird zudem bei niedrigen Temperaturen und ohne einen Wasserstoffkreislauf betrieben, wodurch Kosten eingespart werden können. Die Entwicklung neuer, effizienter und stabiler Membranen für die Entschwefelung mittels Pervaporation spielt dabei eine tragende Rolle. Hybridmembranen, bestehend aus einem Polymer als Basismaterial und anorganischen Nanopartikeln, ermöglichen eine Kombination organischer und anorganischer Eigenschaften. Sie sind in der Lage, Grenzen rein organischer Membranen zu überwinden und neue Trenneigenschaften zu erzielen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit neuartige Hybridmembranen für die Entschwefelung bzw. Abreicherung von Schwefelaromaten entwickelt und in Pervaporationsexperimenten untersucht.

Als Basispolymer für die Herstellung von Hybridmembranen wurde das Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA im Verhältnis 49:1 ausgewählt, da es über eine hohe thermische und mechanische Stabilität verfügt. Die Säuregruppe am DABA-Monomer ermöglichte den Einbau von funktionalisierten Nanopartikeln in die Polymermatrix, wodurch eine Vernetzung des Membranmaterials erreicht werden konnte. Als Nanopartikel wurden zum Einen funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNTs), welche über Carboxylgruppen verfügten, und zum Anderen Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Verbindungen eingesetzt. Dabei verfügten die Glycidyl-POSS Verbindungen über Epoxidgruppen und die Tetrasilanolphenyl-POSS Verbindungen über Alkoholgruppen als funktionelle Gruppen. Somit konnte mit den CNTs eine physikalische Vernetzung über Wasserstoffbrücken und mit den POSS-Verbindungen eine kovalente Vernetzung des Membranmaterials erzielt werden.

Um die hergestellten Hybridmembranen für den Einsatz zur Entschwefelung von kraftstoffähnlichen Gemischen anzuwenden, wurden temperatur- und konzentrationsabhängige Pervaporationsexperimente durchgeführt. Dabei diente eine binäre Mischung aus dem Schwefelaromaten Benzothiophen und dem Aliphaten *n*-Dodecan als aufzutrennende Mischung, wobei die Konzentration an Benzothiophen zwischen $0,3 \pm 0,05$ Gew.-% und $3 \pm 0,5$ Gew.-% variiert wurde. Die Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischungen stellten in den Untersuchungen ein vereinfachtes kraftstoffähnliches Gemisch dar. Die Pervaporationsexperimente wurden bei Temperaturen zwischen 80 und 110 °C bei einem Permeatdruck von 19-30 mbar durchgeführt.

In den Pervaporationsexperimenten konnte gezeigt werden, dass sowohl die hergestellten CNT-Hybridmembranen als auch die POSS-Hybridmembranen für die Abreicherung von Benzothiophen eingesetzt werden können. Dabei wurde in den Untersuchungen mit steigender Temperatur eine Zunahme beim Fluss für alle Membranen beobachtet.

Im Vergleich zu einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran konnte eine CNT-Hybridmembran mit 1 Gew.-% in dieser Arbeit funktionalisierten MWNTs (multi-walled CNTs, welche als MWNT-COOH bezeichnet werden) für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung bei höherer Temperatur einen weitaus höheren Fluss erzielen. So zeigte die CNT-Hybridmembran bei 100 °C einen Fluss von $101 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ mit einer Selektivität von 2,14, während die native Membran einen Fluss von $49 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ mit einer Selektivität von 2,48 erreichte.

In einer Pervaporationsmessung mit einer Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung über mehrere Wochen wurde der thermische Einfluss auf eine CNT-Hybridmembran (MWNT-COOH, 1 Gew.-%) untersucht. Dabei wurde in 2,5 °C Schritten von tiefen (80 bis 100 °C) zu hohen Temperaturen und umgekehrt (100 bis 80 °C) gemessen. Bei der Messung wurde ein annähernd linearer Anstieg des Flusses mit zunehmender Temperatur festgestellt. Die Rückmessung zeigte keine signifikante Veränderung der Trenneigenschaften (Fluss und Selektivität) der Membran.

Neben den in dieser Arbeit funktionalisierten MWNTs wurden auch kommerziell funktionalisierte MWNTs und SWNTs (single-walled CNTs), welche ebenfalls über Carboxylgruppen verfügten, als Nanopartikel in den Hybridmembranen verwendet. Die kommerziell funktionalisierten MWNTs zeigten bei der Membranherstellung eine homogenere Verteilung der Nanotubes. In einer Vergleichsmessung für Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischungen wurde für eine MWNT-Hybridmembran mit kommerziellen MWNTs bei höherer Temperatur (100 °C) ein vergleichsweise kleinerer Fluss (-30%) mit einer höheren Selektivität (2,53 gegenüber 2,14) gefunden.

Um den Einfluss der CNT-Komponente innerhalb der Hybridmembranen zu untersuchen, wurden Pervaporationsexperimente mit MWNT- und SWNT-Hybridmembranen für Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischungen durchgeführt. Dabei erzielte die SWNT-Hybridmembran weitaus höhere Flüsse (Faktor 2) als die MWNT-Hybridmembran ohne einen deutlichen Verlust bei der Selektivität zu beobachten. Bei Untersuchungen mit einer höheren Benzothiophenkonzentration im Feed (3 Gew.-%) konnte zwischen einer MWNT- und SWNT-Hybridmembran kein signifikanter Unterschied bei der Selektivität und beim Fluss gefunden werden. Im Vergleich zu einer MWNT-COOH Hybridmembran wurden wesentlich höhere Flüsse mit der MWNT- und SWNT-Hybridmembran erreicht.

In Pervaporationsexperimenten mit POSS-Hybridmembranen, Glycidyl-POSS und Tetrasilanolphenyl-POSS (TSP) mit je 1 Gew.-% POSS-Anteil, und Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischungen konnte gezeigt werden, dass bedingt durch die kovalente Vernetzung des Membranmaterials kleinere Flüsse im Vergleich zu einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran erreicht werden. Die Selektivität konnte bei den Untersuchungen nicht signifikant gesteigert werden und lag über den gesamten Temperaturbereich bei 2,3.

Um das Verhalten der POSS-Hybridmembranen bei einer höheren Konzentration an Benzothiophen zu untersuchen, wurden Pervaporationsexperimente mit Benzothiophen/*n*-Dodecan (3/97 Gew.-%) Mischungen durchgeführt. Auch in diesen Untersuchungen zeigten beide POSS-Hybridmembranen kleinere Flüsse gegenüber einer nativen Membran, wobei die Glycidyl-POSS Hybridmembran mit steigender Temperatur eine stärkere Zunahme beim Fluss zeigte. Hinsichtlich der Selektivität zeigte die TSP-POSS Hybridmembran eine höhere Selektivität von rund 20 % gegenüber der nativen Membran.

Um den Einfluss der POSS-Konzentration innerhalb der Hybridmembranen auf die Trenneigenschaften zu untersuchen, wurden Experimente mit POSS-Hybridmembranen mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% und Benzothiophen/*n*-Dodecan (3/97 Gew.-%) Mischungen durchgeführt. Dabei zeigten beide POSS-Hybridmembranen ab 90 °C eine höhere Selektivität von rund 20 % gegenüber einer nativen Membran. Die TSP-POSS Hybridmembran zeigte dabei den kleinsten Fluss (100 °C = 16 kg·µm/m²·h), wohingegen die Glycidyl-POSS Hybridmembran vergleichsweise höhere Flüsse zeigte (100 °C = 44 kg·µm/m²·h). Die gefundenen Resultate können dabei auf die Unterschiede in der Anzahl und Art der funktionellen Gruppen der POSS-Verbindungen zurückgeführt werden.

Zur Charakterisierung der Hybridmembranen wurden verschiedene analytische Verfahren eingesetzt. Die mechanischen Eigenschaften der Membranen wurden beispielsweise mittels Zug-Dehnungs-Experimenten untersucht, wobei durch den Einbau von Nanopartikeln (MWNTs und POSS-Verbindungen) eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls gefunden wurde. In Quellungsexperimenten zur Bestimmung der Sorptionskapazitäten und -selektivitäten zeigten die MWNT- und POSS-Hybridmembranen eine höhere Sorption gegenüber Toluol, wodurch die Permeationseigenschaften in den Pervaporationsuntersuchungen besser erklärt werden können. Mit Hilfe der Weitwinkelröntgendiffraktometrie konnte der mittlere Kettenabstand von nativen Membranen und Glycidyl-POSS Hybridmembranen bestimmt werden. Dabei zeigte die Glycidyl-POSS Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 1 Gew.-% einen kleineren mittleren Kettenabstand gegenüber einer nativen Membran, was durch die Vernetzung erklärt werden kann. Mittels Positronen-Annihilation-Lebensdauer-Spektroskopie konnte das freie Volumen verschiedener Glycidyl-POSS Hybridmembranen untersucht werden, wobei mit steigendem POSS-Anteil innerhalb der Hybridmembran ein kleineres freies Volumen ermittelt wurde.

1.2 Summary

Many sulphur containing aromatics are hazardous and toxic, like thiophenes, benzothiophenes and their derivatives. They poison and deactivate catalytic converters, for example those in gasoline refineries, automobiles and fuel cells. Sulphur containing aromatics can be found in all fuels like gasoline, diesel and jet fuel. The desulfurization of fuels is of great industrial interest, because many countries lowered their prescriptive limits of sulphur containing aromatic compounds especially in gasoline and diesel fuel. In contrast to the strict regulations existing for gasoline and diesel fuels, currently a sulphur content in jet fuel of 3000 ppmw in maximum is allowed. In certain cases conventional hydrotreating technologies cannot be used for the separation of sulphur components in mixtures. Therefore an alternative separation technology such as the membrane-based separation process pervaporation is of great interest. Pervaporation processes are reliable, eco-friendly and known as clean technology. In comparison to conventional distillation processes pervaporation needs less energy and thus operating costs can be saved. Conventional desulfurization methods, for example hydrodesulfurization (HDS) are not suitable for certain mobile applications like fuel cells in aeroplanes, since the HDS is sensitive to vibrations and severe conditions in temperature (320-360 °C) and pressure (20-80 mbar) are needed. Furthermore a highly energy intensive hydrogen recycling is required. Thus, new separation methods have to be developed for the removal of sulphur compounds from fuels.

The development of new kinds of stable and effective membranes for desulfurization by pervaporation plays an important role. Hybrid membranes, consisting of a polymer and inorganic nanoscale particles, give the opportunity to combine organic and inorganic properties. They offer the possibility to overcome limitations of pure organic membranes and offer new separation characteristics. The aim of this work was to synthesize and investigate new kinds of hybrid membranes for the separation of sulphur containing mixtures by pervaporation.

The polymer used in this work for the preparation of hybrid membranes was the copolyimide 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1, because of its outstanding thermal and mechanical stability. Furthermore the chemical structure of the copolyimide provides several modification possibilities because of the carboxyl group of the DABA monomer. With those carboxyl groups further modifications as cross-linking and the preparation of hybrid materials are possible. As nanoscale particles carbon nanotubes (CNTs) and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) molecules have been used for the preparation of hybrid membranes. The CNTs have been functionalized and contain carboxyl groups. Through incorporation into the polymeric matrix a physical cross-linking of the membrane material through hydrogen bonds is achieved. The amount of CNTs inside the hybrid membranes was one weight percent based on the solid polymer. Two different POSS molecules have been used in this work; on the one hand glycidyl-POSS, which contains reactive epoxy-groups, and on the other hand tetrasilanolphenyl-POSS (TSP) with alcohol groups as reactive groups. Both POSS molecules can react with the carboxyl group of the DABA monomer to form a covalent cross-linking of the membrane material.

The synthesized hybrid membranes have been analyzed by pervaporation experiments for desulfurization. Therefore temperature-depending and concentration-depending measurements have been performed with binary mixtures of benzothiophene and *n*-dodecane, which represent a simplified fuel mixture. The concentration of benzothiophene was around 0.3 ± 0.05 wt.-% or 3 ± 0.5 wt.-% (weight percent) in the feed mixture. The pervaporation-experiments have been performed at temperatures from 80 to 110 °C with a permeate pressure of 19-30 mbar.

The results of the pervaporation-experiments showed, that the synthesized CNT- and POSS-hybrid membranes are suitable for the desulfurization of benzothiophene. With increasing feed temperature an increase of the flux for all hybrid membranes have been found in this work.

In comparison to a native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 membrane a CNT-hybrid membrane with in this work functionalized MWNT (multi-walled CNTs with carboxyl groups, so-called MWNT-COOH) showed at higher temperatures much higher fluxes for a benzothiophene/*n*-dodecane (0.3/99.7 wt.-%) mixture. At 100 °C for example a MWNT-COOH hybrid membrane reached a flux of 101 kg·µm/m²·h with a selectivity of 2.14, while a native membrane showed a flux of 49 kg·µm/m²·h and a selectivity of 2.48.

To analyze the thermal influence on a MWNT-COOH hybrid membrane, pervaporation-experiments over 8 weeks have been performed using a benzothiophene/*n*-dodecane (0.3/99.7 wt.-%) mixture. Thereby the measurement was divided into two parts, the forward measurement from 80 to 100 °C and the reverse measurement from 100 to 80 °C. The results showed an almost linear increase of the flux, while no significant change of the selectivity has been observed. Also no significant change in the separation characteristics between the forward and reverse measurement have been found.

CNT-hybrid membranes have been synthesized with in this work functionalized MWNTs and commercially functionalized MWNTs. Both types contain carboxyl groups to enable physical cross-linking. The MWNT-hybrid membranes made of commercially functionalized MWNTs showed a better distribution of the MWNTs in the hybrid membranes. Both types of MWNT-hybrid membranes have been analyzed in pervaporation-experiments with benzothiophene/*n*-dodecane (0.3/99.7 wt.-%) mixtures. Thereby at higher temperatures (100 °C) a lower flux (-30%) for the MWNT-hybrid membrane with commercially functionalized MWNTs has been found with a higher selectivity (2.53 versus 2.14).

In order to analyze the influence of the CNT-type inside the hybrid membrane, pervaporation-experiments with MWNT- and SWNT-hybrid membranes (single-walled CNTs, commercially functionalized) have been performed with benzothiophene/*n*-dodecane (0.3/99.7 wt.-%) mixtures. The SWNT-hybrid membrane reached two times higher fluxes than the MWNT-hybrid membrane without a strong decrease in selectivity. Measurements with a higher concentration of benzothiophene in the feed mixture (3 wt.-%) showed no significant difference in the separation performance of a MWNT- and SWNT-hybrid membrane. In comparison to a MWNT-COOH hybrid membrane much higher fluxes have been achieved with both membranes.

The synthesized POSS-hybrid membranes have also been analyzed in pervaporation-experiments with benzothiophene/*n*-dodecane (0.3/99.7 wt.-%) mixtures. Because of cross-linking both POSS-hybrid membranes (glycidyl-POSS and TSP-POSS 1 wt.-%) showed a lower flux in comparison to a native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 membrane. The selectivity was at 2.3 over the whole temperature range and could not be increased.

To analyze the POSS-hybrid membranes at higher benzothiophene concentration, pervaporation measurements have been performed using benzothiophene/*n*-dodecane (3/97 wt.-%) mixtures. Both POSS-hybrid membranes showed a lower flux in comparison to a native membrane, whereby the glycidyl-POSS hybrid membrane showed at higher temperatures a stronger increase of the flux in comparison to the TSP-POSS hybrid membrane. The selectivity of both POSS-hybrid membranes above 100 °C was around 20 % higher in contrast to the native membrane.

At last pervaporation-experiments using benzothiophene/*n*-dodecane (3/97 wt.-%) mixtures and POSS-hybrid membranes with a POSS-amount of 10 wt.-% have been performed to analyze the effect of a higher POSS content inside the hybrid membranes. Both POSS-hybrid membranes achieved a higher selectivity of around 20 % above 90 °C in comparison to a native membrane. Thereby the TSP-POSS hybrid membrane showed in comparison a lower flux of 16 kg·µm/m²·h at 100 °C, whereas a glycidyl-POSS hybrid membrane reached an obvious higher flux of 44 kg·µm/m²·h. The different behavior of the POSS-Hybridmembranes can be explained with the different structure and kind of reactive groups at the POSS molecules.

The characterization of the CNT- and POSS-hybrid membranes has been performed by several analytical methods. For example, in order to get information about the mechanical properties of the membranes tensile strength measurements have been done with all synthesized membranes. Thereby a higher tensile modulus has been found for MWNT- and POSS-hybrid membranes in comparison to a native membrane. Sorption capacity measurements showed a higher affinity of the hybrid membranes towards toluene than towards *n*-hexane.

2. Einleitung

In diesem Kapitel wird zunächst eine Einleitung zu Membrantrennverfahren und deren Anwendungen gegeben. Anschließend erfolgt eine ausführliche Übersicht über die Entschwefelung von Kraftstoffen. Die Entschwefelung von Flugturbinenkraftstoffen spielt in der Flugzeugindustrie für zukünftige Anwendungen eine wichtige Rolle, die im Kapitel Auxiliary Power Units vorgestellt wird. Aktuelle Forschungsergebnisse zum Thema Entschwefelung mittels Pervaporation und der Einsatz von Hybridmembranen in der Pervaporation, welche auch in dieser Arbeit entwickelt werden sollten, werden im Kapitel Stand der Forschung vorgestellt. Schließlich wird die Zielsetzung der Arbeit dargelegt.

2.1 Membrantrennverfahren

Membrantrennverfahren werden für die Auftrennung gasförmiger, dampfförmiger und flüssiger Mischungen verwendet und haben sich erfolgreich in vielen Bereichen der chemischen und pharmazeutischen Industrie etabliert. Die Dialyse ist dabei das älteste und bekannteste Membranverfahren, welches in der Medizin eine wichtige Rolle spielt. Großtechnisch finden Membrantrennverfahren Anwendung in der Wasseraufbereitung, Getränkeindustrie und Medizintechnik. Zu den führenden Herstellern von Membranen und Membranmodulen zählen Sulzer Chemtech, GKSS, MTR, DuPont, Dow, Toray und Ube.

Bei der Auftrennung von Mischungen in einem Membrantrennprozess erfolgt ein passiver Stofftransport durch eine Membran, welcher in **Kap. 3.1.3** näher erläutert wird. Die Triebkraft für den Stofftransport wird dabei von außen zugeführt und kann z.B. ein Konzentrationsgefälle, eine Druck- oder Temperaturdifferenz sein. Als Membranen werden hinreichend dünne Schichten bezeichnet, die unterschiedliche Durchlässigkeiten für verschiedene Komponenten aufzeigen.

Allgemein unterscheidet man zwischen zwei Arten von Membranen, den porösen und den Lösungs-Diffusions-Membranen. Poröse Membranen haben einen Porendurchmesser von mehr als 2 nm und eine Auftrennung erfolgt hierbei nach dem Größenausschlussprinzip. Poröse Membranen werden überwiegend aus anorganischen Werkstoffen wie Zeolithen, Keramiken, Metallen, aber auch aus Polymeren hergestellt und werden z.B. in der Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt. Bei Lösungs-Diffusions-Membranen lösen sich die Mischungskomponenten im Membranmaterial (auch als Sorption bezeichnet), diffundieren anschließend durch die Membran und werden auf der Rückseite der Membran desorbiert. Unterschiedliche Sorptions- und Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten bestimmen dabei die Auftrennung. Lösungs-Diffusions-Membranen sind meistens aus Polymeren aufgebaut und werden z.B. in der Pervaporation und Gastrennung eingesetzt. In **Abbildung 2-1** sind mikroskopische Aufnahmen einer porösen und einer Lösungs-Diffusions-Membran gezeigt.

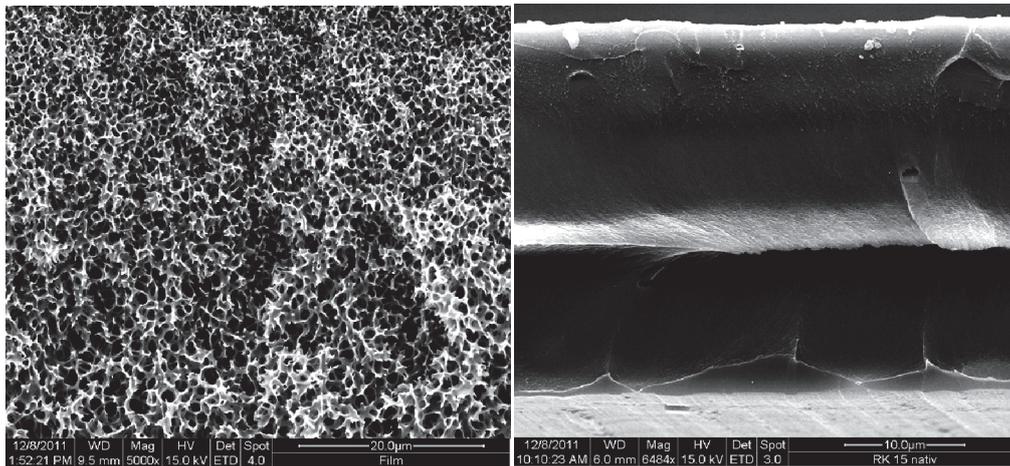


Abbildung 2-1: Mikroskopische Aufnahmen einer porösen (links) und einer Lösungs-Diffusions-Membran (rechts).

Im Gegensatz zu klassischen Trennverfahren wie der Destillation, Extraktion oder Kristallisation, verbrauchen Membrantrennverfahren weitaus weniger Energie, auf Grund einer niedrigeren Betriebstemperatur, wodurch Kosten eingespart werden können. Sie sind in der Lage schwierige Trennprobleme zu lösen, bei denen klassische Verfahren an ihre Grenzen stoßen. Eine Auftrennung von Mischungen mit eng beieinander liegenden Siedepunkten, sowie von azeotropen oder temperaturlabilen Mischungen sind möglich.[1]

Ein Hybridprozess bestehend aus einem Membrantrennverfahren und einem klassischen Trennverfahren, z.B. der Pervaporation und Destillation, ermöglicht eine Kombination beider Verfahren und deren Eigenschaften. Ein solcher Prozess kann weitaus effizienter und damit kostengünstiger arbeiten als die einzelnen Trennverfahren.[2, 3]

Besonders in der Aromaten/Aliphaten Trennung stellt das Membrantrennverfahren Pervaporation eine vielversprechende Alternative zu thermischen Trennverfahren dar. Viele aromatische Verbindungen, wie z.B. schwefelhaltige Aromaten, sind gesundheitsschädlich und umweltschädlich. Eine destillative Auftrennung von aromatischen/aliphatischen Mischungen ist oft schwierig, da sich Azeotrope ausbilden und diese meistens nur mit Hilfe von Schlepmitteln abzutrennen sind. Mit dem Verfahren der Pervaporation und dem Einsatz neuartiger Membranen kann eine Abtrennung aromatischer Verbindungen erzielt werden.[4, 5] Dabei spielt die Entwicklung neuer, effizienter und stabiler Membranen eine tragende Rolle.

Hybridmembranen, bestehend aus einem Polymer als Basismaterial und anorganischen Nanopartikeln, ermöglichen eine Kombination organischer und anorganischer Eigenschaften. Sie sind in der Lage, Grenzen rein organischer Membranen zu überwinden und neue Trenneigenschaften zu erzielen. Dadurch können effizientere Membranen für die Auftrennung von Mischungen mittels Pervaporation eingesetzt werden.

2.2 Entschwefelung von Kraftstoffen

Typische Kraftstoffe wie Benzin, Diesel oder Flugturbinenkraftstoffe (z.B. Kerosin) bestehen aus zahlreichen organischen Verbindungen. Zu diesen Verbindungen zählen auch die Schwefelaromaten, welche als sehr schädliche, gefährliche und umweltbelastende Stoffe gelten, wie z.B. Thiophene, Benzothiophene, Mercaptane und deren Derivate. In weiten Bereichen der Petrochemie führen hauptsächlich die schwefelhaltigen Aromaten zu beträchtlichen Problemen, da sie in der Lage sind Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen und in Industrieanlagen zu kontaminieren und zu schädigen. In Folge dessen kommt es zu einem erhöhten Ausstoß an Stickoxiden (NO_x) und Schwefeloxiden (SO_x), welche erhebliche gesundheitliche Schäden hervorrufen können und die Umwelt stark belasten („saurer Regen“). Aus ökologischer Sicht ist es sinnvoll, den Gehalt an Schwefelverbindungen in Kraftstoffen möglichst gering zu halten.

In den vergangenen zwei Jahrzehnten sind gesetzliche Vorgaben zum Schwefelgehalt in Kraftstoffen in Kraft getreten, die eine deutliche Reduzierung des Schwefelanteils zur Folge hatte. In Kraftstoffen wird der Schwefelgehalt in der massenbezogenen Einheit ppmw (parts per million by weight) angegeben, wobei sich die Angabe auf den Anteil an elementarem Schwefel im Kraftstoff bezieht.[6] In Deutschland gelten Kraftstoffe, die einen Schwefelgehalt von 10 ppmw und weniger beinhalten, als schwefelfreie Kraftstoffe. In **Tabelle 2-1** ist die Entwicklung zum Schwefelgehalt für verschiedene Kraftstoffe in Deutschland aufgelistet.

Tabelle 2-1: Gesetzliche Vorgaben zum Schwefelgehalt in Kraftstoffen in Deutschland [7, 8].

Kraftstoffart	Jahr / Schwefelgehalt [ppmw]					
	1990	2000	2003	2005	2009	2013
Benzin	220	50	10	10	10	10
Diesel	1700	350	350	50	10	10
Flugturbinenkraftstoff	-	3000	3000	-	3000	<3000?

- Keine Daten für diesen Zeitraum vorhanden

In Deutschland und einigen Teilen Europas wurde der Schwefelgehalt im Benzin von 220 ppmw im Jahre 1990 auf 10 ppmw ab dem Jahr 2003 reduziert.[7] Im Dieselmotorkraftstoff erfolgte eine stufenweise Reduzierung von 1700 ppmw (1990) auf 10 ppmw (2009).[8] In Flugturbinenkraftstoffen liegt weiterhin ein hoher Schwefelgehalt von 3000 ppmw vor. Auch in den Vereinigten Staaten von Amerika (USA) wurde der Schwefelgehalt in Kraftstoffen wie Benzin und Diesel kontinuierlich reduziert.[9] Aber auch hier wurde bisher keine Reduzierung für Flugturbinenkraftstoffe veranlasst und der Schwefelanteil liegt auch hier bei 3000 ppmw (**Tabelle 2-2**).

Tabelle 2-2: Gesetzliche Vorgaben zum Schwefelgehalt in Kraftstoffen in USA [9].

Kraftstoffart	Jahr / Schwefelgehalt [ppmw]					
	1988	1989	1993	1995	2006	2013
Benzin	1000	-	-	330	30	-
Diesel	-	5000	500	-	15	15
Flugturbinenkraftstoff	-	3000	3000	-	3000	<3000?

- Keine Daten für diesen Zeitraum vorhanden

Untersuchungen zum Schwefelgehalt in der Erdölförderung haben gezeigt, dass in den letzten Jahrzehnten der Schwefelgehalt im Erdöl stetig zugenommen hat.[10] So ist der Schwefelgehalt im Erdöl in den USA von 0,89 Gew. % im Jahre 1981 auf 1,47 Gew. % bis 2009 angestiegen (Tabelle 2-3).[9, 11] Dies bedeutet, dass Raffinerien und Ölkonzerne mehr Aufwand für die Abreicherung von Schwefelkomponenten betreiben müssen, um gesetzliche Richtlinien einzuhalten.

Tabelle 2-3: Entwicklung zum Schwefelgehalt im Erdöl (USA)[9, 11].

Jahr	1981	1991	2001	2009
Schwefelgehalt im Erdöl [Gew.-%]	0,89	1,15	1,42	1,47

Des Weiteren gibt es Unterschiede in der Qualität und Herkunft von Rohölen. So liegt in Rohölen aus Mexiko oder Kolumbien ein vergleichsweise hoher Schwefelgehalt von über 3,1 Gew. % vor, während Rohöle aus Nordafrika (Lybien, Algerien) und der Nordsee einen geringeren Schwefelgehalt von ~1 Gew.-% zeigen.[12]

An Hand der Entwicklung bezüglich der gesetzlichen Richtlinien zum Schwefelgehalt in Kraftstoffen und dem Schwefelanteil im Erdöl sind Verfahren für die Entschwefelung von großem industriellen Interesse. Die Etablierung neuer und effizienter Verfahren für die Entschwefelung sollte das Ziel wissenschaftlicher Forschung sein.

Ein konventionell eingesetztes Verfahren für die Entschwefelung von Kraftstoffen und Gasen ist die Hydrodesulfurierung (HDS). Das Verfahren beruht auf einer katalytischen Hydrierung von organischen Schwefelverbindungen, wobei die Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff umgesetzt und entfernt werden. Als Katalysatoren dienen Nickel-Molybdän oder Kobalt-Molybdän-Katalysatoren, die auf einer porösen Al_2O_3 (Aluminiumoxid) Oberfläche eingesetzt werden. Die Reaktionstemperatur der HDS beträgt ca. 320-360 °C bei einem Druck von 20-80 bar. Das Einsatzgebiet der HDS erstreckt sich von herkömmlichen Kraftstoffen, wie Benzin, Diesel, Kerosin, bis zu der Entschwefelung von Naphtha, mittel- und hochsiedenden Destillatströmen.

Ein erheblicher Nachteil der HDS ist eine Sättigung des Kraftstoffs durch Olefine auf Grund der katalytischen Hydrierung, was zu einer Senkung der Oktanzahl führt. Des Weiteren stößt die HDS bei großen aromatischen Schwefelverbindungen an ihre Grenzen, auf Grund der sinkenden Reaktivität mit zunehmender Molekülgröße. Schwefelkomponenten wie Benzothiophene und methylierte Benzothiophene zeigen mitunter die geringste Reaktivität gegenüber der HDS auf, wie in **Abbildung 2-2** zu erkennen.[9]

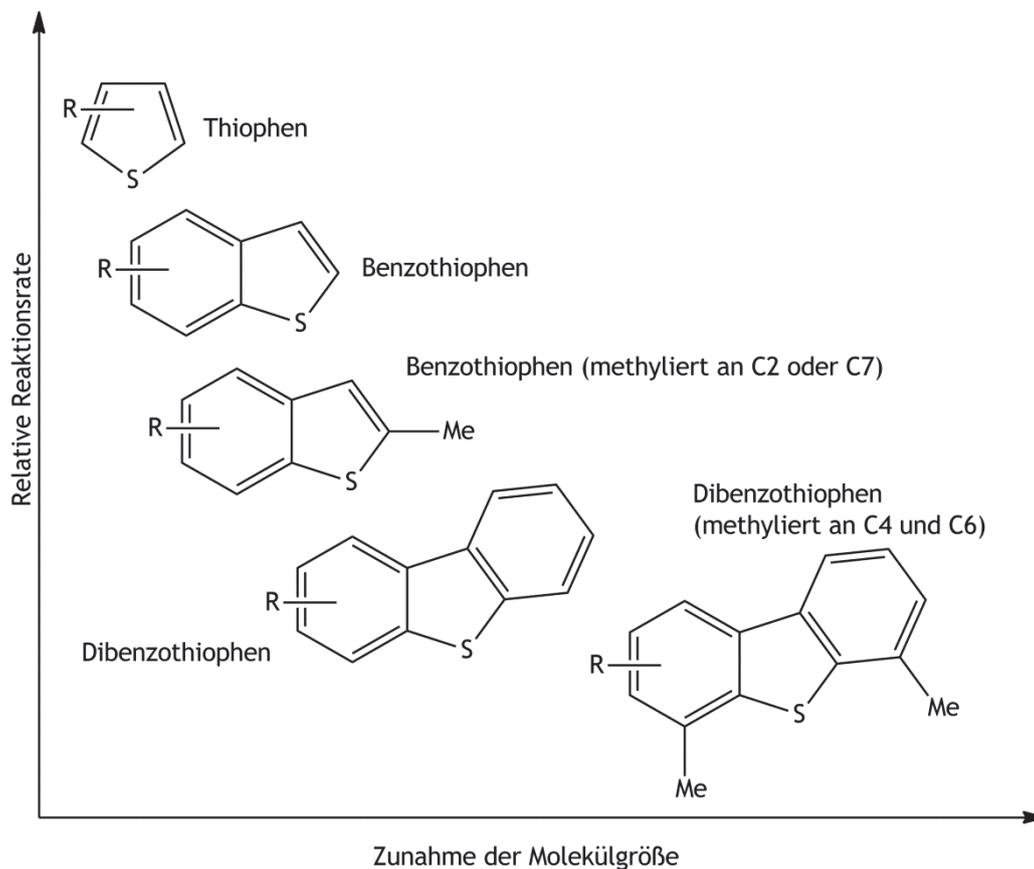


Abbildung 2-2: Übersicht der Reaktivität aromatischer Schwefelkomponenten in der HDS, modifiziert nach [9].

Die Pervaporation könnte hier eine vielversprechende Alternative zur HDS darstellen, da die oben genannten Defizite bei der Pervaporation nicht vorliegen. Membranen können dabei gezielt für die Abtrennung von Schwefelaromaten entwickelt werden. Die Pervaporation wird zu dem bei niedrigen Temperaturen und ohne einen Wasserstoffkreislauf betrieben, wodurch Kosten eingespart werden können.

2.3 Auxiliary Power Units (APUs)

In der Flugzeugindustrie spielt die Entschwefelung von Flugturbinenkraftstoffen für zukünftige Anwendungen eine interessante Rolle. In Flugzeugen sollen zukünftig Brennstoffzellensysteme als Hilfstriebwerke, sogenannte Auxiliary Power Units (APUs), für die Bordstromversorgung und für das Starten der Turbinen eingesetzt werden. Aktuelle APUs liefern in der Regel elektrische Energie für die Bordelektronik, Klimaanlage und Enteisungsvorrichtung während der Flugzeugaufrüstung am Boden. APUs werden zum Starten der Triebwerke eingesetzt, da Stahltriebwerke eines Flugzeuges zum Anlassen auf eine Drehzahl von 15-20 % der maximalen Drehzahl beschleunigt werden müssen, bevor der eigentliche Kraftstoff in die Brennkammer geführt wird. In manchen Flugzeugtypen kann das APU auch als Notaggregat während des Fluges zugeschaltet werden. Die aktuellen APUs bestehen in der Regel aus einer Gasturbine als Kraftmaschine sowie einem Generator, welche meistens im Heck eines Flugzeuges eingebaut sind (Abbildung 2-3).



Abbildung 2-3: Auxiliary Power Unit (APU) eingebaut im Heck eines Flugzeuges [13].

Neben den APUs werden an Flughäfen auch Bodenstartgeräte (Air Starter Unit) und Bodenstromaggregate (Ground Power Units) eingesetzt, welche meistens aus einem Kompressor mit Dieselantrieb oder einer Gasturbine bestehen, die eine hohe Lärmemission und einen geringen Wirkungsgrad mit sich bringen.

Zukünftige APUs mit Brennstoffzellensystem sollten daher effizienter und geräuschärmer arbeiten und mit dem verfügbaren Flugturbinenkraftstoff betrieben werden. Außerdem kann das Brennstoffzellensystem zur Wassergewinnung genutzt werden, wodurch die Wassertanks im Flugzeug überflüssig werden und somit Kosten eingespart werden können. Da Schwefelverbindungen die Katalysatoren in der Brenngaserzeugungseinheit der Brennstoffzellen deaktivieren, darf der Schwefelgehalt bei maximal 10 ppmw liegen. Wie bereits beschrieben, beträgt der Schwefelgehalt bislang in Flugturbinenkraftstoffen bis zu 3000 ppmw, daher bedarf es einer mobilen bzw. integrierten Entschwefelungseinheit im Flugzeug. Eine mobile HDS Einheit ist für diese Anwendung nicht geeignet, auf Grund einer hohen Betriebstemperatur, dem erforderlichen Überdruck und einem energieintensiven Wasserstoffkreislauf. Zudem ist das Verfahren der HDS für einen mobilen Einsatz ungeeignet, da Erschütterungen und Bewegungen den Prozess stören.[14, 15]

Eine mobile Pervaporationseinheit für die Entschwefelung von Flugturbinenkraftstoffen für die Anwendung in APUs könnte hier eine wichtige Alternative zur HDS und anderen konventionellen Entschwefelungsprozessen darstellen. Eine Untersuchung bezüglich der Eignung einer Pervaporationseinheit in Verbindung mit einer Absorptionseinheit für eine on-board Entschwefelung wurde als vielversprechend in einer Studie bewertet.[16] Des Weiteren stellt eine Kombination aus Pervaporation und Adsorption in einer mehrstufigen Anordnung bestehend aus 2 Pervaporations- und Absorptionseinheiten ein effektives Model für die Entschwefelung von Flugturbinenkraftstoffen bis auf 10 ppmw dar.[17]

2.4 Stand der Forschung

In diesem Kapitel sollen aktuelle Forschungsarbeiten zu den Themen Entschwefelung mittels Pervaporation und Hybridmembranen für die Pervaporation vorgestellt werden. Dabei werden im ersten Abschnitt verschiedene Arbeiten zum Thema Entschwefelung (englisch: desulfurization) mittels Pervaporation aufgeführt. Im zweiten Abschnitt werden aktuelle Forschungsarbeiten mit Hybridmembranen vorgestellt, zum Einen mit funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und zum Anderen mit Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Verbindungen (POSS), welche in der Pervaporation eingesetzt werden.

2.4.1 Entschwefelung mittels Pervaporation

Die Entschwefelung von Kraftstoffen bzw. Abreicherung von schwefelhaltigen Aromaten aus organischen Mischungen ist im Vergleich zu der Auftrennung aromatischer/aliphatischer Mischungen ein relativ neues Forschungsgebiet. Hauptsächlich werden in Studien FCC und Benzin ähnliche Mischungen untersucht. In binären Mischungen wird überwiegend Thiophen als schwefelhaltiger Aromat verwendet.

Bettermann et al. untersuchten Copolyimidmembranen basierend auf dem Dianhydrid 6FDA (4, 4' Hexafluoroisopropyliden-diphthalsäureanhydrid) für die Entschwefelung von Kerosin.[5] Copolyimide der Zusammensetzungen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA und 6FDA-3MPD/6FDA-DABA wurden jeweils im Verhältnis 9:1 hergestellt. Als Diaminkomponenten dienten dabei DABA (3, 5-Diaminobenzoesäure), 3MPD (2,4,6-Trimethylphenylen-1,3-diamin) und 4MPD (2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin). Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen wurden mit einer binären Mischung aus Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,25/99,75 Gew.-%) bei einem Permeatdruck von 19-25 mbar durchgeführt. Die Schichtdicke der Copolyimidmembranen wurde mit etwa 25 µm angegeben. In **Abbildung 2-4** sind die Ergebnisse der Messungen wiedergegeben.

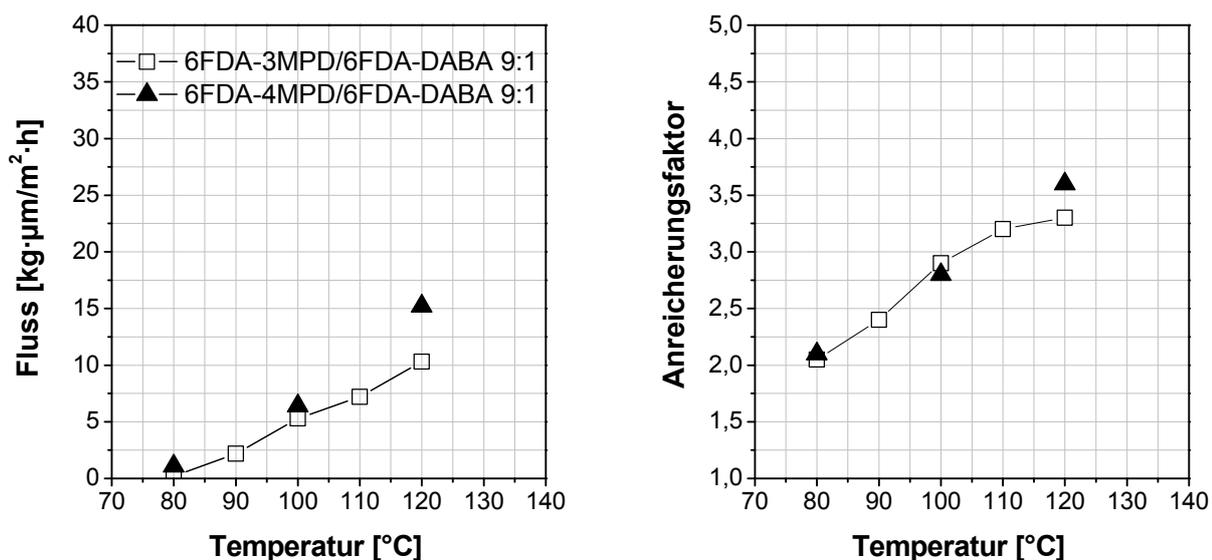


Abbildung 2-4: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit Copolyimidmembranen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 und 6FDA-3MPD/6FDA-DABA 9:1 für Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,25/99,75 Gew.-%) Mischungen, Permeatdruck 19-25 mbar, modifiziert nach [5].

Beide Copolyimidmembranen zeigten ähnliche Resultate in den Pervaporationsexperimenten. Mit steigender Temperatur konnte sowohl eine Zunahme beim Fluss als auch eine Zunahme beim Anreicherungsfaktor beobachtet werden. Die Copolyimidmembran mit dem Diamin 4MPD erreichte dabei einen höheren Fluss und Anreicherungsfaktor bei 120 °C.

Lin et al. entwickelten Hybridmembranen aus Polyethylenglycol (PEG) und Kupfer-Zeolithen für die Abreicherung von Schwefelverbindungen aus Benzinmischungen.[18] Als Unterstruktur wurde eine Polyethersulfon-Membran verwendet. Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen wurden zwischen 80 und 130 °C bei einem Permeatdruck von 1,3 mbar und einem Kupfer-Zeolith-Anteil von 9 Gew.-% durchgeführt. Der Schwefelgehalt in der Benzinmischung lag bei ~1200 ppmw. Die Selektivität wurde in den Untersuchungen aus dem Schwefelgehalt im Permeat und Feed ermittelt. In **Abbildung 2-5** sind die Ergebnisse der Messungen gezeigt.

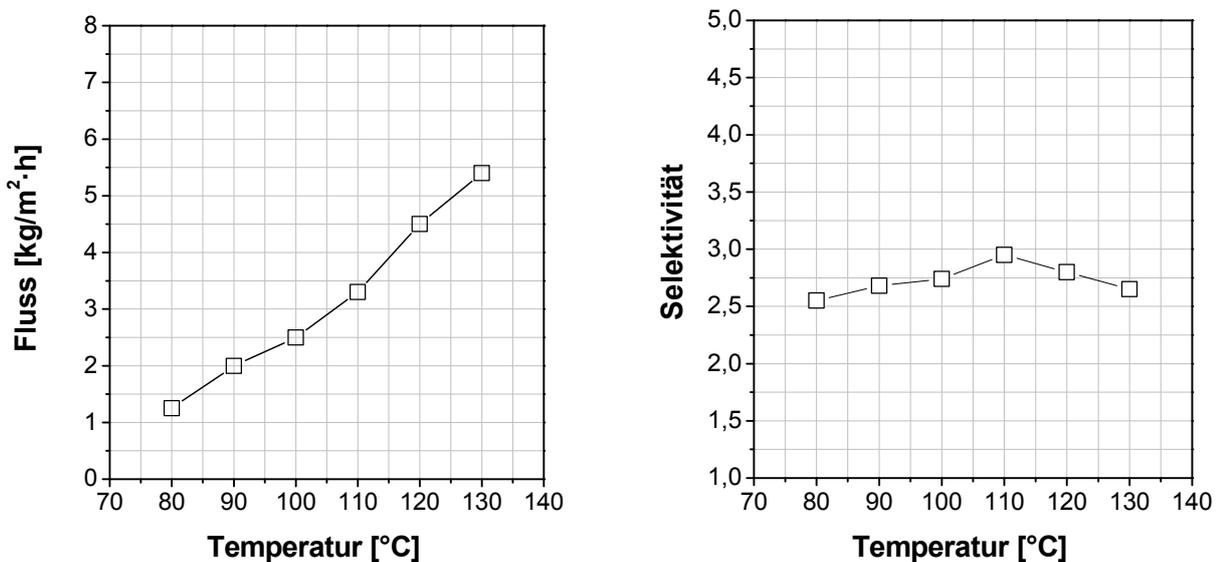


Abbildung 2-5: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit einer PEG/Kupfer-Zeolite Membran für eine Benzinmischung (Schwefelgehalt ~1200 ppmw), Permeatdruck 1,3 mbar, modifiziert nach [18].

Eine starke Zunahme des Flusses über den gesamten Temperaturbereich wurde mit steigender Temperatur beobachtet, während der Anreicherungsfaktor nur bis 110 °C eine leichte Zunahme zeigte. Der Anreicherungsfaktor konnte während der Messungen nicht signifikant verändert werden.

Zhao et al. untersuchten Komposit-Membranen aus Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polyetherimid (PEI) für die Entschwefelung von Benzinmischungen.[19] Der Schwefelgehalt in der Benzinmischung lag bei 500 ppmw, welcher durch Zugabe von Thiophen zur Benzinmischung realisiert wurde. Die Pervaporationsexperimente wurden bei einer Temperatur von 30 bis 80 °C und einem Permeatdruck von 3 mbar durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente sind in **Tabelle 2-4** dargestellt. Mit zunehmender Temperatur sind eine Erhöhung des Flusses und eine Abnahme des Anreicherungsfaktors zu beobachten.

Tabelle 2-4: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit einer PDMS/PEI Komposit-Membran für eine Benzinmischung (Schwefelgehalt 500 ppmw), Permeatdruck 3 mbar [19].

Temperatur [°C]	Fluss [kg/m ² ·h]	Anreicherungsfaktor
30	1,1	2,8
45	1,5	1,9
60	2,3	1,75
80	3,7	1,5

Ähnliche PDMS/PEI Komposit-Membranen wurden auch von Li et al. in Pervaporations-experimenten für binäre Mischungen mit verschiedenen Schwefelkomponenten untersucht.[20] Dabei diente *n*-Heptan als aliphatische Komponente und Thiophen, 2-Methyl-Thiophen, 2,5-Dimethylthiophen, *n*-Butylmercaptan oder *n*-Butylsulfid als aromatische Schwefelkomponente mit einem Gehalt von 200 ppmw. Die Experimente wurden zwischen 50-90 °C bei einem Permeatdruck von ~2 mbar durchgeführt, dabei wurde mit steigender Temperatur eine annähernd gleiche Zunahme beim Fluss für alle Schwefelverbindungen beobachtet (bei 50 °C = ~1,25 kg/m²·h, 90 °C zwischen 3,1-3,8 kg/m²·h). Gleichzeitig wurde mit steigender Temperatur eine Abnahme des Anreicherungs-faktors für alle Schwefelverbindungen, außer bei der *n*-Butylsulfid/*n*-Heptan Mischung, beobachtet. Mit steigendem Methylierungsgrad des Thiophens wird insgesamt ein kleinerer Anreicherungs-faktor erzielt (bei 50 °C Thiophen = 12; 2,5-Dimethylthiophen = ~6,2), aber auch eine weniger starke Abnahme des Anreicherungs-faktors bei höherer Temperatur (bei 90 °C Thiophen = ~7,9; 2,5-Dimethylthiophen = ~4,9).[20]

In einer weiteren Arbeit untersuchten Li et al. Komposit-Membranen aus PDMS und Polyacrylnitril (PAN) für die Abreicherung von Thiophen aus binären Mischungen. Dabei wurden verschiedene *n*-Alkane (C6 bis C9) als aliphatische Komponente verwendet. Die Ergebnisse zeigten, dass mit zunehmender Größe der aliphatischen Komponente eine Abnahme des Flusses und eine Zunahme des Anreicherungs-faktors erreicht werden konnte.[21]

Großtechnisch wird die Pervaporation beim sogenannten S-Brane Verfahren für die Entschwefelung von FCC (fluid catalytic cracking) Benzin eingesetzt. Das S-Brane Verfahren stellt einen Hybridprozess aus Destillation, Pervaporation und selektiver Hydrierung dar. Das Verfahren wurde von Grace Davison entwickelt und von Sulzer Chemtech aufgebaut, welches 2003 in der Conoco Philips' Bayway Raffiniere umgesetzt wurde. Die S-Brane Einheit beruht auf der Entschwefelung einer niedrig siedenden FCC Fraktion, welches hauptsächlich aus Thiophen und deren Derivaten, sowie Mercaptanen besteht. Der Schwefelgehalt wird dabei bei einer Temperatur von 110-120 °C und einem Permeatdruck von 65-70 mbar von einem Anfangswert von 120 ppmw auf 30 ppmw reduziert. Mittelhoch siedendene FCC Fraktionen mit einem Schwefelgehalt von rund 320 ppmw können bis auf 50 ppmw mit diesem Prozess reduziert werden. In **Abbildung 2-6** ist das S-Brane Verfahren schematisch dargestellt.[22]

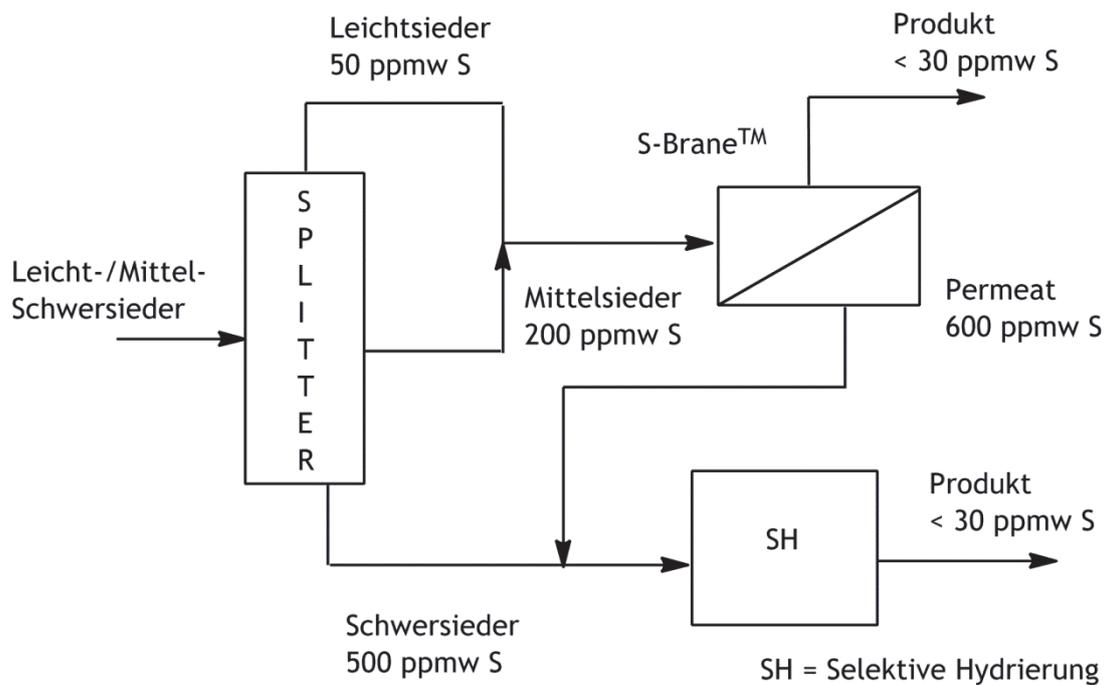


Abbildung 2-6: S-Brane Verfahren, modifiziert nach [22].

2.4.2 Hybridmembranen für die Pervaporation

Der Bedarf an neuen effizienteren Membranen mit verbesserten Eigenschaften ist in den letzten Jahren in der Forschung stark gestiegen. Die Entwicklung von Hybridmembranen spielt hierbei eine wichtige Rolle, um die Vorteile rein organischer und anorganischer Materialien zu kombinieren. Hybridmembranen aus Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) gelten als vielversprechende Entwicklung für den Einsatz als Membranen z.B. in der Pervaporation. CNT-Hybridmembranen können sowohl für der Auftrennung von wässrig/organischen Mischungen wie auch für rein organischer Mischungen verwendet werden, wobei bisher keine Arbeiten zum Thema Entschwefelung mit CNT-Hybridmembranen gefunden werden konnten.

Tan et al. entwickelten Hybridmembranen aus dem Biopolymer Chitosan mit funktionalisierten multi-walled CNTs (MWNTs) für die Dehydratisierung von 1,4-Dioxan.[23] Die MWNTs wurden zuerst mit einer Lösung aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid funktionalisiert, wodurch Alkoholgruppen an den MWNTs realisiert wurden. Anschließend wurden die MWNTs mit Polyhydroxybuttersäure (PHB) vermischt, wobei Wasserstoffbrücken sich zwischen den MWNTs und der PHB ausbilden können. PHB wurde neben den funktionalisierten MWNTs eingesetzt, um die Ausbildung von Agglomeraten zu verhindern und eine bessere Wechselwirkung (H-Brücken) mit Chitosan zu erzielen. Temperaturabhängige Pervaporationsexperimente wurden mit einer Wasser/1,4-Dioxan (5/95 Gew.-%) Mischung bei einem Permeatdruck zwischen 6-33 mbar durchgeführt, wobei die Konzentration an MWNTs nicht angegeben wurde. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 2-7** dargestellt.

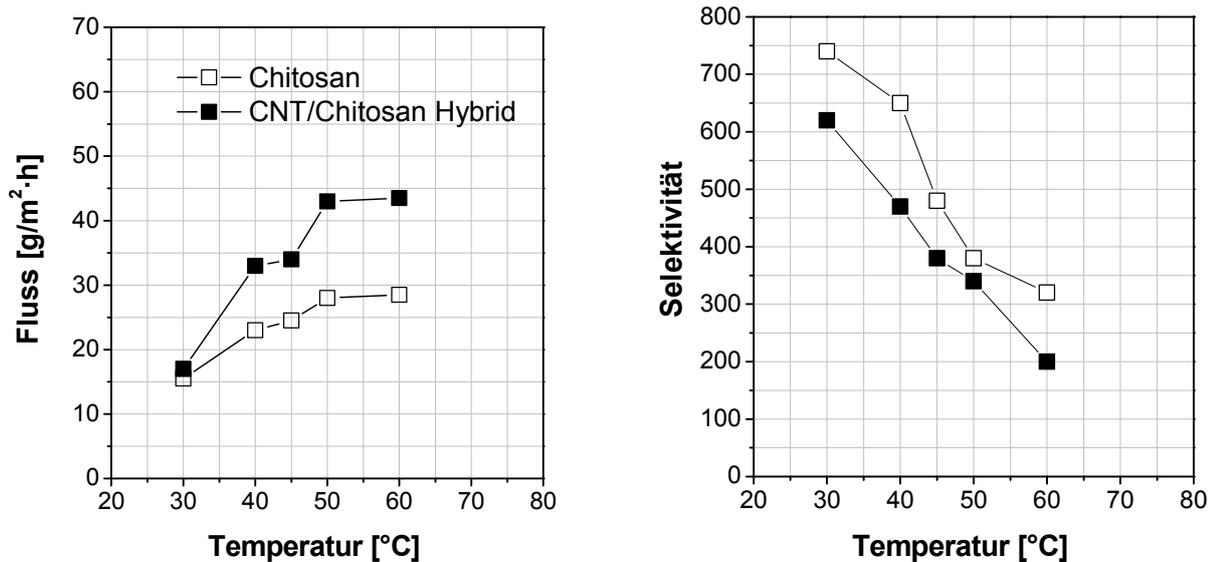


Abbildung 2-7: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit einer nativen Chitosan und einer CNT/Chitosan Hybridmembran für eine Wasser/1,4-Dioxan (5/95 Gew.-%) Mischung, Permeatdruck 6-33 mbar, modifiziert nach [23].

Durch den Einbau von funktionalisierten MWNTs konnte im Vergleich zu einer reinen Chitosanmembran eine Erhöhung des Flusses beobachtet werden. Die Selektivität konnte mit der Hybridmembran nicht gesteigert werden. Bei beiden Membranen wurde mit zunehmender Temperatur eine starke Abnahme der Selektivität beobachtet.

In einer anderen Arbeit haben Zhang et al. Hybridmembranen aus Chitosan und funktionalisierten MWNTs für die Dehydratisierung von Ethanol verwendet.[24] Die funktionalisierten MWNTs verfügten dabei über Säuregruppen, welche mit den Alkoholgruppen des Chitosans eine kovalente Vernetzung ausbilden konnten. Bei den Pervaporationsmessungen variierte die Menge an MWNTs innerhalb der Hybridmembran, wobei keine Angaben zur Temperatur und dem Permeatdruck gemacht wurden. Die Ergebnisse zeigten, dass durch den Einbau von MWNTs eine starke Erhöhung des Flusses bei einer annähernd gleichbleibenden Selektivität erreicht werden konnte. Eine native Chitosanmembran zeigte bei der Auftrennung einer Wasser/Ethanol (10/90 Gew.-%) Mischung einen Fluss von 112 g/m²·h und eine Selektivität von 580. Eine Hybridmembran mit 1 Gew.-% MWNTs konnte hingegen einen Fluss von 293 g/m²·h mit einer Selektivität von 574 erreichen. Eine Hybridmembran mit 2 Gew.-% MWNTs zeigte sogar einen Fluss von 337 g/m²·h und eine Selektivität von 570.[24]

Mohammadi et al. untersuchten Hybridmembranen aus Polyvinylalkohol (PVA) und funktionalisierten CNTs für die Dehydratisierung von Isopropanol.[25] Die Hybridmembranen zeigten eine Dicke von durchschnittlich 25 µm. Die Messungen wurden bei 30 °C mit einer Wasser/Isopropanol Mischung durchgeführt, wobei die Konzentration an Wasser 10 Gew.-% betragen hat. In **Abbildung 2-8** sind die Ergebnisse der Messungen zu finden.

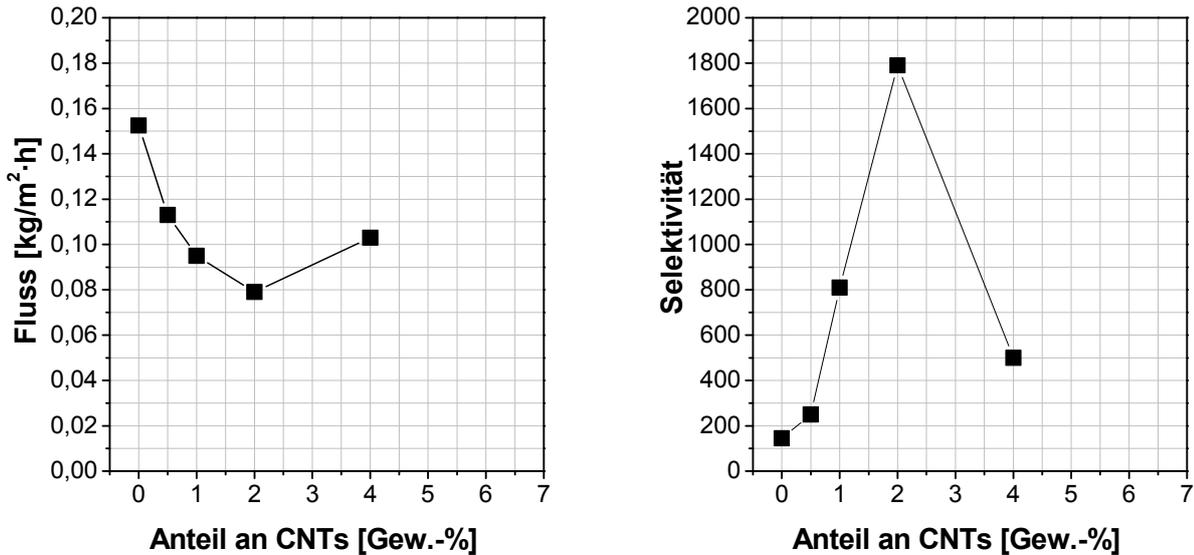


Abbildung 2-8: Konzentrationsabhängige Pervaporationsmessungen mit PVA/CNT Hybridmembranen für Wasser/Isopropanol (10/90 Gew.-%) Mischungen bei 30 °C, Permeatdruck 1 mbar, modifiziert nach [25].

Die Ergebnisse zeigten, dass mit zunehmender CNT-Konzentration innerhalb der Hybridmembran eine Abnahme des Flusses und eine starke Zunahme der Selektivität beobachtet wurden. Im Vergleich zu einer nativen PVA Membran (0 Gew.-%) erzielten die Hybridmembranen weitaus höhere Selektivitäten.

PVA/CNTs-Hybridmembranen wurden von Jegal et al. für die Dehydratisierung von Ethanol erfolgreich in Pervaporationsversuchen eingesetzt.[26] Pervaporationsmessungen wurden mit Wasser/Ethanol (10/90 Gew.-%) Mischungen bei 40 °C und einem Permeatdruck von 0,1 mbar durchgeführt. Dabei konnte mit zunehmender CNT-Konzentration innerhalb der Hybridmembran eine starke Zunahme des Flusses erreicht werden (native PVA ~325 g/m²·h, Hybridmembran 2 Gew.-% ~540 g/m²·h und 4 Gew.-% ~725 g/m²·h). Im Falle der Selektivität wurde eine Abnahme mit steigender CNT-Konzentration beobachtet (native PVA ~800, Hybridmembran 2 Gew.-% ~775 und 4 Gew.-% ~590).[26]

CNT-Hybridmembranen können auch für die Auftrennung von rein organischen Mischungen in der Pervaporation verwendet werden. Peng et al. untersuchten Hybridmembranen aus PVA und mit chitosan-funktionalisierten MWNTs für die Auftrennung von Benzol/Cyclohexan Mischungen (50/50 Gew.-%).[27] Die MWNTs werden dabei von Chitosan entlang ihrer röhrenförmigen Struktur eingewickelt (siehe auch Kap. 3.2.1). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 40 °C durchgeführt, während die Konzentration an MWNTs in der Hybridmembran variierte. In **Abbildung 2-9** sind die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente von Peng et al. gezeigt.

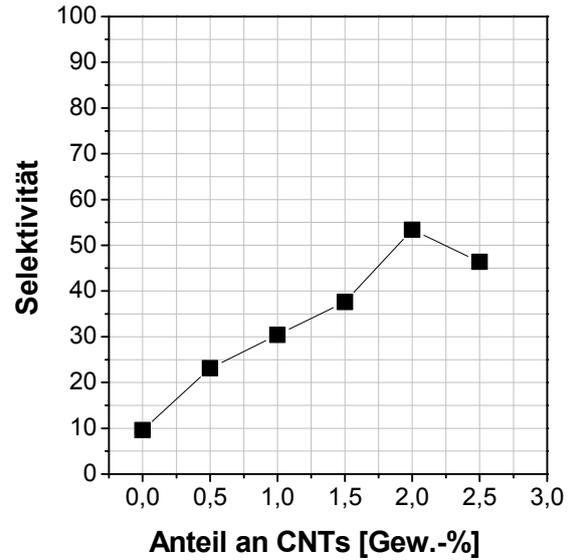
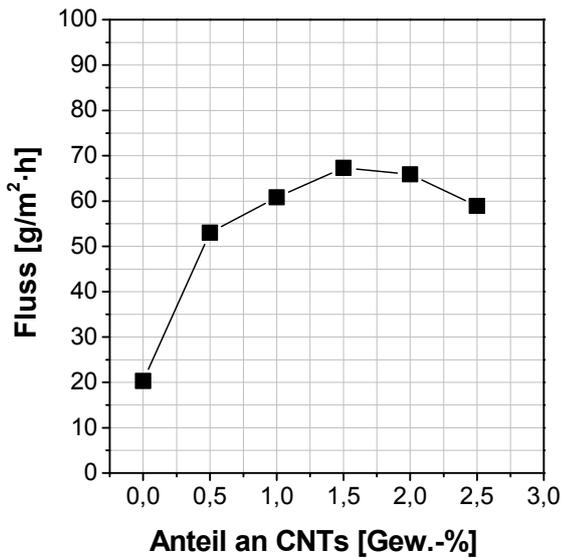


Abbildung 2-9: Konzentrationsabhängige Pervaporationsmessungen mit PVA/CNT Hybridmembranen für Benzol/Cyclohexan (50/50 Gew.-%) Mischungen bei 40 °C, Permeatdruck 1 mbar, modifiziert nach [27].

Im Vergleich zu einer nativen PVA Membran (0 Gew.-%) konnte durch den Einbau von chitosan-funktionalisierten MWNTs eine deutliche Erhöhung des Flusses erzielt werden. Des Weiteren konnte auch die Selektivität signifikant erhöht werden.

In einer weiteren Arbeit konnten Peng et al. für die Auftrennung von Benzol/Cyclohexan Mischungen (50/50 Gew.-%) Hybridmembranen aus PVA und in Cyclodextrin dispergierten CNTs synthetisieren.[28] Das Verhältnis zwischen Cyclodextrin und CNTs wurde dabei mit 30:1 angegeben. In Pervaporationsexperimenten bei 40 °C wurden mit zunehmender CNT-Konzentration (in Cyclodextrin dispergiert) höhere Flüsse und Selektivitäten im Vergleich zu einer nativen PVA Membran erreicht. Beispielsweise hat eine Cyclodextrin-CNT/PVA Hybridmembran mit 2 Gew.-% CNTs einen Fluss von 30 g/m²·h und eine Selektivität von 21 gezeigt, während eine native PVA Membran einen Fluss von 22 g/m²·h bei einer Selektivität von 17 erzielte. Eine Cyclodextrin-CNT/PVA Hybridmembran mit 6 Gew.-% CNTs erreichte sogar einen Fluss von 42 g/m²·h und eine Selektivität von 32, was in etwa der doppelten Leistung gegenüber einer nativen PVA Membran entspricht.[28]

Penkova et al. untersuchten Hybridmembranen bestehend aus Polyphenylisophtalamiden (PA) und MWNTs für die Auftrennung von Methanol/Methyl-*tert*-butylether bei 50 °C, wobei die Konzentration an Methanol im Feed variierte.[29] In **Tabelle 2-5** sind die Ergebnisse zu den Untersuchungen exemplarisch dargestellt.

Tabelle 2-5: Konzentrationsabhängige Pervaporationsmessungen mit PA/CNT Hybridmembranen für Methanol/Methyl-*tert*-butylether Mischungen bei 50 °C, Permeatdruck 1 mbar [29].

Methanol Konzentration im Feed [Gew.-%]	CNT-Konzentration [Gew.-%]	Fluss [kg·µm/m ² ·h]	Selektivität
30	0	23,5	56
50	0	37	38
30	2	34	76
50	2	56	48
30	5	44	44
50	5	65	32

Im Vergleich zu einer nativen PA Membran (0 Gew.-%) konnte mit zunehmender CNT-Konzentration in der Hybridmembran und steigender Methanolkonzentration im Feed eine Zunahme des Flusses beobachtet werden. Mit steigender Methanolkonzentration kommt es zu einer Abnahme der Selektivität für alle Membranen. Die Hybridmembran mit 2 Gew.-% CNTs erzielte gegenüber einer nativen PA Membran eine höhere Selektivität in den Untersuchungen.

Bei der Forschung auf dem Gebiet der Hybridmembranen bestehend aus Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Verbindungen für die Pervaporation sind bisher nur wenige Arbeiten bekannt. Xu et al. untersuchten Hybridmembranen bestehend aus Chitosan und verschiedenen POSS-Verbindungen für die Dehydratisierung von Wasser/Ethanol (10/90 Gew.-%) Mischungen.[30] Pervaporationsexperimente wurden bei 30 °C und einem Permeatdruck von 1 mbar durchgeführt, wobei der POSS-Anteil zwischen 1 und 9 Gew.-% betragen hat. In **Tabelle 2-6** sind exemplarisch Ergebnisse der Messungen aufgelistet.

Tabelle 2-6: Konzentrationsabhängige Pervaporationsmessungen mit einer nativen Chitosan und Chitosan/POSS-Hybridmembranen für Wasser/Ethanol (10/90 Gew.-%) Mischungen bei 30 °C, Permeatdruck 1 mbar [30].

Membrantyp	POSS-Konzentration [Gew.-%]	Fluss [g/m ² ·h]	Selektivität
Chitosan	0	52	~65
Chitosan/octaammonium-POSS	1	41	~200
Chitosan/octaammonium-POSS	9	38	~190
Chitosan/octanitrophenyl-POSS	1	22	~230
Chitosan/octanitrophenyl-POSS	9	54	~120

Durch den Einbau der POSS-Verbindungen in die Chitosanmatrix wurde eine Abnahme des Flusses, außer bei der Chitosan/octanitrophenyl-POSS Hybridmembran mit einem Anteil von

9 Gew.-% POSS, beobachtet. Die Selektivität konnte im Vergleich zu der nativen Chitosanmembran deutlich durch den Einsatz der Hybridmembranen gesteigert werden.

In einer anderen Forschungsarbeit konnten Le et al. Hybridmembranen aus Polyetherblockamiden (auch Pebax® genannt) und POSS-Verbindungen für die Auftrennung von Wasser/Ethanol (5/95 Gew.-%) Mischungen anwenden.[31] Als POSS Komponenten wurden Octa(3-hydroxy-3-methylbutyl-dimethylsiloxan)-POSS (POSS1) und Disilanolisobutyl-POSS (POSS2) verwendet. Die Pervaporationsexperimente wurden mit Hybridmembranen mit unterschiedlicher POSS-Konzentration und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Hybridmembranen zeigten eine Schichtdicke von etwa 20 µm. In **Abbildung 2-10** sind die Ergebnisse der Experimente gezeigt.

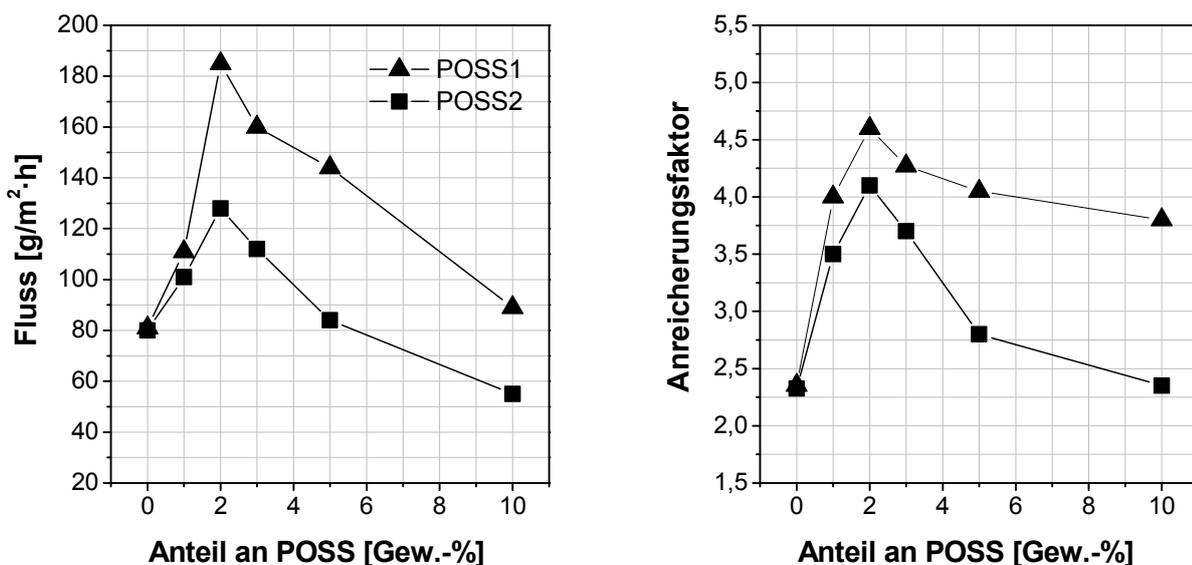


Abbildung 2-10: Konzentrationsabhängige Pervaporationsmessungen mit Pebax/POSS Hybridmembranen für Wasser/Ethanol (5/95 Gew.-%) Mischungen bei Raumtemperatur, Permeatdruck 0 mbar, modifiziert nach [31].

Insgesamt zeigen beide POSS-Hybridmembranen ähnliche Ergebnisse. Im Vergleich zu einer nativen Pebax-Membran kommt es zu einer Zunahme des Flusses und der Selektivität durch den Einsatz der Hybridmembranen. Ein Maximum beim Fluss und der Selektivität wird bei 2 Gew.-% POSS beobachtet. Bei höherer POSS-Konzentration kommt es zu einer stufenweisen Abnahme der Selektivität und des Flusses für beide POSS-Hybridmembranen.

Zhang et al. entwickelten neuartige Hybridmembranen aus PDMS und octa-methyl-POSS Verbindungen für die Auftrennung von Thiophen/*n*-Heptan (0,52/99,48 Gew.-%) Mischungen bei 70 °C.[32] Dabei wurden Hybridmembranen mit unterschiedlichen POSS-Konzentrationen verwendet. Die Schichtdicke der Hybridmembranen wurde mit ca. 18 µm angegeben. Die Trenndaten der Pervaporationsexperimente sind **Abbildung 2-11** dargestellt.

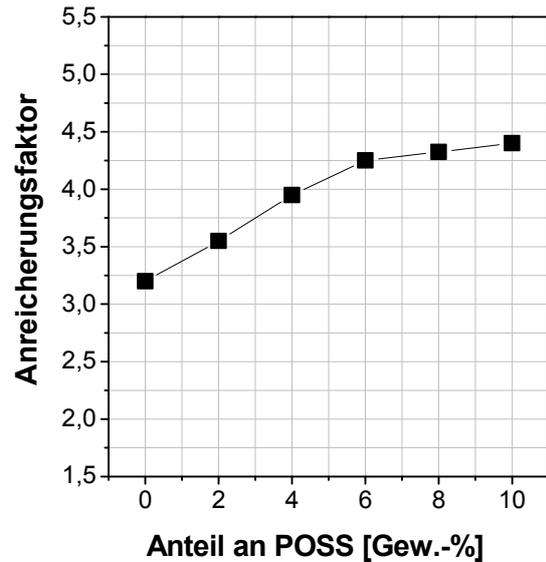
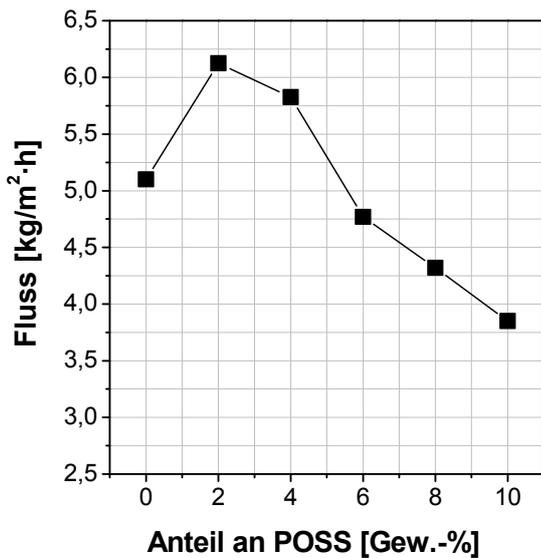


Abbildung 2-11: Konzentrationsabhängige Pervaporationsmessungen mit PDMS/POSS Hybridmembranen für Thiophen/*n*-Heptan (0,52/99,48 Gew.-%) Mischungen bei 70 °C, Permeatdruck 10 mbar, modifiziert nach [32].

Mit zunehmender POSS-Konzentration wurde eine Erhöhung der Selektivität beobachtet. Beim Fluss wurde zuerst eine Zunahme des Flusses (POSS-Konzentration bis 4 Gew.-%) erreicht, mit steigender POSS-Konzentration wurde jedoch eine Abnahme des Flusses beobachtet.

In weiteren Pervaporationsexperimenten untersuchten Zhang et al. PDMS/POSS Hybridmembranen für die Auftrennung von Benzol/*n*-Heptan und Toluol/*n*-Heptan Mischungen, wo ähnliche Ergebnisse beobachtet werden konnten wie bei den Thiophen/*n*-Heptan Mischungen.[32]

2.5 Zielsetzung

Wie in den Kapiteln zuvor beschrieben, spielt die Abtrennung von schwefelhaltigen Aromaten aus Kraftstoffen aus ökologischer und wirtschaftlicher Sicht eine wichtige Rolle. Die Entwicklung neuer effizienter Trennprozesse, um die Grenzen bestehender Verfahren zu überwinden, ist von großem industriellen Interesse. Die Pervaporation als membran-basiertes Trennverfahren gilt hierbei als eine vielversprechende Alternative zu thermischen Verfahren wie der HDS. Der Fokus sollte dabei auf der Entwicklung neuartiger Membranen liegen, um verbesserte Eigenschaften und Trenncharakteristika zu erhalten.

Ziel dieser Arbeit war es neuartige Hybridmembranen zu entwickeln, die für die Abreicherung von schwefelhaltigen Aromaten mittels Pervaporation eingesetzt werden können. Dabei diente als Basismaterial für die Membranherstellung das Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1, das unter anderem über eine hohe thermische und chemische Belastbarkeit verfügt. Als Nanopartikel wurden Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Verbindungen (POSS) ausgewählt, da diese über vielversprechende Eigenschaften verfügen und bereits in Hybridmembranen erforscht wurden.

Zu Beginn der Arbeit stand die Synthese der Copolyimide und deren Charakterisierung im Vordergrund, wobei Copolyimide mit einem möglichst hohem Molekulargewicht (>40000 g/mol) hergestellt werden sollten, um gute Filmbildungseigenschaften zu erzielen. Im nächsten Schritt sollten Hybridmembranen aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 und den Nanopartikeln (CNTs und POSS) hergestellt werden. Dabei sollten im Falle der CNT-Hybridmembranen, kommerziell funktionalisierte und in dieser Arbeit funktionalisierte CNTs verwendet werden. Durch die Funktionalisierung können Säuregruppen an den CNTs realisiert werden, um eine homogene Verteilung der CNTs im Membranpolymer zu erzielen. Durch die Säuregruppen kann außerdem eine Wechselwirkung zwischen der Polymermatrix und den CNTs über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen, die Auswirkung auf die Trenneigenschaften der Membran hat. Die POSS Verbindungen verfügten auch über reaktive organische Reste, wodurch eine kovalente Vernetzung der Membranen erfolgen konnte.

In temperaturabhängigen Pervaporationsexperimenten mit binären Mischungen aus Benzothiophen und *n*-Dodecan sollten CNT-Hybridmembranen und POSS-Hybridmembranen untersucht und mit nativen Copolyimidmembranen verglichen werden. Dabei sollten Untersuchungen mit unterschiedlicher Konzentration an Benzothiophen in den Mischungen durchgeführt werden, um die Belastbarkeit und die Trenneigenschaften der Membranen zu analysieren.

Des Weiteren sollten die in dieser Arbeit entwickelten Hybridmembranen charakterisiert werden, um das Verhalten der Membranen in den Pervaporationsexperimenten besser interpretieren zu können. Dabei sollten unter anderem die mechanischen Eigenschaften in Zug-Dehnungsexperimenten bestimmt werden. Durch Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD) und Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) sollte der Einfluss der Nanopartikel auf den mittleren Kettenabstand und das freie Volumen untersucht werden. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) Untersuchungen sollte die Verteilung der Nanopartikel innerhalb der Hybridmembranen analysiert werden.

3. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst das Membrantrennverfahren Pervaporation und die dazugehörigen Grundlagen, wie das Lösungs-Diffusions-Modell und der Stofftransport durch eine Membran ausführlich vorgestellt. Im zweiten Teil des Kapitels werden verschiedene Membranmaterialien näher erläutert. Es wird dabei auf die Substanzklasse der Polyimide eingegangen, die Basismaterial für die Membranherstellung in dieser Arbeit dienen. Des Weiteren werden Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Verbindungen näher erläutert, die in dieser Arbeit als Nanopartikel in den Hybridmembranen eingesetzt wurden.

3.1 Pervaporation

3.1.1 Prinzip und Grundlagen

Zu den Membrantrennverfahren gehört die Pervaporation, welche für die Auftrennung von flüssigen Stoffgemischen verwendet wird. Ähnlich wie bei der Gaspermeation und Dampfermeation kommen bei der Pervaporation sogenannte Lösungs-Diffusions-Membranen als Membranmaterial zum Einsatz. Die Auftrennung von flüssigen Mischungen erfolgt auf Grund unterschiedlicher Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Mischungskomponenten im Membranmaterial und nicht nach einem Größenausschlussprinzip, wie zum Beispiel bei porösen Membranen in der Mikro- oder Ultrafiltration. Mischungskomponenten mit einer höheren Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit mit dem Membranmaterial permeieren demnach bevorzugt durch die Membran und werden aus der Mischung abgetrennt.

Die aufzutrennende flüssige Mischung, das sogenannte Feed, wird bei der Pervaporation in die Trennzelle über die Membran geleitet und aufgetrennt. Mischungskomponenten mit einer höheren Affinität zum Membranmaterial permeieren bevorzugt durch die Membran und reichern sich im sogenannten Permeat an. Mischungskomponenten, die nicht bevorzugt durch die Membran permeieren, reichern sich im Retentat an. Das Retentat wird in der Regel wieder zum Feed zurückgeführt, so dass eine Art Kreislauf entsteht und eine kontinuierliche Abtrennung erfolgen kann. Das Prinzip der Pervaporation ist in **Abbildung 3-1** schematisch wiedergegeben.

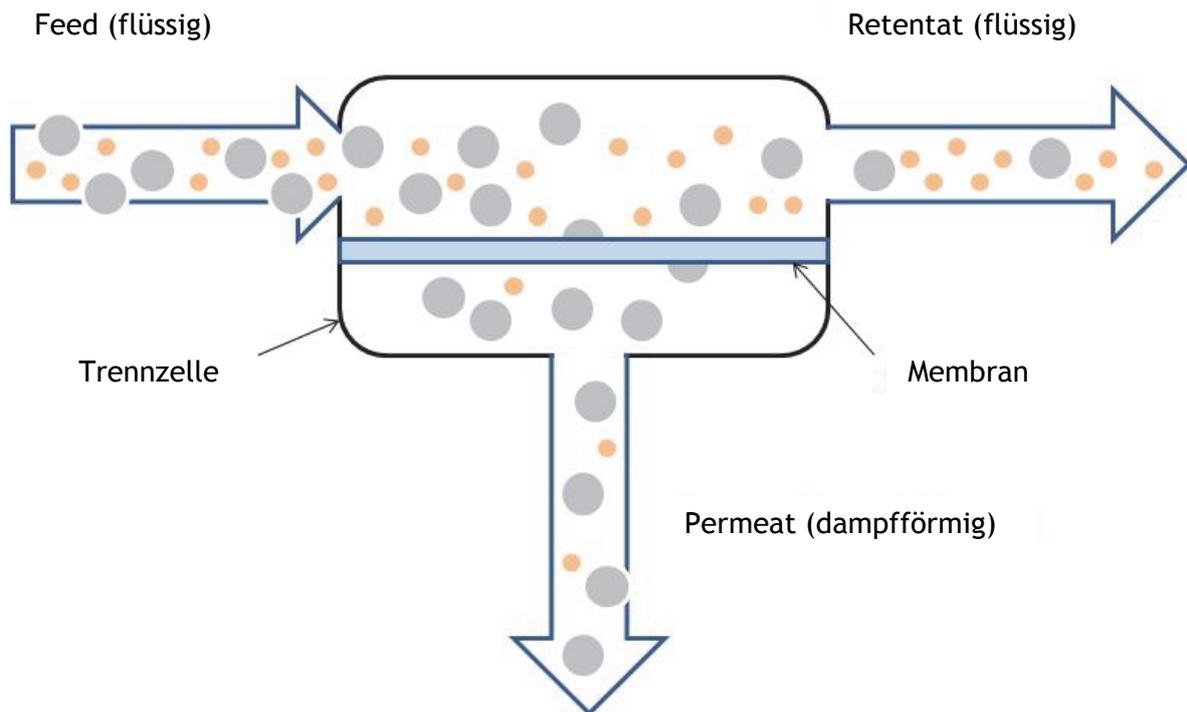


Abbildung 3-1: Prinzip der Pervaporation.

Charakteristisch für die Pervaporation ist ein Phasenübergang zwischen der Feed- und Permeatseite, wobei der Phasenübergang von flüssig (Feed) zu dampfförmig (Permeat) erfolgt. Die für den Phasenübergang benötigte Energie wird dabei dem Feed entzogen oder kann von außen zugeführt werden, welches häufig durch Erwärmen der Trennzelle erfolgt.[33] Die Triebkraft für die Permeation der Mischungskomponenten durch die Membran ist dabei die Differenz der chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten zwischen Feed- und Permeatseite. Dabei ist das chemische Potential eine Funktion der Temperatur, Konzentration, des Druckes und elektrischen Feldes. Demnach kann eine Differenz zwischen den chemischen Potentialen von Feed- und Permeatseite durch Anlegen eines Unterdrucks auf der Permeatseite erfolgen.[34]

Der Fluss J und die Selektivität α sind charakteristische Größen der Pervaporation, wobei der Fluss J die Stoffmenge beschreibt, die pro Zeiteinheit durch die Membran transportiert wird.[35] Die Selektivität α beschreibt die Trenneffizienz einer Membran und somit die Auftrennung der Mischungskomponenten. Im nächsten Kapitel werden beide Größen näher erklärt.

3.1.2 Das Lösungs-Diffusions-Modell

Den Stofftransport durch eine Lösungs-Diffusions-Membran beschreibt das gleichnamige Modell, welches bereits im 19ten Jahrhundert postuliert wurde und bis heute seine Gültigkeit besitzt. 1866 entwickelte Graham das Lösungs-Diffusions-Modell zur Erklärung der Permeation von gasförmigen und flüssigen Stoffen durch Kautschukfilme.[36] Die Forschungsgruppe um Binning et al. erweiterten 1961 das Modell auf homogene Polymermembranen.[37] Der Stofftransport von Molekülen durch eine Membran lässt sich in 3 Schritte unterteilen, wobei die Permeation sowohl von thermodynamischen als auch von kinetischen Faktoren bestimmt wird.

Im ersten Schritt werden die Mischungskomponenten an der Membranoberfläche sorbiert (thermodynamisch). Im zweiten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt die Diffusion der Komponenten durch Mikrohohlräume der Membran (kinetisch). Mikrohohlräume entstehen

auf Grund von sterischen, polaren Hinderungen und konformativen Einschränkungen der Moleküle im Polymer. Im dritten Schritt erfolgt die Desorption der Komponenten an der Membranrückseite (thermodynamisch). Dabei wird ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Membranflächen (Oberfläche und Rückseite) und den permeierenden Komponenten vorausgesetzt. In **Abbildung 3-2** ist das Lösungs-Diffusions-Modell für die Permeation von Molekülen schematisch dargestellt.

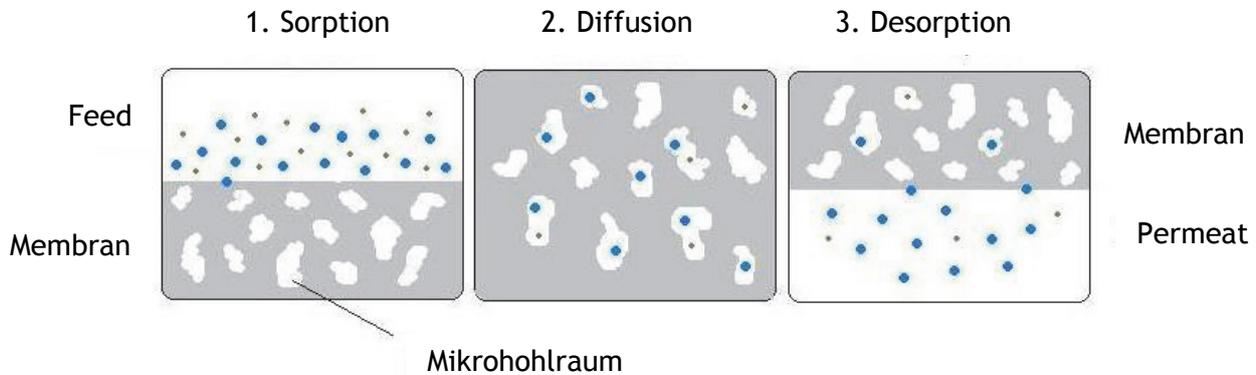


Abbildung 3-2: Prinzip des Lösungs-Diffusions-Modells.

Die Trennleistung und der Stofftransport durch eine Membran lässt sich mit der Permeabilität P beschreiben, welche sich aus dem Produkt der Löslichkeits- und Diffusionsselektivität zusammensetzt (Gl. 1).

$$P_i = S_i \cdot D_i \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Diffusionsselektivität D_i hängt von der Substratgröße und dessen Querschnitt, sowie der Beweglichkeit bzw. Starrheit der Polymerketten ab. Mit wachsender Differenz der Substratquerschnitte und Starrheit der Polymerketten nimmt die Diffusionsselektivität zu.[38-40] Die Löslichkeitsselektivität S_i hängt im Idealfall vom Verhältnis der Siedepunkte der permeierenden Moleküle ab. Entscheidend ist jedoch die Affinität der einzelnen Mischungskomponenten zum Membranpolymer. Die Löslichkeitsselektivität kann durch den Einbau bestimmter funktioneller Gruppen im Polymergerüst beeinflusst werden. Aromatische Verbindungen können mit ihrem π -Elektronen-System auf spezielle Art und Weise mit Membranmaterialien wechselwirken, die aromatische Bausteine im Polymergerüst tragen. Dieser Effekt wird als π -stacking bezeichnet und erhöht die Löslichkeit aromatischer Verbindungen deutlich, wie Beispiele in der Literatur bereits zeigten.[41, 42]

Mit Hilfe des 1. Fick'schen Gesetzes kann der Stofftransport durch eine Membran beschrieben werden (Gl. 2).

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i^M}{dl} \quad (\text{Gl. 2})$$

Gleichung 2 stellt den Zusammenhang zwischen dem Fluss J der Komponente i , die bevorzugt durch die Membran permeiert, und dem Konzentrationsgradienten $\frac{dc_i^M}{dl}$ dar, welcher als treibende Kraft im System wirkt. Dabei stellt c_i^M die Konzentration der diffundieren Komponente und l den Längskoordinatenabschnitt in Flussrichtung durch die Membran dar. Durch Integration von **Gl. 2** kann die Membrandicke δ_M in die Berechnung einbezogen werden (**Gl. 3**).

$$J_i = \frac{D_i}{\delta_M} (c_{iF}^M - c_{iP}^M) \quad (\text{Gl. 3})$$

Für den Stofftransport von Gasen durch eine Lösungs-Diffusions-Membran gilt (Gl. 4):

$$c_i^M = p_i \cdot S_i \quad (\text{Gl. 4})$$

Dabei ist die Gleichgewichtskonzentration c_i^M eines Gases i eine Funktion des Partialdruckes p_i und des Löslichkeitskoeffizienten S_i .

Durch Einsetzen von Gl. 4 in Gl. 3 erhält man unter Berücksichtigung von Gl. 1 folgende Gleichung (Gl. 5).

$$J_i = D_i \cdot S_i \frac{(p_{iF}^M - p_{iP}^M)}{\delta_M} = P_i \frac{(p_{iF}^M - p_{iP}^M)}{\delta_M} \quad (\text{Gl. 5})$$

Demnach lässt sich die Permeabilität einer Membran mit dem Massefluss J bestimmen. Der Fluss wird in der Einheit $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ angegeben. Zusätzlich kann der normalisierte Fluss angegeben werden, welcher die Membrandicke mit einbezieht und somit die Einheit $\text{kg} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ besitzt.

Die Selektivität α ist neben der Permeabilität die zweite charakteristische Größe bei der Pervaporation und gibt Informationen über die Trenneffizienz einer Membran an. Für eine binäre Mischung mit den Komponenten i und j kann Gl. 1 erweitert werden, da jede Komponente über unterschiedliche Löslichkeits- als auch Diffusionsgeschwindigkeiten verfügt. Man erhält Gl. 6.

$$P_i = S_i(c_i, c_j) \cdot D_i(c_i, c_j) \quad (\text{Gl. 6})$$

Die Selektivität α kann nun aus dem Quotienten der Permeabilitäten der Komponenten i und j gebildet werden (Gl. 7). Die ideale Selektivität α^{ideal} ist demnach das Produkt aus der Löslichkeits- und Diffusionsselektivität der Komponenten i und j .

$$a_{i,j}^{\text{ideal}} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i}{S_j} \cdot \frac{D_i}{D_j} = a_{i,j}^S \cdot a_{i,j}^D \quad (\text{Gl. 7})$$

$a_{i,j}^S = \frac{S_i}{S_j}$: Sorptions- bzw. Löslichkeitsselektivität

$a_{i,j}^D = \frac{D_i}{D_j}$: Diffusionsselektivität

Die ideale Selektivität weicht meistens von der realen Selektivität ab, auf Grund von Wechselwirkungen der Komponenten i und j untereinander und mit dem Membranmaterial. Für binäre Mischungen lässt sich die reale Selektivität α^{real} mit Hilfe der Gewichtsbrüche der Komponenten i und j im Permeat bzw. Feed ausdrücken (Gl. 8).

$$a_{i,j}^{\text{real}} = \frac{\frac{w_i^P}{w_j^P}}{\frac{w_i^F}{w_j^F}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden der normalisierte Fluss und die reale Selektivität angewendet. Zur Bestimmung der Selektivität wurden Feed- und Permeatproben mittels Gaschromatographie auf deren Zusammensetzung untersucht.

3.1.3 Stofftransport und freies Volumen

Der Stofftransport und damit die Diffusion der Mischungskomponenten durch die Membran kann durch das Modell von Pace und Datyner beschrieben werden.[43] Bei diesem Modell bilden sich temporär im Membranpolymer Kanäle, welche durch thermisch ausgelöste Bewegungen der Polymerkettensegmente entstehen und Mikrohohlräume miteinander verbinden können. Dadurch können Moleküle aus einem Mikrohohlräum in einen anderen gelangen bzw. springen und somit schließlich durch die Membran diffundieren. Takeuchi konnte in einer Computersimulation den Sprung eines Sauerstoffmoleküls von einem Mikrohohlräum in einen anderen in einem Polyethylen-ähnlichen Polymer darstellen. Dabei wurde die Änderung der potentiellen Energie für das Sauerstoffmolekül betrachtet (Abbildung 3-3).[44]

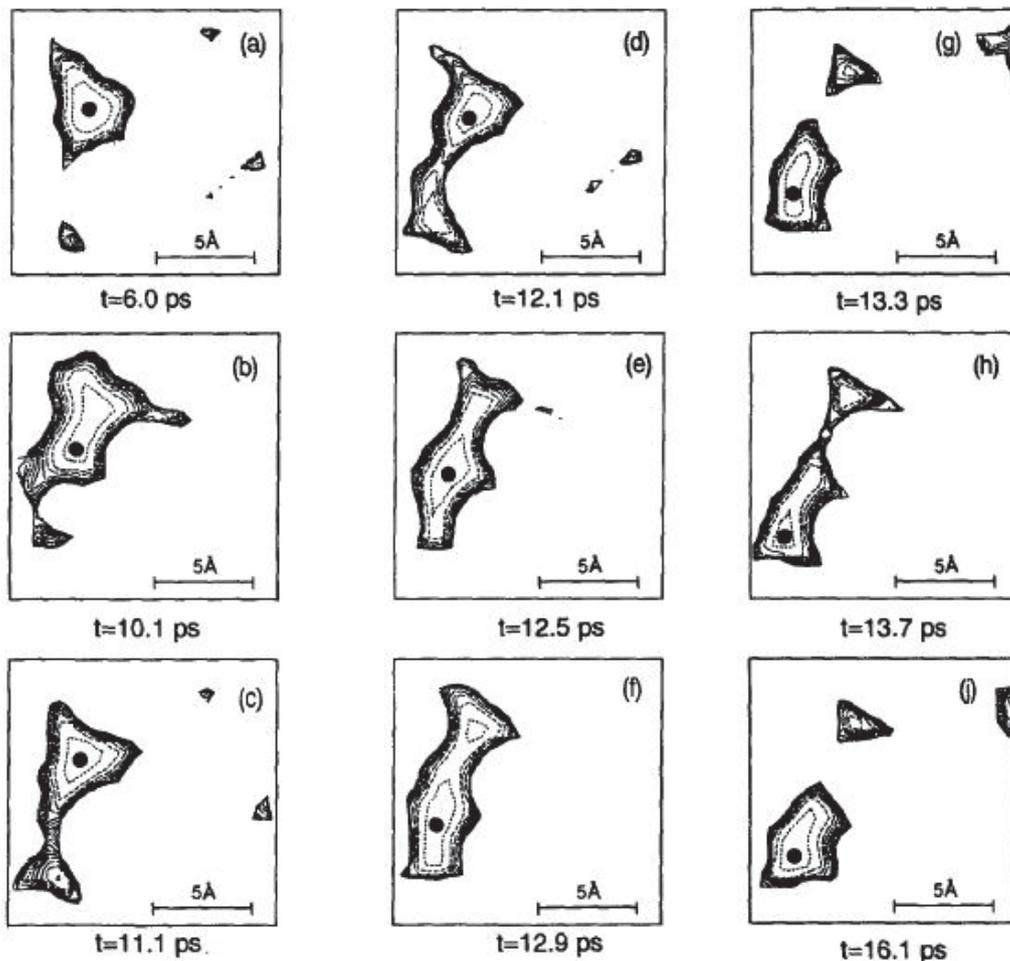


Abbildung 3-3: Computersimulation von einem Sauerstoffmolekül (schwarzer Punkt) von einem Mikrohohlräum in einen anderen, modifiziert nach [44].

Bei der Simulation befindet sich das Sauerstoffmolekül zu Beginn in einem Mikrohohlräum (a). Durch thermische Bewegung der Kettensegmente kann sich ein schmaler Kanal zu einem anderen Mikrohohlräum ausbilden (b-d). Sobald der Kanal hinreichend groß ist und die Potentialbarriere zwischen beiden Mikrohohlräumen überwunden ist, kann das Sauerstoffmolekül von dem einen Mikrohohlräum in den Anderen springen bzw. diffundieren (e-f). Nach dem Sprung schließt sich der Kanal zwischen den Mikrohohlräumen durch die Kettensegmentbewegung wieder und beide Räume liegen wieder getrennt voneinander vor (g-j).

Aus der Simulation wird ersichtlich, dass sich der Stofftransport durch umfangreiche Bewegungen der Kettensegmente und mit zunehmender Größe und Anzahl an Mikrohohlräumen erhöht.

Infolge dessen steigt die Permeabilität an, was mit einem Verlust an Selektivität verbunden ist. Bei kettenstarrten Polymeren bei denen nur kleine Bewegungen der Kettensegmente stattfinden, kommt es dagegen zu einem Anstieg der Selektivität. Da hier die Anzahl an möglichen temporären Kanälen weitaus geringer ist, diffundieren die Moleküle bevorzugt durch die Membran, welche eine höhere Affinität zum Membranmaterial zeigen. Die Permeabilität sinkt hingegen.

Das freie Volumen des Polymers spielt hierbei eine entscheidende Rolle, denn je größer die Anzahl an Mikrohohlräumen ist und somit mehr freies Volumen vorliegt, desto schneller können Moleküle in die Räume eindringen und schließlich durch die Membran permeieren. Das Gesamtvolumen oder spezifische Volumen V eines Polymers setzt sich aus dem Volumen der einzelnen Atome der Polymerketten V_0 und dem freien Volumen V_f , welches den freien Raum zwischen den Polymerketten und somit die Mikrohohlräume beschreibt, zusammen (Gl. 9).

$$V = V_0 + V_f \quad (\text{Gl. 9})$$

Das freie Volumen ist temperaturabhängig und steigt oberhalb der Glasübergangstemperatur sprunghaft an, was aus der abrupten Zunahme der Kettensegmentbewegung resultiert. Das freie Volumen eines Polymers kann mit der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) bestimmt werden, wobei die Lebensdauer von Positronen in Mikrohohlräumen eines Polymers oder einer Polymermembran ermittelt wird. Je kleiner der Mikrohohlraum, desto kürzer ist die Lebensdauer des Positrons im Mikrohohlraum. Das Prinzip der PALS wird in Kapitel 4.3.6 näher beschrieben.

Die Glasübergangstemperatur und der mittlere Kettenabstand eines Polymers können zudem Aufschluss über den Zusammenhang zwischen der Trennleistung und den Eigenschaften des Membranmaterials geben. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur kann mittels der Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt werden und die Bestimmung des mittleren Kettenabstandes erfolgt durch die Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD). Die Glasübergangstemperatur T_g kennzeichnet den Temperaturbereich bei dem Polymere vom glasartigen in den gummiartigen Zustand übergehen. Die Kettenbeweglichkeit des Polymers nimmt oberhalb der Glasübergangstemperatur stark zu, während die Beweglichkeit der Ketten unterhalb T_g praktisch eingefroren ist. Durch Veränderung der Polymerstruktur kann T_g beeinflusst werden. So wird die Glasübergangstemperatur durch polare oder voluminöse Gruppen aufgrund der verminderten Kettenbeweglichkeit erhöht, wo hingegen der Einbau von flexiblen Gruppen T_g senkt.[45]

Die WAXD kann Informationen über die innere Struktur des Polymers geben. Dabei können der Grad an Kristallinität bei teilkristallinen Polymeren und der mittlere Kettenabstand für amorphe Polymere bestimmt werden. Je größer der mittlere Kettenabstand der Polymerketten ist, desto größer ist auch das freie Volumen. Durch den Einbau von voluminösen Gruppen wird der mittlere Kettenabstand zwischen Polymerketten vergrößert, wogegen eine Vernetzung den mittleren Kettenabstand verkleinert.

3.1.4 Konditionierung von Membranen

Die Anwendung der Konditionierung oder Quellung von Membranen ist aus den gängigen Membrantrennverfahren wie der Pervaporation oder Gaspermeation bekannt. Als Konditionierung wird eine gezielte Quellung einer Membran bezeichnet, um die Trennleistung signifikant zu verbessern. Dabei wird die Membran vor dem Einsatz in einer Pervaporationsapparatur in eine Quellungslösung für eine bestimmte Zeit eingelegt. Die Quellungslösung kann aus einer einzelnen Komponente bestehen oder aus einer Lösung mit einer erhöhten Konzentration der bevorzugt permeierenden Komponente gegenüber der aufzutrennenden Mischung.

Bei der Konditionierung einer Membran dringen Moleküle, die eine höhere Affinität zum Membranpolymer aufweisen, in die Mikrohohlräume zwischen den Polymerketten ein und reichern sich dort an, wodurch es zu einer Aufweitung der Mikrohohlräume und Polymermatrix kommt. Die Kettenbeweglichkeit des Membranpolymers wird eingeschränkt, da sich die Moleküle in den Mikrohohlräumen wie Weichmacher verhalten und die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten herabsetzen. Die Polymorphologie wird bei der Konditionierung verändert und die Packungsdichte sinkt. In Folge dessen kommt es zu einer Erhöhung des freien Volumens im Membranpolymer und einem Anstieg der Permeabilität. Die Konditionierung von Polymerketten ist in **Abbildung 3-4** abgebildet.

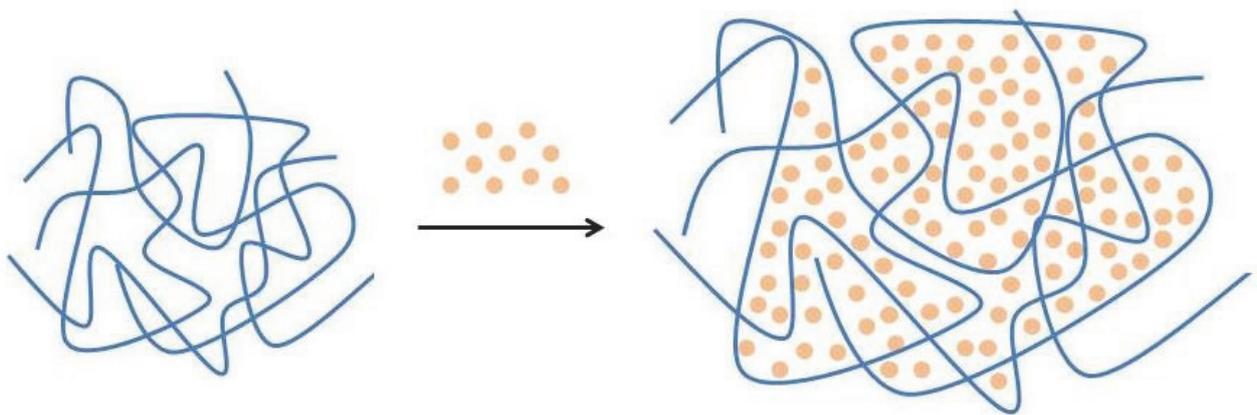


Abbildung 3-4: Konditionierung eines Polymers.

In der Regel ist mit der Erhöhung des freien Volumens und steigender Permeabilität, ein Verlust der Selektivität zu beobachten. Im Rahmen einer Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass bei temperaturabhängigen Messungen für die Abtrennung von Benzothiophen aus einer Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischung durch Konditionierung einer Polyimidmembran der Fluss deutlich erhöht werden konnte. Die Selektivität blieb über den Temperaturbereich annähernd unverändert.[46] Wird die Membran einer zu starken Quellung ausgesetzt, sinkt die mechanische Belastbarkeit der Membran und es kann sogar zur Auflösung der Membran kommen.[47]

Durch eine Vernetzung des Membranpolymers kann eine zu starke Quellung bzw. ein zu starkes Aufweiten der Polymermatrix verhindert werden. Polymerketten werden bei einer Vernetzung durch den Einbau von Vernetzermolekülen miteinander verbunden, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Eine Vernetzung der Polymermatrix schränkt die Kettenbeweglichkeit der Polymerketten ein, die Stabilität der Membran nimmt zu und die Aufweitung der Mikrohohlräume durch Konditionierung wird eingeschränkt. Folglich steigt die Packungsdichte und Permeabilität moderat an. Eine schematische Darstellung der Konditionierung eines vernetzten Polymers ist in **Abbildung 3-5** zu sehen.

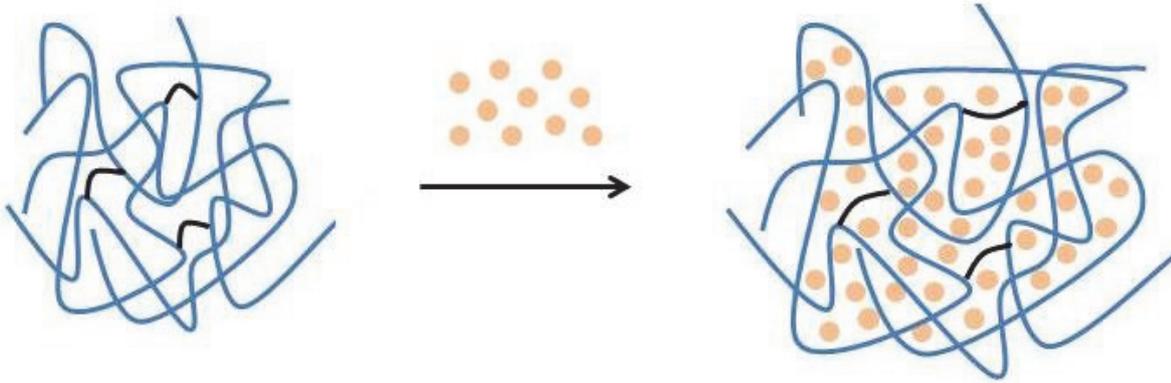


Abbildung 3-5: Konditionierung eines vernetzten Polymers (– Vernetzer).

In Untersuchungen zur Pervaporation von aromatischen/aliphatischen Mischungen mit vernetzten Copolyimidmembranen konnte gezeigt werden, dass durch eine Konditionierung eine Steigerung beim Fluss mit nur geringem Verlust an Selektivität erzielt werden konnte.[48] In einer anderen Arbeit konnte durch Konditionierung von vernetzten Copolyimidmembranen neben einem höheren Fluss auch eine erhöhte Selektivität gefunden werden.[4, 49]

Der Quellungsgrad von Polymermembranen kann mit der Sorptionkapazität SC bestimmt werden, welche sich aus der Masse der Membran im trockenen und gequollenen Zustand ergibt (Gl. 10). Die Membran wird dabei in das Quellungsmittel eingelegt und sobald sich ein konstantes Gewicht eingestellt hat, liegt eine vollständige Quellung vor.

$$SC = \frac{m_{\text{gequollen}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{gequollen}}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 10})$$

Um die Sorptionsselektivität $S_{\text{Selektivität}}$ einer Membran in einem binären Gemisch bestehend aus einer aromatischen und aliphatischen Komponente zu bestimmen, wird der Quotient aus dem Quellungsgrad der beiden Komponenten gebildet (Gl. 11).

$$S_{\text{Selektivität}} = \frac{SC_{\text{Aromat}}}{SC_{\text{Aliphatic}}} \quad (\text{Gl. 11})$$

In dieser Arbeit wurden Quellungsexperimente mit nativen Membranen und Hybridmembranen durchgeführt, um Informationen über die Stabilität der Membranen in verschiedenen Lösungen zu erhalten. Des Weiteren sollte der Einfluss der Vernetzung in den Hybridmembranen auf den Quellungsgrad untersucht werden.

3.1.5 Membranen in der Pervaporation

In der Pervaporation kommen generell 3 Arten von Membrantypen zum Einsatz. Hydrophile Membranen mit einer hohen Selektivität für Wasser werden für die Entwässerung von organischen Mischungen verwendet. Hierbei werden vor allem PAN und PVA Membranen eingesetzt.[38] Organophile Membranen zeigen eine hohe Selektivität gegenüber organischen Verbindungen und werden daher bevorzugt für die Abtrennung organischer Substanzen aus Trinkwasser oder Industrieabwässern eingesetzt. Organophile Membranen bestehen z.B. aus PDMS oder Polybutadien (PB).[50] Organoselektive Membranen werden für die Auftrennung organischer Mischungen verwendet und müssen für jedes Trennproblem angepasst werden. In der Regel zeigt eine organoselektive Membran eine erhöhte Affinität gegenüber einer Mischungskomponente, die bevorzugt durch die Membran permeiert und somit abgereichert wird. Für die Auftrennung organischer Mischungen können PDMS, Kompositmembranen aus PVA/PAN oder auch Polyimidmembranen verwendet werden.[51] In **Abbildung 3-6** sind gängige Membranmaterialien für die Pervaporation abgebildet.

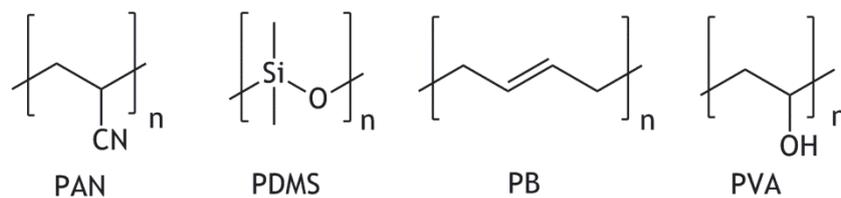


Abbildung 3-6: Membranmaterialien in der Pervaporation.

Der Bedarf nach neuen effizienteren Membranen ist in den vergangenen Jahren gestiegen. Um erfolgreich in der Industrie Anwendung zu finden, müssen Membranmaterialien besondere Eigenschaften aufweisen. Hohe mechanische, chemische und thermische Belastbarkeit und Stabilität sind von großem Interesse. Viele rein organische Membranen können diesen Anforderungen nicht in allen Punkten gerecht werden. Die Entwicklung geht deshalb in die Verwendung von Hochleistungspolymeren und die Herstellung von Hybridmaterialien. Die Entwicklung von Hybridmaterialien ermöglicht dabei die Kombination verschiedener Eigenschaften von Materialien, um so neue verbesserte Eigenschaften des Materials zu erzielen.[52] Membranen aus rein organischen Polymeren zeichnen sich in der Regel durch eine geringe Dichte, gute Elastizität und eine sehr gute Verarbeitbarkeit aus. Ihre Nachteile sind die geringe Härte und die teilweise geringe thermische Stabilität. Anorganische Membranen zeigen dagegen eine hohe mechanische Härte und thermische Stabilität. Ihre Nachteile sind eine schlechte Verarbeitbarkeit und hohe Herstellungskosten. Die Herstellung von Hybridmembranen bietet die Möglichkeit, die Vorteile organischer und anorganischer Komponenten in einem Material zu kombinieren und somit die Nachteile zu kompensieren. Dadurch können verbesserte Eigenschaften und neue Trenncharakteristika realisiert werden.[53]

3.2 Membranmaterialien

In diesem Kapitel wird zunächst die Substanzklasse der Polyimide, welche als Basismaterial für die Membranherstellung dienen, näher erläutert. Anschließend werden die Nanopartikel vorgestellt, welche für die Herstellung der Hybridmembranen in dieser Arbeit verwendet wurden. Zum Einen werden Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und zum Anderen Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Verbindungen (POSS) ausführlich beschrieben und wie sie in den Hybridmembranen zum Einsatz gekommen sind.

3.2.1 Polyimide

Polyimide zählen auf Grund ihrer einzigartigen Eigenschaften zu den Hochleistungskunststoffen und besitzen als charakteristisches Strukturelement eine Imidgruppe. Sowohl aliphatische als auch cyclische Polyimide sind bekannt und werden durch eine zweistufige Reaktion aus Dianhydriden und Diaminen hergestellt. In **Abbildung 3-7** ist die funktionelle Gruppe der Polyimide schematisch dargestellt.

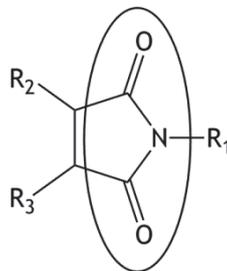


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung einer Polyimidgruppe.

Die erste Polyimidsynthese wurde bereits im Jahr 1908 entwickelt, welche nach einem einstufigen Reaktionsweg verlief und sich allerdings auf Grund der schlechten Löslichkeit als unbrauchbar erwiesen hat.[54] In den fünfziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts entwickelten Edwards und Robinson den ersten zweistufigen Reaktionsmechanismus für die Synthese von aliphatischen Polyimiden.[55] Endrey et al. und Sroog et al. konnten in den darauf folgenden Jahren erfolgreich einen Syntheseweg für die Herstellung von aromatischen Polyimiden ausarbeiten.[56]

Im ersten Schritt der Polyimidsynthese wird durch Addition eines Dianhydrids mit einem Diamin eine Polyamidsäure gebildet, welche im zweiten Schritt durch Imidisierung über eine Polykondensationsreaktion zum Polyimid umgesetzt wird. Die Ausbildung zum Polyimid kann durch thermische oder chemische Imidisierung erfolgen, wobei im Rahmen dieser Arbeit stets chemisch imidisiert wurde. Die chemische Imidisierung erfolgt unter Zugabe von Kondensationsmitteln, welche den vollständigen Umsatz begünstigen. Das Reaktionsschema für die Herstellung eines Polyimides ist in **Abbildung 3-8** dargestellt.

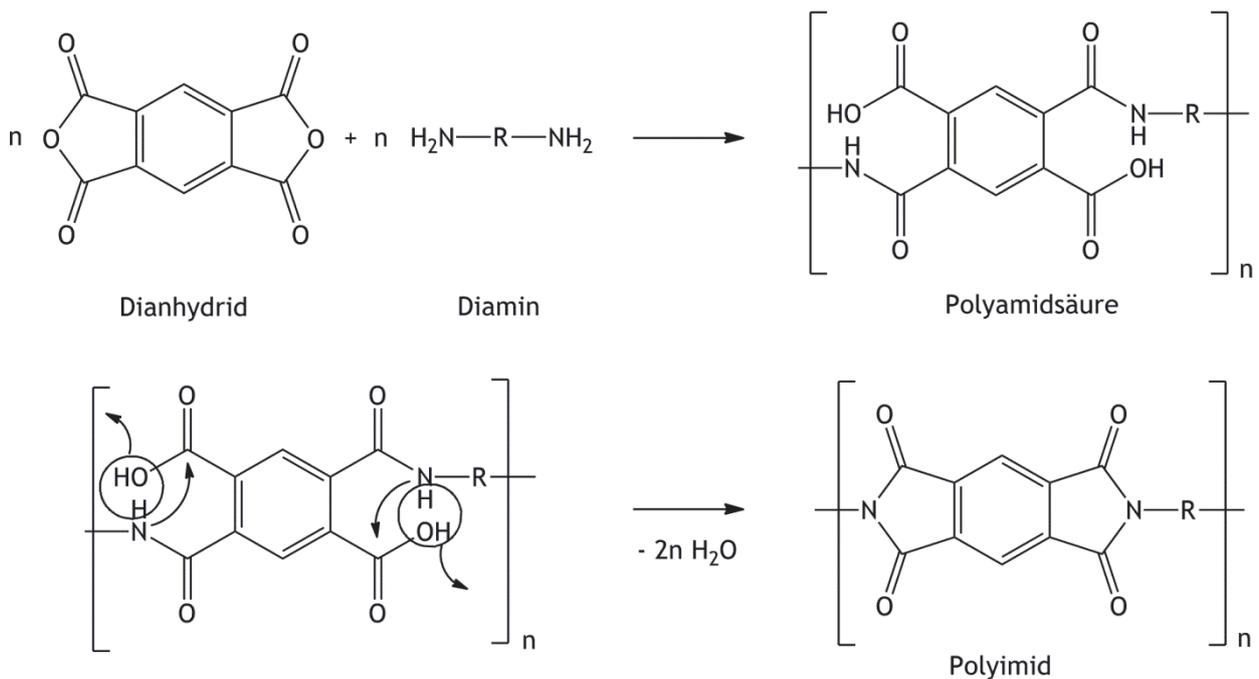


Abbildung 3-8: Mechanismus einer Polyimidsynthese.

Die Synthese von Polyimiden gehört zu den Stufenwachstumsreaktionen, somit werden hohe Polymerisationsgrade erst bei hohen Umsätzen erzielt.[45] Hohe Molekulargewichte können nur unter bestimmten Reaktionsbedingungen erzielt werden. So werden für eine erfolgreiche Synthese u.a. ein äquimolares Verhältnis und eine hohe Reinheit der Monomere, sowie des basischen Lösungsmittels vorausgesetzt. Bei einer äquimolaren Einwaage, welche einem äquimolaren Verhältnis der funktionellen Gruppen entspricht, ergibt sich für eine Polykondensation die vereinfachte Carothersgleichung, welche den Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad P_n und dem Umsatz p beschreibt (Gl. 12).

$$P_n = \frac{1}{(1-p)} \quad (\text{Gl. 12})$$

Polyimide zeichnen sich durch ihre besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften aus und eignen sich daher als Membranmaterial für die Pervaporation. Sie zeigen eine hohe thermische und chemische Stabilität auf. So sind viele rein aromatische Polyimide nicht schmelzbar und chemisch sehr beständig gegenüber konzentrierten Säuren und vielen organischen Lösungsmitteln. Gegenüber anderen temperaturbeständigen Kunststoffen zeigen Polyimide eine hohe Flammfestigkeit und eine geringere Änderung in den physikalischen und mechanischen Eigenschaften über einen großen Temperaturbereich. So hält Kapton®, ein kommerziell erhältliches Polyimid von der Firma DuPont, langfristig Temperaturen von 200 °C und kurzfristig sogar Temperaturen von über 400 °C aus und wird als Schutz- und Isoliermaterial eingesetzt.[57] Matrimid® von der Firma Huntsman wird als Hochtemperaturkleber und als Membranmaterial für die Gastrennung verwendet. Polyimidmembranen finden außerdem Anwendung in der Aufbereitung von Industrieabwässern, sowie bei der Biogas und Erdgas Aufbereitung.[58]

In der Raumfahrt werden Polyimide u.a. auf Grund ihrer hohen UV-Stabilität und Strahlenbeständigkeit eingesetzt. So werden z.B. Aluminium bedampfte Polyimidfolien vor Sonneneinstrahlung und Wärmeeinwirkung von Triebwerken oder zur thermischen Isolierung von Weltraumanzügen verwendet.[59] Des Weiteren zeigen Polyimide gute Halbleitereigenschaften,

welche in der Elektroindustrie für Kabelisolierungen oder für flexible Leiterplatten Verwendung finden.[60]

Mit zunehmender Intensität wird schon seit mehr als 40 Jahren an Polyimidmembranen geforscht, wobei die Anzahl an Publikationen in den letzten zwei Jahrzehnten gestiegen ist. In **Abbildung 3-9** ist schematisch die Anzahl an Publikationen der letzten 20 Jahre dargestellt.

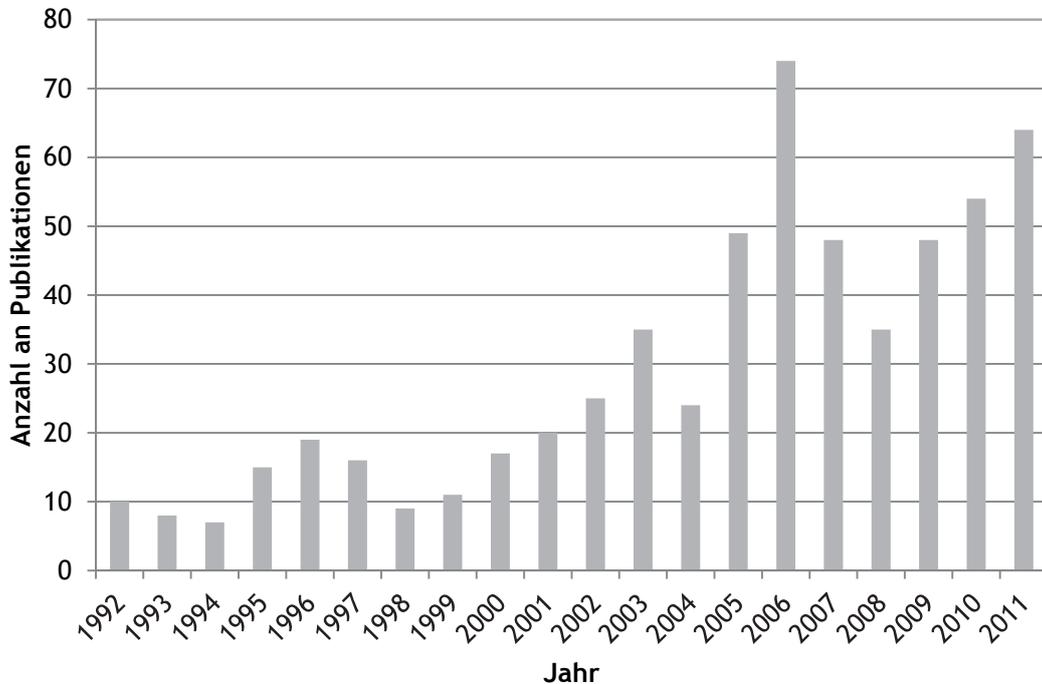


Abbildung 3-9: Anzahl der gefundenen Publikationen für „Polyimide AND Membrane“ bei der Suchmaschine „Scopus“.

Die Herstellung und Verwendung von Copolyimiden als Membranmaterial ist von großem Interesse, da durch den Einbau verschiedener Diamine unterschiedliche Funktionalitäten in das Polymergerüst eingebaut werden können. Besitzt eine Diaminkomponente eine funktionelle Gruppe, wie z.B. eine Carboxylgruppe, kann das Copolyimid nachfolgend vernetzt werden. Durch eine Vernetzung entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, welches sich auf die Polymereigenschaften und damit auch auf die Trenneigenschaften auswirken kann. Die Vernetzung und damit die Ausbildung eines Netzwerkes führt in der Regel zu einer Verminderung der Permeabilität und zu einer Erhöhung der Selektivität, wenn auch diese Aussage nicht immer zutrifft. In der Gastrennung konnte durch eine Vernetzung sogar eine erhöhte Permeabilität bei einer gleichbleibenden Selektivität gefunden werden.[61] Die Anzahl an Vernetzungsstellen im Polymergerüst und damit der maximale Vernetzungsgrad kann durch unterschiedliche Verhältnisse m:n der beiden Diamine, d.h. die Anzahl der funktionellen Gruppen im Polymer, zueinander gesteuert werden (**Abbildung 3-10**).

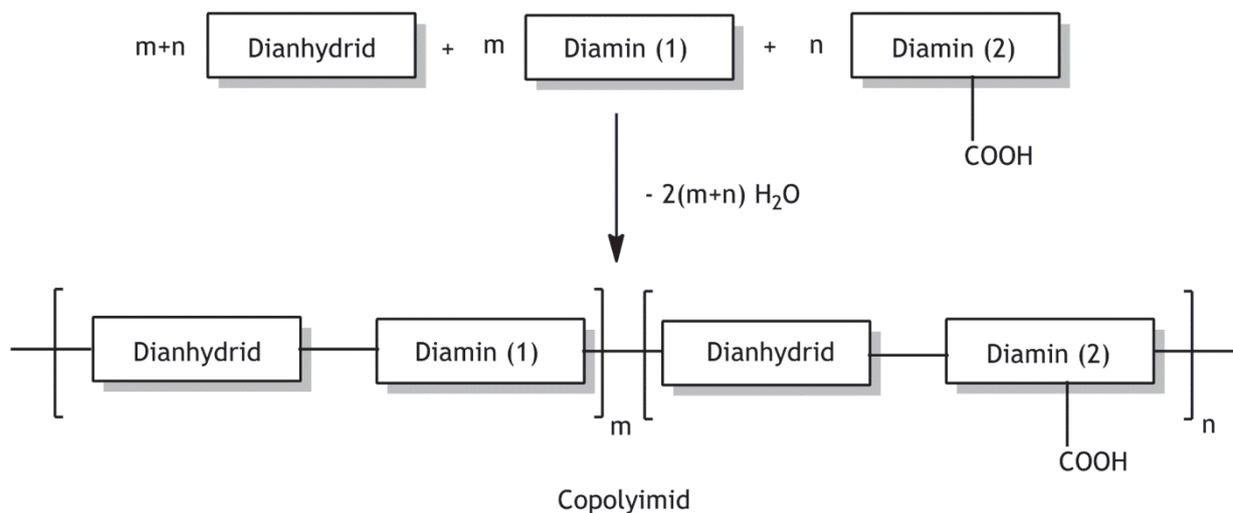


Abbildung 3-10: Copolyimidsynthese.

Im Rahmen einer Arbeit von Staudt-Bickel und Koros konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung eines Copolyimids bestehend aus 6FDA-mPD/6FDA-DABA 9:1 an Stelle des 6FDA-mPD Polyimids eine verbesserte Quellungsresistenz gegenüber CO_2 erzielt werden konnte. Die verbesserten Eigenschaften werden auf den Einbau von 3,5-Diaminobenzoessäure (DABA) in das Polymergerüst zurückgeführt, wobei es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen und den Polymerketten kommt.[62]

Die Möglichkeit einer Vernetzung spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Membranen. Durch eine Vernetzung wird die Formstabilität der Polymermatrix erhöht, die Quellung reduziert und thermische sowie mechanische Eigenschaften verändert. Die Auswirkungen auf die Trenneigenschaften einer Membran hängen insbesondere von der Art der Vernetzung, dem Vernetzungsgrad, aber auch von den Eigenschaften des Vernetzers und vom Membranpolymer ab. So konnten die Trenneigenschaften von Membranen für die Pervaporation und Gastrennung durch eine Vernetzung des Membranmaterials verbessert werden.[40, 42]

Katarzynski hat in ihren Untersuchungen über die Auftrennung von Naphtalin/*n*-Decan Mischungen vernetzte Copolyimide verwendet. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch eine Vernetzung der Copolyimidmembranen höhere Selektivitäten erzielt wurden. Die Vernetzung führte gleichzeitig zu einer Abnahme des Flusses, wobei die Auswirkung der Vernetzung auf die Trenneigenschaften von der Molekülgröße des Vernetzers abhing.[63]

Eine Vernetzung des Membranmaterials kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. So werden überwiegend Reagenzien, mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (z.B. Dialkohole, Epoxide) als Vernetzer eingesetzt, um z.B. eine kovalente oder nicht kovalente Vernetzung durchzuführen. Eine nicht kovalente Vernetzung wird auch als physikalische Vernetzung bezeichnet und wird z.B. durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den funktionellen Gruppen des Polymers und dem Vernetzer dargestellt. Da diese beiden Arten der Vernetzung im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird auf andere Arten der Vernetzung, wie z.B. der ionischen Vernetzung, nicht näher eingegangen.

Eine kovalente Vernetzung kann durch eine säurekatalysierte Reaktion zwischen Carboxylgruppen und Dialkoholen während der Membranherstellung erzielt werden. Dabei wird in der Regel ein Katalysator auf Grund der relativ geringen Reaktivität der Alkoholgruppen eingesetzt. Bei hohen Temperaturen kommt es unter Wasserabspaltung zu einer

Veresterungsreaktion und zur Ausbildung einer kovalenten Vernetzung des Polymers. Eine kovalente Vernetzung über ein Dialkohol ist in **Abbildung 3-11** schematisch dargestellt.

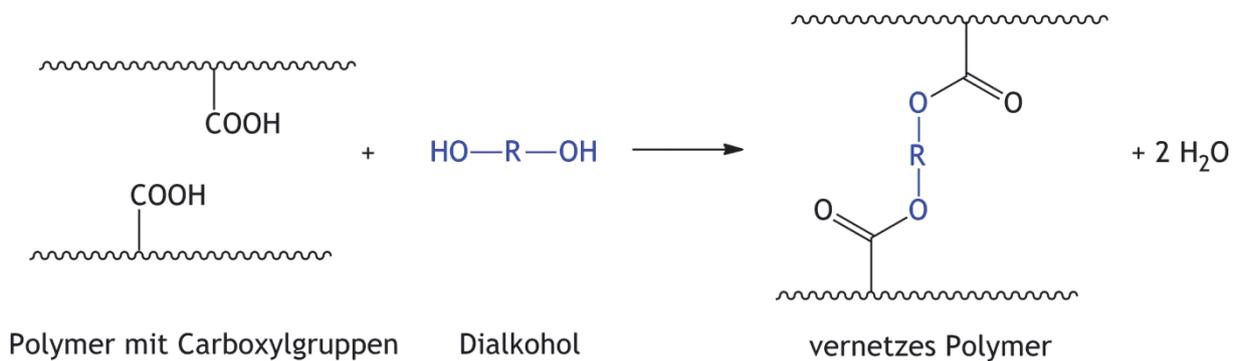


Abbildung 3-11: Reaktionsschema einer kovalenten Vernetzung.

Eine nicht kovalente bzw. physikalische Vernetzung kann z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den funktionellen Gruppen des Vernetzers und des Membranpolymers ausgebildet werden. So können funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren, die Carboxylgruppen am Ende der Röhren oder an Defektstellen tragen, mit Carboxylgruppen des Membranpolymers über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken (**Abbildung 3-12**).

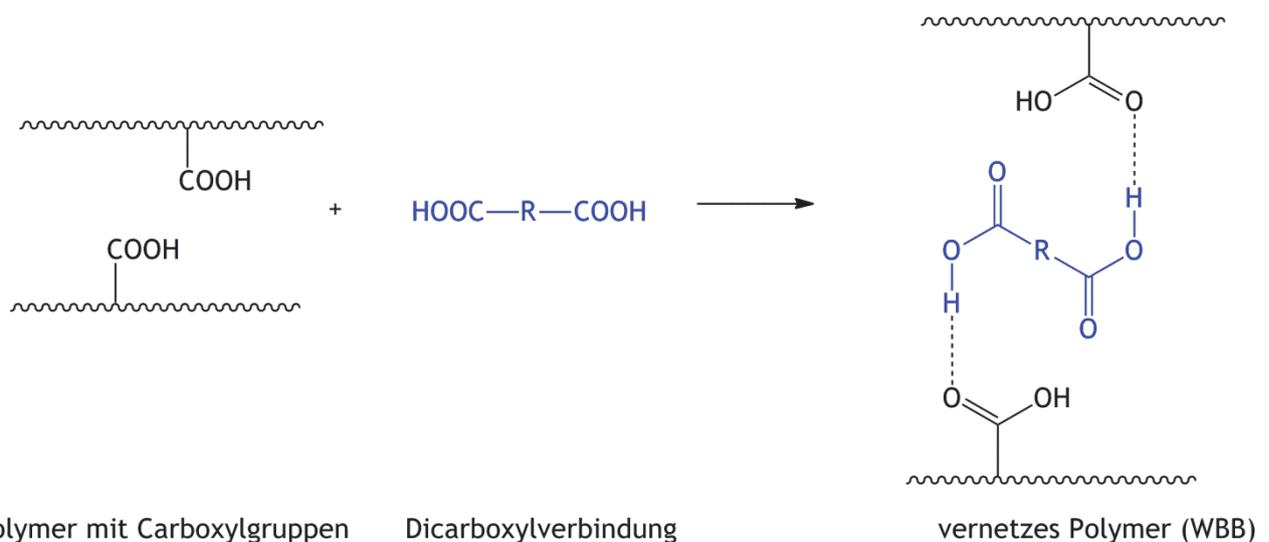


Abbildung 3-12: Reaktionsschema einer nicht-kovalenten bzw. physikalischen Vernetzung, Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich Copolyimide durch ihre mechanische, chemische und thermische Stabilität für den Einsatz als Membranmaterial besonders gut eignen. Durch den Einbau von funktionellen Gruppen in das Polymergerüst, kann eine Weiterverarbeitung wie zum Beispiel eine Vernetzung ermöglicht werden. Für das Ziel der Arbeit, die Entwicklung von Hybridmembranen, wurden daher Copolyimide als Basismaterial für die Herstellung von Hybridmembranen ausgewählt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Copolyimide aus 4, 4'-Hexafluoroisopropyliden diphthalsäureanhydrid (6FDA) und den Diaminen 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (4MPD) und 3,5-Diaminbenzoesäure (DABA) hergestellt. Das daraus resultierende Copolyimid hat die

Bezeichnung 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n, wobei das Verhältnis m:n der Diamine hauptsächlich 49:1 betragen hat. Das 6FDA und das 4MPD verfügen über sperrige Substituenten (-CF₃ und -CH₃), welche das freie Volumen im Polymer vergrößern und somit zu höheren Permeationseigenschaften führen. Die Säuregruppe am DABA gibt die Möglichkeit einer Weiterverarbeitung bzw. der Vernetzung.

In einer Diplomarbeit konnte das Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 als Membranmaterial bereits erfolgreich in Pervaporationsversuchen für die Auftrennung schwefelhaltiger Aromaten aus binären Gemischen untersucht werden. Dabei zeigte das Copolyimid eine gute Stabilität und Trenneffizienz. Im Vergleich zu anderen Copolymer-Verhältnissen konnten höhere Flüsse ohne signifikanten Verlust an Selektivität erreicht werden.[46]

3.2.2 Hybridmaterialien

Als Hybridmaterialien bezeichnet man Materialien, die durch Kombination mehrerer Komponenten zusammengesetzt sind und dadurch neue Eigenschaften aufweisen. Eine solche Kombination ermöglicht es bestehende Materialien durch Eigenschaften anderer Materialien zu ergänzen und zu verbessern.[52] So können mechanische, chemische oder physikalische Eigenschaften durch den Einbau von Nanopartikeln entscheidend verändert werden. Der Einbau von Nanopartikeln in eine Polymermatrix hat Auswirkung auf die Trenneigenschaften einer Membran, wobei die Entwicklung zu immer kleineren Partikeln geht.[64] Je nach Art und Funktionalität der Nanopartikel können der Fluss und die Selektivität verändert werden. Kohlenstoffnanoröhren, englisch: carbon nanotubes (CNTs), und Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Verbindungen (POSS) sind Nanopartikel und verfügen über einzigartige Eigenschaften, die sie für die Anwendung in Hybridmembranen interessant machen. Im Folgenden werden beide Nanopartikel näher erläutert und wie sie als Hybridmembranen in dieser Arbeit eingesetzt werden.

3.2.2.1 Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)

Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) wurden in den 1990ern erstmals entdeckt und kurze Zeit später von Smalley et al. erfolgreich hergestellt. CNTs können allgemein betrachtet als eine einzelne gerollte Graphenschicht beschrieben werden, die einem Zylinder bzw. einer Röhre entspricht. Abgesehen von möglichen Defektestellen innerhalb der CNT-Struktur bestehen CNTs ausschließlich aus sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in einer wabenartigen Struktur in Form einer Röhre angeordnet sind. Es gibt verschiedene Strukturen der Nanoröhren, die vom geraden oder schrägen Einrollen der wabenartigen Struktur abhängen. So können durch das Einrollen helikale bzw. schraubenartig gewundene oder chirale Strukturen entstehen, welche man im Englischen als armchair, zig-zag und achiral bezeichnet.[65]

Man unterscheidet zwischen ein- und mehrwandigen CNTs, den single-walled carbon nanotubes (SWNTs) und den multi-walled carbon nanotubes (MWNTs). SWNTs bestehen aus einer einzelnen Graphenschicht, welche zu einer Röhre gerollt wurde. SWNTs zeigen einen Innendurchmesser von durchschnittlich 1-2 nm und können eine Länge von einigen Zentimetern erreichen. Mehrwandige CNTs, die MWNTs, bestehen aus mehreren gerollten Graphenschichten, die so gesehen ineinander gesteckt sind und ein Röhrenbündel darstellen. Der Abstand zwischen den

inneren Nanoröhren beträgt ca. 0,35 nm. Der Gesamtdurchmesser von MWNTs kann zwischen 2-100 nm liegen, wobei MWNTs eine Länge von mehreren Mikrometern ($>10 \mu\text{m}$) erreichen können. In **Abbildung 3-13** werden die Strukturen von SWNTs und MWNTs gezeigt.[65]

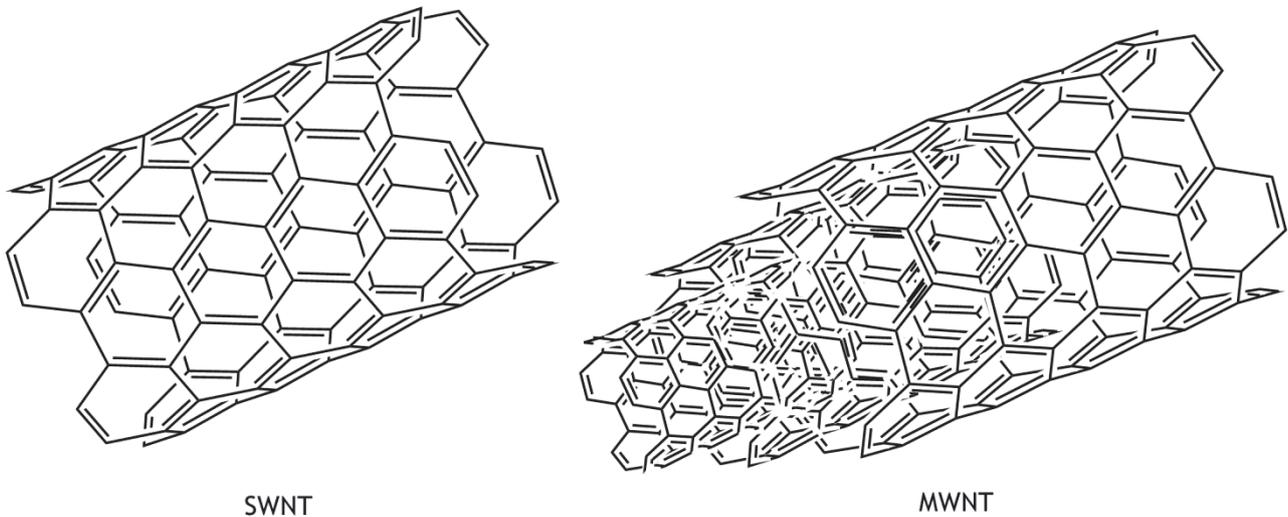


Abbildung 3-13: Verschiedene Strukturen von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs), links: single-walled carbon nanotube (SWNT), rechts: multi-walled carbon nanotube (MWNT).

Zu den drei wichtigsten Herstellungsmethoden von CNTs zählen der Lichtbogen, das Laser-Verdampfen und die CVD-Methode (chemical vapor deposition). Mit dem Lichtbogen und Laser-Verdampfen werden vor allem SWNTs hergestellt. Beim Lichtbogen-Verfahren wird als Energiequelle Elektrizität benutzt, welche zur Evaporation von metalldotierten Kohlenstoffelektroden im Lichtbogen führt.[66] Beim Laser-Verdampfen werden metalldotierte Kohlenstoffproben mit hoch intensiven Licht bestrahlt.[67] Mittels CVD-Methode werden MWNTs hergestellt, wobei die Methode auf dem Abbau von kohlenstoffhaltigen Gasen mit katalytischen Nanopartikeln beruht.[68]

CNTs verfügen über eine Vielzahl ausgezeichneter Eigenschaften. Aufgrund ihrer Struktur zeigen sie eine sehr hohe chemische und thermische Stabilität, sowie herausragende mechanische und elektrische Eigenschaften. CNTs können Temperaturen von $>1000 \text{ }^\circ\text{C}$ aushalten und zeigen eine Wärmeleitfähigkeit von mehr als $3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, was dem Doppelten von Diamant entspricht. Bei der Zugfestigkeit und dem Elastizitätsmodul zeigen CNTs einzigartige Eigenschaften. Das Elastizitätsmodul von SWNTs liegt bei $50\text{-}500 \text{ GPa}$, das von MWNTs bei $10\text{-}60 \text{ GPa}$. So besitzen CNTs eine 100 mal höhere Zugfestigkeit als Stahl und eine 10 mal höhere als Kevlar.[65] Für die Elektronikindustrie ist die hohe Strombelastbarkeit von CNTs gegenüber Kupferdrähten von großem Interesse (Faktor 1000).[69] CNTs finden außerdem Anwendung als Feldemissionsmaterialien, chemische Sensoren und in nanoelektronischen Geräten.[70, 71] Durch den Einbau von CNTs in Hybridmaterialien können bestehende Eigenschaften verändert bzw. verbessert werden. So können CNTs zur Gewichtsreduzierung eingesetzt werden, was sie für Anwendung in der Raumfahrt, Automobil- und Flugzeugindustrie interessant macht.

Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften sind CNTs als Additive für die Herstellung von Hybridmembranen von großem Interesse. Der Einbau von CNTs in eine Polymermatrix kann zu neuen Trenneigenschaften des Membranmaterials führen. Aufgrund der voluminösen Struktur von CNTs wird das freie Volumen im Polymer vergrößert, was zu größeren Permeabilitäten führt. Um keine drastische Abnahme in der Selektivität zu erzielen, können funktionalisierte CNTs mit dem Polymer vernetzt werden.

In den vergangenen Jahren konnten bereits erfolgreich Hybridmembranen aus CNTs und Polymeren hergestellt werden, welche verbesserte mechanische Eigenschaften und vielversprechende Trenneigenschaften zeigten (siehe Kap. 2.4). Im Vergleich zu reinen Polymermembranen zeigen Hybridmembranen eine höhere chemische und thermische Stabilität. Im Vergleich zu anorganischen Membranen zeigen sie eine exzellente mechanische Stabilität und einfache Handhabung. Wirtschaftlich gesehen, können Hybridmembranen kostengünstiger hergestellt werden als rein anorganische Membranen.[53]

Unfunktionalisierte CNTs zeigen eine hohe Affinität zur Ausbildung von Agglomeraten.[72] Um eine homogene Verteilung von CNTs zu erreichen, können diese funktionalisiert werden. Allgemein kann eine Funktionalisierung von CNTs durch eine chemische Behandlung mit einer starken Säure erfolgen. Dabei werden an möglichen Defektstellen und an den Enden der CNTs funktionelle Gruppen realisiert.[73] Neben einer solchen Behandlung gibt es auch sogenannte nicht-kovalente Funktionalisierungsarten, dabei können CNTs z.B. von einer Polymerkette (Chitosan) eingewickelt werden. In **Abbildung 3-14** sind einige Funktionalisierungsmethoden an CNTs dargestellt.

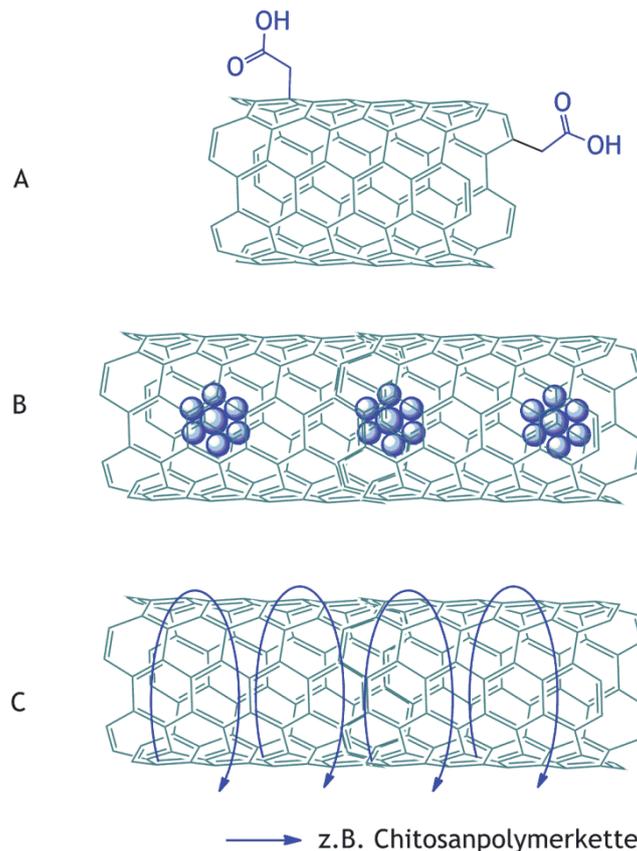


Abbildung 3-14: Funktionalisierungsmöglichkeiten von CNTs; A: chemische Behandlung mit Säuren, B: Einbau von Molekülen in das CNT-Innere (z.B. Fullerene), C: Nicht-kovalente Funktionalisierung mit Chitosan.

Eine Behandlung von MWNTs mit einer starken Säure führt zu funktionellen Gruppen an den Enden und an möglichen Defektstellen der Nanotubes. Mit Salpetersäure können so Carboxylgruppen an den CNTs realisiert werden, welche mit anderen funktionellen Gruppen wechselwirken können (**Abb. 3-14 A**). Durch den Einbau von funktionalisierten CNTs in einem Polymer kann eine Vernetzung der Polymermatrix erfolgen. Die funktionellen Gruppen der CNTs

können mit funktionellen Gruppen des Polymers je nach Funktionalität eine kovalente oder nicht-kovalente Bindung eingehen. Sind Säuregruppen im Polymer vorhanden, so können Carboxyl-funktionalisierte CNTs und die Säuregruppen H-Brücken ausbilden und damit zu einer nicht-kovalenten bzw. physikalischen Vernetzung des Polymers führen. Eine solche Vernetzung wurde in dieser Arbeit verwendet und ist in **Abbildung 3-15** schematisch dargestellt.

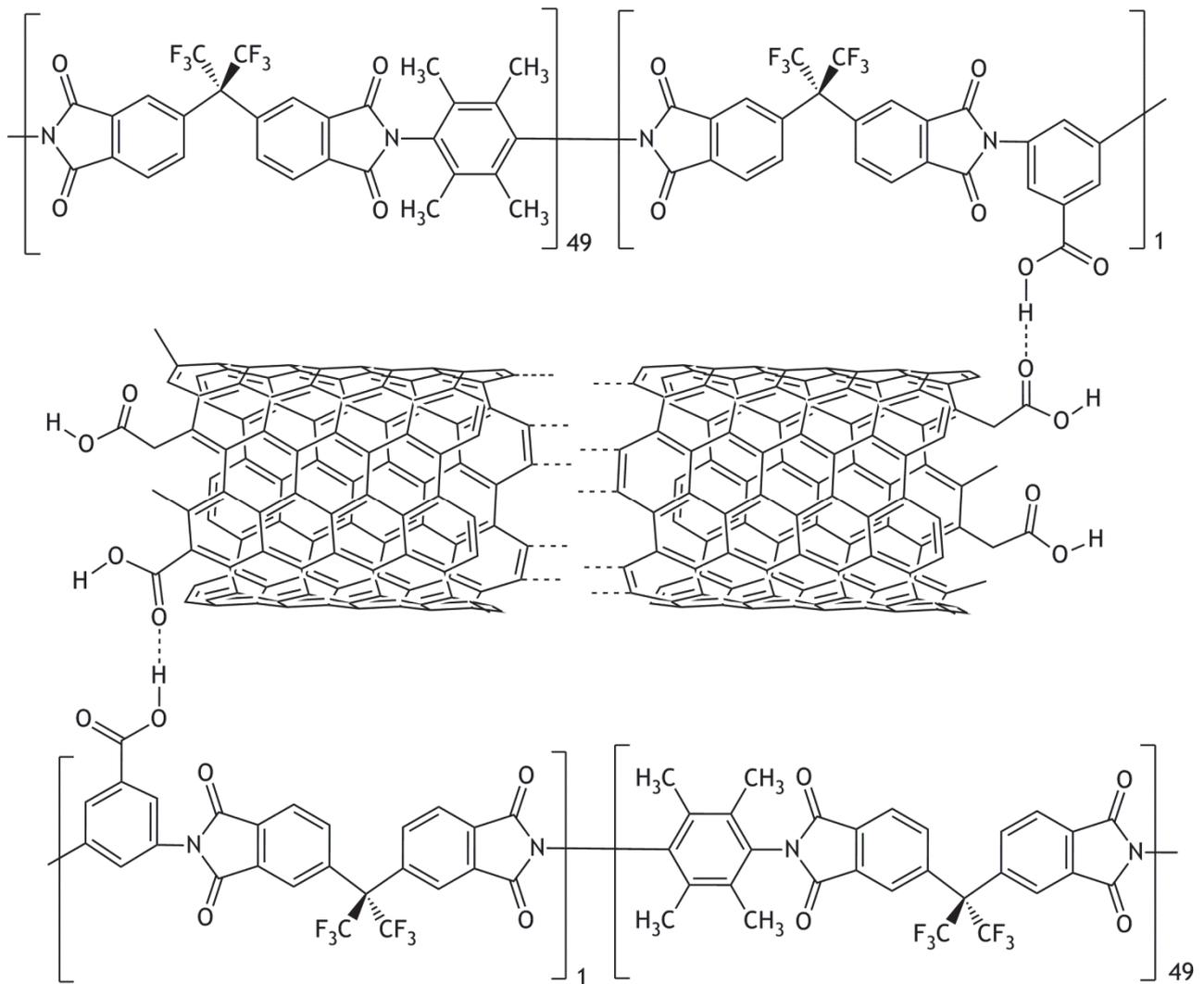


Abbildung 3-15: Nicht-kovalente bzw. physikalische CNT-Vernetzung über H-Brücken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden funktionalisierte SWNTs und MWNTs als Additive in Hybridmembranen verwendet. Die funktionalisierten SWNTs und MWNTs verfügten über Carboxylgruppen an möglichen Defektstellen und an den Enden der Nanotubes. Neben kommerziell erworbenen SWNTs und MWNTs mit Carboxylgruppen wurden reine MWNTs in dieser Arbeit funktionalisiert. Als reine MWNTs dienten Baytubes® C150P von der Firma Bayer MaterialScience, an denen die Funktionalisierung mit konzentrierter Salpetersäure realisiert wurde. Die Funktionalisierung der CNTs wurde mittels Elementaranalyse im Hinblick auf den Sauerstoffgehalt untersucht. Um eine homogene Verteilung der Nanotubes in den Hybridmembranen zu erzielen, wurden die funktionalisierten Nanotubes in der Polymerlösung mittels Ultraschallsonotrode dispergiert.

3.2.2.2 Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)

Seit ihrer Entdeckung in den 1940er Jahren finden Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Verbindungen in vielen Bereichen der Forschung Anwendung, wie z.B. in der Elektrotechnik, als Katalysatoren und Nanocomposite.[74] POSS Verbindungen bestehen aus klar definierten Silicium-Sauerstoff-Strukturen, welche das Grundgerüst bzw. den Kern bilden. Der Kern kann durch Funktionalisierung an den Siliciumatomen mit organischen Gruppen versehen werden. Die allgemeine Summenformel für POSS Verbindungen lautet $\text{RSiO}_{3/2}$ bzw. $\text{RSiO}_{1,5}$, wobei R einen organischen Rest darstellt. Dadurch stellen POSS Verbindungen eine Art Hybridverbindung dar, da sie aus einem anorganischen Teil (Kern) und einem organischen Teil (den organischen Resten) bestehen. Im Gegensatz zu klassischen Siliciumverbindungen werden hier sowohl anorganische als auch organische Eigenschaften kombiniert, was zu einzigartigen Eigenschaften der POSS Verbindungen führt und sie für die Herstellung von Hybridmaterialien interessant macht.

POSS Moleküle können in verschiedenen Strukturen vorliegen. Zu den bekanntesten Strukturen zählen eine zufällige, eine Leiter-, Halbkäfig- oder Käfig-Struktur, wobei die Käfigstrukturen zu den wichtigsten und stabilsten Verbindungen zählen. Käfigstrukturen können in verschiedenen Größen vorliegen und sind nach T_n definiert, wobei n die Anzahl an Siliciumatomen angibt (z.B. 8, 10 oder 12). Die Größe der Käfigstruktur liegt zwischen 1-3 nm, wobei der anorganische Kern eine Größe von ca. 0,5 bis 0,7 nm besitzt.[74, 75] In **Abbildung 3-16** ist die allgemeine Strukturformel für eine POSS Käfigstruktur T_8 schematisch dargestellt.

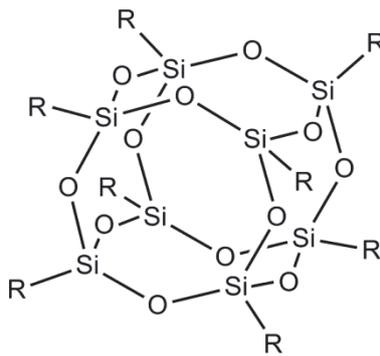


Abbildung 3-16: Allgemeine T_8 Käfigstruktur einer Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Verbindung.

POSS Verbindungen zeigen eine hohe Symmetrie im Nanometerbereich und werden als Nanopartikel mit einer Zero-dimensionalen Anordnung (0-D) bezeichnet.[76] Sie verfügen über einige ausgezeichnete Eigenschaften, wie z.B. eine hohe thermische (bis 400 °C) und mechanische Stabilität, welche grundsätzlich auf den anorganischen Kern zurückzuführen sind.[77] Des Weiteren zeigen sie eine erhöhte Flammfestigkeit und eine hohe oxidative Resistenz auf. Diese Eigenschaften machen POSS Verbindungen interessant für Hochtemperatur Anwendungen und für feuerfeste Materialien. Außerdem finden POSS Verbindungen Anwendung in der Elektronik und Katalyse.[74] POSS Verbindungen zeigen eine hohe Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und gute Verarbeitbarkeit in aromatischen Polymeren, wodurch sie als Additive in Hybridmaterialien in Frage kommen.[78]

Generell unterscheidet man bei POSS Verbindungen zwischen zwei Arten von Reaktionen. Zum einen Reaktionen für die Ausbildung von Silicium-Sauerstoff-Bindungen bzw. die Herstellung des anorganischen Kerns und zum Anderen Reaktionen, welche die organischen Reste betreffen.

Bei der Herstellung des Si-O-Grundgerüsts wird in der Regel als Ausgangsverbindung eine Siliciumverbindung der allgemeinen Formel $XSiY_3$ verwendet, wobei X eine chemisch stabile Gruppe, wie z.B. eine Methyl- oder Phenylgruppe darstellt und Y eine reaktive Gruppe, wie z.B. eine Halogen- oder Alkoholgruppe. Die Herstellung verläuft meistens über eine Hydrolyse von Trichlorsilanen mit Hilfe von Katalysatoren unter der Ausbildung von Halogensäuren (Gl. 13).[75]



Der Silicium-Sauerstoff-Kern kann je nach Herstellungsmethode mit organischen Gruppen funktionalisiert werden. Sowohl nicht-reaktive als auch reaktive Gruppen können an den Kern substituiert werden. Die Darstellung erfolgt in der Regel durch eine kontrollierte Hydrolyse und Kondensation von Organotrichlorsilanen mit Metallkatalysatoren, dabei ist die Wahl der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen abhängig von der jeweiligen Gruppe, welche an den Kern substituiert werden soll.

Durch den Einbau von reaktiven funktionellen Gruppen bieten POSS Verbindungen die Möglichkeit als Nanopartikel in Polymeren Verwendung zu finden. Eine Funktionalisierung ermöglicht es POSS Verbindungen kovalent an Polymere zu binden oder sogar als Monomer für eine Polymerisation einzusetzen. Durch den Einbau können die Eigenschaften des Polymers verändert und verbessert werden, da neben organischen auch anorganische Eigenschaften in das Material eingearbeitet werden.[79]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene POSS Verbindungen für die Herstellung von Hybridmembranen verwendet, zum Einen Glycidyl-POSS und zum Anderen Tetrasilanolphenyl-POSS (TSP). Beide Verbindungen verfügen über reaktive organische Gruppen, welche die Möglichkeit einer Weiterverarbeitung, z.B. eine Vernetzungsreaktion, geben. Zudem zeichnen sich beide Verbindungen durch eine hohe Stabilität und eine gute Löslichkeit in Tetrahydrofuran aus, sowie eine gute Löslichkeit und Verarbeitbarkeit in aromatischen Polymeren. Wirtschaftlich gesehen, können beide Verbindungen zu einem kostengünstigen Preis erworben werden (1g = 0,60-2 USD).

Glycidyl-POSS besitzt eine T_8 Käfigstruktur mit einer Epoxidgruppe als funktionelle Gruppe an jedem Siliciumatom. Epoxidgruppen sind sehr reaktiv und können mit anderen funktionellen Gruppen wie z.B. Alkoholgruppen leicht reagieren. Tetrasilanolphenyl-POSS liegt in einer T_8 Halbkäfigstruktur vor und verfügt über Phenylgruppen an jedem Siliciumatom. Zusätzlich besitzt die Verbindung vier Alkoholgruppen, welche als reaktive funktionelle Gruppen für eine mögliche Vernetzungsreaktion verwendet werden können. In **Abbildung 3-17** sind die Strukturen beider POSS-Verbindungen dargestellt.

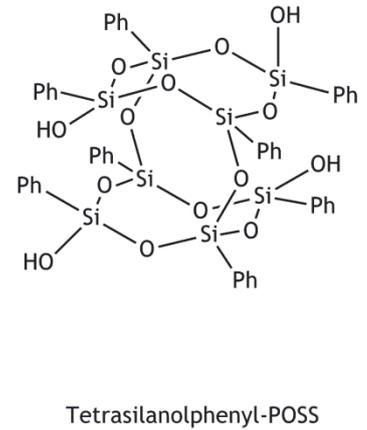
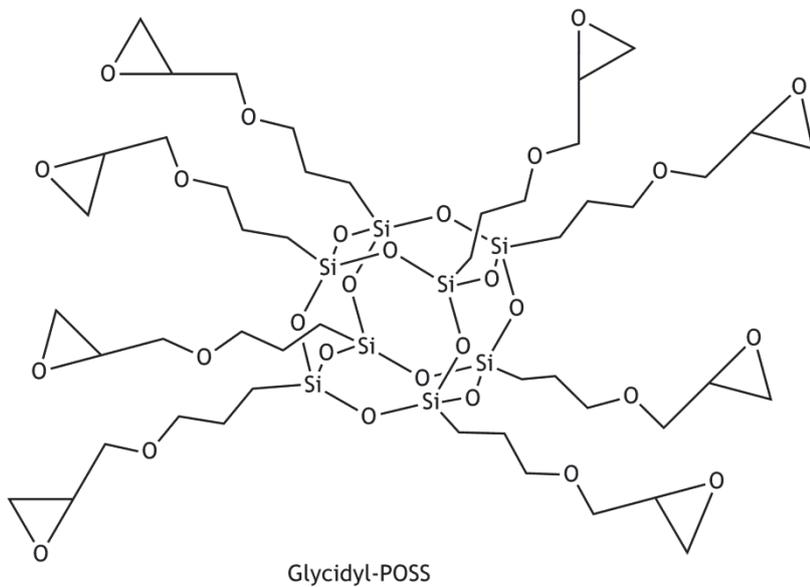


Abbildung 3-17: Strukturen von Glycidyl-POSS und Tetrasilanolphenyl-POSS.

Die Epoxidgruppen am Glycidyl-POSS können mit der Säuregruppe des Copolyimids, welche sich an der DABA Gruppe befindet, reagieren. Die Säuregruppe greift dabei mit einem freien Elektronenpaar am Sauerstoffatom der OH-Gruppe am partial positiv geladenen Kohlenstoffatom der Epoxidgruppe an. Anschließend erfolgt eine Protonenumlagerung und die Reaktion ist abgeschlossen. Da das Glycidyl-POSS über 8 Epoxidgruppen verfügt, können demnach maximal 8 Säuregruppen mit dem Glycidyl-POSS reagieren. In **Abbildung 3-18** ist die Vernetzungsreaktion zwischen dem Copolyimid und einer Glycidyl-POSS Verbindung dargestellt.

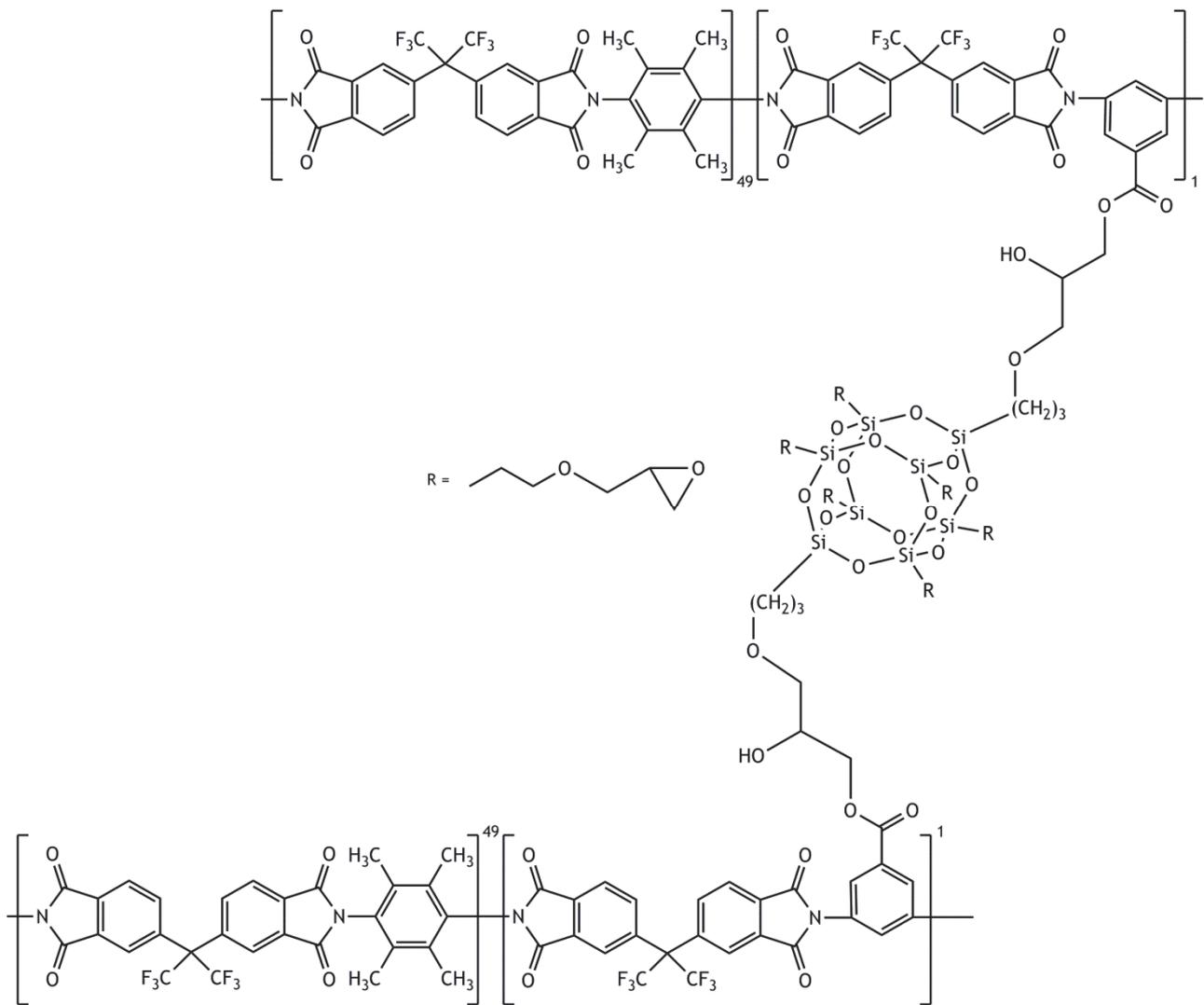


Abbildung 3-18: Kovalente Vernetzung von Glycidyl-POSS mit Copolyimid.

Ähnlich wie beim Glycidyl-POSS kann auch das Tetrasilanolphenyl-POSS als Vernetzerreagenz eingesetzt werden, da es als funktionelle Gruppe über Alkoholgruppen verfügt, welche mit der Säuregruppe am Copolyimid reagieren können. Der Mechanismus folgt einer Veresterungsreaktion unter Wasserabspaltung mit Hilfe eines Katalysators. Als Katalysator diente hierbei p-Toluolsulfonsäure. In **Abbildung 3-19** ist die Vernetzung des Copolyimids mit Tetrasilanolphenyl-POSS schematisch wiedergegeben.

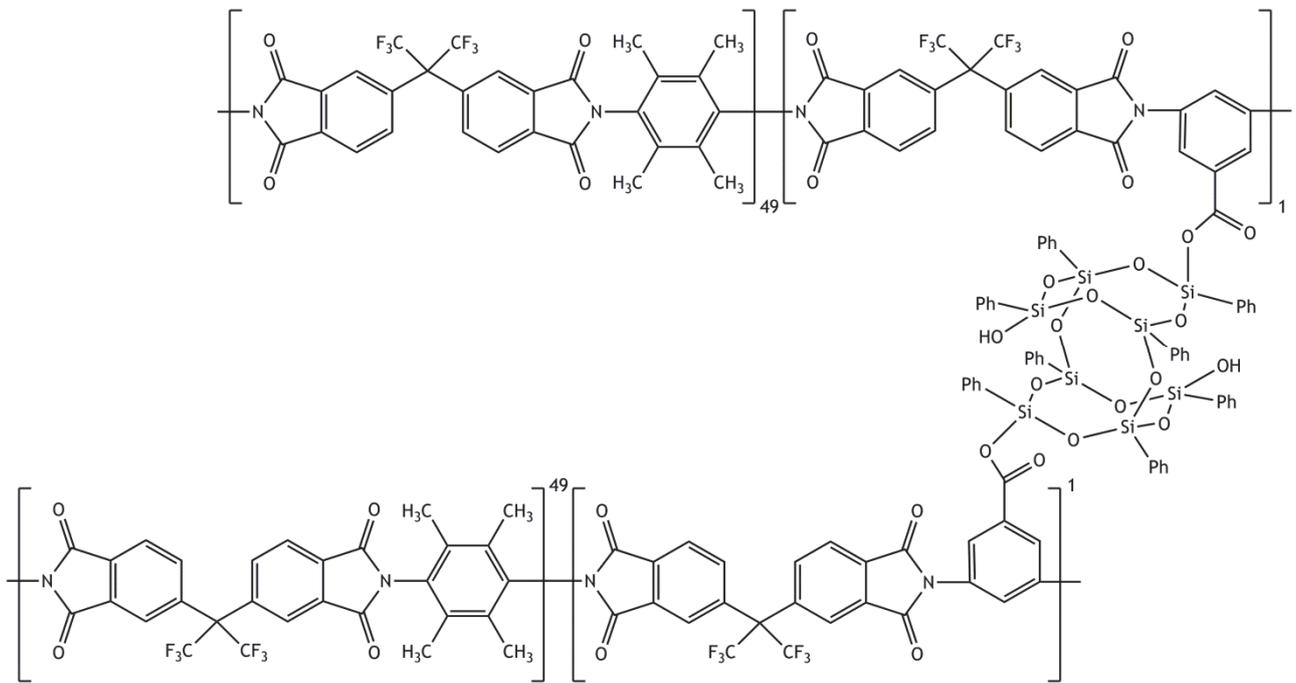


Abbildung 3-19: Kovalente Vernetzung von Copolyimid und Tetrasilanolphenyl-POSS.

4. Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden alle durchgeführten synthetischen und analytischen Arbeiten vorgestellt. Im Anschluss erfolgt direkt die Interpretation und Diskussion der Ergebnisse. Im ersten Kapitel wird zunächst die Synthese der Basispolymere für die Herstellung von Membranen und deren Charakterisierung dargestellt. Die Herstellung von nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Membranen, sowie die Herstellung von CNT- und POSS-Hybridmembranen werden im zweiten Kapitel des experimentellen Teils vorgestellt. Anschließend werden im dritten Kapitel die Ergebnisse verschiedener Methoden für die Membrancharakterisierung dargelegt. Dabei werden neben gängigen Charakterisierungsmethoden die Verfahren der WAXD, PALS und Zug-Dehnungsmessungen näher erläutert. Im vierten und letzten Kapitel werden zunächst der Aufbau der Pervaporationsapparatur und dann die Durchführung der Messungen näher beschrieben. Anschließend werden die Pervaporationsergebnisse für CNT- und POSS-Hybridmembranen ausführlich vorgestellt und diskutiert.

4.1 Synthese von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolyimiden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Copolyimide aus dem Dianhydrid 4,4'-Hexafluoroisopropyliden diphthalsäureanhydrid (6FDA) und den Diaminen 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (4MPD) und 3,5-Diaminobenzoesäure (DABA) hergestellt. Das resultierende Copolyimid hat die Bezeichnung 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n, wobei das Verhältnis m:n der Diamine 49:1 und 9:1 betragen hat. Die Copolyimidsynthese verläuft über einen zweistufigen Mechanismus, wobei im ersten Schritt eine Copolyamidsäure gebildet wird, welche anschließend chemisch bei 120 °C zum Copolyimid umgesetzt wird. In **Abbildung 4-1** ist das Reaktionsschema für die Synthese eines 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolyimids wiedergegeben.

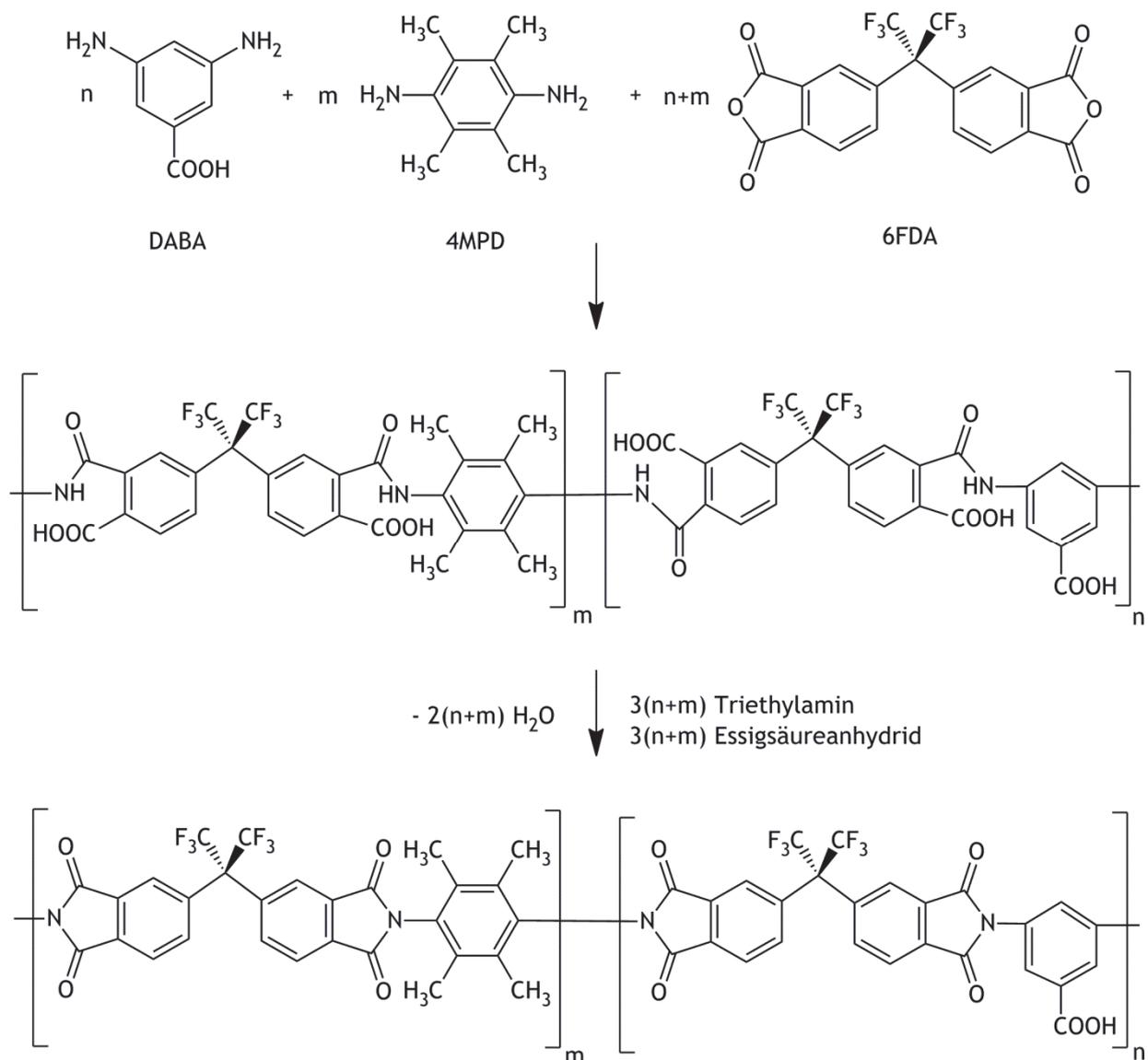


Abbildung 4-1: Copolyimidsynthese.

Die Ansatzgrößen für die Synthese eines 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimids sind in **Tabelle 4-1** wiedergegeben, dabei werden die Monomere im Vorfeld durch Sublimation gereinigt und das Lösungsmittel N, N-Dimethylacetamid (DMAc) für mindestens 36 Stunden bei 120 °C über Calciumhydrid getrocknet und vor der Synthese frisch abdestilliert wird.

Tabelle 4-1: Ansatzgrößen für eine 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Synthese.

Substanz	Molmasse [g/mol]	Stoffmenge [mmol]	Einwaage
6FDA	444,25	4	1,777 g
4MPD	164,25	3,92	0,6439 g
DABA	152,15	0,08	0,0122 g
Essigsäureanhydrid	102,09	12	1,13 ml
Triethylamin	101,19	12	1,66 ml
DMAc	87,12	-	~12 ml

Die Durchführung der Synthese erfolgt bis zur Ausfällung des Copolyimids unter Stickstoffatmosphäre. In einem zuvor ausgeheizten 100 ml Schlenk Kolben mit einem Neodym Rührfisch werden 0,5913 g (3,6 mmol) 4MPD und 0,0609 g (0,4 mmol) DABA vorgelegt und in 4 ml DMAc gelöst. Nachdem die Diamine vollständig gelöst sind, werden portionsweise 1,777 g (4 mmol) 6FDA und weitere 4 ml DMAc über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Kolben wird dabei mit Aluminiumfolie umschlossen, um das Reaktionsgemisch vor Lichteinstrahlung zu schützen.

Über Nacht bildet sich die Polyamidsäure aus, welche stark viskos ist. Anschließend wird eine Lösung aus 1,13 ml (12 mmol) Essigsäureanhydrid und 1,66 ml (12 mmol) Triethylamin mit weiteren 4 ml DMAc zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann bei 120 °C unter Rückfluss für 35 min imidisiert. Nach Abkühlen wird die Lösung in ein Wasser-Ethanol (1:1) Fällungsgemisch langsam gegossen, wobei lange weiße Copolyimidfäden ausfallen. Nach dem Abfiltrieren werden die Copolyimidfäden mit Ethanol 3 mal gewaschen und anschließend in einer Polymermühle zum Pulver zerkleinert. Das weiße Pulver wird nachfolgend 3 mal mit Ethanol gewaschen und für 48 Stunden bei 150 °C und 85 mbar im Vakuum-Trockenschrank getrocknet.

Es werden in etwa 2,18 bis 2,23 g des 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimids erhalten, was 94-98 % der Theorie entspricht.

Die Synthese von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Copolyimiden erfolgt analog, wobei für einen 4 mmol Ansatz 1,777 g (4 mmol) 6FDA, 0,5913 g (3,6 mmol) 4MPD und 0,0609 g (0,4 mmol) DABA verwendet werden.

4.1.1 Charakterisierung durch ¹H-NMR-Spektroskopie

Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie kann die Konfiguration und die Reinheit der synthetisierten 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolyimide bestimmt werden. Die Messungen wurden mit einem 500 MHz FT-NMR DRX der Firma Bruker am Institut für anorganische Chemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf aufgenommen. Als Lösungsmittel diente THF-d₈. Exemplarisch wird die Protonenzuordnung an einer 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge nachfolgend diskutiert.

In **Abbildung 4-2** ist die Struktur und die Protonenzuordnung des 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimids abgebildet und in **Tabelle 4-2** sind die dazugehörigen Zuordnungen gelistet.

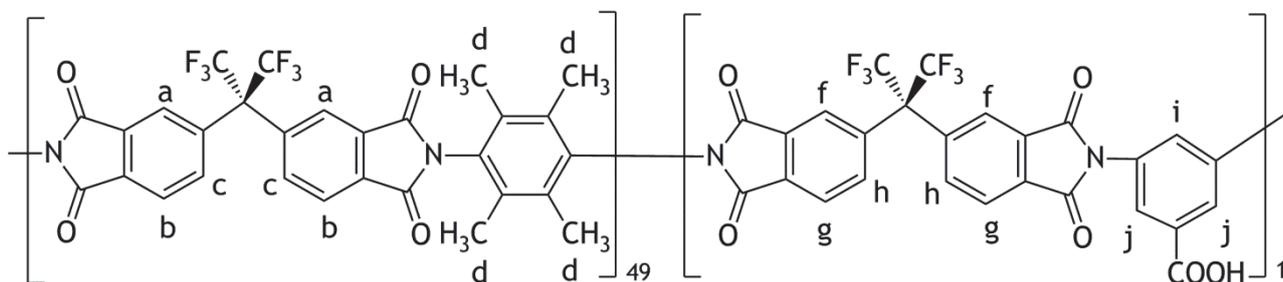


Abbildung 4-2: Struktur und Protonenzuordnung 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1.

Tabelle 4-2: Protonenzuordnung 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1.

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
2,05	s	d
7,88	d	b, g
7,91	d	c, h
8,01	s	a, f
8,11	s	i, j

Das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum ist in **Abbildung 4-3** zu finden. Charakteristisch für das 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimid ist ein aliphatischer Peak bei 2,05 ppm, welcher auf die Methylgruppen der 4MPD Einheit zurückzuführen ist. Da es sich bei den restlichen Protonen im Polymergerüst, abgesehen vom Proton an der Säuregruppe, um aromatische Protonen handelt, sind mehrere Peaks im Bereich 7,88 bis 8,11 ppm zu finden. Da die DABA-Gruppe mit den Protonen i und j statistisch betrachtet nur in jeder 50. Wiederholungseinheit auftreten (DABA-Konzentration = 0,08 mmol, 2 Gew.-%), ist deren Intensität äußerst gering im Spektrum. Um das Verhältnis und die Zuordnung zwischen den aromatischen Protonen bestimmen zu können, wurde das Integral deshalb bei 8,11 ppm auf 0,06 gesetzt (Quotient aus 3 Protonen der DABA Gruppe durch die Wiederholungseinheit; $3/50 = 0,06$). Dadurch ist es möglich die aromatischen Protonen im Spektrum den Peaks zuzuordnen.

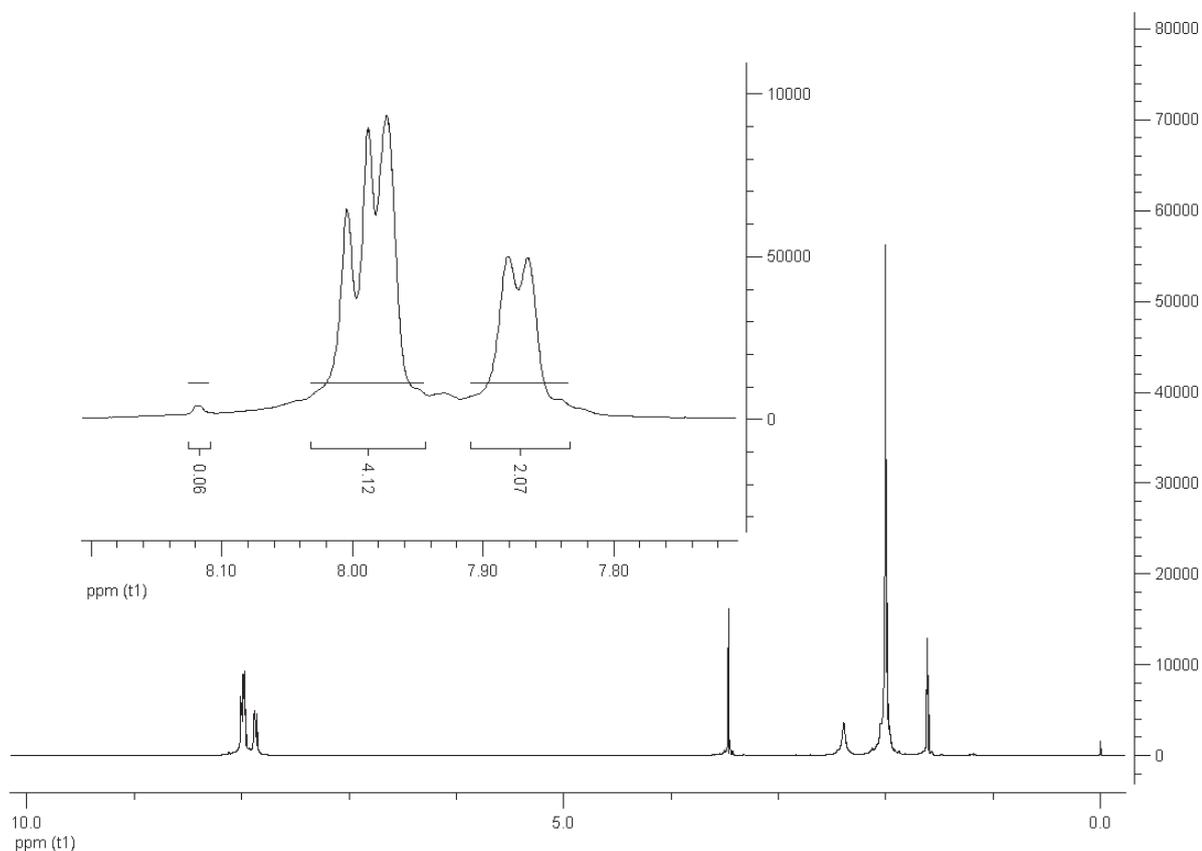


Abbildung 4-3: ^1H -NMR-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1, Charge RK17 (500 MHz, THF-d_8).

4.1.2 Bestimmung des Molekulargewichtes mittels GPC

Die synthetisierten 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolyimide wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) zur Bestimmung des Molekulargewichtes der einzelnen Chargen untersucht. Die Messungen wurden am Lehrstuhl für Präparative Polymerchemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Ritter mit einem GPCmax (VE2001) der Firma Viskotek durchgeführt. Die Detektion der Molekulargewichte wurden mittels UV-Absorption und Brechungsindex ermittelt. Als GPC-Säulenfüllung wurde Polystyrol verwendet und als Eluatiionsmittel diente Tetrahydrofuran (THF).

Copolyimide mit einem Molekulargewicht von weniger als 40000 g/mol zeigten schlechte Filmbildungseigenschaften und es konnten keine stabilen Membranen für Pervaporationsexperimente erhalten werden. Daher war es das Ziel, Copolyimide mit einem möglichst hohen Molekulargewicht zu synthetisieren. In **Tabelle 4-3** sind die Ergebnisse der GPC-Messungen zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Molekulargewichte der 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolyimide.

Charge	Verhältnis m:n	M _w [g/mol]
RK3	49:1	197000 [□]
RK5	49:1	145000 [□]
RK7	49:1	178000 [□]
RK8	9:1	185000*
RK9	49:1	170000 [□]
RK11	49:1	115000*
RK14	49:1	139000*
RK15	49:1	67000*
RK16	49:1	152000*
RK17	49:1	144000*
RK18	49:1	77000*
RK19	49:1	145000*
RK20	49:1	126000 [□]
RK21	49:1	112000 [□]

* Mittelwert aus UV-Absorption und Brechungsindex; [□] UV-Absorption

Überwiegend wurden in den Synthesen Molekulargewichte von mehr als 100000 g/mol für die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolyimide erreicht, wodurch alle Chargen für die Herstellung von Membranen geeignet waren. Alle Chargen zeigten gute Filmbildungseigenschaften und es konnten stabile Membranen hergestellt werden.

4.1.3 Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC

Zur Bestimmung des thermischen Verhaltens und der Glasübergangstemperatur der 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolyimide wurden DSC-Messungen durchgeführt (DSC = Differential Scanning Calorimetrie). Die DSC-Messungen wurden am Lehrstuhl für Präparative Polymerchemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Ritter mit einem Mettler Toledo DSC822 durchgeführt. Dabei wurden zwei Temperaturprogramme verwendet, welche in **Tabelle 4-4** und **4-5** zusammengefasst sind.

Tabelle 4-4: Temperaturprogramm 1.

Temperaturprogramm 1 (T1)	
1. Messzyklus Heizrate 20 °C/min	20 °C - 200 °C 200 °C - 20 °C
2. Messzyklus Heizrate 20 °C/min	20 °C - 450 °C 450 °C - 20 °C
3. Messzyklus Heizrate 20 °C/min	20 °C - 450 °C

Tabelle 4-5: Temperaturprogramm 2.

Temperaturprogramm 2 (T2)	
1. Messzyklus Heizrate 10 °C/min	20 °C - 200 °C 200 °C - 20 °C
2. Messzyklus Heizrate 30 °C/min	20 °C - 450 °C 450 °C - 20 °C
3. Messzyklus Heizrate 30 °C/min	20 °C - 450 °C 450 °C - 20 °C
4. Messzyklus Heizrate 30 °C/min	20 °C - 450 °C 450 °C - 20 °C

Bei beiden Temperaturprogrammen dient der erste Messzyklus zur Entfernung möglicher Lösemittelrückstände aus der Probe. Dafür werden die Proben bis auf 200 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min (T2) bzw. 20 °C/min (T1) erhitzt. Um die Glasübergangstemperatur der Copolyimide zu bestimmen, werden die Proben in den folgenden Messzyklen bis auf 450 °C erhitzt. Bei einigen Copolyimidchargen waren mehrere Messzyklen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur notwendig, weshalb ein zweites Temperaturprogramm (T2) erarbeitet wurde. Die in **Tabelle 4-6** gezeigten Glasübergangstemperaturen sind jeweils dem letzten Messzyklus zuzuordnen.

Tabelle 4-6: Glasübergangstemperaturen der Copolyimide 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n.

Charge	Verhältnis m:n	T _g [°C]	Temperaturprogramm
RK3	49:1	426	1
RK5	49:1	.*	1
RK7	49:1	427	1
RK8	9:1	415	1
RK9	49:1	421	1
RK11	49:1	421	1
RK14	49:1	426	1
RK15	49:1	426	1
RK16	49:1	426	2
RK17	49:1	427	2
RK18	49:1	427	2
RK19	49:1	425	2
RK20	49:1	429	2
RK21	49:1	426	2

*kein T_g gefunden

Die Glasübergangstemperatur der 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Chargen liegt bei 425 ± 4 °C. Die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Charge zeigte vergleichsweise eine geringfügig niedrigere Glasübergangstemperatur von 415 °C.

Unter Betrachtung von **Tabelle 4-3** konnten außerdem keine signifikanten Unterschiede in den Glasübergangstemperaturen bezüglich unterschiedlicher Molekulargewichte gefunden werden. Beispielsweise zeigte die Charge RK18 mit einem Molekulargewicht von 77000 g/mol eine Glasübergangstemperatur von 427 °C, während bei der Charge RK19 (Molekulargewicht 145000 g/mol) eine Glasübergangstemperatur von 425 °C bestimmt wurde. Somit konnte in diesem Bereich der Molekulargewichte keine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Molekulargewicht gefunden werden.

4.2 Herstellung von nativen Membranen und Hybridmembranen

4.2.1 Herstellung von nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membranen

Für die Herstellung einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran wird das Copolyimid in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und auf einer plangeschliffenen Metallschale ausgegossen. Die Schichtdicke der Membran ist dabei abhängig von der Copolyimidmenge und der Größe der Membran. In dieser Arbeit wurden Membranen mit einer Schichtdicke von durchschnittlich 30 µm hergestellt.

Als Lösungsmittel diente im Rahmen dieser Arbeit Tetrahydrofuran p.a. (THF). Bei der Membranherstellung werden 300 mg des 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimids in 10 ml THF p.a. gelöst und für 3 bis 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung von Staubpartikeln und unerwünschten Fremdpartikeln wird die Lösung durch einen Spritzenfilter (PTFE, 0,45 µm) auf eine plangeschliffene Metallschale mit einem Innendurchmesser von 10 cm ausgegossen. Anschließend wird die Metallschale mit einem Plastiktrichter versehen, um die Lösung vor Staubpartikeln zu schützen. Nachdem das Lösungsmittel vollständig abgedampft ist, wird die Membran mit Hilfe von destilliertem Wasser vorsichtig von der Metallschale gelöst. Anschließend wird die erhaltene Membran bei 150 °C und einem Unterdruck von 85 mbar in einem Vakuum-Trockenschrank für mindestens 24 Stunden getrocknet. Die erhaltene native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran zeigte eine hohe Stabilität und Transparenz.

Die Herstellung einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Copolyimidmembran erfolgt analog.

Die Schichtdicke einer nativen Membran und Hybridmembran wird mit Hilfe einer Mikrometerschraube bestimmt, wobei die Schichtdicke dem Mittelwert aus 13 Punkten bzw. Stellen der Membran entspricht. Die hergestellten Membranen zeigten eine Schichtdicke zwischen 25 und 38 µm.

4.2.2 Herstellung von CNT-Hybridmembranen

Die in dieser Arbeit eingesetzten CNT-Hybridmembranen werden aus den 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimiden und funktionalisierten CNTs hergestellt, dabei verfügen die CNTs über Carboxylgruppen an den Enden der Nanotubes oder an möglichen Defektstellen. Die Carboxylgruppen an den CNTs können mit der Säuregruppe am DABA wechselwirken und eine physikalische Vernetzung über Wasserstoffbrücken ausbilden. Bei der Herstellung von Hybridmembranen werden funktionalisierte MWNTs und SWNTs (beide mit Carboxylgruppen) eingesetzt. Neben kommerziell erworbenen MWNTs und SWNTs (Nanocyl, MWNT NC3151, SWNT NC1101), werden auch in dieser Arbeit funktionalisierte MWNTs verwendet. Die Funktionalisierung wurde an reinen MWNTs der Firma Bayer (Bayer MaterialScience Baytubes® C150P) mit Salpetersäure durchgeführt und ist in **Kapitel 7.2** näher beschrieben. Die in dieser Arbeit funktionalisierten MWNTs werden als MWNT-COOH bezeichnet. Die SWNTs werden vor der Membranherstellung gemörsert, da nicht gemörserte SWNT-Hybridmembranen eine schlechte bzw. ungleichmäßige Verteilung der SWNTs innerhalb der Hybridmembran zeigten. Die Konzentration an CNTs in den Hybridmembranen hat stets 1 Gew.-% betragen, bezogen auf die Einwaage an Copolyimid.

Für die Herstellung einer CNT-Hybridmembran werden 300 mg des 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimids in 10 ml THF p.a. gelöst und für 3 bis 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 bis 4 Stunden wird die Lösung mit Hilfe eines Spritzenfilters (PTFE, 0,45 µm) zu 3 mg der

jeweiligen CNT-Komponente (MWNT-COOH, MWNT oder SWNT) überführt. Anschließend wird die Lösung mit Hilfe einer Sonotrode (Branson Sonifier W-450D) dispergiert, um eine homogene Verteilung der CNTs innerhalb der resultierenden Membran zu erhalten. Dabei wird die Lösung zu erst für 2 min bei einer Amplitude von 50 % dispergiert und anschließend für 30 min bei einer Amplitude von 10 % dispergiert. Die Lösung wird dabei mit einem Eisbad gekühlt, um ein vorzeitiges Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Nach dem Dispergieren wird die Lösung auf eine plangeschliffene Metallschale ausgegossen und mit einem Plastiktrichter versehen. Nach vollständigem Abdampfen des Lösungsmittels wird die CNT-Hybridmembran vorsichtig mit destilliertem Wasser von der Metallschale gelöst und anschließend in einem Vakuum-Trockenschrank bei 150 °C und 85 mbar für 24 Stunden getrocknet.

In **Abbildung 4-4** sind Bilder der hergestellten CNT-Hybridmembranen (1 Gew.-% an CNTs) gezeigt. Alle Membranen zeigten eine hohe Stabilität und waren trotz Färbung weitgehend durchsichtig. CNT-Hybridmembranen mit kommerziell funktionalisierten MWNTs zeigten eine homogenere Verteilung der MWNTs im Gegensatz zu den MWNT-COOH Hybridmembranen. Die CNT-Hybridmembranen mit den gemörserten SWNTs zeigten eine homogene Verteilung und eine leicht gräuliche Färbung.



Abbildung 4-4: CNT-Hybridmembranen; links: in dieser Arbeit funktionalisierte MWNT-COOH, mitte: kommerzielle MWNTs, rechts: gemörserte SWNTs (kommerziell).

4.2.3 Herstellung von POSS-Hybridmembranen

Beide POSS Verbindungen wurden bei der Firma Hybrid Plastics (USA) erworben.

4.2.3.1 Herstellung von Glycidyl-POSS Hybridmembranen

Glycidyl-POSS Hybridmembranen wurden aus 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimiden und dem Glycidyl-POSS hergestellt, wobei die Konzentration an POSS 1 Gew.-% und 10 Gew.-% betragen hat. Das Glycidyl-POSS verfügt über reaktive Epoxidgruppen, die mit der Säuregruppe am DABA eine kovalente Vernetzung ausbilden können.

Für die Herstellung einer Glycidyl-POSS Hybridmembran werden zunächst 300 mg des 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimid in 10 ml THF p.a. gelöst und für 3 bis 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Hilfe eines Spritzenfilters (PTFE,

0,45 µm) zum Glycidyl-POSS (3 mg oder 30 mg) gegossen. Die Lösung wird dann für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachfolgend wird die Lösung auf eine plangeschliffene Metallschale ausgegossen und mit einem Plastiktrichter versehen. Nach vollständigem Abdampfen des Lösungsmittels wird die POSS-Hybridmembran vorsichtig mit destilliertem Wasser von der Metallschale gelöst und anschließend im Vakuum-Trockenschrank bei 150 °C und 85 mbar für 24 Stunden getrocknet.

Alle Glycidyl-POSS Hybridmembranen zeigten eine hohe Stabilität, Transparenz und eine homogene Verteilung der POSS-Moleküle. Es konnten keine sichtbaren Agglomerate oder Defekte an den Hybridmembranen gefunden werden. Zwischen den Glycidyl-POSS Hybridmembranen und nativen Membranen waren keine optischen Unterschiede zu erkennen.

4.2.3.2 Herstellung von Tetrasilanolphenyl-POSS Hybridmembranen

Tetrasilanolphenyl-POSS (TSP-POSS) verfügt über Alkoholgruppen, die mit der Säuregruppe am DABA eine kovalente Vernetzung ausbilden können. Da Alkoholgruppen nicht besonders reaktiv sind, wird ein Katalysator (p-Toluolsulfonsäure) bei der Membranherstellung hinzugegeben, um eine Vernetzung zu begünstigen. Da die Konzentration an Katalysator äußerst gering ist und somit Fehler bei der Einwaage auftreten könnten, wurde eine Stammlösung aus Lösungsmittel, Katalysator und dem TSP-POSS hergestellt. Dabei werden für die Herstellung einer Stammlösung, für TSP-POSS Hybridmembranen mit einem POSS-Anteil von 1 Gew.-%, 17 mg TSP-POSS mit 3 mg p-Toluolsulfonsäure in 50 ml THF p.a. gelöst und für 4 Stunden gerührt. Die Stammlösung wird anschließend luftdicht verschlossen und mit Aluminiumfolie vor Lichteinstrahlung geschützt. Analog wurde eine Stammlösung für die Herstellung einer 10 Gew.-% TSP-POSS Hybridmembran aus 150 mg TSP-POSS, 15 mg p-Toluolsulfonsäure und 50 ml THF p.a. hergestellt. Die Stammlösungen konnten anschließend für jeweils 5 Membranen verwendet werden und wurden nicht länger als 2 Wochen aufbewahrt.

Für die Herstellung einer Tetrasilanolphenyl-POSS Hybridmembran (1 Gew.-% und 10 Gew.-%) wird zunächst das 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimid in 10 ml der entsprechenden Stammlösung gelöst und für 4 bis 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung über einen Spritzenfilter (PTFE, 0,45 µm) auf eine plangeschliffene Metallschale gegossen und mit einem Plastiktrichter versehen. Nachdem das Lösungsmittel vollständig abgedampft ist, wird die TSP-POSS Hybridmembran mit Hilfe von destilliertem Wasser vorsichtig von der Metallschale gelöst. Anschließend wird die erhaltene Membran bei 150 °C und einem Unterdruck von 85 mbar in einem Vakuum-Trockenschrank für mindestens 24 Stunden getrocknet.

Auch die TSP-POSS Hybridmembranen zeigten eine hohe Stabilität und Transparenz. Es konnten keine sichtbaren Agglomerate gefunden, so dass von einer homogenen Verteilung der POSS-Moleküle auszugehen ist. Optisch konnten keine Unterschiede zu einer nativen Membran gefunden werden.

4.3 Membrancharakterisierung

In diesem Teil der Arbeit soll auf die Charakterisierung der synthetisierten Membranen eingegangen werden. Dabei wurden verschiedene analytische Verfahren zur Membrancharakterisierung angewendet. Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie wurde der Einfluss der Sorption auf native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA Membranen mit einem Verhältnis von 9:1 und 49:1 untersucht. Dieses Verfahren sollte zur Auswahl des Basismaterials für die Herstellung der Hybridmembranen dienen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie thermische Verfahren, wie die thermogravimetrische Analyse (TGA) und DSC, wurden für die Charakterisierung von POSS-Hybridmembranen eingesetzt. In Zug-Dehnungsexperimenten wurden alle hergestellten Membranen auf ihre elastischen Eigenschaften untersucht. WAXD und PALS Messungen sollten Aufschluss über den mittleren Kettenabstand und das freie Volumen in POSS-Hybridmembranen und Copolyimidmembranen mit verschiedenen Verhältnissen m:n geben. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) sollten die Verteilung der Nanopartikel innerhalb der CNT- und POSS-Hybridmembranen analysieren. In Quellungsexperimenten wurden die Membranen auf ihre Sorptionskapazitäten und -selektivitäten in einem aromatischen und aliphatischen Quellungsmedium untersucht.

4.3.1 Fourier-Transformations Infrarot Spektroskopie (FT-IR)

Die Fourier-Transformations Infrarot Spektroskopie (FT-IR) kann zur Strukturaufklärung und zur quantitativen Bestimmung von Substanzen verwendet werden. Mit Hilfe der FT-IR Spektroskopie sollten 6FDA-4MPD/6FDA-DABA Membranen mit einem Verhältnis von 9:1 und 49:1 untersucht werden, die in einer 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung bei 105 °C für 72 Stunden gequollen wurden. Dabei sollte quantitativ bestimmt werden, wieviel 2,3-Dimethylbenzothiophen in den Membranen sorbiert wurde. Die FT-IR Untersuchungen dienen für die Auswahl des Basismaterials bzw. Polymers für die Herstellung der Hybridmembranen, welche im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und in Pervaporationsexperimenten eingesetzt werden sollten.

Die FT-IR Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Kölsch am Institut für Technologie in Karlsruhe mit einem Bruker Equinox 55/S Spektrometer durchgeführt. Es wurden je 256 Spektren der gequollenen Membranen in einem Bereich von 4000 bis 500 cm^{-1} aufgenommen und davon der Durchschnitt gebildet. Das gesamte Spektrum für die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 und 49:1 Membran mit der dazugehörigen Bandenzuordnung befindet sich im Anhang dieser Arbeit (**Kap. 7.6**). Im Bereich von 2800 bis 3000 cm^{-1} werden die charakteristischen Banden des 2,3-Dimethylbenzothiophens für die beiden gequollenen Membranen beobachtet. Die charakteristischen Banden bei 2852, 2924 und 2956 cm^{-1} werden den -CH Streckschwingungen zugeordnet, die von den Methylgruppen des 2,3-Dimethylbenzothiophens verursacht werden. Der Ausschnitt des FT-IR Spektrums bei 2800 bis 3000 cm^{-1} ist in **Abbildung 4-5** wiedergegeben.

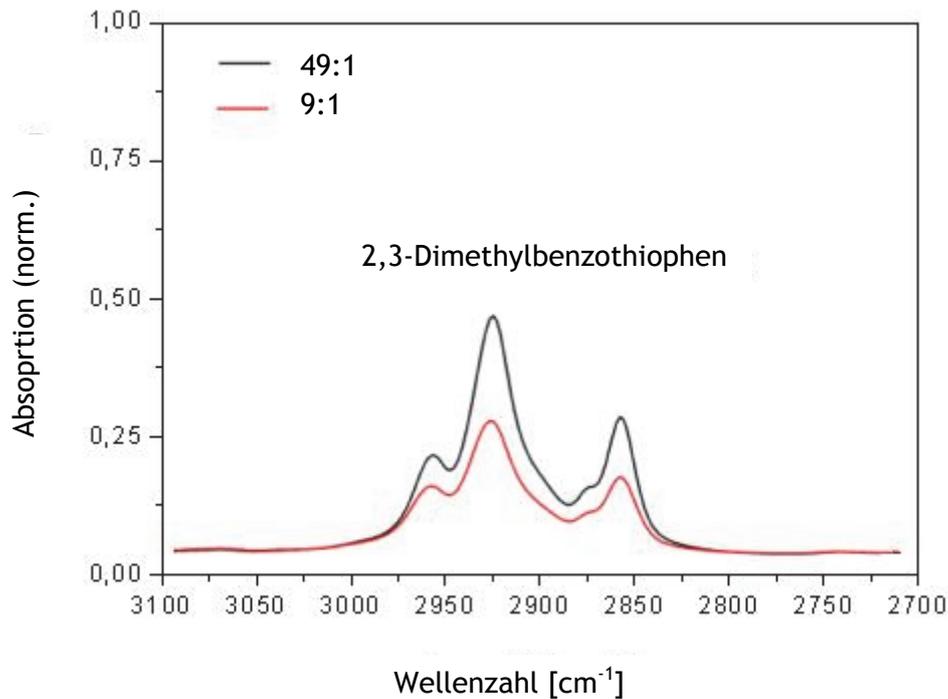


Abbildung 4-5: FT-IR Spektrum einer gequollenen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 (RK8) und 49:1 (RK7) im Bereich 2700 bis 3100 cm^{-1} , Quellungsmittel 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%).

Bei den FT-IR Messungen konnte im Bereich von 2800 bis 3000 cm^{-1} eine größere Absorption für die gequollene 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 beobachtet werden. Durch Integration der Peakfläche konnte für die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 eine Fläche von 26,37 berechnet werden, während für die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 eine Fläche von 18,28 bestimmt wurde. Somit wird für die 49:1 Membranen eine höhere Sorption des 2,3-Dimethylbenzothiophens von 69 % gegenüber der 9:1 Membran beobachtet. Die gefundenen Resultate korrelieren mit den Pervaporationsexperimenten, die im Rahmen einer Diplomarbeit gefunden wurden.[46] Dort wurde eine höhere Permeabilität für eine 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 gegenüber einer 9:1 Membran beobachtet. Dabei kann die größere Sorption der 49:1 Membran durch die Anzahl der Säuregruppen im Polymer erklärt werden. In der 9:1er Membran sind 5 mal mehr Säuregruppen vorhanden als in der 49:1 Membran. Dadurch können sich, ausgehend von den Säuregruppen am DABA, weitaus mehr Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten ausbilden, so dass hier eine Art physikalische Vernetzung des Polymers vorliegt. Folglich wird eine kleinere Sorption bei der 9:1 Membran und eine größere Sorption der 49:1 Membran beobachtet. Durch die gefundenen Beobachtungen wurde daher das 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 als Basismaterial für die Herstellung von Hybridmembranen ausgewählt. Zu Vergleichszwecken wird in einigen Untersuchungen auch das 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 eingesetzt, wie z.B. bei der Weitwinkelröntgendiffraktometrie oder zur Bestimmung des freien Volumens mittels PALS.

In weiteren FT-IR Messungen wurde die Orientierung der funktionellen Gruppen in 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 und 49:1 untersucht. Dabei wurden sowohl native (unbehandelte) und gequollene 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 und 49:1 Membranen eingesetzt. Als Quellungsmittel diente eine 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung und die Quellung erfolgte bei 105 °C für 72 Stunden. Über das dichromatische Verhältnis kann die Orientierung der funktionellen Gruppen bestimmt werden.[80] Die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1

und 49:1 Membranen im nativen und gequollenen Zustand zeigen dabei eine Orientierung der funktionellen Gruppen entlang der Membranoberfläche. Zwischen den nativen und gequollenen Membranen, sowohl 9:1 und 49:1, konnte kein signifikanter Unterschied gefunden werden.

4.3.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie wurde für die Untersuchung der POSS-Hybridmembranen verwendet. Als Lösungsmittel diente auch hier THF- d_8 . Für die Untersuchungen wurden kleine Stücke der POSS-Hybridmembranen in THF- d_8 gelöst und mit einem 500 MHz FT-NMR DRX der Firma Bruker analysiert. Die Spektren sollten zeigen, dass die POSS Verbindungen erfolgreich in das Polymernetzwerk während der Membranherstellung eingebaut worden sind und nicht durch eine mögliche Sublimation während der Membrantrocknung evaporiert sind.

In **Abbildung 4-6** ist die Struktur und die Protonenzuordnung für eine Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%) abgebildet und in **Tabelle 4-7** sind die entsprechenden Zuordnungen gelistet. Die Protonenzuordnung des 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimids ist in **Kapitel 4.1.2** zu finden.

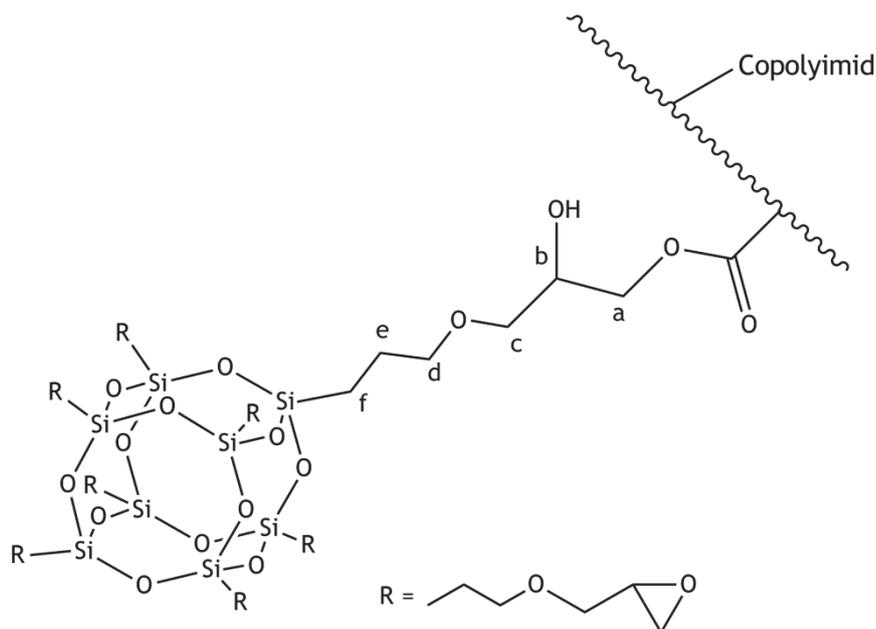


Abbildung 4-6: Struktur und Protonenzuordnung einer Glycidyl-POSS Hybridmembran.

Tabelle 4-7: Protonenzuordnung einer Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, RK14) mit dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 als Basispolymer.

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
0,69	s	f
1,3	s	e
1,85	s	THF
2,1	s	Aliphatische Protonen Copolyimid
2,5	s	H ₂ O
2,65	s	d
3,05	s	b
3,28	s	a
3,48	s	c
3,6	s	THF
7,9-8,2	m	Aromatische Protonen Copolyimid

In **Abbildung 4-7** ist das dazugehörige ¹H-NMR-Spektrum abgebildet. Das Glycidyl-POSS konnte in der POSS-Hybridmembran nachgewiesen werden, wobei die Protonen auf Grund der geringen POSS-Konzentration nur kleine Intensitäten zeigen und zum Teil vom Lösungsmittel und dem Copolyimid überlagert werden. Im Spektrum kommt es zu einer chemischen Verschiebung der Peaks vom Glycidyl-POSS, da die Verbindung über 8 reaktive organische Epoxidgruppen verfügt. Folglich können nicht alle Gruppen mit den Säuregruppen des DABAs im Copolyimid reagieren, wodurch es zu einer Verzerrung der Signale kommt und die Identifizierung erschwert wird. Im Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum des nativen Copolyimids (**Kap. 4.1.2**), sind die Unterschiede der Glycidyl-POSS Hybridmembran deutlich zu erkennen.

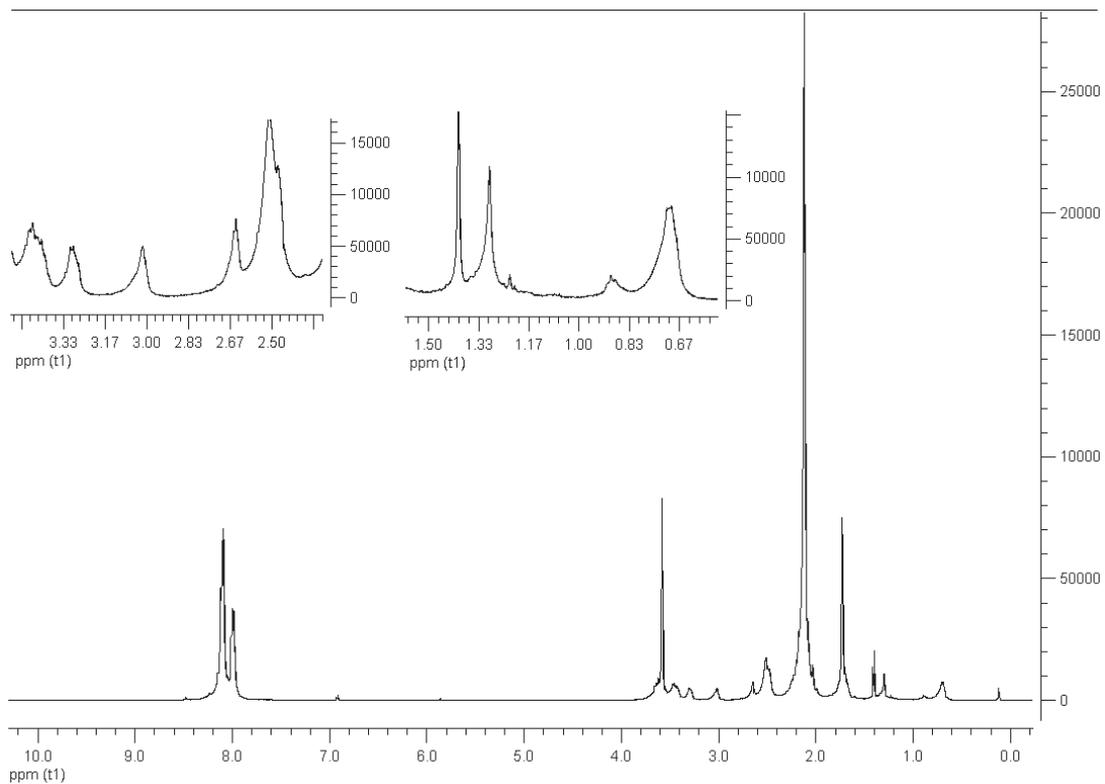


Abbildung 4-7: ^1H -NMR-Spektrum einer Glycidyl-POSS Hybridmembran 10 Gew.-% (RK14, 500 MHz, THF-d_8).

In **Abbildung 4-8** ist die Struktur und die Protonenzuordnung für eine TSP-POSS Hybridmembran abgebildet und in **Tabelle 4-8** sind die entsprechenden Zuordnungen gelistet.

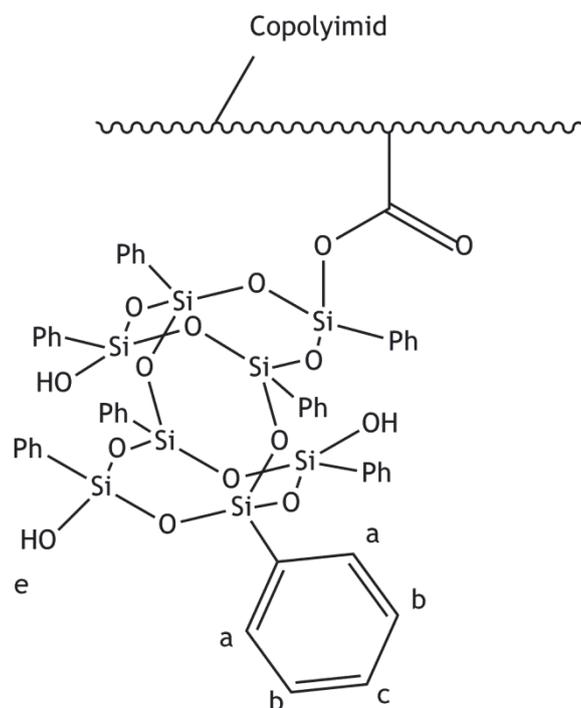


Abbildung 4-8: Struktur und Protonenzuordnung einer TSP-POSS Hybridmembran.

Tabelle 4-8: Protonenzuordnung einer TSP-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, RK14) mit dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 als Basispolymer.

δ [ppm]	Multiplizität	Zuordnung
1,75	s	THF
2,05	s	Aliphatische Protonen Copolyimid
2,5	s	H ₂ O
3,6	s	THF
7,1-7,8	m	a, b, c
7,9-8,25	m	Aromatische Protonen Copolyimid
10,86	s	e

In **Abbildung 4-9** ist das dazugehörige ¹H-NMR-Spektrum gezeigt. Die aromatischen Peaks des TSP-POSS und des 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimids sind gut differenzierbar. Im Bereich von 7,1 bis 7,8 ppm sind die Protonen der Phenylgruppen der TSP-POSS Verbindung zu finden, während bei 7,9 bis 8,25 ppm die aromatischen Protonen des Copolyimids zu finden sind. Im Bereich von 10,86 ppm ist sogar der Peak der Alkoholgruppen der TSP-POSS Verbindung mit einer schwachen Intensität zu erkennen, die womöglich nicht mit der Säuregruppe am DABA reagiert haben.

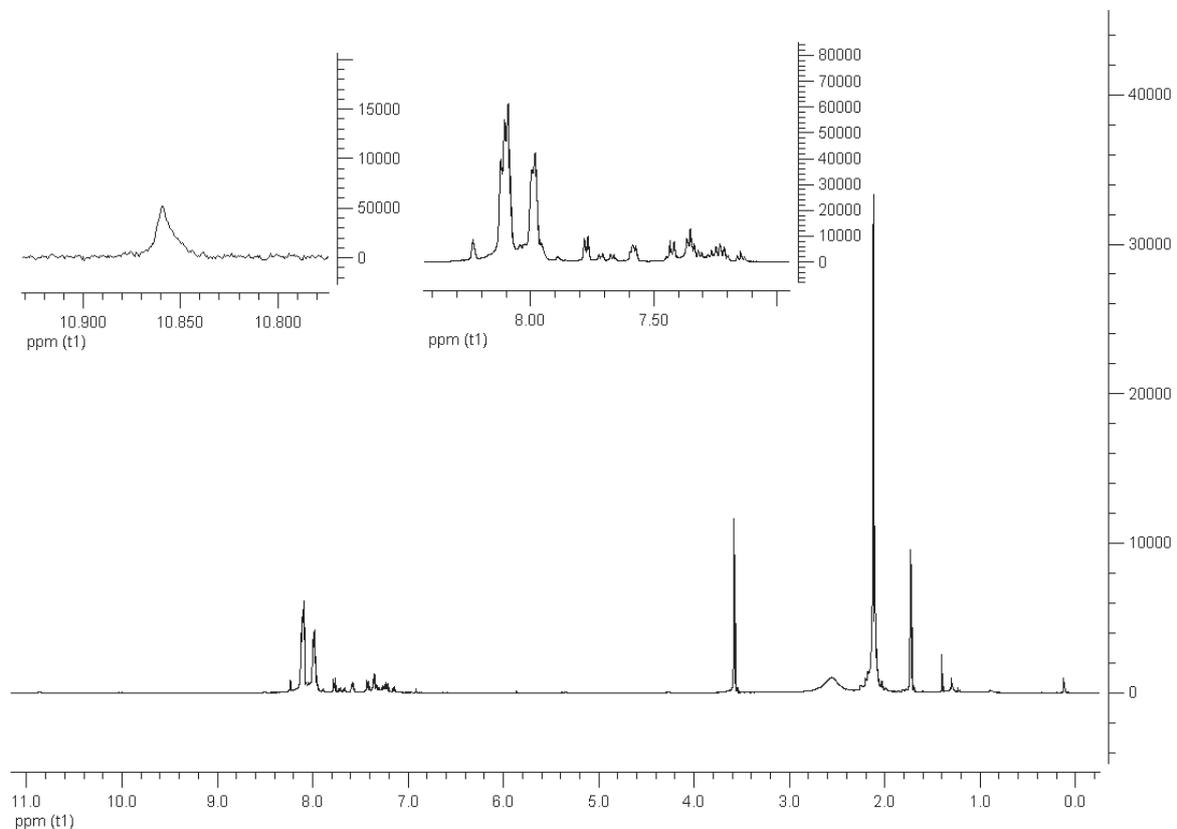


Abbildung 4-9: ¹H-NMR-Spektrum einer TSP-POSS Hybridmembran 10 Gew.-% (RK14, 500 MHz, THF-d₈).

4.3.3 DSC und thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die DSC-Messungen wurden mit allen Hybridmembranen (CNTs und POSS) durchgeführt, wobei festgestellt werden sollte, ob sich die Glasübergangstemperatur durch den Einbau der Nanopartikel verändert. Die Messungen wurden, wie in Kap. 4.1.3 beschrieben, mit dem Temperaturprogramm 2 und kleinen Membranstücken durchgeführt. Bei allen Hybridmembranen diente als Basispolymer das 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimid. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-9 dargestellt.

Tabelle 4-9: Glasübergangstemperaturen für verschiedene Hybridmembranen.

Hybridmembran	Konzentration [Gew.-%]	Charge	T _g [°C]	Temperaturprogramm
MWNT-COOH	1	RK15	428	2
MWNT (Nanocyl)	1	RK20	430	2
SWNT (gemörsert)	1	RK19	431	2
Glycidyl-POSS	1	RK14	426	2
Glycidyl-POSS	10	RK15	426	2
TSP-POSS	1	RK19	422	2
TSP-POSS	10	RK19	420	2

Die Glasübergangstemperaturen der Hybridmembranen zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den Copolyimidchargen (siehe Tabelle 4-6). Die CNT-Hybridmembranen zeigen eine Glasübergangstemperatur zwischen 428 und 431 °C, was einem Anstieg von 2 bis 5 °C entspricht. Die Glycidyl-POSS Hybridmembranen zeigen keine Veränderung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zum nativen Copolyimid. Die TSP-POSS Hybridmembranen erreichen dagegen eine Glasübergangstemperatur von etwa 421 °C, die in etwa 5 °C unter den Glycidyl-POSS Hybridmembranen liegt. Da es sich bei den gefundenen Werten allgemein betrachtet um einen Unterschied von 5 °C handelt, können die Abweichungen im Bereich des Messfehlers liegen.

Mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) sollten die POSS-Hybridmembranen mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht werden. POSS Verbindungen zeigen eine gute thermische Stabilität, können jedoch bei höheren Temperaturen sublimieren (ab 250 °C).[78] Daher sollte durch TGA Messungen untersucht werden, ob die POSS-Hybridmembranen einen Massenverlust bei Temperaturen unter 300 °C aufweisen. Ein Massenverlust bei Temperaturen unter 300 °C würde den Austritt der POSS-Verbindungen implizieren, so dass die POSS-Verbindungen in den eingesetzten Hybridmembranen in den Pervaporationsexperimenten unter Umständen austreten könnten. TGA Untersuchungen mit POSS-Hybridmembranen mit einem POSS-Anteil von 1 Gew.-% wurden nicht durchgeführt, da die Messmethode der TGA geringe Konzentrationen von 1 Gew.-% nicht auflösen kann.

Die TGA-Messungen wurden an der Universität von Zaragoza im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Coronas mit Hilfe eines Mettler Toledo TGA/DSC1 Gerätes durchgeführt. Dabei wurde die Probe (Membranstück) in einem Aluminiumtiegel mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 800 °C erhitzt. In Abbildung 4-10 sind die TGA-Spektren einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran

und zweier POSS-Hybridmembranen (Glycidyl-POSS und TSP-POSS mit je 10 Gew.-% POSS-Anteil) abgebildet.

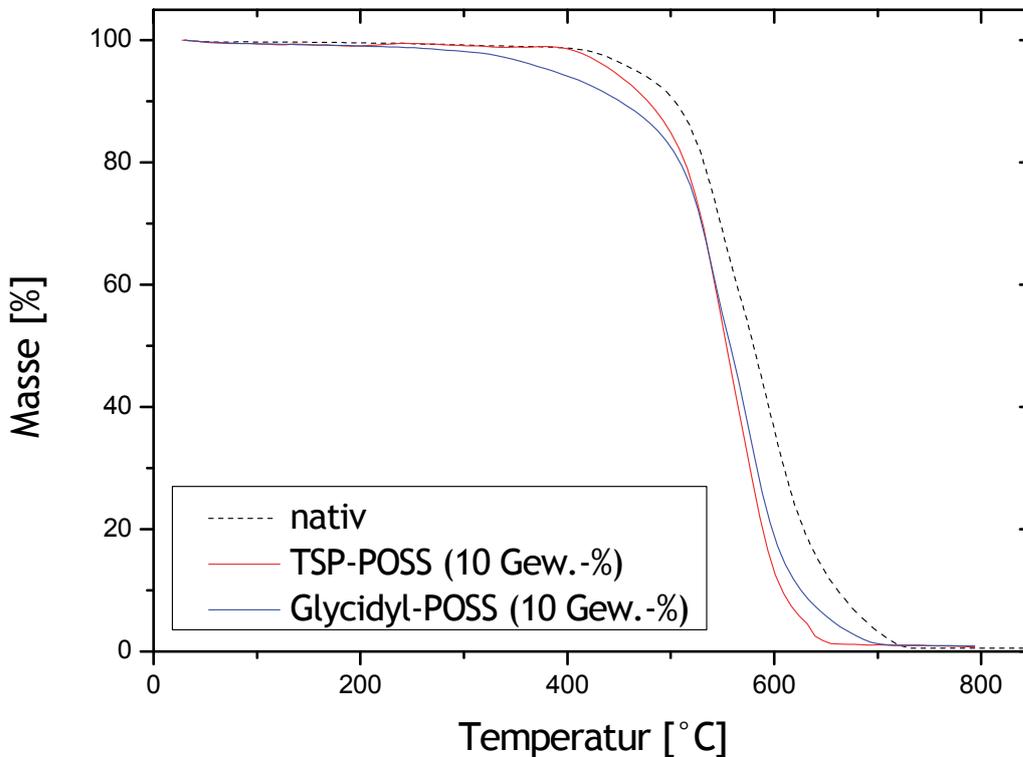


Abbildung 4-10: TGA-Spektren einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (RK15) und zweier POSS-Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% (— TSP-POSS RK19, — Glycidyl-POSS RK15).

Für die native Membran und die POSS-Hybridmembranen werden ähnliche Kurvenverläufe beobachtet, wobei für die POSS-Hybridmembranen ein stärkerer Massenverlust ab etwa 400 °C zu erkennen ist. Die entsprechenden Massenverluste der nativen Membran und der POSS-Hybridmembranen sind in **Tabelle 4-10** gelistet.

Tabelle 4-10: Massenverluste der verschiedenen Membranen.

Membran 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1	Massenverlust [%]		
	300 °C	400 °C	500 °C
Nativ	0,7	1,2	9,3
Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%)	1,8	6	18
TSP-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%)	0,9	1,4	15,2

Die native Membran und die TSP-POSS Hybridmembran zeigen bis 400 °C keine signifikanten Massenverluste, während bei der Glycidyl-POSS Hybridmembran bei 400 °C ein Massenverlust von 6 % beobachtet wird. Bei einer Temperatur von 500 °C wird für die POSS-Hybridmembranen ein Massenverlust zwischen 15 und 18 % beobachtet. Die native Membran zeigt dagegen nur einen Massenverlust von 9,3 % bei 500 °C, was in etwa der Hälfte entspricht. Bei den POSS-Hybridmembranen wird demnach ein größerer Massenverlust von 6-9 % bei einer Temperatur von 500 °C beobachtet, was mit dem POSS-Anteil innerhalb der Hybridmembranen gut korreliert. Die Massenverluste sind zudem auf die Zersetzung des Copolyimides zurückzuführen und wurden im Rahmen einer Dissertation von Wieneke untersucht.[81] Dabei werden ab 460 °C Fragmente von -CF₂ Gruppen im Massenspektrum beobachtet. Bei 498 °C werden -CF₃ und ab 546 °C -COF₃ Fragmente vom Copolyimid abgespalten, wodurch der Massenverlust erklärt werden kann.

Eine quantitative Bestimmung der POSS-Konzentration innerhalb der Hybridmembranen über die Rückstände erweist sich als schwierig, da die POSS-Verbindungen keine reinen anorganischen Partikel sind, sondern aus einem anorganischen Kern und den organischen Resten aufgebaut sind. Bei 800 °C sind keine signifikanten Unterschiede bei den Rückständen zu erkennen. Für die native Membran wird ein Rückstand von 0,5 % erhalten, während die POSS Hybridmembranen einen geringfügig höheren Rückstand von 0,8 % (TSP-POSS) und 0,9 % (Glycidyl-POSS) zeigen.

In den TGA Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die POSS-Hybridmembranen bis 300 °C keine signifikanten Massenverluste aufweisen. Da in dieser Arbeit Pervaporationsexperimente bei Temperaturen zwischen 80 und 110 °C durchgeführt werden, ist davon auszugehen, dass die POSS-Verbindungen innerhalb der Hybridmembranen verbleiben und nicht zersetzt werden.

4.3.4 Zug-Dehnungs-Experimente

Mit Hilfe von Zug-Dehnungs-Experimenten können die elastischen Eigenschaften von Polymeren und Membranen untersucht werden, wodurch Rückschlüsse auf die mechanische Stabilität gezogen werden können. Die elastischen Eigenschaften liefern Informationen über die Starrheit von Polymerketten, welche Auswirkung auf das Permeationsverhalten von Membranen hat. Gummiartige Polymere, wie z.B. Polybutadiene, zeigen eine große Dehnbarkeit und kleine Elastizitätsmodule. Dadurch werden in der Regel kleine Selektivitäten dafür aber große Permeabilitäten erreicht. Glasartige Polymere, wie z.B. Polystyrol oder Polymethylmethacrylate, zeigen dagegen eine geringe Dehnbarkeit und große Elastizitätsmodule, welche meistens zu hohen Selektivitäten und kleinen Permeabilitäten führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zug-Dehnungs-Experimente mit allen hergestellten Membranen durchgeführt, basierend auf dem 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimid. Die Membranen werden dafür in einer Zugprüfmaschine eingespannt und mit zunehmender Zugkraft belastet. Die Membran wird dabei mit einer Zugkraft von einer Ausgangslänge L_0 zu einer bestimmten Länge L gedehnt, bis die Membran schließlich reißt. Die Reißdehnung ε ist nach Gleichung 14 definiert.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{Gl. 14})$$

Die Reißspannung σ wird aus der Zugkraft f und der ursprünglichen Querschnittsfläche A_0 der Membran bestimmt (Gl. 15).

$$\sigma = \frac{f}{A_0} \quad (\text{Gl. 15})$$

In einem Zug-Dehnungs-Diagramm wird die Reißspannung gegen die Zugkraft aufgetragen. Aus der Steigung der Zug-Dehnungs-Kurve lässt sich das Elastizitätsmodul E bestimmen, woraus sich eine direkte Proportionalität zwischen der Reißspannung und der Reißdehnung erkennen lässt (Gl. 16).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{Gl. 16})$$

Die Zug-Dehnungs-Experimente wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Schmidt an der Universität zu Köln mit einer Roell Zwick 2.5N Zugprüfmaschine durchgeführt. Von jeder Membransorte wurden 3 Membranproben einer Charge angefertigt und die Schichtdicke an 5 Punkten jeder Probe bestimmt. Die Proben wurden mit einer Probenbreite von 15 mm und einer Probenlänge von 30 mm in die Zugprüfmaschine eingespannt. Die Zuggeschwindigkeit hat 500 mm/min betragen. Für jede Membransorte wurden demnach 3 Proben vermessen, so dass ein Mittelwert und die prozentuale Standardabweichung für jeden Membrantypen gebildet werden konnte. In **Abbildung 4-11** ist exemplarisch ein Zug-Dehnungs-Diagramm für eine TSP-POSS Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% dargestellt.

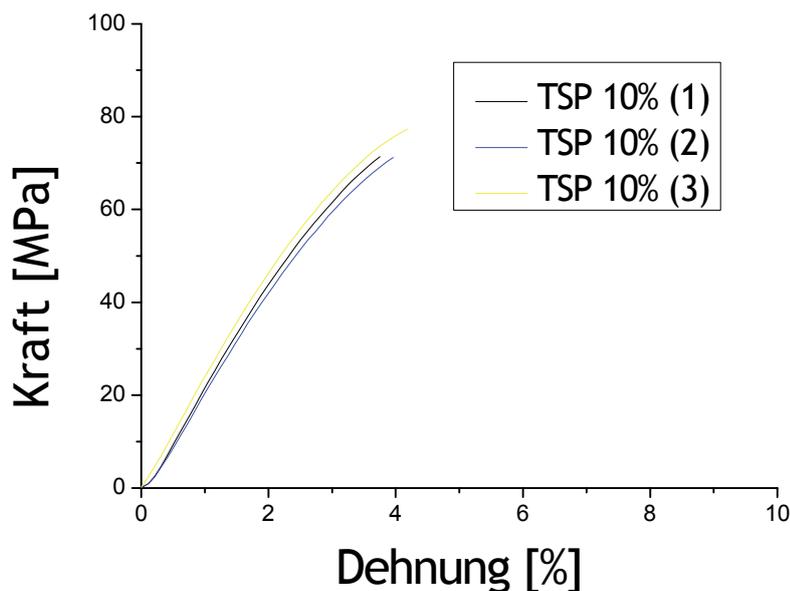


Abbildung 4-11: Diagramm einer Zug-Dehnungs-Messung für eine TSP-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, 3 Messungen).

In den Zug-Dehnungs-Experimenten sollte vor allem untersucht werden, welche Auswirkung der Einbau der Nanopartikel und die daraus folgende Vernetzung auf die Zug-Dehnungs-Eigenschaften der Membranen hat. Durch den Einbau von Nanopartikeln in die Polymermatrix und durch eine Vernetzung der Polymermatrix wird eine verbesserte mechanische Stabilität und ein größeres Elastizitätsmodul für die Hybridmembranen angenommen. Die in den CNT-Hybridmembranen eingesetzten MWNTs und SWNTs verfügen über Carboxylgruppen, die mit der Säuregruppe am DABA eine physikalische Vernetzung über H-Brücken eingehen können. In **Tabelle 4-11** sind die Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Experimente für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und CNT-Hybridmembranen gelistet.

Tabelle 4-11: Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Experimente für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und für CNT-Hybridmembranen (CNT-Anteil stets 1 Gew.-%).

Membran	Nativ (RK3)	MWNT-COOH (RK17)	MWNT (RK20)	SWNT (RK19)
Schichtdicke [μm]	38,0 (3,7 %)	26,4 (4,7 %)	29,6 (1,8 %)	32,9 (3,6 %)
Reißdehnung ϵ [%]	19,9 (5,5 %)	4,4 (10,7 %)	4,8 (6,6 %)	5,3 (8,1 %)
Reißspannung σ [MPa]	66,9 (0,9 %)	75,9 (6,6 %)	75,0 (7 %)	66,3 (8,5 %)
E-Modul E [MPa]	1909 (6,6 %)	2338 (4 %)	2225 (5,2 %)	1871 (6,1 %)

() Prozentuale Standardabweichung in %

Die native Membran zeigt bei den Untersuchungen die höchste Reißdehnung (19,9 %) im Vergleich zu den CNT-Hybridmembranen, wo eine Reißdehnung von etwa 4,8 % erreicht wird. In einer anderen Untersuchung wurde für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran eine Reißdehnung von 7,94 % mit einer prozentualen Abweichung von 1,9 % gefunden [82], so dass die Reißdehnung von 19,9 % möglicherweise als Ausreißer betrachtet werden sollte und auf den Kurvenverlauf bei der Messung bzw. die Membranprobe zurückzuführen ist. Im Falle der Reißspannung zeigen alle Membranen auf Grund der relativ hohen prozentualen Standardabweichung der CNT-Hybridmembranen keine signifikanten Unterschiede. Die Reißspannung aller Membranen liegt zwischen 66 und 76 MPa. Hinsichtlich des Elastizitätsmoduls (E-Modul) sind einige Unterschiede festzustellen. Die MWNT-Hybridmembranen erzielen ein höheres E-Modul als die native Membran und die SWNT-Hybridmembran, wobei auch hier der Unterschied auf Grund der Standardabweichung als nicht all zu groß betrachtet werden sollte. Die SWNT-Hybridmembran zeigt ein ähnliches E-Modul wie die native Membran (~1900 MPa). Ausgehend von den gefundenen Werten kommt es tendenziell zu einer Erhöhung des E-Moduls durch den Einbau von MWNTs in eine 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran, während der Einbau von SWNTs zu keiner Veränderung des E-Moduls führt. Da sowohl die MWNT-Hybridmembranen als auch die SWNT-Hybridmembran auf einer physikalischen Vernetzung über H-Brücken des Membranmaterials basieren, sind die gefundenen Unterschiede auf die verschiedenen Strukturen und die Verteilung innerhalb der Polymermatrix der Nanotubes zurückzuführen.

In weiteren Experimenten wurden die hergestellten POSS-Hybridmembranen auf ihre Zug-Dehnungs-Eigenschaften hin untersucht. Die reaktiven funktionellen Gruppen der POSS-Verbindungen können mit der Säuregruppe am DABA eine kovalente Vernetzung ausbilden. In **Tabelle 4-12** sind die Ergebnisse der Zug-Dehnungsmessungen für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und POSS-Hybridmembranen mit einem POSS-Anteil von 1 und 10 Gew.-% gezeigt.

Tabelle 4-12: Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Experimente für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und für POSS Hybridmembranen (Glycidyl-POSS Hybridmembranen RK16, TSP-POSS Hybridmembranen RK21).

Membran	Nativ (RK3)	Glycidyl-POSS [1 Gew.-%]	Glycidyl-POSS [10 Gew.-%]	TSP-POSS [1 Gew.-%]	TSP-POSS [10 Gew.-%]
Schichtdicke [μm]	38,0 (3,7 %)	28,5 (7,9 %)	30,5 (3,8 %)	36,9 (6,6 %)	39,3 (2,8 %)
Reißdehnung ϵ [%]	19,9 (5,5 %)	4,2 (11,2 %)	5,8 (5,5 %)	3,9 (9,5 %)	4,0 (5,5)
Reißspannung σ [MPa]	66,9 (0,9 %)	85,2 (8,3 %)	84,9 (0,9 %)	72,0 (9,1 %)	73,3 (4,7 %)
E-Modul E [MPa]	1909 (6,6 %)	2515 (3,5 %)	2376 (0,8 %)	2510 (3,1 %)	2330 (3 %)

() Prozentuale Standardabweichung in %

Die POSS-Hybridmembranen zeigen ähnliche Werte bei der Reißdehnung und es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Glycidyl- und TSP-POSS Hybridmembranen zu erkennen. Im Vergleich zur nativen Membran wird bei den POSS-Hybridmembranen eine kleinere Reißdehnung beobachtet. Hinsichtlich der Reißspannung zeigen die Glycidyl-POSS Hybridmembranen (85 MPa) gegenüber der nativen Membran und den TSP-POSS Hybridmembranen eine höhere Reißspannung von etwa 20 % (nativ 67 MPa, TSP-POSS 72,6 MPa). Zwischen der nativen Membran und den TSP-POSS Hybridmembranen ist kein signifikanter Unterschied bei der Reißspannung zu erkennen. Beim E-Modul erzielen die POSS-Hybridmembranen durchweg höhere Werte als die native Membran, was durch die Vernetzung erklärt werden kann. Sowohl die Glycidyl- als auch die TSP-POSS Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 1 Gew.-% erzielen ein höheres E-Modul als die Hybridmembranen mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-%, wobei auch hier die Unterschiede auf Grund der prozentualen Standardabweichung als nicht zu groß angesehen dürfen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die CNT- und POSS-Hybridmembranen, abgesehen von der SWNT-Hybridmembran, im Vergleich mit einer nativen Membran durchaus verbesserte elastische Eigenschaften in den Zug-Dehnungs-Experimenten zeigen. Durch den Einbau der Nanopartikel konnten höhere Elastizitätsmodule für die Hybridmembranen beobachtet werden. In den Untersuchungen konnte keine Verminderung der elastischen Eigenschaften beobachtet werden, die auf eine verminderte mechanische Stabilität hindeuten könnten.

4.3.5 Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD)

Die Röntgendiffraktometrie wird für die Charakterisierung und Untersuchung der Feinstruktur von Substanzen verwendet. Durch die Beugung von Röntgenstrahlen kann der Aufbau von Strukturen ermittelt werden, da die Wellenlänge von Röntgenstrahlen im Bereich von Atom- und Molekülgrößen liegt. In der Regel unterscheidet man zwischen kristallinen, teilkristallinen und amorphen Strukturen. Kristalline Polymere zeigen eine hohe Symmetrie und die Beugung bzw. Streuung von Röntgenstrahlen findet an den parallel angeordneten Kristallebenen statt. Die Beugung der Röntgenstrahlen erfolgt in alle Richtungen, wobei unter bestimmten Winkeln Interferenzerscheinungen auftreten können. Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung kann die Interferenz bestimmt werden (Gl. 17).

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Gl. 17})$$

Dabei gibt der Winkel Θ den Beugungswinkel, λ die Wellenlänge und d den Abstand der Kristallebenen oder den mittleren Kettenabstand für ein amorphes Polymer an. Kristalline Polymere zeigen scharfe Beugungsreflexe in Röntgendiffraktogrammen, was eine Berechnung der Gitterkonstanten möglich macht. Amorphe Polymere besitzen keine hohe Symmetrie und eine unregelmäßige Anordnung. Dadurch treten unterschiedliche Abstände zwischen den Polymerketten auf, wodurch man eine breite Verteilung (diffuses Halo) im Röntgendiffraktogramm erhält. Aus dem Maximum der diffusen Verteilung wird der mittlere Kettenabstand ermittelt, welcher auch als „d-spacing“ bezeichnet wird. Folglich setzen sich teilkristalline Polymere aus scharfen Beugungsreflexen und einem diffusen Halo zusammen.

Bei der Weitwinkelröntgendiffraktometrie (englisch: „wide angle x-ray diffraction“, WAXD) wird ein Beugungswinkel zwischen 2 und 50 Grad eingestellt, so dass Abstände zwischen Netzebenen mit einer Größenordnung von 0,1 bis 2 nm bestimmt werden können. Dadurch kann die WAXD zur Bestimmung des mittleren Kettenabstandes von Polymeren und Polymermembranen verwendet werden.

Die WAXD Messungen in dieser Arbeit wurden von Prof. Dr. K. Rätzke am Institut für Materialwissenschaft an der technischen Fakultät der Universität Kiel mit einem Seifert XRD 3000 Pulverdiffraktometer (Cu $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,154$ nm) durchgeführt. Dabei sollte zum Einen der mittlere Kettenabstand von verschiedenen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n (4:1, 9:1, 19:1 und 49:1) Copolyimidmembranen untersucht werden und zum Anderen sollte der Einfluss der Sorption auf den mittleren Kettenabstand bestimmt werden. Des Weiteren sollte der mittlere Kettenabstand von Glycidyl-POSS Hybridmembranen ermittelt werden. Die Bestimmung des mittleren Kettenabstandes von Membranen kann Aufschluss über das Permeationsverhalten einer Membran geben. Generell führt ein größerer mittlerer Kettenabstand zwischen den Polymerketten zu einer höheren Permeabilität. In **Tabelle 4-13** sind die WAXD-Ergebnisse für verschiedene 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Membranen gezeigt.

Tabelle 4-13: WAXD Ergebnisse für verschiedene 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolymermembranen mit unterschiedlicher DABA Konzentration.

6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n	$2\Theta [^\circ]$	d [nm]
4:1 ¹	13,23	0,67
9:1 (RK8)	13,28*	0,67*
19:1 ²	13,24	0,67
49:1 (RK7)	13,44	0,66

*Mittelwert aus 2 Messungen; ¹M_w = 58000 g/mol, T_g = 427 °C; ²M_w = 60000 g/mol, T_g = 427 °C

Die WAXD Messungen zeigten in den Diffraktogrammen eine breite Verteilung der Beugungsreflexe und keine scharfen Peaks, welche auf kristalline Bereiche in den Membranen deuten würden. Die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Membranen sind demnach komplett amorph. Zwischen den verschiedenen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Copolymerverhältnissen konnte bei den Messungen kein signifikanter Unterschied beim mittleren Kettenabstand gefunden werden. Der mittlere Kettenabstand d beträgt bei den Copolymerverhältnissen zwischen 0,66 und 0,67 nm.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde mit zwei nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Membranen (RK8) untersucht und mit Literaturdaten verglichen. In **Tabelle 4-14** sind die entsprechenden WAXD Ergebnisse gelistet.

Tabelle 4-14: Reproduzierbarkeit von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Membranen und Vergleich mit Literaturdaten.

Quelle	Probe	$2\Theta [^\circ]$	d [nm]	Mittelwert d [nm]
Diese Arbeit	1	13,60	0,65	0,67 (4 %)
	2	12,96	0,69	
Bettermann [83]	1	14,15	0,63	0,64 (1,9 %)
	2	13,67	0,65	
	3	13,71	0,65	
Katarzynski [63]	1	13,31	0,67	-

() Prozentuale Standardabweichung

Die in dieser Arbeit untersuchten 9:1 Membranen zeigen eine prozentuale Standardabweichung von 4 %. Im Vergleich zu Bettermann ist die prozentuale Standardabweichung etwa doppelt so groß, wogegen Katarzynski den selben mittleren Kettenabstand von 0,67 nm für eine 6FDA-

4MPD/6FDA-DABA 9:1 Membran gefunden hat. Die Abweichungen sind vermutlich auf Unterschiede in der Membranherstellung zurückzuführen, welche z.B. durch eine unterschiedliche Abdampfgeschwindigkeit des Lösungsmittels verursacht werden könnte.

Um den Einfluss der Sorption auf den mittleren Kettenabstand zu untersuchen, wurden 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Membranen in einer 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung für unterschiedlich lange Zeiten gequollen. Dabei wurde der mittlere Kettenabstand der gequollenen Membranen mit einer unbehandelten nativen Membran verglichen. Die Quellung wurde für 50, 120 und 500 Stunden bei einer Temperatur von 105 °C mit der obigen Mischung und 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Membranen einer Charge durchgeführt. Die Mischungskomponenten sind wie in Kapitel 3.1.4 in der Lage, sich in den Mikrohohlräumen des Membranmaterials anzureichern und so die Polymermorphologie zu verändern. Die Ergebnisse der WAXD Messungen mit den gequollenen Membranen sind in Tabelle 4-15 zu finden.

Tabelle 4-15: Einfluss der Quellung auf den mittleren Kettenabstand für 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Membranen (RK8); Quellung in 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischungen bei 105 °C.

Quellung [h]	2Θ [°]	d [nm]
0	13,25	0,66
50	15,89	0,56
120	14,36	0,62
500	14,73	0,60

Die gequollenen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Membranen (50, 120 und 500 h) zeigen höhere Theta-Werte und somit kleinere mittlere Kettenabstände im Vergleich zu der unbehandelten Membran (0 h = 0,66 nm). Nach 50 Stunden bei 105 °C in der Quellungsmischung sinkt der mittlere Kettenabstand auf 0,56 nm. Der mittlere Kettenabstand der gequollenen Membranen nach 120 und 500 Stunden liegt zwischen 0,6 und 0,62 nm, woraus geschlossen werden kann, dass nach einer Quellung von mehr als 120 Stunden der mittlere Kettenabstand sich nicht mehr signifikant verändert. Durch den Einfluss der Quellung bei einer Temperatur von 105 °C und durch die Sorption der Mischungskomponenten kann es zu einer Neuorientierung der Polymerketten kommen. Intermolekulare Wechselwirkungen, wie z.B. H-Brücken ausgehend von der Säuregruppe am DABA, werden aufgehoben und die Beweglichkeit der Polymerketten nimmt zu. Folglich können die Polymerketten enger zusammenrücken, so dass die Packungsdichte steigt und der mittlere Kettenabstand sinkt.

Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei der Quellung einer 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran beobachtet werden. Während eine ungequollene 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (RK7) einen mittleren Kettenabstand von 0,66 nm zeigte, wurde ein mittlerer Kettenabstand von 0,59 nm für eine gequollene 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran gefunden (RK7, 70 Stunden, 105 °C, 2,3-Dimethylbenzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung).

In weiteren WAXD Untersuchungen sollte der mittlere Kettenabstand von Glycidyl-POSS Hybridmembranen untersucht und mit einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran verglichen werden. Dabei wurden zwei Glycidyl-POSS Hybridmembranen mit unterschiedlichen POSS-Anteilen (1 und 10 Gew.-%) hergestellt. Durch die Vernetzung mit Glycidyl-POSS wurde ein kleinerer mittlerer Kettenabstand der Hybridmembranen erwartet. In **Tabelle 4-16** sind die Ergebnisse der WAXD Messungen gezeigt.

Tabelle 4-16: Bestimmung des mittleren Kettenabstandes einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und von Glycidyl-POSS Hybridmembranen (alle Charge RK16).

Membrantyp	POSS-Anteil [Gew.-%]	$2\Theta [^\circ]$	d [nm]
6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1	0	13,65	0,66
Glycidyl-POSS Hybridmembran	1	13,9	0,64
Glycidyl-POSS Hybridmembran	10	13,2*	0,67*

*Mittelwert aus 2 Messungen

Die Glycidyl-POSS Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 1 Gew.-% zeigt einen kleineren mittleren Kettenabstand (0,64 nm) im Vergleich zu einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (0,66 nm), was auf die Vernetzung zurückzuführen ist. Durch die Vernetzung können die Polymerketten näher zusammenrücken, wodurch der Kettenabstand sinkt. Dagegen konnte für die Glycidyl-POSS Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% kein kleinerer mittlerer Kettenabstand gegenüber der nativen Membran gefunden werden. Die Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%) zeigt einen ähnlichen mittleren Kettenabstand wie die native Membran (0,67 nm). Der gefundene Sachverhalt kann mit dem POSS-Anteil in den Hybridmembranen erklärt werden. Bei einer Konzentration von 1 Gew.-% an Glycidyl-POSS kann eine Vernetzung der Polymerketten ohne große Umstände erfolgen und der mittlere Kettenabstand sinkt. In der Glycidyl-POSS Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% liegt gegenüber dem Gehalt an Säuregruppen des DABA (2 %) ein deutlicher Überschuss an Vernetzer vor. Dadurch können sich die überschüssigen Glycidyl-POSS Moleküle zwischen den Polymerketten einlagern und das Zusammenrücken der Polymerketten wird durch intermolekulare Wechselwirkungen verhindert. Folglich wird keine Senkung des mittleren Kettenabstandes beobachtet.

Die CNT-Hybridmembranen konnten mit dem Verfahren der WAXD nicht untersucht werden, da auf Grund der Verteilung und Größe der CNTs nicht zwischen den Polymerketten und den CNTs selektiv unterschieden werden kann. Zusätzlich wird das Ergebnis durch die Ausbildung von Agglomeraten verfälscht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Bestimmung des mittleren Kettenabstandes von verschiedenen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Membranen in diesen Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede gefunden werden konnten. Durch den Einfluss der Sorption von Mischungskomponenten bei der Quellung wird eine Abnahme des mittleren Kettenabstandes für 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 und 49:1 Membranen beobachtet, was durch eine Neuorientierung der Polymerketten erklärt werden kann. Der mittlere Kettenabstand bei einer Glycidyl-POSS

Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 1 Gew.-% sinkt, was durch die Vernetzung erklärt werden kann. Durch die Abnahme des mittleren Kettenabstandes werden im Allgemeinen kleinere Permeabilitäten und höhere Selektivitäten erwartet, was in den Pervaporationsexperimenten mit POSS-Hybridmembranen in dieser Arbeit beobachtet werden konnte (Kap. 4.4.4).

4.3.6 Positronen-Annihilations-Lebensdauer Spektroskopie (PALS)

Mit Hilfe der Positronen-Annihilations-Lebensdauer Spektroskopie (PALS) kann das freie Volumen in Polymeren bestimmt werden. Die Methode basiert auf der Messung der lokalen Elektronendichte in Festkörpern und Flüssigkeiten mit Positronen, welche auch als Antiteilchen von Elektronen bzw. Antielektronen bezeichnet werden. Das Prinzip der Messung beruht auf der Freisetzung von Positronen durch den β^+ Zerfall radioaktiver Isotope (z.B. Na^{22}), welche auf eine Polymerprobe gerichtet werden und mit dieser wechselwirken. Neben den Positronen wird zusätzlich ein γ -Quant mit einer Energie von 1,27 MeV freigesetzt, welches für die Auswertung eine wichtige Rolle spielt. Die freigesetzten Positronen können an der Oberfläche elastisch zurückgestreut werden oder in das Material eindringen. Sobald ein Positron in das Material eingedrungen ist, verliert es seine kinetische Energie in kurzer Zeit (Pikosekunden) durch unelastische Wechselwirkungen mit Elektronen. Dieser Prozess wird als Thermalisation bezeichnet.[84] Das thermalisierte Positron ist in der Lage bis zu einige hundert Nanometer weit in das Material hinein zu diffundieren, weswegen eine Mindestschichtdicke der Proben von 1 mm vorausgesetzt wird. Sobald das Positron auf ein Elektron trifft, kommt es entweder zu einer Paarvernichtung oder zu einem gebundenen Elektron-Positron-Paar mit einem gemeinsamen Schwerpunkt. Die Paarvernichtung wird als Annihilation bezeichnet. Das Elektron-Positron-Paar wird als Positronium bezeichnet und kann formal als Wasserstoffatom betrachtet werden. Das Positronium kann in zwei Grundzuständen vorliegen, zum Einen im Singulett Zustand mit antiparallelem Spin 1S_0 (para-Positronium, p-PS) und zum Anderen im Triplett Zustand mit parallelem Spin 3S_1 (ortho-Positronium, o-PS). In **Abbildung 4-12** ist das PALS-Verfahren schematisch dargestellt.

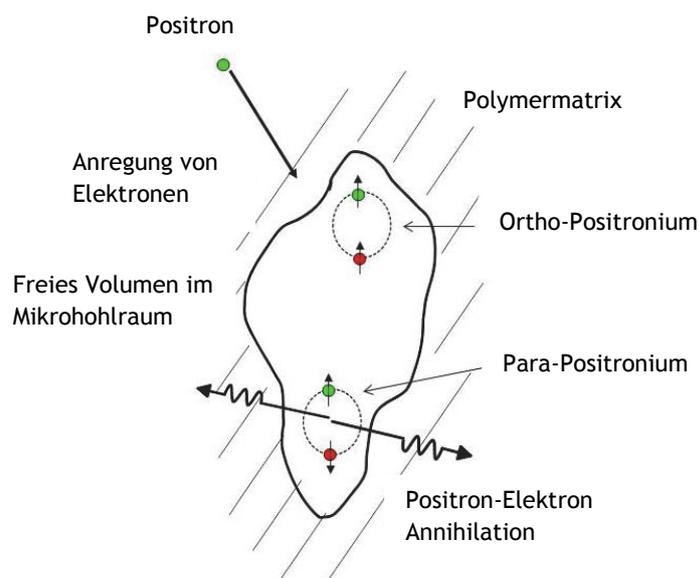


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS).

Das p-PS zeigt nur eine sehr kurze Lebensdauer von etwa 0,125 ns unter Aussendung zweier γ -Quanten mit einer Energie von 511 keV. Das o-PS zeigt eine weitaus höhere Lebensdauer von 142 ns unter Aussendung dreier γ -Quanten durch eine intrinsische Zerstrahlung. In Polymeren befindet sich das o-PS bevorzugt in den Mikrohohlräumen, wobei sich die Lebensdauer verkürzt, sobald das o-PS mit der Mikrohohlwand und den darin befindlichen Molekülen/Atomen kollidiert. Es kommt zu einer sogenannten pick-off Annihilation, wobei die Wellenfunktion des o-PS mit den Elektronen der Moleküle überlappt und das Positron unter der Emission zweier γ -Quanten (511 keV) zerfällt. Somit ist die Lebensdauer des o-PS abhängig von der Größe des Mikrohohlraumes. Das Tao-Eldrup-Modell beschreibt den Zusammenhang zwischen der Lebensdauer und Porengröße und ist in **Gleichung 18** wiedergegeben.[84, 85]

$$\tau^{o-PS} = \lambda_0^{-1} \left(1 - \frac{R_h}{R_h + \delta_R} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R_h}{R_h + \delta_R} \right)^{-1} \quad (\text{Gl. 18})$$

τ^{o-PS} = Lebensdauer

λ_0^{-1} = Reziproke und spinndurchschnittliche Annihilationsrate von 0,5 nm eines PS

R_h = Radius eines Mikrohohlraumes

δ_R = Dicke der Elektronenlage als Maß für die Elektronendichte der umgebenden Moleküle

Die Lebensdauer wird aus der zeitlichen Differenz zwischen dem anfangs-emittierten γ -Quant mit einer Energie von 1,27 MeV und einem der beiden γ -Quanten (511 keV) ermittelt, welche sich aus der pick-off Annihilation des o-PS gebildet haben. Die Positronenquelle wird dabei so eingestellt, dass sich nur ein Positron während der Messung in der Probe befindet.

Die PALS Messungen in dieser Arbeit wurden von Prof. Dr. K. Rätzke am Institut für Materialwissenschaft an der technischen Fakultät der Universität Kiel durchgeführt. Dabei sollte mit Hilfe der Lebensdauer von Positronen, das freie Volumen von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA Membranen mit einem Verhältnis von 9:1 und 49:1 untersucht werden. Außerdem sollten Glycidyl-POSS Hybridmembranen analysiert werden, da angenommen wurde, dass durch die Vernetzung ein kleineres freies Volumen vorliegen könnte. Wie in **Kapitel 3.1.3** beschrieben, spielt das freie Volumen eine große Rolle beim Stofftransport durch eine Membran. Liegt ein kleineres freies Volumen im Membranmaterial vor, so werden in der Regel kleinere Permeabilitäten und höhere Selektivitäten erreicht.

Die Membranproben wurden für die Messungen in 5 x 5 mm große Päckchen mit einer Dicke von 1 mm zurecht geschnitten, wobei zwei Päckchen einer Membranprobe in der Apparatur vermessen wurden. Die exakte Probenpräparation und der Aufbau der Apparatur sind in der Literatur zu finden.[86] In **Tabelle 4-17** sind die Ergebnisse der PALS Messungen für verschiedene 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Membranen gelistet.

Tabelle 4-17: PALS Ergebnisse für verschiedene 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n Membranen.

Membrantyp 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n	Lebensdauer τ^{o-PS} [ns]	Dispersion [ns]	freies Volumen V [nm ³]
9:1 (RK8)	3,9	1,4	0,307
49:1 (RK16)	4,2	1,7	0,342
9:1 [83]	3,73	1,4	0,288

Die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran zeigte in den Untersuchungen eine längere Lebensdauer der o-PS und folglich ein größeres freies Volumen (4,2 ns = 0,342 nm³) als die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Membran (3,9 ns = 0,307 nm³). Das freie Volumen der 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Membran korreliert mit dem Literaturwert von 0,288 cm³. Das größere freie Volumen der 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran lässt sich durch die höhere Konzentration an 4MPD erklären. Das 4MPD Monomer besitzt 4 sperrige Methylgruppen, die in der Lage sind, das freie Volumen zu vergrößern. Liegt eine höhere Konzentration an 4MPD und somit an Methylgruppen im Copolyimid vor, wird ein größeres freies Volumen beobachtet.

In weiteren PALS Experimenten wurden Glycidyl-POSS Hybridmembranen mit unterschiedlicher POSS-Konzentration untersucht. Auch die reine Glycidyl-POSS Verbindung wurde zum Vergleich auf die o-PS Lebensdauer hin untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in **Tabelle 4-18** dargestellt.

Tabelle 4-18: PALS Ergebnisse für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und Glycidyl-POSS Hybridmembranen mit unterschiedlicher Konzentration an POSS (alle Charge RK16).

Membrantyp 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1	POSS-Konz. [Gew.-%]	Lebensdauer τ^{o-PS} [ns]	Dispersion [ns]	freies Volumen V [nm ³]
Nativ	0	4,2	1,7	0,342
Glycidyl-POSS Hybridmembran	1	3,9	1,5	0,306
Glycidyl-POSS Hybridmembran	10	3,5	1,4	0,258
Glycidyl-POSS (rein)	100	2,5	0,3	0,146

Die Lebensdauer der o-PS sinkt mit steigender POSS-Konzentration innerhalb einer 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran. Die native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran zeigt eine

o-PS Lebensdauer von 4,2 ns und ein freies Volumen von $0,342 \text{ nm}^3$. Bei den Glycidyl-POSS Hybridmembranen wird ein freies Volumen von $0,306 \text{ nm}^3$ (1 Gew.-%) und $0,258 \text{ nm}^3$ (10 Gew.-%) erreicht. Somit sinkt das freie Volumen in den Hybridmembranen mit steigendem POSS-Anteil, was durch die Vernetzung erklärt werden kann. Die Mikrohohlräume in der Membran werden durch eine Vernetzung kleiner und somit sinkt das freie Volumen in der Hybridmembran. Die hier gefundenen Ergebnisse korrelieren gut mit den WAXD Ergebnisse aus **Kapitel 4.3.5**. Für die Glycidyl-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%) wird vergleichsweise ein kleinerer mittlerer Kettenabstand und dadurch auch ein kleineres freies Volumen gefunden. Die Glycidyl-POSS Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% zeigt ein kleineres freies Volumen, da angenommen werden kann, dass die überschüssigen POSS-Moleküle sich in den Mikrohohlräumen einlagern können und somit zur Auslöschung der o-PS führen. Folglich zeigen die o-PS eine verkürzte Lebensdauer und ein kleineres freies Volumen wird beobachtet. Die Einlagerung der POSS-Moleküle hat dabei keine Auswirkung auf den mittleren Kettenabstand.

PALS Untersuchungen an CNT-Hybridmembranen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da die CNTs auf Grund ihrer Struktur, ähnlich wie Fullerene, sich wie Elektronen-Scavenger verhalten. Dies bedeutet, dass sich kein Positronium ausbilden kann und eine Bestimmung des freien Volumens nicht möglich ist. Prinzipiell ist eine Bestimmung des freien Volumens von CNT-Hybridmembran möglich, wobei besondere apparative Vorkehrungen getroffen werden müssen. Eine homogene Verteilung der CNTs innerhalb der Probe ist dabei unabdingbar, um kein verfälschtes Ergebnisse durch die Ausbildung von Agglomeraten zu erhalten.

4.3.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird zur Aufklärung von Strukturen verwendet und kann für die Untersuchung von Membranen eingesetzt werden. Dabei sollte im Rahmen dieser Arbeit vor allem die Verteilung der Nanotubes und POSS-Verbindungen innerhalb der Hybridmembranen untersucht werden. Die Messungen wurden mit einem ESEM Quanta 400 FEG Rasterelektronenmikroskop an der Universität Duisburg-Essen (Standort Essen) am Institut für Anorganische Chemie von Prof. Dr. M. Epple durchgeführt.

Die zu untersuchenden Membranen mit einer Länge von 1,5 cm und einer Breite von 1 cm werden zuvor in flüssigem Stickstoff mit Hilfe einer Pinzette gebrochen. Anschließend werden die Membranstücke im Vakuum-Trockenschrank bei einer Temperatur von 150 °C bei 85 mbar für 24 Stunden getrocknet. Vor der REM-Messung werden die Membranstücke in einen Probenhalter eingespannt, so dass der Elektronenstrahl auf die Bruchkante der Membran trifft. Anschließend wird die Bruchkante in einem Emiteck 550 Spatter/Coater mit Gold für maximal 60 s bedampft. Durch die Bedampfung mit Gold werden die Proben leitfähig gemacht und Nanopartikel können leichter unter dem Mikroskop erkannt werden. Alle folgenden REM-Aufnahmen wurden stets vom Querschnitt (Bruchkante) der jeweiligen Membran aufgenommen. In **Abbildung 4-13** sind zwei REM-Aufnahmen einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (RK15) gezeigt.

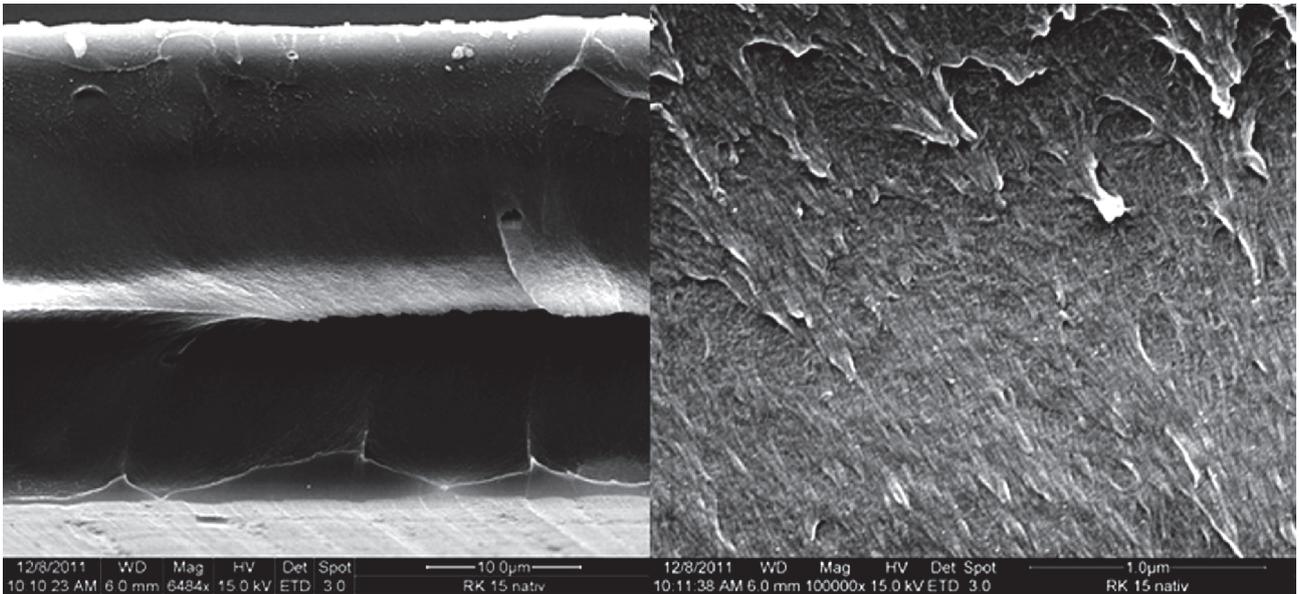


Abbildung 4-13: REM-Aufnahmen native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (RK15), links: Auflösung bei 10 µm, rechts: höhere Auflösung (1 µm).

Die native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran zeigt eine sehr homogene Struktur. Bei höherer Auflösung (Bild rechts) sind einzelne Polymerschichten zu erkennen, die auf die Probenvorbereitung mit flüssigem Stickstoff zurückzuführen sind („Brechen“).

In weiteren REM-Aufnahmen sollte die Verteilung der MWNTs und SWNTs innerhalb der CNT-Hybridmembranen untersucht werden. In **Abbildung 4-14** ist exemplarisch eine REM-Aufnahme von reinen MWNT-COOH Nanotubes abgebildet.

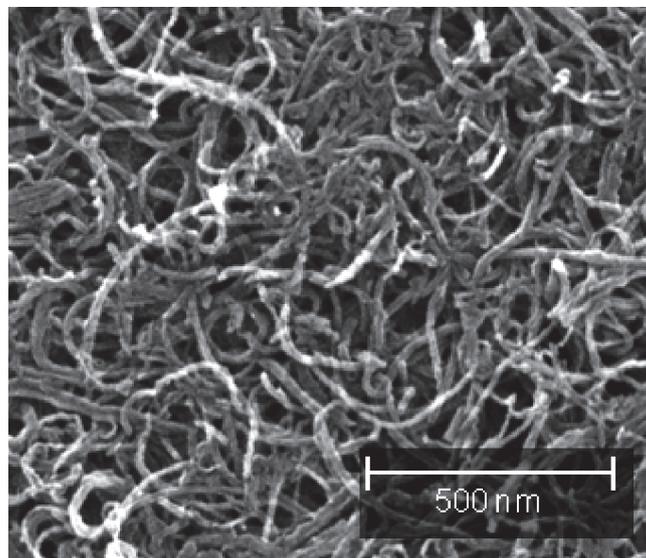


Abbildung 4-14: REM-Aufnahme von reinen MWNT-COOH Nanotubes.

Zunächst sollten in den Untersuchungen MWNT-Hybridmembranen mit kommerziell funktionalisierten MWNTs und mit den in dieser Arbeit funktionalisierten MWNT-COOH verglichen werden. Bei der Membranherstellung zeigten die MWNT-Hybridmembranen mit kommerziell funktionalisierten MWNTs eine bessere Verteilung der MWNTs innerhalb der Membran. Die entsprechenden REM-Aufnahmen für MWNT-Hybridmembranen sind in **Abbildung 4-15** dargestellt.

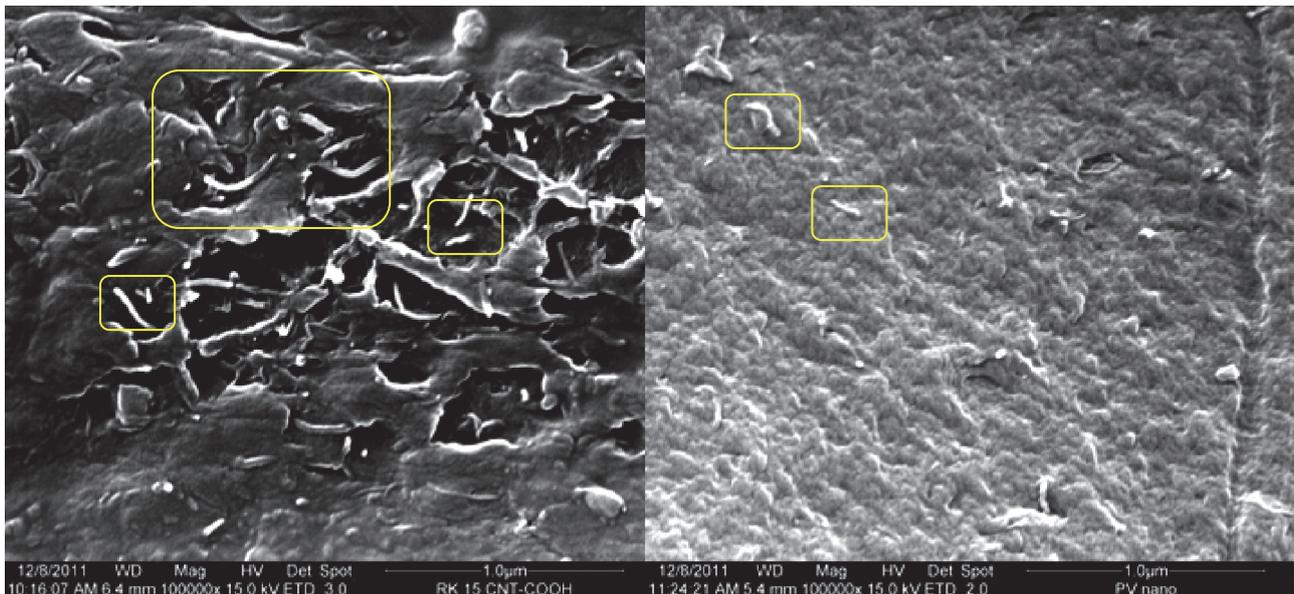


Abbildung 4-15: REM-Aufnahmen von MWNT-Hybridmembranen, links: in dieser Arbeit funktionalisierte MWNTs (MWNT-COOH, RK15), rechts: kommerziell funktionalisierte MWNTs (PV nano, RK17).

Die MWNT-Hybridmembran mit den MWNT-COOH (Bild links) zeigt eine ungleichmäßigere Verteilung der MWNTs gegenüber der MWNT-Hybridmembran mit den kommerziell funktionalisierten MWNTs (Bild rechts), wo eine homogene Verteilung der MWNTs beobachtet wird. Die kommerziell funktionalisierten MWNTs haben laut Herstellerangaben eine Länge von $<1 \mu\text{m}$, während die Baytubes, die als Ausgangsmaterial für die Funktionalisierung in dieser Arbeit verwendet wurden, eine Länge von $>1,5 \mu\text{m}$ zeigten. In den REM-Aufnahmen sind zwar kürzere Nanotubes bei der MWNT-Hybridmembran (ca. $0,2 \mu\text{m}$, Bild rechts) zu erkennen, wobei beachtet werden sollte, dass es sich hier um Querschnittsaufnahmen handelt, so dass eine Bestimmung der Länge sich als schwierig erweist. Die Unterschiede bei der Verteilung der MWNTs können außerdem durch die Art und Dauer der Funktionalisierung auftreten. Mittels Elementaranalyse wurde daraufhin der Sauerstoffgehalt in den MWNTs untersucht, welcher einen Hinweis auf die Menge an Säuregruppen an den MWNTs gibt. Allgemein geht man bei einem höheren Sauerstoffgehalt von einer größeren Anzahl an Säuregruppen aus. Befinden sich mehr Säuregruppen an den MWNTs, können diese besser mit dem Polymer wechselwirken und zu einer homogenen Verteilung führen. Ein höherer Sauerstoffgehalt kann auch ein Indiz auf eine länger andauernde Funktionalisierung hindeuten, wodurch die MWNTs gebrochen werden können und somit kürzere MWNTs entstehen. Kürzere MWNTs können sich besser im Polymer verteilen und die Ausbildung von Agglomeraten wird herabgesetzt. Der Sauerstoffgehalt von den in dieser Arbeit funktionalisierten MWNTs (150 min Funktionalisierung) lag bei 1,96 %, während für die kommerziell funktionalisierten MWNTs einen Sauerstoffgehalt von 11,99 % gefunden wurde. Somit ist bei den kommerziell funktionalisierten MWNTs von mehr Säuregruppen und auch von kürzeren MWNTs auszugehen, die zu einer homogenen Verteilung führen.

Bei den Untersuchungen von SWNT-Hybridmembranen wurden REM-Aufnahmen einer ungemörserten und einer gemörserten SWNT-Hybridmembran durchgeführt (Abbildung 4-16). Bei der ungemörserten SWNT-Hybridmembran war die Ausbildung von Agglomeraten bei der Membranherstellung sichtbar und in Pervaporationsexperimenten wurden sehr hohe Flüsse bei niedriger Temperatur mit einem starken Verlust an Selektivität beobachtet (Kapitel 4.4.3). Daher wurden die SWNTs vor der Membranherstellung gemörsert, um eine möglichst homogene Verteilung zu erzielen.

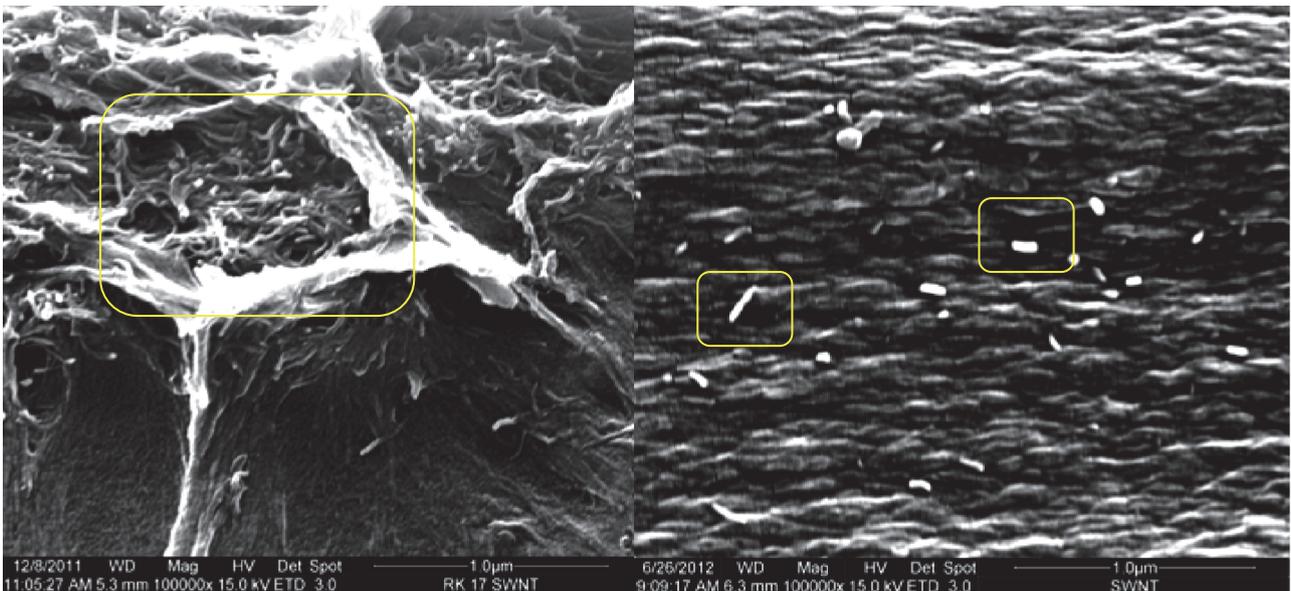


Abbildung 4-16: REM-Aufnahmen von SWNT-Hybridmembranen, links: ungemörsert (RK17), rechts: gemörsert (RK19).

Die Aufnahmen zeigen deutlich die Ausbildung von Agglomeraten bei der ungemörserten SWNT-Hybridmembran (Bild links), welche eine ungleichmäßige Verteilung der SWNTs zur Folge hat. Mit Hilfe von gemörserten SWNTs konnte eine homogene Verteilung der SWNTs erreicht werden (Bild rechts). Durch die bessere Verteilung der SWNTs konnten vergleichsweise bessere Trenneigenschaften in den Pervaporationsexperimenten gefunden werden (**Kapitel 4.4.3**).

In weiteren REM-Aufnahmen wurden die hergestellten POSS-Hybridmembranen untersucht. In **Abbildung 4-17** sind exemplarisch die REM-Aufnahmen einer Glycidyl-POSS und TSP-POSS Hybridmembran mit jeweils einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% abgebildet.

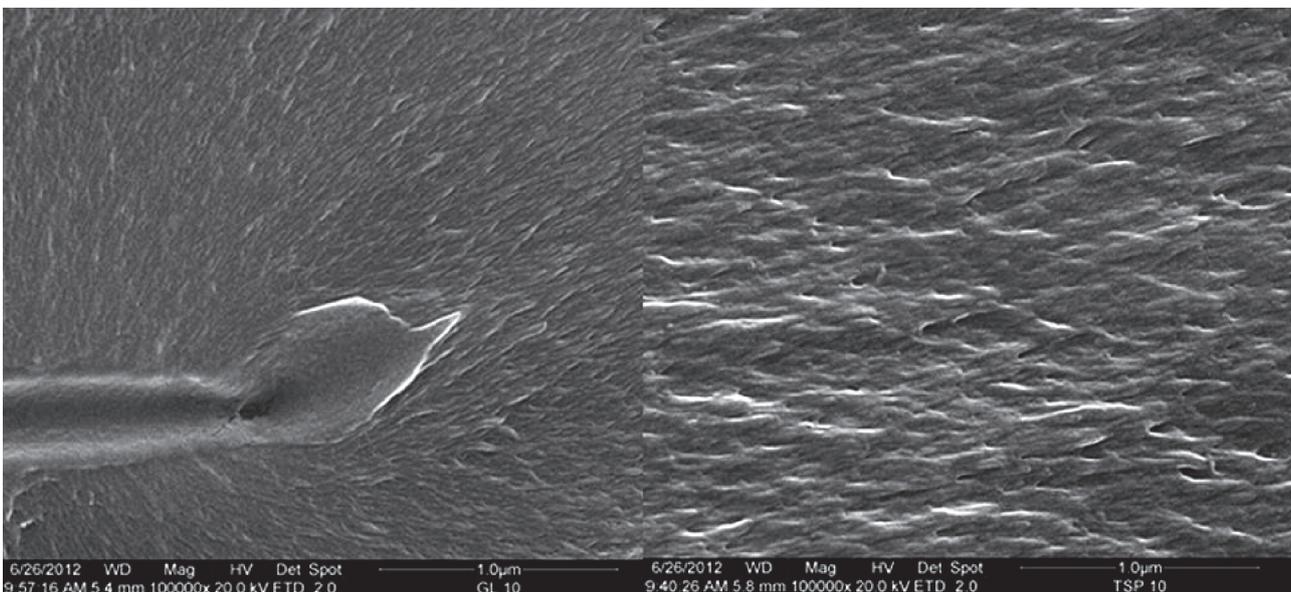


Abbildung 4-17: REM-Aufnahmen von POSS-Hybridmembranen (10 Gew.-%), links: Glycidyl-POSS (GL10, RK16), rechts TSP-POSS (TSP10, RK21).

Die REM-Aufnahmen der POSS-Hybridmembranen zeigen eine homogene Verteilung der POSS Verbindungen innerhalb der Membranen, da keine Agglomerate gefunden werden konnten und

die POSS-Moleküle selbst zu klein (<3 nm) sind, um im REM sichtbar zu sein. Deswegen wurde mittels EDX (Energiedispersive-Röntgenspektroskopie) die Elementzusammensetzung der Membranen bestimmt. Dabei sollte die Konzentration an Silicium ermittelt werden. In **Abbildung 4-18** ist exemplarisch ein EDX-Spektrum von einer Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%) gezeigt.

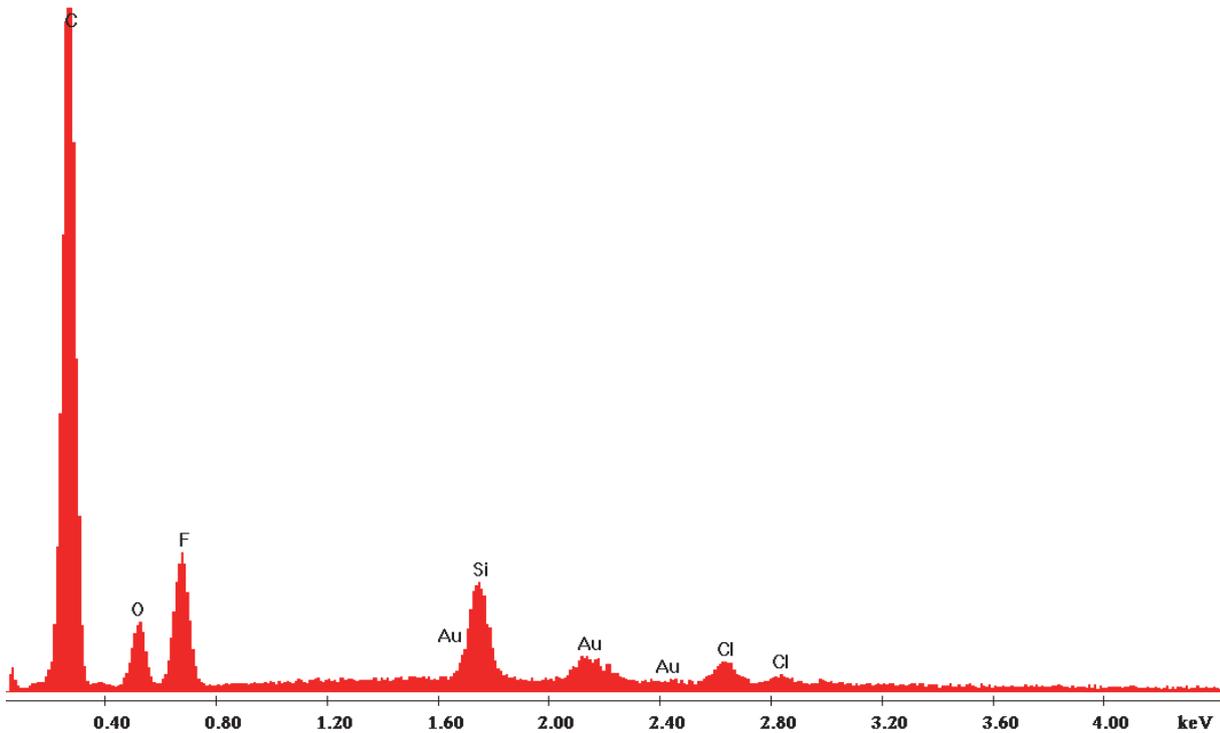


Abbildung 4-18: EDX-Spektrum einer Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, RK16).

Im EDX-Spektrum einer Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%) konnte deutlich die Existenz von Silicium nachgewiesen werden. Die anderen Peaks (C, O, F) können auf die Struktur des Copolyimids zurückgeführt werden. Für eine Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%) wurde mittels EDX ein Siliciumanteil von 10,59 Gew.-% gefunden, was mit der Einwaage gut übereinstimmt. Ähnliche Resultate konnten EDX-Aufnahmen von TSP-POSS Hybridmembranen gefunden werden, wo beispielsweise eine TSP-POSS Hybridmembran mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% einen Siliciumanteil von 5,36 Gew.-% zeigte. Die Abweichungen in der Konzentration können durch eine ungleichmäßige Verteilung der POSS Moleküle während der Membranherstellung erklärt werden.

Des Weiteren konnte in REM-Aufnahmen von einer Glycidyl-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%), die zuvor in einem Pervaporationsexperiment eingesetzt wurde, ein Siliciumanteil von 0,72 Gew.-% nachgewiesen werden. Somit kann man davon ausgehen, dass die Vernetzung des Membranmaterials stattgefunden hat und die POSS-Moleküle nicht bei den Experimenten durch die Feedlösung entfernt werden.

4.3.8 Quellungsexperimente

Mit Hilfe von Quellungsexperimenten sollte der Einfluss der Sorption auf verschiedene Membranen in unterschiedlichen Quellungsmitteln untersucht werden. Als Quellungsmittel sollte dabei sowohl eine aromatische als auch eine aliphatische Verbindung dienen, da in den Pervaporationsexperimenten binäre Mischungen aus aromatischer und aliphatischer Komponente eingesetzt wurden. In den Untersuchungen wurde erwartet, dass höhere Sorptionskapazitäten für das aromatische Quellungsmittel erreicht werden als für das aliphatische Quellungsmittel, da das Membranmaterial wie in **Kapitel 3.1.4** eine höhere Affinität gegenüber aromatischen Verbindungen zeigt. Außerdem sollte ermittelt werden, welche Auswirkung der Einbau von Nanopartikeln und die dadurch bedingte Vernetzung innerhalb der Hybridmembranen (CNT und POSS) auf die Sorptionskapazität hat. Da reines Benzothiophen als Feststoff vorliegt und 2,3-Dimethylbenzothiophen aus Kostengründen nicht verwendet werden konnte, wurden die Untersuchungen in Toluol p.a. und *n*-Hexan p.a. durchgeführt. Toluol schien dabei als geeignetes aromatisches Quellungsmittel, da Benzol vergleichsweise toxischer ist. Thiophen als einkerniger Schwefelaromat konnte nicht eingesetzt werden, da die Membranen in kleine Stücke zerfallen sind und eine Auswertung dadurch nicht möglich war.

Für die Untersuchungen wurden für jedes Quellungsmittel 3 gleich große Membranstücke einer Sorte mit einer Länge von 3 cm und einer Breite von 1,5 cm zugeschnitten. Vor dem Einlegen in das Quellungsmittel wurde die Schichtdicke jedes Membranstückes an 5 Punkten mittels Mikrometerschraube bestimmt und das Trockengewicht bestimmt. Anschließend wurden die Membranstücke in das entsprechende Quellungsmittel eingelegt und das Gewicht der Membranstücke wurde über einen Zeitraum von maximal 11 Tagen bei Raumtemperatur überprüft. Dabei werden die Membranstücke vorsichtig aus dem Quellungsmittel entnommen, mit einem Papiertuch abgetupft, auf die Waage gelegt und das Gewicht bestimmt. Sobald sich ein konstantes Gewicht (über mindestens 3 Messungen) eingestellt hat, wurde die Messung beendet.

Mit Hilfe von **Gleichung 10** wurde für jeden Membrantypen die Sorptionskapazität aus dem Mittelwert der 3 Membranstücke für jedes Quellungsmittel und die prozentuale Standardabweichung der Messungen bestimmt. Die Schichtdicken der Membranstücke lagen zwischen 26 und 38 µm und zeigten im Durchschnitt eine Abweichung von 5 %. In **Tabelle 4-19** sind die Ergebnisse der Quellungsexperimente für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und CNT-Hybridmembranen gezeigt.

Tabelle 4-19: Ergebnisse der Quellungsexperimente für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und CNT-Hybridmembranen.

Sorptionskapazität	Nativ (RK11)	MWNT-COOH (RK20)	MWNT (RK20)	SWNT (RK20)
Toluol	45 (5 %)	61 (13 %)	108 (3 %)	63 (6 %)
<i>n</i> -Hexan	18 (26 %)	18 (9 %)	33 (8 %)	30 (31 %)
Sorptions-selektivität	2,5	3,4	3,3	2,1

() Prozentuale Standardabweichung

Die Ergebnisse zeigen eine höhere Sorptionskapazität der nativen Membran und der CNT-Hybridmembranen für das aromatische Quellungsmittel Toluol. Im Vergleich mit der nativen Membran erzielen die CNT-Hybridmembranen für Toluol höhere Sorptionskapazitäten von etwa 37 % (MWNT-COOH und SWNT) und das 2,4 fache für die MWNT-Hybridmembran. Hinsichtlich der Sorptionskapazitäten gegenüber dem aliphatischen Quellungsmittel sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Membranen zu erkennen. Die Sorptionsselektivität ist bei den MWNT-Hybridmembranen vergleichsweise etwas höher als bei der nativen Membran und SWNT-Hybridmembran. Die gefundenen Resultate sind zum Einen auf die Eigenschaften des Copolyimids und zum Anderen auf den Einbau der Nanotubes zurückzuführen. Die MWNTs und SWNTs verhalten sich dabei wie Spacer (Abstandhalter) zwischen den Polymerketten, dadurch kann man von einem größeren Kettenabstand ausgehen. Folglich können sich mehr Moleküle zwischen den Ketten anreichern und die Sorptionskapazitäten steigen. Dies führt zu einem Anstieg der Permeabilität, was in den Pervaporationsexperimenten in dieser Arbeit beobachtet werden konnte (**Kapitel 4.4.3**).

In weiteren Quellungsexperimenten wurden die in dieser Arbeit hergestellten POSS-Hybridmembranen auf ihre Sorptionskapazitäten und Sorptionsselektivitäten untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in **Tabelle 4-20** wiedergegeben.

Tabelle 4-20: Ergebnisse der Quellungsexperimente für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und POSS-Hybridmembranen (Glycidyl-POSS Hybridmembranen RK19, TSP-POSS Hybridmembranen RK21).

Sorptionskapazität	Nativ (RK11)	Glycidyl-POSS [1 Gew.-%]	Glycidyl-POSS [10 Gew.-%]	TSP-POSS [1 Gew.-%]	TSP-POSS [10 Gew.-%]
Toluol	45 (5 %)	74 (20 %)	63 (13 %)	96 (10 %)	116 (2 %)
<i>n</i> -Hexan	18 (26 %)	22 (2 %)	16 (14 %)	35 (7 %)	25 (17 %)
Sorptionsselektivität	2,5	3,7	4,8	2,7	4,6

() Prozentuale Standardabweichung

Auch bei diesen Quellungsuntersuchungen zeigen die Hybridmembranen (POSS) eine höhere Sorptionskapazität für Toluol als die native Membran. Im Vergleich zur nativen Membran sind die Sorptionsselektivitäten der POSS-Hybridmembranen 1,5 bis 2 fach höher, abgesehen von der TSP-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%), wobei hier die Sorptionskapazität für *n*-Hexan als Ausreißer betrachtet werden kann. Die gefundenen Beobachtungen können auf die Vernetzung zurückgeführt werden, wodurch die Hybridmembranen selektiver für aromatische Verbindungen werden. Die TSP-POSS Hybridmembranen erzielen die höchsten Sorptionskapazitäten für Toluol, was auf die Phenylreste am Siliciumkäfig zurückgeführt werden kann. Diese können mit aromatischen Verbindungen durch π - π Wechselwirkungen der aromatischen Ringe besser wechselwirken und zeigen daher eine höhere Affinität. Folglich kann ein Anstieg der Selektivität in den Pervaporationsexperimenten beobachtet werden (**Kapitel 4.4.4**).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch den Einbau der Nanopartikel (CNT und POSS) in das Membranmaterial die Sorptionskapazitäten für das aromatische Quellungsmittel gesteigert werden konnten. Dadurch konnten höhere Sorptionsselektivitäten mit den Hybridmembranen gefunden werden. Auf Grund der hohen prozentualen Abweichung sind die gefundenen Resultate als relative und nicht als absolute Werte zu betrachten. Die teilweise große Abweichung ist auf den Fehler beim Wiegen und Abtupfen der gequollenen Membranstücke zurückzuführen. Da es sich bei den Membranstücken um relative kleine Flächen (1,5 x 3 cm) und Gewichte handelt, können kleine präparative Fehler zu größeren Abweichungen führen.

4.4 Pervaporationsexperimente

4.4.1 Aufbau der Pervaporationsapparatur

Die in dieser Arbeit eingesetzte Pervaporationsapparatur wurde von Bettermann aufgebaut und in Betrieb genommen. Im Allgemeinen kann die Apparatur in zwei Bereiche unterteilt werden. Die obere Hälfte der Apparatur wird als Feedseite und die untere Hälfte als Permeatseite bezeichnet, welche durch die Membran in der Trennzelle getrennt werden. Der Aufbau und die ausführliche Beschreibung der Pervaporationsapparatur ist in der Literatur zu finden [83]. In **Abbildung 4-19** ist ein Bild der eingesetzten Pervaporationsapparatur abgebildet.



Abbildung 4-19: Bild der eingesetzten Pervaporationsapparatur.

Die zentrale Rolle der Pervaporationsapparatur stellt die Trennzelle mit der sich darin befindlichen Membran dar. Die Membran wird dabei auf ein Filterpapier mit einem Porendurchmesser von 2 μm gelegt, das auf einer porösen Edelstahlplatte (Porostar) liegt. Die Porostar-Edelstahlplatte besteht aus mehreren Edelstahldrahtgeweben, dabei zeigen die Schichten des Gewebes einen Porendurchmesser von 40 und 140 μm , welche alternierend angeordnet sind. Ein innerer Dichtungsring (Viton, 5 mm, Freudenberg) dichtet die Membran mit der Zelleninnenwand ab. Ein Außendichtungsring (Viton, 3 mm, Freudenberg) dichtet die äußere Nut der Trennzelle ab. Das Feed kann somit die gesamte Membranoberfläche, welche 33,2 cm^2 beträgt, überströmen. Die Trennzelle ist in **Abbildung 4-20** gezeigt.



Abbildung 4-20: Trennzelle, Edelstahlplatte und eine CNT-Hybridmembran.

4.4.2 Durchführung der Messungen und Konditionierung

Vor der Messung wird der Feedvorratsbehälter (max. 1000 ml) mit dem Feed (durchschnittlich 650 ml) gefüllt. Durch das Erhitzen der Feedlösung kann vor allem bei niedrigsiedenden Feedkomponenten ein starker Dampfdruck entstehen, weshalb der Vorratsbehälter nicht komplett gefüllt werden sollte. Als Feed wurde eine binäre Mischung aus Benzothiophen und *n*-Dodecan in den Untersuchungen verwendet, welches ein vereinfachtes kraftstoffähnliches Gemisch darstellt.

Da in dieser Arbeit nur konditionierte Membranen verwendet wurden, wurde die Schichtdicke einer Membran vor der Konditionierung ermittelt. Mit Hilfe einer Mikrometerschraube wird die Membrandicke, welche dem Mittelwert aus 13 Messpunkten entspricht, bestimmt. Die Schichtdicken der Membranen lagen durchschnittlich bei 32 μm . Vor der Messung wird die Membran in einer Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischung mit einer Konzentration von 10 Gew.-% Benzothiophen für 24 Stunden bei Raumtemperatur konditioniert. Die Membran wird nach der Konditionierung aus der Mischung entnommen und mit einem feinen Papiertuch abgetupft. Anschließend wird die Membran auf die passende Größe der Trennzelle zugeschnitten und eingelegt.

Zwischen die Membran und die Edelstahlplatte wird zum Schutz der Membran ein Filterpapier gelegt. Auf die eingelegte Membran wird dann der innere Dichtungsring bei laufender Membranpumpe gelegt und anschließend die Dichtigkeit der Membran überprüft. Bei einer falsch eingelegten oder defekten Membran kann sich der Unterdruck auf der Permeatseite nicht einstellen, wobei der Permeatdruck bei 19 bis 25 mbar liegen sollte. Sofern keine Falten beim Einlegen der Membran entstanden sind und der Permeatdruck erreicht wurde, wird die Trennzelle verschlossen und mit dem Heizband umwickelt. Anschließend wird mit Hilfe der Flüssigkeitspumpe das Feed über den Durchlaufwächter (130 ml/min) in die Trennzelle geleitet. Gleichzeitig werden das Feed im Vorratsbehälter und die Trennzelle auf die gewünschte Betriebstemperatur erhitzt. Auf Grund von Wärmeverlusten der Feedlösung auf dem Weg in die Trennzelle wird die Temperatur am Feedvorratsbehälter um 10 bis 12 °C höher als die

gewünschte Betriebstemperatur eingestellt. Beim Erreichen der Betriebstemperatur (± 1 °C) wird mit der Messung begonnen und das dampfförmige Permeat in einem austarierten, verschließbaren Kolben mittels flüssigen Stickstoff auskondensiert. Sobald sich genügend Permeat im Kolben angereichert hat, wird der Kolben durch einen neuen Kolben ausgetauscht. Die Messdauer wird notiert und die Menge an Permeat im Kolben bestimmt. Sobald sich ein konstanter Fluss (mindestens 3 Proben) eingestellt hat, ist die Messung beendet. Neben Permeatproben werden während der Messung auch Feedproben am Feedvorratsbehälter entnommen. Zur Bestimmung der Selektivität werden sowohl Permeatproben als auch Feedproben auf deren Zusammensetzung mittels Gaschromatographie (Shimadzu GC-2010) untersucht. Die GC-Kalibrierkurven befinden sich im Anhang dieser Arbeit (Kap. 7.8).

4.4.3 Ergebnisse für CNT-Hybridmembranen

Die Pervaporationsexperimente wurden mit den hergestellten CNT-Hybridmembranen und Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischungen durchgeführt. Die Konzentration an Benzothiophen im Feed hat dabei entweder $0,3 \pm 0,05$ Gew.-% oder $3 \pm 0,5$ Gew.-% betragen. Als Basispolymer für die CNT-Hybridmembranen diente das Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1, das über eine gute thermische und chemische Stabilität verfügt und bereits vielversprechende Trenneigenschaften in Pervaporationsexperimenten zeigte.[46] Als CNT-Komponenten wurden sowohl funktionalisierte MWNTs und SWNTs verwendet, welche über Carboxylgruppen verfügen und mit der Säuregruppe am DABA eine physikalische Vernetzung über H-Brücken ausbilden können. Der Anteil an CNTs in den Hybridmembranen hat stets 1 Gew.-% betragen. Die in dieser Arbeit funktionalisierten MWNTs werden als MWNT-COOH bezeichnet. In temperaturabhängigen Messungen und in Messungen mit einem höheren Gehalt an Benzothiophen sollten die CNT-Hybridmembranen auf ihre Trenneigenschaften untersucht werden. Alle CNT-Hybridmembranen wurden vor dem Einsatz in der Pervaporationsapparatur in einer Mischung aus Benzothiophen/*n*-Dodecan (10/90 Gew.-%) konditioniert.

4.4.3.1 Temperaturabhängige Messungen

In temperaturabhängigen Pervaporationsmessungen sollte der Einfluss der Temperatur auf die Trenneigenschaften der Membranen untersucht werden. Generell wurde mit steigender Temperatur eine Zunahme des Flusses für alle Membranen in den Experimenten beobachtet. In **Abbildung 4-21** sind die Ergebnisse einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und einer CNT-Hybridmembran für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung gezeigt. Die CNT-Hybridmembran wurde aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 und MWNT-COOH hergestellt, wobei die Funktionalisierung mit Hilfe von Salpetersäure durchgeführt wurde und zu Carboxylgruppen an den MWNTs führte (MWNT-COOH). Über die Carboxylgruppen kann eine physikalische Vernetzung zwischen den CNTs und dem Copolyimid erfolgen.

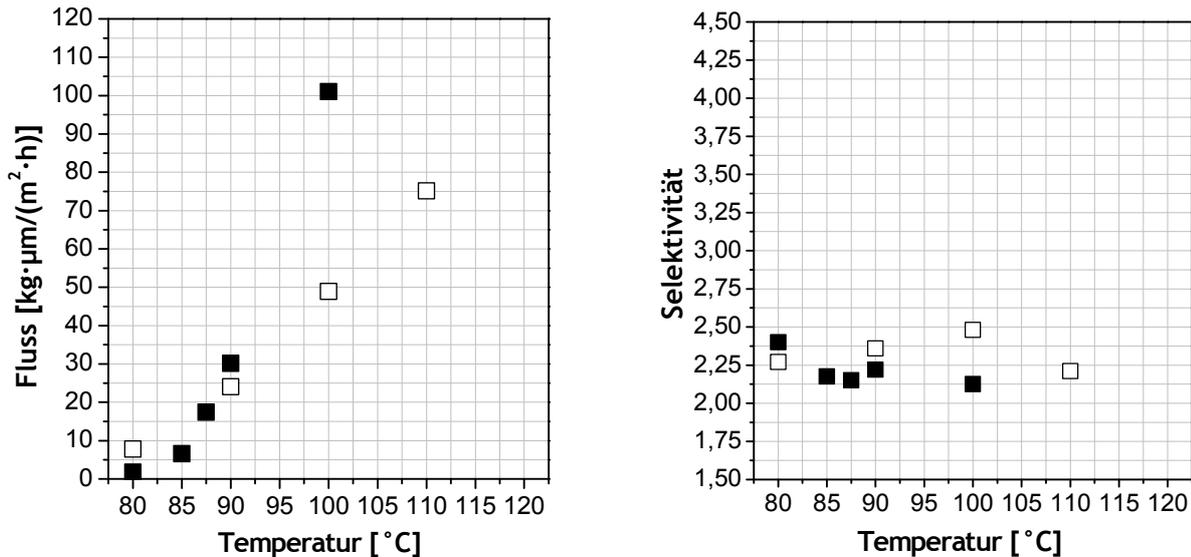


Abbildung 4-21: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (\square , RK5) und einer CNT-Hybridmembran (\blacksquare , MWNT-COOH, RK9) für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung, Permeatdruck 19-25 mbar.

Im Vergleich zur nativen Membran erzielt die CNT-Hybridmembran ab 90°C einen weitaus höheren Fluss. Bei 100°C erreicht die CNT-Hybridmembran einen Fluss von $101 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, wobei die native Membran nur einen Fluss von $49 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ zeigt, was in etwa der Hälfte entspricht. In Folge der starken Zunahme des Flusses bei der CNT-Hybridmembran kommt es zu einer Abnahme der Selektivität. Die Selektivität liegt bei 100°C bei 2,18, wobei sie bei 80°C noch 2,38 betragen hat. Bei der nativen Membran konnte von 80 bis 100°C eine leichte Zunahme der Selektivität beobachtet werden ($100^{\circ}\text{C} = 2,49$), bei 110°C sinkt die Selektivität auf 2,22. Die Zunahme des Flusses mit steigender Temperatur kann durch die erhöhte Kettenbeweglichkeit des Membranmaterials bzw. Membranpolymers und einer erhöhten Beweglichkeit der Mischungskomponenten im Membranmaterial erklärt werden. Durch den Einbau von CNTs wird das freie Volumen vergrößert, da die CNTs wie eine Art Spacer zwischen den Polymerketten fungieren und dadurch höhere Permeabilitäten erreicht werden. Die Mischungskomponenten sind zudem in der Lage durch die CNTs zu permeieren. Folglich kommt es zu einer Abnahme der Selektivität.

In einer temperaturabhängigen Messung sollte die Stabilität und das Verhalten einer CNT-Hybridmembran (MWNT-COOH) über einen längeren Zeitabschnitt untersucht werden. Dabei sollten der Fluss und die Selektivität in $2,5^{\circ}\text{C}$ Schritten von 80 bis 100°C (Hinmessung) und wieder zurück (Rückmessung) ermittelt werden, um den thermischen Einfluss auf die Membran und mögliche Hysteresiseffekte zu untersuchen. In **Abbildung 4-22** sind die Ergebnisse der CNT-Hybridmembran für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung zu finden.

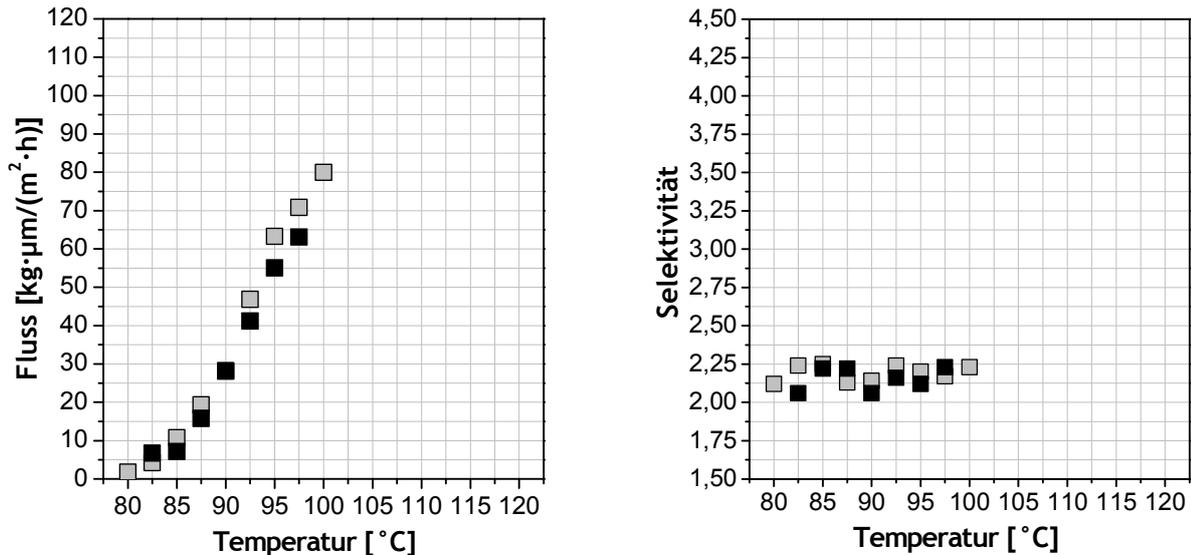


Abbildung 4-22: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit einer CNT-Hybridmembran (MWNT-COOH, RK11) für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung, Hinmessung (□, 80 bis 100 $^{\circ}\text{C}$), Rückmessung (■, 100 bis 80 $^{\circ}\text{C}$), Permeatdruck 19-25 mbar.

Mit steigender Temperatur wird ein annähernd linearer Anstieg des Flusses von 80 bis 100 $^{\circ}\text{C}$ beobachtet, wobei die Selektivität keine signifikante Veränderung während der Messung zeigt. Der Fluss steigt von 3 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ bei 80 $^{\circ}\text{C}$ auf 29 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ bei 90 $^{\circ}\text{C}$ und auf 81 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ bei einer Temperatur von 100 $^{\circ}\text{C}$. Die Selektivität liegt bei der Hinmessung über den gesamten Temperaturbereich betrachtet bei etwa 2,2. Die Rückmessung zeigt keine signifikante Veränderung beim Fluss und bei der Selektivität, wo ähnliche Werte wie bei der Hinmessung erzielt werden. Durch den thermischen Einfluss auf die CNT-Hybridmembran während der Hinmessung wurde angenommen, dass bei der Rückmessung höhere Permeabilitäten und in Folge dessen niedrigere Selektivitäten erreicht werden, welche durch eine veränderte Polymormorphologie und Aufweitung der Mikrohohlräume durch die sorbierenden Mischungskomponenten hervorgerufen werden konnte. Die CNT-Hybridmembran zeigt dagegen keine signifikanten Unterschiede in den Trenneigenschaften zwischen den Messungen und zudem eine hohe Stabilität über die gesamte Messdauer von 8 Wochen. Dadurch besteht durchaus die Möglichkeit eine solche CNT-Hybridmembran erneut in einem Trennexperiment einzusetzen, was industriell gesehen von großem Interesse wäre.

In einer weiteren temperaturabhängigen Messung sollten zwei CNT-Hybridmembranen miteinander verglichen werden, welche aus verschiedenen MWNTs hergestellt wurden. Die eine CNT-Hybridmembran wurde mit in dieser Arbeit funktionalisierten MWNTs (MWNT-COOH) hergestellt, während die andere CNT-Hybridmembran aus kommerziell funktionalisierten MWNTs (Nanocyl) gefertigt wurde. Beide MWNT-Komponenten verfügen über Carboxylgruppen, welche mit dem Copolyimid eine physikalische Vernetzung über H-Brücken ausbilden können. Die Nanocyl CNT-Hybridmembran zeigte bei der Membranherstellung vergleichsweise eine homogenere Verteilung der CNTs innerhalb der Membran. Die Auswirkung der Verteilung der CNTs innerhalb der Membranen wurde in einer Vergleichsmessung für Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischungen untersucht (**Abbildung 4-23**).

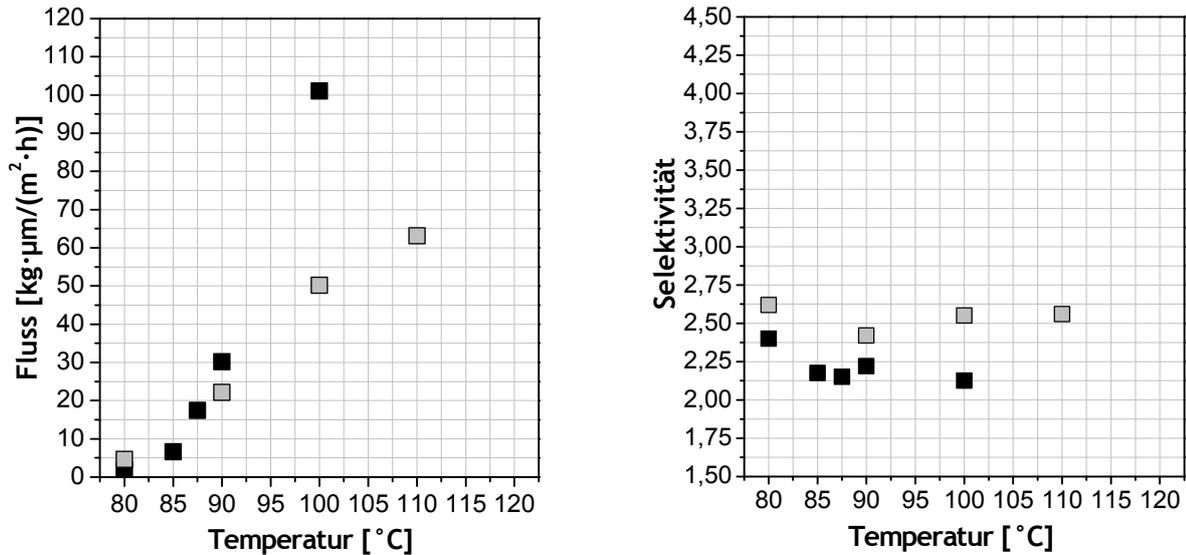


Abbildung 4-23: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen von zwei MWNT-Hybridmembranen (MWNT-COOH ■ RK9 und kommerziell ■ RK17) für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung, Permeatdruck 19-25 mbar.

Die CNT-Hybridmembran mit den kommerziell funktionalisierten MWNTs (Nanocyl) erreicht vergleichsweise einen kleineren Fluss, dafür aber höhere Selektivitäten über den gesamten Temperaturbereich. Bei 100 $^{\circ}\text{C}$ erzielt die CNT-Hybridmembran (Nanocyl) einen Fluss von 50 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ und eine Selektivität von 2,54, während die CNT-Hybridmembran mit den MWNT-COOH einen Fluss von 101 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ und eine Selektivität von 2,18 zeigt. Bei 110 $^{\circ}\text{C}$ kann keine Abnahme der Selektivität für die CNT-Hybridmembran (Nanocyl) beobachtet werden. Die beobachteten Resultate können auf die Verteilung der CNTs in der Membran zurückgeführt werden. Durch eine homogenere Verteilung der CNTs innerhalb der CNT-Hybridmembran (Nanocyl) können die CNTs besser mit dem Copolyimid wechselwirken und eine physikalische Vernetzung über H-Brücken ausbilden, so dass höhere Selektivitäten erreicht werden können. Infolgedessen kommt es zu einer Abnahme des Flusses. Im Falle der MWNT-COOH Hybridmembran kommt es durch eine ungleichmäßige Verteilung der CNTs an einigen Stellen zur Ausbildung von Agglomeraten, wodurch sich die physikalische Vernetzung ungleichmäßig ausbilden kann und dadurch höhere Permeabilitäten erreicht werden. Eine homogene Verteilung der CNTs innerhalb der Hybridmembran ist dabei abhängig von der Art der Funktionalisierung, der Länge der CNTs und der Membranherstellung. Die Unterschiede wurden bereits in **Kapitel 4.3.7** diskutiert.

In weiteren Pervaporationsexperimenten sollte der Einfluss der CNT-Struktur auf die Trenneigenschaften der Membranen untersucht werden. Dafür wurden CNT-Hybridmembranen mit kommerziell funktionalisierten MWNTs und SWNTs verwendet. Durch den strukturellen Unterschied zwischen MWNTs und SWNTs wurden höhere Permeabilitäten von der SWNT-Hybridmembran vermutet. SWNTs bestehen aus einer einzelnen Graphenrolle und verfügen über keine inneren Nanoröhren wie MWNTs, somit können Moleküle bzw. Mischungskomponenten leichter durch die SWNTs permeieren und wodurch es zum einem Anstieg der Permeabilität kommt. Die Ergebnisse für die Untersuchungen mit SWNT- und MWNT-Hybridmembranen sind in **Abbildung 4-24** dargestellt.

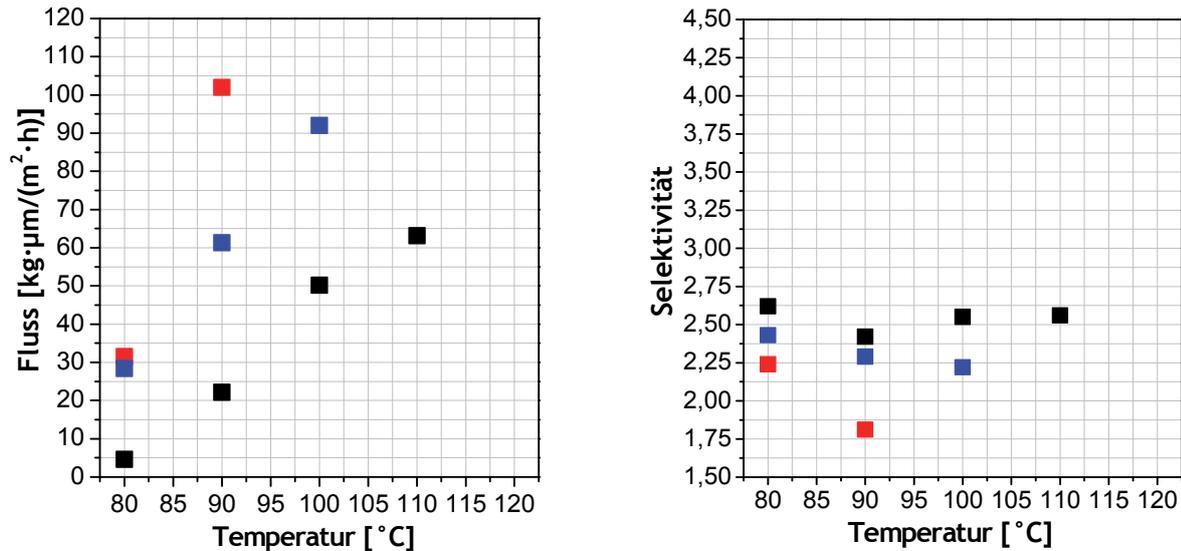


Abbildung 4-24: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit CNT-Hybridmembranen, MWNT (■, RK17) und SWNT (unbehandelt ■ RK17, gemörsert ■ RK19) für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung, Permeatdruck 19-25 mbar.

Bei den Untersuchungen erzielen die SWNT-Hybridmembranen deutlich höhere Flüsse als die MWNT-Hybridmembran. Die SWNT-Hybridmembran (unbehandelt ■), die aus ungemörserten SWNTs hergestellt wurde, zeigt bereits bei 90 °C einen Fluss von über 100 kg·µm/m²·h. Der hohe und stark zunehmende Fluss mit steigender Temperatur ist mit einem deutlichen Verlust an Selektivität verbunden. Dies kann durch eine ungleichmäßige Verteilung und Ausbildung von Agglomeraten der SWNTs innerhalb der Hybridmembran erklärt werden. Um eine bessere Verteilung der SWNTs zu erzielen und die Ausbildung von Agglomeraten weitgehend zu verhindern, wurden die SWNTs vor der Membranherstellung gemörsert. Die SWNT-Hybridmembran mit den gemörserten SWNTs (gemörsert ■) erzielt im Vergleich mit der MWNT-Hybridmembran weitaus höhere Flüsse über den gesamten Temperaturbereich, wobei ein annähernd linear Anstieg mit zunehmender Temperatur zu erkennen ist. So erreicht die SWNT-Hybridmembran beispielsweise bei 90 °C einen Fluss von 62 kg·µm/m²·h während die MWNT-Hybridmembran nur einen Fluss von 22 kg·µm/m²·h zeigt, was in etwa nur einem Drittel entspricht. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer leichten Abnahme der Selektivität bei der SWNT-Hybridmembran (100 °C = 2,24), während die MWNT-Hybridmembran keine Abnahme und im Vergleich eine höhere Selektivität (100 °C = 2,54) zeigt.

Die SWNT-Hybridmembran (gemörsert) zeigte in diesem Experiment die besseren Trenneigenschaften, obwohl sie geringere Selektivitäten erzielte, konnte der Fluss deutlich gesteigert werden. Die gefundenen Ergebnisse lassen sich auf den strukturellen Unterschied der SWNTs und MWNTs zurückführen. Da die SWNTs über keine inneren Nanoröhren verfügen wie die MWNTs, können die Mischungskomponenten leichter durch die SWNTs permeieren, so dass der Fluss ansteigt und die Selektivität abnimmt.

4.4.3.2 Messungen bei höherer Benzothiophenkonzentration

In Pervaporationsexperimenten sollten die CNT-Hybridmembranen mit einer höheren Konzentration an Benzothiophen (3 Gew.-%) im Feed untersucht werden. Durch eine höhere Benzothiophen-Konzentration im Feed wurde eine Zunahme des Flusses vermutet. Des Weiteren sollte die Stabilität und Trenneffizienz der Membranen beobachtet werden, welche durch eine erhöhte Schwefelkonzentration bei höherer Temperatur beeinflusst werden könnte. Die Ergebnisse der CNT-Hybridmembranen für Benzothiophen/*n*-Dodecan (3/97 Gew.-%) Mischungen sind in **Abbildung 4-25** gezeigt.

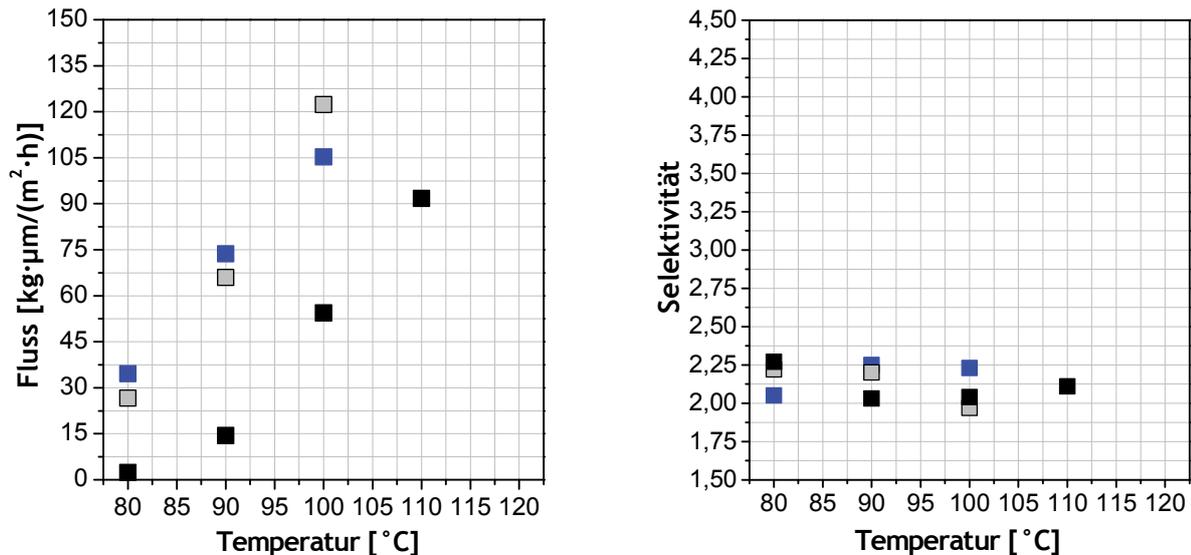


Abbildung 4-25: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit CNT-Hybridmembranen, MWNT-COOH (■ RK15), MWNT (■ RK19) und SWNT (gemörsert ■ RK19) für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (3/97 Gew.-%) Mischung, Permeatdruck 19-25 mbar.

Beide CNT-Hybridmembranen (SWNT und MWNT) mit kommerziell funktionalisierten CNTs zeigen annähernd ähnliche Trenndaten und einen linearen Anstieg des Flusses mit steigender Temperatur. Beide Hybridmembranen erreichen weitaus höhere Flüsse als die MWNT-COOH Hybridmembran. Schon bei 80 °C zeigen beide Hybridmembranen einen hohen Fluss von rund 30 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, ab 100 °C werden bereits Flüsse von mehr als 100 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Die MWNT-COOH Hybridmembran erzielt dagegen nur einen Fluss von 15 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ bei 90 °C und 54 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ bei 100 °C. Hinsichtlich der Selektivität sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den CNT-Hybridmembranen zu erkennen. Wie erwartet werden keine hohen Selektivitäten erreicht, es wird aber auch kein signifikanter Verlust der Selektivität bei höherer Temperatur für alle Membranen beobachtet. Alle CNT-Hybridmembranen zeigten eine gute Stabilität und eine gute Trenneffizienz über den gesamten Temperaturbereich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle CNT-Hybridmembranen erfolgreich in den Pervaporationsexperimenten für die Entschwefelung von Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischungen eingesetzt werden konnten und vielversprechende Ergebnisse zeigten. Im Vergleich zu einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran konnten für alle CNT-Hybridmembranen weitaus höhere Flüsse mit steigender Temperatur gefunden werden. Trotz der starken Zunahme des

Flusses wurde vergleichsweise nur eine geringe Abnahme der Selektivität beobachtet. Die kommerziell funktionalisierten MWNTs zeigten bei der Membranherstellung eine homogenere Verteilung der Nanotubes, was in den Pervaporationsexperimenten zu höheren Selektivitäten führte. Die gemörserten SWNT-Hybridmembranen erreichten weitaus höhere Flüsse, was auf den strukturellen Unterschied und das Fehlen der inneren Nanoröhren zurückgeführt werden kann. Folglich wurde hier eine Abnahme der Selektivität gefunden. Bei höherer Benzothiophenkonzentration im Feed wurden für alle CNT-Hybridmembranen ähnliche Selektivitäten gefunden (2-2,25) und keine signifikante Veränderung der Selektivität über den gesamten Temperaturbereich beobachtet. Dabei zeigten die MWNT- und SWNT-Hybridmembranen deutlich höhere Flüsse (2-3 fach) als die MWNT-COOH Hybridmembran. Trotz höherer Konzentration an Benzothiophen konnte keine Verminderung der Trenneigenschaften und Stabilität der Membranen beobachtet werden. In einer Messung über mehrere Wochen wurde der thermische Einfluss auf eine CNT-Hybridmembran (MWNT-COOH) untersucht, wobei von tiefen zu hohen Temperaturen und umgekehrt gemessen wurde. Die Rückmessung zeigte keinen Verlust und keine signifikante Veränderung der Trenneffizienz der Hybridmembran.

4.4.4 Ergebnisse für POSS-Hybridmembranen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pervaporationsexperimente mit den synthetisierten POSS-Hybridmembranen und Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischungen durchgeführt, wobei der Gehalt an Benzothiophen $0,3 \pm 0,05$ Gew.-% oder $3 \pm 0,5$ Gew.-% betragen hat. Als Basispolymer der POSS-Hybridmembranen diente auch hier das Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 und als POSS-Komponenten wurden Glycidyl-POSS und Tetrasilanolphenyl-POSS (TSP) Verbindungen eingesetzt, welche über reaktive funktionelle Gruppen verfügen, die mit der Säuregruppe am DABA eine kovalente Vernetzung ausbilden können. Durch die Vernetzung wurde eine Abnahme beim Fluss bzw. kleinere Permeabilitäten erwartet und eine Zunahme in der Selektivität angenommen. Es wurden POSS-Hybridmembranen mit einem POSS-Anteil von 1 und 10 Gew.-% hergestellt und in den Trennexperimenten eingesetzt. In temperaturabhängigen Messungen und in Messungen mit einem höheren Benzothiophengehalt sollten die POSS-Hybridmembranen auf ihre Trenneigenschaften untersucht werden. Alle POSS-Hybridmembranen wurden vor dem Einsatz in der Pervaporationsapparatur in einer Mischung aus Benzothiophen/*n*-Dodecan (10/90 Gew.-%) konditioniert.

4.4.4.1 Temperaturabhängige Messungen

In temperaturabhängigen Messungen sollten die hergestellten POSS-Hybridmembranen auf ihre Trenneigenschaften untersucht werden und mit einer nativen Membran verglichen werden. Dabei sollte der Einfluss der Temperatur und der Einfluss der Vernetzung auf die Trenneigenschaften analysiert werden. Die POSS-Verbindungen können mit ihren reaktiven Gruppen mit der Säuregruppe am DABA reagieren und eine kovalente Vernetzung ausbilden. Dadurch werden allgemein betrachtet kleinere Flüsse und höhere Selektivitäten erwartet. In **Abbildung 4-26** sind die Ergebnisse für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran, sowie eine Glycidyl-POSS und eine TSP-POSS Hybridmembran mit je einem POSS-Anteil von 1 Gew.-% für Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischungen dargestellt.

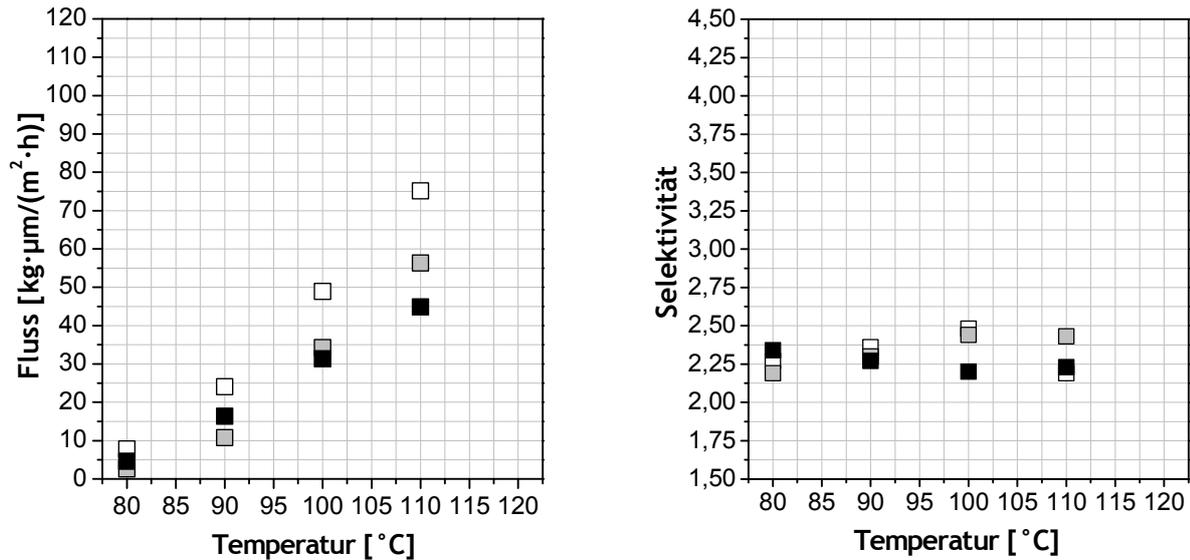


Abbildung 4-26: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (□, RK5) und zwei POSS-Hybridmembranen (1 Gew.-%), Glycidyl-POSS (■, RK14) und TSP-POSS (■, RK21) für Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischungen, Permeatdruck 19-25 mbar.

Im Vergleich zu der nativen Membran zeigen beide POSS-Hybridmembranen mit zunehmender Temperatur einen kleineren Fluss, welcher durch die Vernetzung erklärt werden kann. Bei 100 $^{\circ}\text{C}$ erreichen beide POSS-Hybridmembranen einen Fluss von etwa $33 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, wobei die native Membran einen Fluss von $49 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ zeigt. Dies entspricht etwa einem Unterschied von 30 %. Zwischen der Glycidyl-POSS Hybridmembran und der TSP-POSS Hybridmembran ist kein signifikanter Unterschied beim Fluss zu erkennen, außer bei 110 $^{\circ}\text{C}$ wo die Glycidyl-POSS Hybridmembran einen etwas höheren Fluss zeigt. Im Allgemeinen wird durch eine Vernetzung des Membranmaterials in Pervaporationsmessungen eine Abnahme beim Fluss erwartet, welcher mit einer Zunahme der Selektivität gekoppelt ist. Dieses Verhalten konnte in dieser Versuchsreihe jedoch nicht beobachtet werden. Die POSS-Hybridmembranen erzielen ähnliche Selektivitäten wie die native Membran, es ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Daraufhin sollte das Verhalten der POSS-Hybridmembranen bei einer höheren Benzothiophen-Konzentration im Feed in Pervaporationsexperimenten untersucht werden.

4.4.4.2 Messungen bei höherer Benzothiophenkonzentration

Um das Verhalten beider POSS-Hybridmembranen (TSP und Glycidyl mit je 1 Gew.-%) bei einer höheren Schwefelkonzentration zu untersuchen, wurden Pervaporationsexperimente mit Benzothiophen/*n*-Dodecan (3/97 Gew.-%) Mischungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente sind in **Abbildung 4-27** gezeigt.

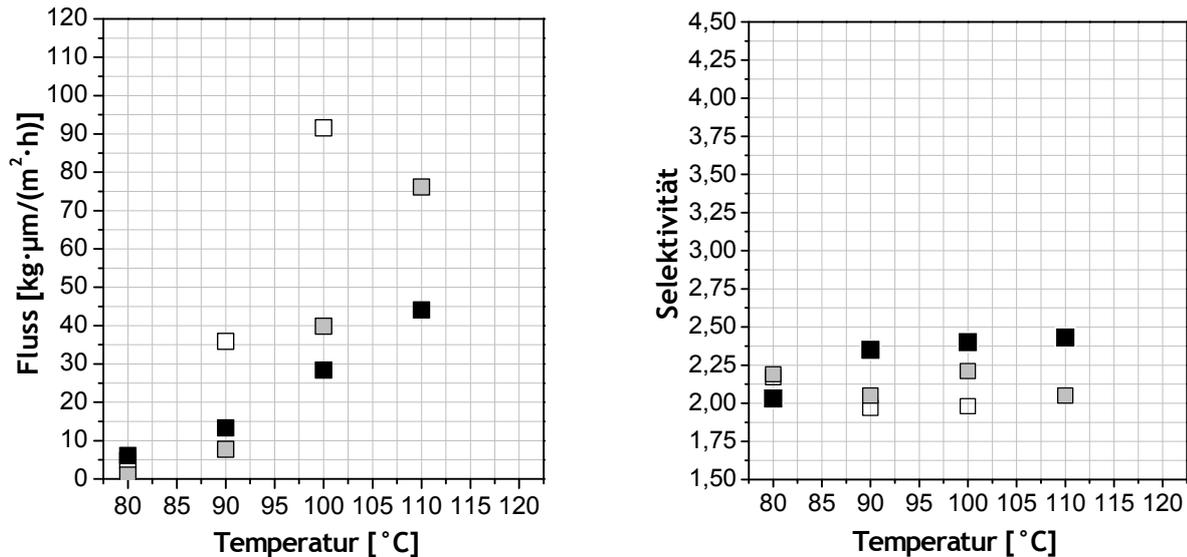


Abbildung 4-27: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (□, RK14) und zwei POSS-Hybridmembranen (1 Gew.-%), Glycidyl-POSS (■, RK14) und TSP-POSS (■, RK20) für Benzothiophen/*n*-Dodecan (3/97 Gew.-%) Mischungen, Permeatdruck 19-25 mbar.

Im Vergleich zu der nativen Membran erreichen beide POSS-Hybridmembranen auf Grund der Vernetzung kleinere Flüsse. Beide POSS-Hybridmembranen zeigen einen ähnlichen Verlauf beim Fluss, wobei die Glycidyl-POSS Hybridmembran mit steigender Temperatur einen stärkeren Anstieg beim Fluss erzielt. So zeigt die Glycidyl-POSS Hybridmembran einen Fluss von 7,7 kg·µm/m²·h bei 90 °C und 40 kg·µm/m²·h bei 100 °C. Die TSP-POSS Hybridmembran erreicht dagegen einen Fluss von 13 kg·µm/m²·h bei 90 °C und 28 kg·µm/m²·h bei 100 °C. Gegenüber der nativen Membran ist der Fluss der beiden POSS-Hybridmembranen bei 90 und 100 °C etwa 30% kleiner. Hinsichtlich der Selektivität erreicht die TSP-POSS Hybridmembran die höchsten Selektivitäten (ab 90 °C) und außerdem wird bei höherer Temperatur (100-110 °C) keine Abnahme der Selektivität beobachtet. So zeigt die TSP-POSS Hybridmembran bei 100 °C eine Selektivität von 2,39, während die Glycidyl-POSS Hybridmembran eine Selektivität von 2,21 und die native Membran eine Selektivität von nur 1,98 erreicht.

Das unterschiedliche Verhalten der POSS-Hybridmembranen kann durch die verschiedenen POSS-Strukturen erklärt werden. Bei der TSP-POSS Verbindung handelt es sich um eine halb Käfigstruktur und die organischen Reste sind sterisch weniger anspruchsvoll als beim Glycidyl-POSS, dadurch werden bei der TSP-POSS Hybridmembran kleinere Permeabilitäten beobachtet. Die höhere Selektivität kann durch eine höhere Affinität der TSP-POSS Hybridmembran gegenüber Benzothiophen erklärt werden. In den Quellungsexperimenten konnte gezeigt werden, dass die TSP-POSS Hybridmembranen eine höhere Sorptionskapazität gegenüber der aromatischen Komponente aufweisen, was auf die Phenylgruppen am Käfig und dadurch bedingte π-π Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann (Kap. 4.3.8).

4.4.4.3 Messungen mit einer höheren POSS-Konzentration

In temperaturabhängigen Messungen sollte der Einfluss einer höheren POSS-Konzentration innerhalb der POSS-Hybridmembranen für Benzothiophen/*n*-Dodecan (3/97 Gew.-%) Mischungen untersucht werden. Dabei wurden Glycidyl-POSS und TSP-POSS Hybridmembranen mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% verwendet. Mit einem höheren POSS-Anteil innerhalb der Membranen sollte versucht werden, höhere Selektivitäten zu erreichen. Die Ergebnisse der entsprechenden Pervaporationsexperimente sind in **Abbildung 4-28** dargestellt.

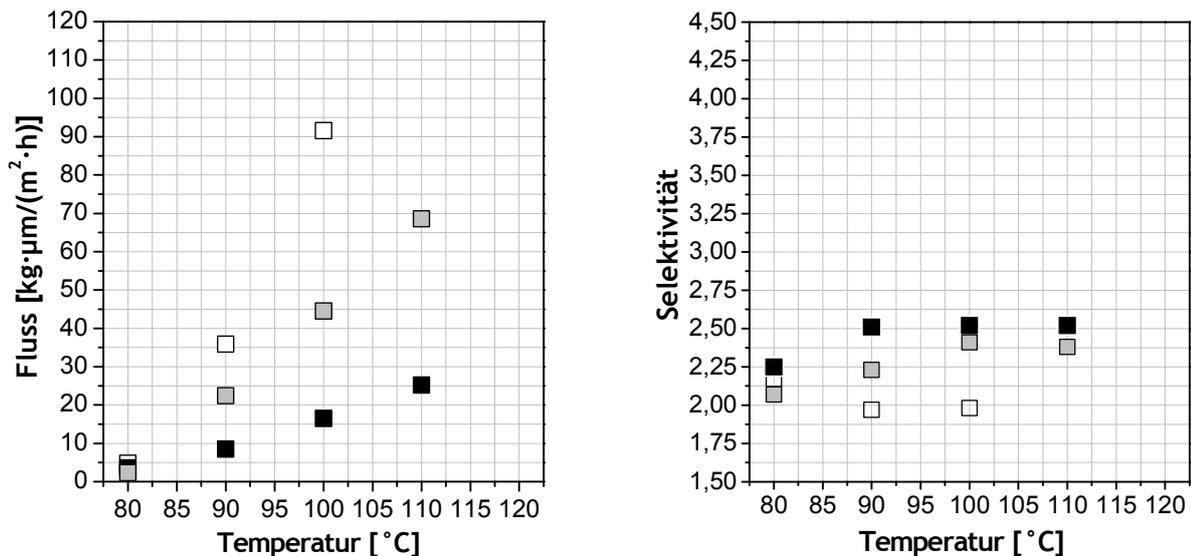


Abbildung 4-28: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen mit einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (□, RK14) und zwei POSS-Hybridmembranen (10 Gew.-%), Glycidyl-POSS (■, RK16) und TSP-POSS (■, RK21), für Benzothiophen/*n*-Dodecan (3/97 Gew.-%) Mischungen, Permeatdruck 19-25 mbar.

Beide POSS-Hybridmembranen mit einem Anteil von 10 Gew.-% POSS zeigen wie erwartet ab 90 $^{\circ}\text{C}$ kleinere Flüsse gegenüber der nativen Membran, was durch die Vernetzung und den höheren POSS-Anteil erklärt werden kann. Die TSP-POSS Hybridmembran zeigt dabei die kleinsten Flüsse, was auf den strukturellen Unterschied der POSS-Verbindungen zurückzuführen ist. Im Vergleich wird bei 100 $^{\circ}\text{C}$ für die native Membran ein Fluss von 91 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, für die Glycidyl-POSS Hybridmembran 44 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ und die TSP-POSS Hybridmembran 16 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ beobachtet. Hinsichtlich der Selektivität erreicht die native Membran die kleinsten und die TSP-POSS Hybridmembran die höchsten Selektivitäten. Mit steigender Temperatur wird eine Zunahme der Selektivität für beide POSS-Hybridmembranen beobachtet. Bei 100 $^{\circ}\text{C}$ zeigen beide POSS-Hybridmembranen eine höhere Selektivität von rund 20 % gegenüber der nativen Membran.

Im Vergleich zu den Messungen mit einem POSS-Anteil von 1 Gew.-% (**Abb. 4-27**) konnte die Selektivität der Glycidyl-POSS Hybridmembran bei diesen Messungen gesteigert werden, ohne einen Verlust beim Fluss zu beobachten. Dagegen zeigte die TSP-POSS Hybridmembran in diesen Untersuchungen im Vergleich zu der TSP-POSS Hybridmembranen mit einem POSS-Anteil von 1 Gew.-% einen kleineren Fluss (-50 %) und nur eine leichte Zunahme in der Selektivität.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Glycidyl- und TSP-POSS Hybridmembranen erfolgreich in den Pervaporationsexperimenten für die Auftrennung von Benzothiophen/*n*-Dodecan Mischungen eingesetzt werden konnten. Bedingt durch die Vernetzung wurden kleinere Flüsse bei den Untersuchungen im Vergleich zu einer nativen Membran beobachtet. Besonders bei den Messungen mit einer höheren Konzentration an Benzothiophen im Feed zeigten die POSS-Hybridmembranen gute Trenneigenschaften und vergleichsweise höhere Selektivitäten. Im Vergleich zu einer nativen Membran konnte die Selektivität bei höherer Temperatur (ab 90 °C) um etwa 20 % gesteigert werden. Bei einem POSS-Anteil von 1 Gew.-% innerhalb der Hybridmembranen konnte die TSP-POSS Hybridmembran die besseren Trenneigenschaften im Vergleich zur Glycidyl-POSS Hybridmembran aufweisen (**Abb. 4-27**), wo höhere Selektivitäten mit adäquaten Flüssen erreicht wurden. Dagegen konnte die Glycidyl-POSS Hybridmembran vergleichsweise bessere Trenneigenschaften mit einem POSS-Anteil von 10 Gew.-% zeigen (**Abb. 4-28**), wo vergleichsweise höhere Flüsse und Selektivitäten bei steigender Temperatur beobachtet werden konnten.

In den Pervaporationsexperimenten, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass die hergestellten CNT- und POSS-Hybridmembranen vielversprechende Trenneigenschaften für die Abreicherung von Benzothiophen zeigten. Im Vergleich zu einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran konnten die neu entwickelten Hybridmembranen verbesserte Trenncharakteristika aufweisen. Dabei konnte durch den Einbau funktionalisierter CNTs in die Polyimidmatrix eine deutliche Erhöhung des Flusses realisiert werden, ohne einen signifikanten Verlust an Selektivität zu beobachten. Die CNT-Hybridmembranen waren sowohl für die Auftrennung von Feedlösungen mit einer geringen Konzentration an Benzothiophen (0,3 Gew.-%) als auch für höhere Benzothiophen-Konzentrationen (3 Gew.-%) geeignet. Die POSS-Hybridmembranen konnten vor allem bei den Messungen mit einer höheren Benzothiophen-Konzentration im Feed und einem höheren POSS-Anteil innerhalb der Hybridmembran eingesetzt werden, wo vergleichsweise höhere Selektivitäten erreicht wurden.

5. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sowohl die hergestellten CNT-Hybridmembranen und POSS-Hybridmembranen vielversprechende Trenneigenschaften für die Entschwefelung von Kraftstoffen zeigen. Die CNT- und POSS-Hybridmembranen konnten erfolgreich für die Abreicherung von Benzothiophen eingesetzt werden. Weitere Untersuchungen mit anderen Schwefelaromaten wären von großem Interesse, da diese Schwefelkomponenten ebenfalls zahlreich in Kraftstoffen vertreten sind. So könnten einkernige Schwefelaromaten, wie z.B. Thiophene und deren methylierte Derivate, oder mehrkernige Schwefelaromaten, wie z.B. Dibenzothiophene, in Pervaporationsexperimenten untersucht werden.

Durch den Einbau von funktionalisierten CNTs in die 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimide konnte eine starke Zunahme des Flusses beobachtet werden. Die Selektivität zeigte keine signifikante Veränderung. Dabei kann die Art und Dauer der Funktionalisierung eine wichtige Rolle spielen. Eine längere Funktionalisierung der CNTs könnte zu mehr Carboxylgruppen an den Nanotubes und zu kürzeren CNTs führen, wodurch eine bessere Verteilung und Wechselwirkung der CNTs innerhalb der Membran erreicht werden könnte. Da in dieser Arbeit eine physikalische Vernetzung der CNTs über H-Brücken mit dem Copolyimid erzielt wurde, könnten kovalent vernetzte CNT-Hybridmembranen über OH-Gruppen an den CNTs höhere Selektivitäten zeigen. Untersuchungen mit funktionalisierten CNTs, welche über Amingruppen verfügen, könnten neue Trenneigenschaften zeigen, da die CNTs neben der Säuregruppe am DABA auch mit dem Imidring reagieren könnten.

Die POSS-Hybridmembranen haben in den Trennungsexperimenten vergleichsweise kleinere Flüsse und eine Erhöhung der Selektivität gezeigt, was auf die Vernetzung zurückzuführen ist. POSS-Verbindungen mit funktionellen Amingruppen könnten als Monomere in der Herstellung des Basispolymers (Copolyimides) verwendet werden und so zu neuen Trenncharakteristika führen.

Da die eingesetzten CNT- und POSS-Hybridmembranen gute Trenneigenschaften in einem binären System, bestehend aus Benzothiophen und *n*-Dodecan, zeigten, könnten des Weiteren Untersuchungen mit realen Flugturbinenkraftstoffen mit den CNT- und POSS-Hybridmembranen durchgeführt werden.

Um die Selektivität der Hybridmembranen gegenüber schwefelhaltigen Aromaten zu erhöhen, könnten schwefelhaltige Monomere bei der Copolyimidsynthese eingesetzt werden. Als in Frage kommendes Monomer sei an dieser Stelle das schwefelhaltige Dianhydrid DSDA (3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarboxyl- dianhydrid) genannt.

Analytische Untersuchungen der TSP-POSS Hybridmembranen mittels Weitwinkelröntgen-diffraktometrie (WAXD) und Positronen-Annihilation-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) zur Bestimmung des mittleren Kettenabstandes und des freien Volumens in den Membranen könnten zum besseren Verständnis der gefundenen Pervaporationsergebnisse führen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Paul, D., Polymermembranen für die Stofftrennung, *Chemie in unserer Zeit*, **1998**, 4(32), 197-205.
- [2] Staudt-Bickel, C., Möglichkeitsstudie durchgeführt für die Arsea Brown Boveri AG, Universität Heidelberg, **1998**.
- [3] R. Rautenbach and R. Albrecht, The Separation Potential of Pervaporation, 2. Progress Design and Economics, *J. Membr. Sci.* **25**, **1985**, 25.
- [4] Katarzynski, D., F. Pithan and C. Staudt, Pervaporation of multi component aromatic/aliphatic mixtures through copolyimide membranes, *Separation and Purification Technology*, **2008**, 43(1), 59-70.
- [5] Bettermann, I. and C. Staudt, Desulphurization of kerosene: Pervaporation of benzothiophene/n-dodecane mixtures, *Journal of Membrane Science*, **2009**, 343(1-2), 119-127.
- [6] Latz, J., *Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen*. **2008**, Dissertation, RWTH Aachen
- [7] IFEU, Daten- und Rechenmodell: Energieverbrauch und Schadstoffemissionen des motorisierten Verkehrs in Deutschland 1960-2030. Tremod Endbericht. **2010**, Heidelberg.
- [8] Mineralölwirtschaftsverband, Aus der Sprache des Öls. **2001**, Hamburg.
- [9] Song, C., An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catal. Today*, **2003**, 86, 211-263.
- [10] Swain, E.J., Crudes processed in US refineries continue to decline in quality, *Oil Gas Journal*, **2002**, 100, 40-45.
- [11] EIA, Energy Information Administration: Sulfur-content Datenblatt www.eia.gov. **2009**.
- [12] Produkte & Services, Kraftstoffe, Schwefelfreier Kraftstoff: www.exxonmobil.com.
- [13] www.bredow-web.de.
- [14] R. Peters, J. Latz, J. Pasel. and D. Stolten, Desulfurization of Jet A-1 and heating oil: general aspects and experimental results, *ESC Transactions*, **2008**, 12, 543-554.
- [15] Latz, J., R. Peters, J. Pasel, L. Datsevich and A. Jess, Hydrodesulfurization of jet fuel by pre-saturated one-liquid-flow technology for mobile fuel cell applications, *Chemical Engineering Science*, **2009**, 64(2), 288-293.
- [16] Wang, Y., J. Latz, R. Dahl, J. Pasel and R. Peters, Liquid phase desulfurization of jet fuel by a combined pervaporation and adsorption process, *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90(3), 458-464.
- [17] Wang, Y., J. Geder, J.M. Schubert, R. Dahl, J. Pasel, and R. Peters, Optimization of adsorptive desulfurization process of jet fuels for application in fuel cell systems, *Fuel Processing Technology*, **2012**, 95(0), 144-153.

- [18] Lin, L., Y. Zhang and H. Li, Pervaporation and sorption behavior of zeolite-filled polyethylene glycol hybrid membranes for the removal of thiophene species, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, 350(1), 355-360.
- [19] Zhao, C., J. Li, J. Chen, R. Qi and Z. Luan, Separation of Sulfur/Gasoline Mixture with Polydimethylsiloxane/Polyetherimide Composite Membranes by Pervaporation, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2009**, 17(4), 707-710.
- [20] Chen, J., J. Li, R. Qi, H. Ye and C. Chen, Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline: I. Effect of different sulfur species, *Journal of Membrane Science*, **2008**, 322(1), 113-121.
- [21] Qi, R., Y. Wang, J. Li and S. Zhu, Sulfur removal from gasoline by pervaporation: The effect of hydrocarbon species, *Separation and Purification Technology*, **2006**, 51(3), 258-264.
- [22] H. Brüscke, N. Wynn and J. Balko, *Desulphurization of gasoline by pervaporation*, in *Aachner Membrankolloquium AMK. 2006*: Aachen, Germany.
- [23] Ong, Y.T., A.L. Ahmad, S.H.S. Zein, K. Sudesh and S.H. Tan, Poly(3-hydroxybutyrate)-functionalised multi-walled carbon nanotubes/chitosan green nanocomposite membranes and their application in pervaporation, *Separation and Purification Technology*, **2011**, 76(3), 419-427.
- [24] Qiu, S., L. Wu, G. Shi, L. Zhang, H. Chen, and C. Gao, Preparation and Pervaporation Property of Chitosan Membrane with Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49(22), 11667-11675.
- [25] Shirazi, Y., M.A. Tofiqhy and T. Mohammadi, Synthesis and characterization of carbon nanotubes/poly vinyl alcohol nanocomposite membranes for dehydration of isopropanol, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 378(1-2), 551-561.
- [26] J. Jegal, J.H. Choi and W.N. Kim, Incorporation of multiwalled carbon nanotubes into poly(vinyl alcohol) Membranes for use in the pervaporation of water/ethanol mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 111(5), 2186-2193.
- [27] Peng, F., F. Pan, H. Sun, L. Lu and Z. Jiang, Novel nanocomposite pervaporation membranes composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan-wrapped carbon nanotube, *Journal of Membrane Science*, **2007**, 300(1-2), 13-19.
- [28] Peng, F., C. Hu and Z. Jiang, Novel ploy(vinyl alcohol)/carbon nanotube hybrid membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures, *Journal of Membrane Science*, **2007**, 297(1-2), 236-242.
- [29] A.V. Penkova, Z. Pientka and G.A. Polotskaya, MWCNT/poly(phenylene isophthalamide) Nanocomposite Membranes for Pervaporation of Organic Mixtures. Vol. 19. **2011**, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures: Taylor & Francis. 137-140.
- [30] D. Xu, L.S. Loo and K. Wang, Pervaporation performance of novel chitosan-poss hybrid membranes: Effects of POSS and operating conditions, *J. of Polym. Science*, **2010**, 48(12), 2185-2192.
- [31] Le, N.L., Y. Wang and T.-S. Chung, Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 379(1-2), 174-183.

- [32] Zhang, Q.G., B.C. Fan, Q.L. Liu, A.M. Zhu and F.F. Shi, A novel poly(dimethyl siloxane)/poly(oligosilsesquioxanes) composite membrane for pervaporation desulfurization, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 366(1-2), 335-341.
- [33] Staude, E., *Membranen und Membranprozesse*. **1992**: VCH Weinheim.
- [34] Lipnizki, F. and R.W. Field, Integration of vacuum and sweep gas pervaporation to recover organic compounds from wastewater, *Separation and Purification Technology*, **2001**, 22-23(0), 347-360.
- [35] Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*, *VCH Weinheim*, **1990**.
- [36] Graham, T., On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1866**(32), 401-420.
- [37] R. Binning, R. Lee, J. Jennings and E. Martin, Separation of Liquid Mixtures by Permeation, *Industrial & Engineering Chemistry*, **1961**, 53(1), 45-50.
- [38] S. I. Semenova, H. Ohya and K. Soontarapa, Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review, *Desalination*, **1997**, 110(3), 251-286.
- [39] Semenova, S.I., Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal, *Journal of Membrane Science*, **2004**, 231, 189-207.
- [40] K. Okamoto, H. Y. Wang, T. Ijyuin, S. Fujiwara and K.T.a.H. Kita, Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through crosslinked membranes of polyimide with pendant phosphonate ester groups, *Journal of Membrane Science*, **1999**, 157, 97-105.
- [41] J. Hao, K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, The pervaporation properties of sulfonyl-containing polyimide membranes to aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures, *Journal of Membrane Science*, **1997**(132), 97-108.
- [42] J. H. Fang, K. Tanaka, H. K. and and K. Okamoto, Pervaporation properties of ethynyl-containing copolyimide membranes to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures, *Polymer*, **1999**, 40, 3051-3059.
- [43] R. J. Pace and A. Dwyer, Statistical Mechanical Model for Diffusion of Simple Penetrants in Polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1979**, 17, 437.
- [44] Takeuchi, H., A Jump Motion of Small Molecules in Glassy-Polymers - a Molecular-Dynamics Simulation, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 2062-2067.
- [45] Tiede, B., *Makromolekulare Chemie*. **2005**: Wiley-VCH.
- [46] Konietzny, R., *Abtrennung schwefelhaltiger Aromaten aus binären Gemischen durch Membrantrennverfahren*. **2009**, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
- [47] J. Z. Ren, C. Staudt-Bickel and R.N. Lichtenthaler, Separation of aromatics/aliphatics with crosslinked 6FDA-based copolyimides, *Separation and Purification Technology* 22-3, **2001**, 31.
- [48] Katarzynski, D. and C. Staudt, Temperature-dependent separation of naphthalene/n-decane mixtures using 6FDA-DABA-copolyimide membranes, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 348(1-2), 84-90.

- [49] Pithan, F., *Neuartige Copolyimidmembranen für die Pervaporation zum Einsatz in der Aromaten/Aliphaten-Trennung und der Prozesswasseraufbereitung*. 2003, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität: Heidelberg.
- [50] F. Lipinzki, S. Hausmanns, P. K. Ten, R. W. Field and G. Laufenberg, Organophilic pervaporation: prospects and performance, *Chemical Engineering Journal*, 1998, 73, 113-129.
- [51] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar and M. Ramakrishna, Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review, *Journal of Membrane Science*, 2004(241), 1-21.
- [52] Kickelbick, G., *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization and Applications*. 2007, Weinheim: Wiley-VCH.
- [53] Ismail, A.F., P.S. Goh, S.M. Sanip and M. Aziz, Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane, *Separation and Purification Technology*, 2009, 70(1), 12-26.
- [54] T. M. Bogert and R.R. Renshaw, 4-Amino-o-phthalic acid and some of its derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1908, 30, 1135-1144.
- [55] W. M. Edwards and I.M. Robinson. 1955, Polyimides of pyromellitic acid, US Patent 2710853.
- [56] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Beer, W. M. Edwards, and K.L. Oliver, Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acide, *Journal of Polymer Science*, 1965, 3, 1373-1393.
- [57] Summary of Properties for Kapton Polyimide Films, *Du Pont*.
- [58] Tanihara, N., H. Shimazaki, Y. Hirayama, S. Nakanishi, T. Yoshinaga, and Y. Kusuki, Gas permeation properties of asymmetric carbon hollow fiber membranes prepared from asymmetric polyimide hollow fiber, *Journal of Membrane Science*, 1999, 160(2), 179-186.
- [59] Domininghaus, H., *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 2005, Berlin Heidelberg: 6. Auflage, Springer-Verlag.
- [60] D. Braun, H. C. and H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*. 1999: Wiley-VCH.
- [61] Wind, J.D., C. Staudt-Bickel, D.R. Paul and W.J. Koros, The Effects of Crosslinking Chemistry on CO₂ Plasticization of Polyimide Gas Separation Membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(24), 6139-6148.
- [62] Staudt-Bickel, C. and W. J. Koros, Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, *Journal of Membrane Science*, 1999, 155(1), 145-154.
- [63] Katarzynski, D., *Pervaporation komplexer Aromaten am Beispiel von Naphthalin/n-Decan-Mischungen*. 2008, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
- [64] Fiedler, B., F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, M.C.M. Nolte and K. Schulte, Fundamental aspects of nano-reinforced composites, *Composites Science and Technology*, 2006, 66(16), 3115-3125.

- [65] A. Herranz and N. Martin, Polymer Based on Carbon Nanotubes, in Fullerene Polymers: Synthesis, Properties and Applications. **2009**, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag
- [66] Journet, C., W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature*, **1997**, 388(6644), 756-758.
- [67] Smalley, R.E., T. Guo and D.T. Colbert, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 243, 49-54.
- [68] Hafner, J.H., M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley, Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles, *Chemical Physics Letters*, **1998**, 296(1-2), 195-202.
- [69] Saeed, K., Review on properties, dispersion and toxicology of carbon nanotubes, *J. Chem. Soc. Pak.*, **2010**, 32(4), 559-564.
- [70] Heer, W.A., A. Chatelain and D. Ugarte, A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source, *Science*, **1995**, 270(5239), 1179-1180.
- [71] Tans, S.J., A.R.M. Verschueren and C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature*, **1998**, 393(6680), 49-52.
- [72] Sieffert, D. and C. Staudt, Preparation of hybrid materials containing copolyimides covalently linked with carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, **2011**, 77(1), 99-103.
- [73] Hirsch, A., Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41(11), 1853-1859.
- [74] D. Gnanasekaran, K. Madhavan and B.S.R. Reddy, Developments of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites and their application: A review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, **2009**, 68, 437-464.
- [75] G. Li, L. Wang, H. Ni and C.U. Pittman, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS), *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **2001**, 11(3), 123-154.
- [76] Schmidt, D., D. Shah and E.P. Giannelis, New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2002**, 6(3), 205-212.
- [77] J. Schwab and J.D. Lichtenhan, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Appl. Organomet. Chem.*, **1998**, 12, 707-713.
- [78] Hartmann-Thompson, C., Application of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. **2011**: Springer-Verlag.
- [79] Phillips, S.H., T.S. Haddad and S.J. Tomczak, Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2004**, 8(1), 21-29.
- [80] Mirabella, F.M., Internal Reflection Spectroscopy: Methods and Techniques: Theory and Application. **1992**, New York: Marcel Dekker.
- [81] Wieneke, J., *Thermische Alterung von 6FDA-Polyimiden*. **2009**, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.

- [82] Fiegl, L., *6FDA-Membranen für die Pervaporation*. 2011, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
- [83] Bettermann, I., *Entschwefelung von Kerosin: Untersuchungen zur Permeation mehrkerniger, schwefelhaltiger Aromaten*. 2009, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
- [84] Thränert, S., *Charakterisierung mikro- und mesoporöser Gläser mit Hilfe der ortho-Positronium Lebensdauer Spektroskopie*. 2008, Dissertation, Universität Halle: Germany.
- [85] Kruse, J., *Freies Volumen in Membranpolymeren - Positronenannihilationslebensdauer-spektroskopie an ausgewählten Systemen*. 2007, Dissertation, Christian Albrechts Universität zu Kiel: Germany.
- [86] Kruse, J., J. Kanzow, K. Rätzke, F. Faupel, M. Heuchel, J. Frahn, and D. Hofmann, Free Volume in Polyimides: Positron Annihilation Experiments and Molecular Modeling, *Macromolecules*, 2005, 38(23), 9638-9643.

7. Anhang

7.1 Verwendete Chemikalien und deren Reinigung

In Tabelle 7-1 sind die in dieser Arbeit wichtigsten Chemikalien und deren Reinigung aufgelistet.

Tabelle 7-1: Chemikalien und deren Reinigung.

Substanz	Bezugsfirma	Reinheit [%]	Reinigung
Copolyimidsynthese			
6FDA	Fluka	99	Sublimation bei 215 °C und 0,1 mbar
4MPD	Fluka	>99	Sublimation bei 100 °C und 0,1 mbar
DABA	Merck	≥99	Sublimation bei 195 °C und 0,1 mbar
DMAc	Merck	>99	Destillation bei 165 °C (Normaldruck)
Membranherstellung			
THF p.a.	Carlo Erba	99,9	-
Feed-Komponenten			
n-Dodecan	Merck	>99	-
Benzothiophen	Merck	>98	-
2,3-Dimethyl- benzothiophen	Uni Münster*	99	-
Quellungsexperimente			
Toluol p.a.	Sigma-Aldrich	>99	-
n-Hexan	VWR	>98	-

* Institut für Anorganische und Analytische Chemie Universität Münster

7.2 Funktionalisierung der CNTs

Bei den CNTs zur Funktionalisierung handelte es sich um Baytubes C150P der Firma Bayer MaterialScience. Die CNTs wurden mit Salpetersäure p.a. (65 %) der Firma VWR behandelt.

Durchführung:

20 ml der Salpetersäure (65 %) werden in einem 50 ml Einhalskolben vorgelegt und auf 120 °C erhitzt. Sobald die Temperatur erreicht ist, werden 500 mg CNTs (Baytubes C150 P) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird für 150 min bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Es ist besondere Vorsicht geboten, da nitrose Gase entstehen! Damit sich die nitrosen Gase nach dem Abkühlen verflüchtigen können, wird das Reaktionsgemisch für 5 min offen im Abzug stehen gelassen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in einen Zentrifugenbecher (250 ml) aus Polypropylen überführt und in einer Zentrifuge (Sigma 6-10) für 10 min bei 9000 u/min zentrifugiert. Die am Boden abgesetzten CNTs werden nachfolgend solange mit Wasser gewaschen, bis sich ein neutraler pH-Wert eingestellt hat. Zur Entfernung der Feuchtigkeit wird noch zweimal mit

Aceton gewaschen. Die CNTs werden anschließend für 2 Tage in einem Vakuum-Trockenschrank bei 150 °C und 90 mbar getrocknet.

Es werden 488,1 mg an funktionalisierten CNTs erhalten, welche über Carboxylgruppen an den Enden der Nanotubes oder an möglichen Defektstellen tragen. Die funktionalisierten CNTs tragen die Bezeichnung MWNT-COOH und wurden für die Herstellung von MWNT-COOH Hybridmembranen verwendet.

7.3 $^1\text{H-NMR}$ Spektren

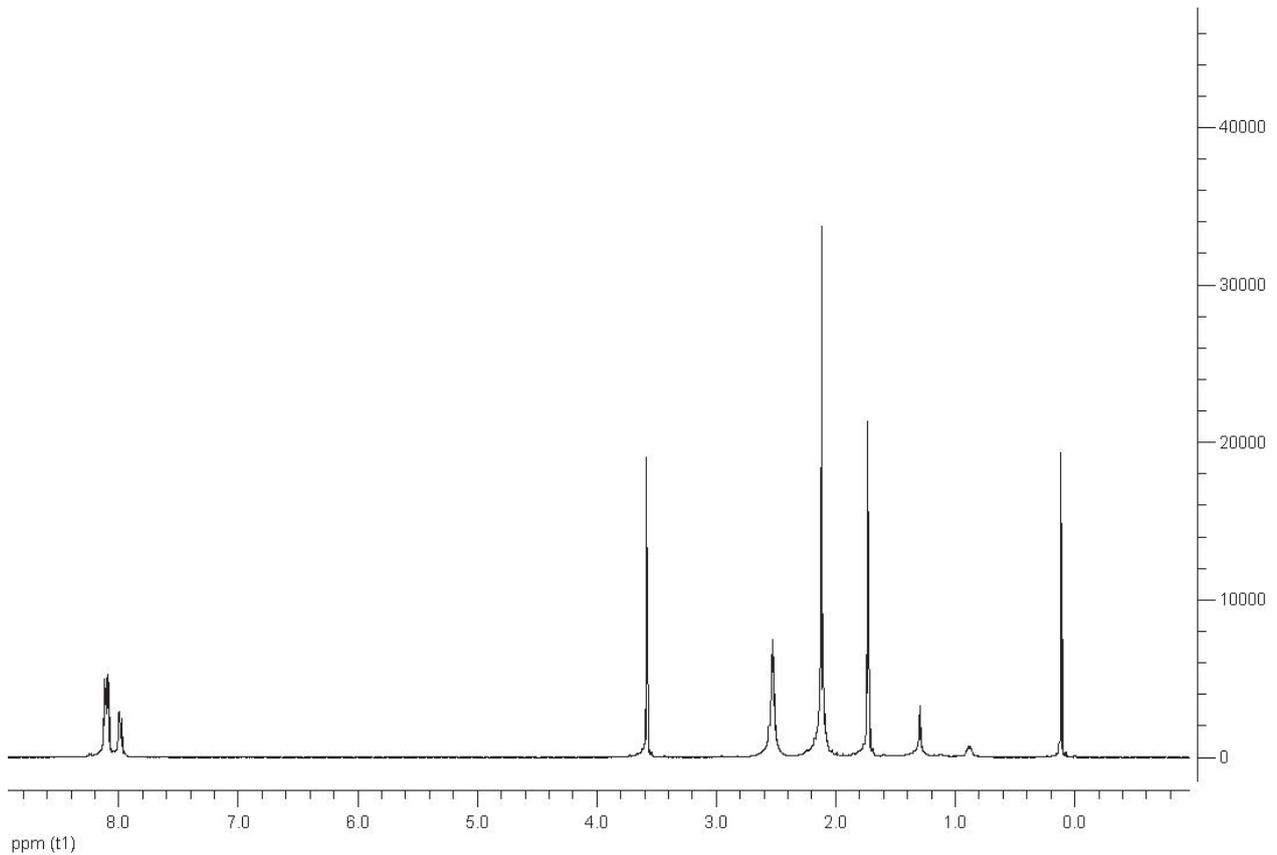


Abbildung 7-1: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK3, 500 MHz, THF- d_8).

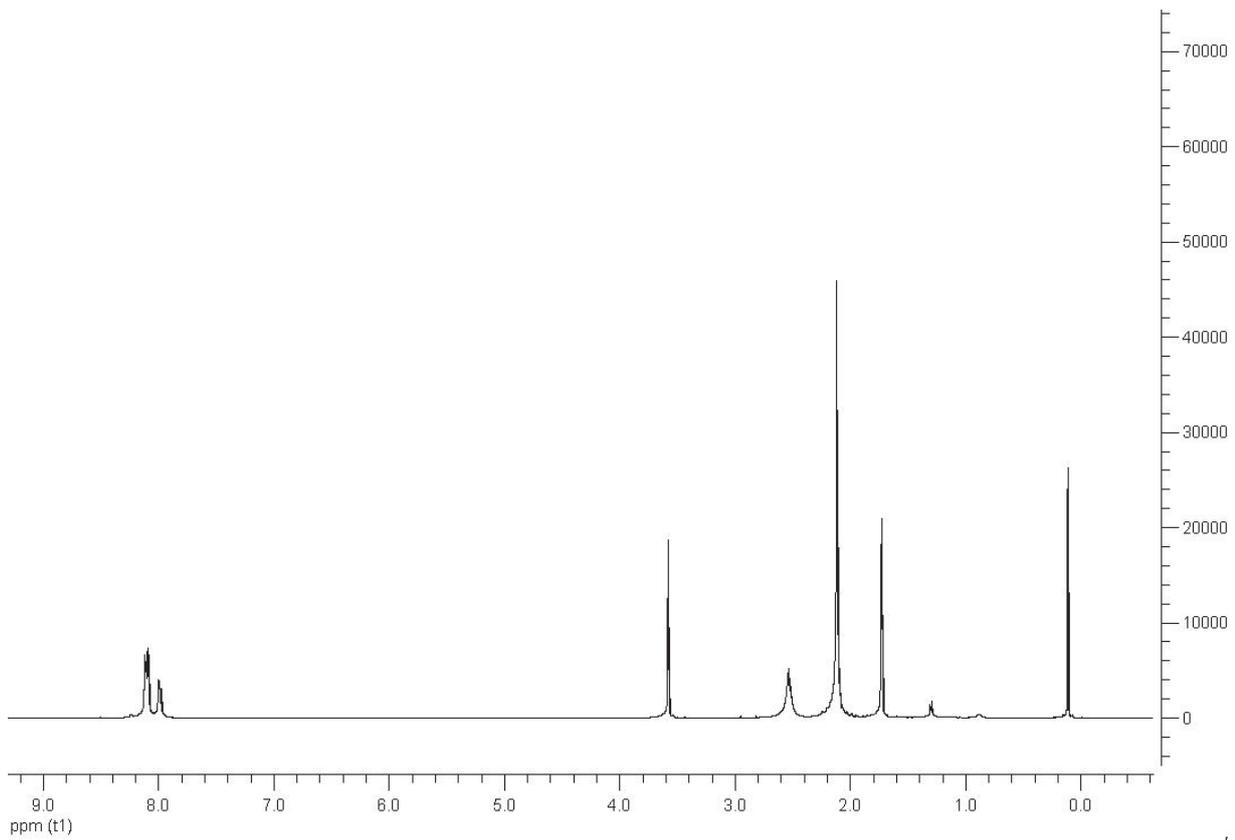


Abbildung 7-2: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK5, 500 MHz, THF-d₈).

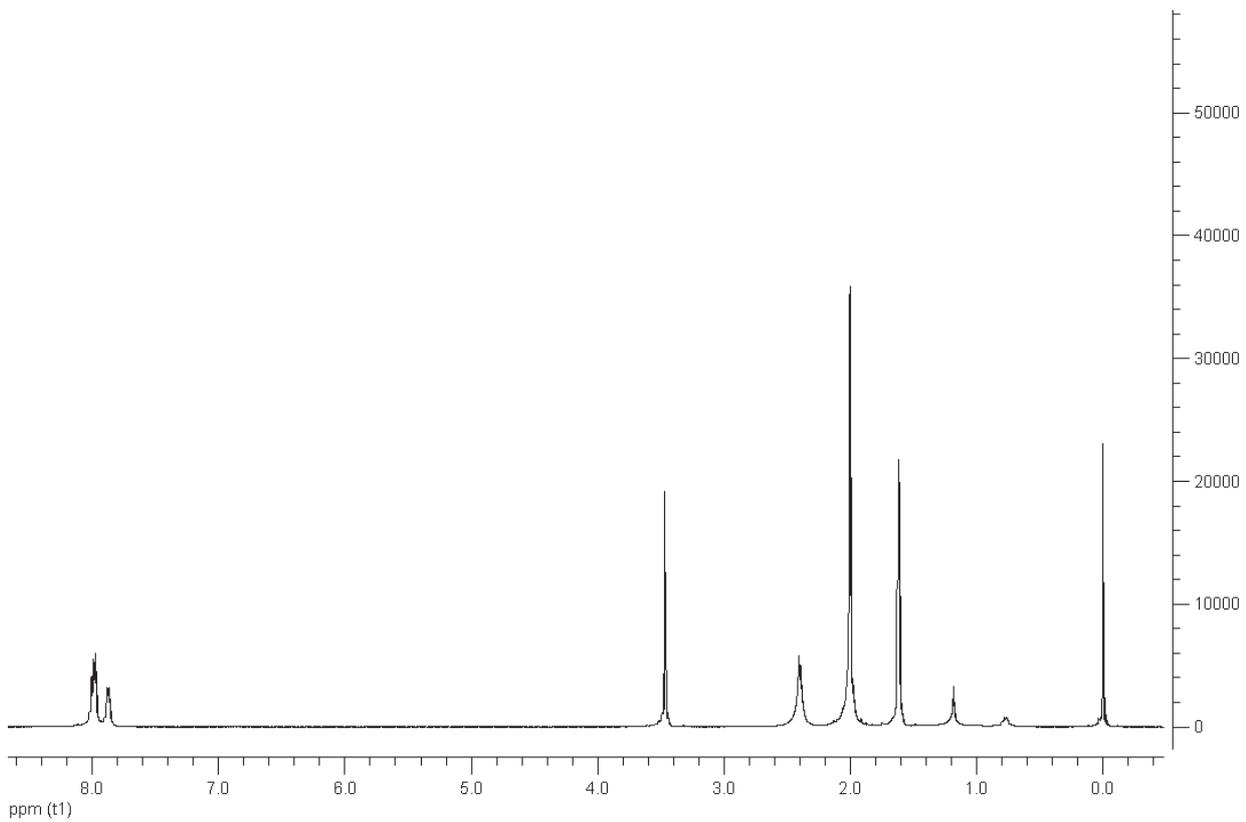


Abbildung 7-3: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK7, 500 MHz, THF-d₈).

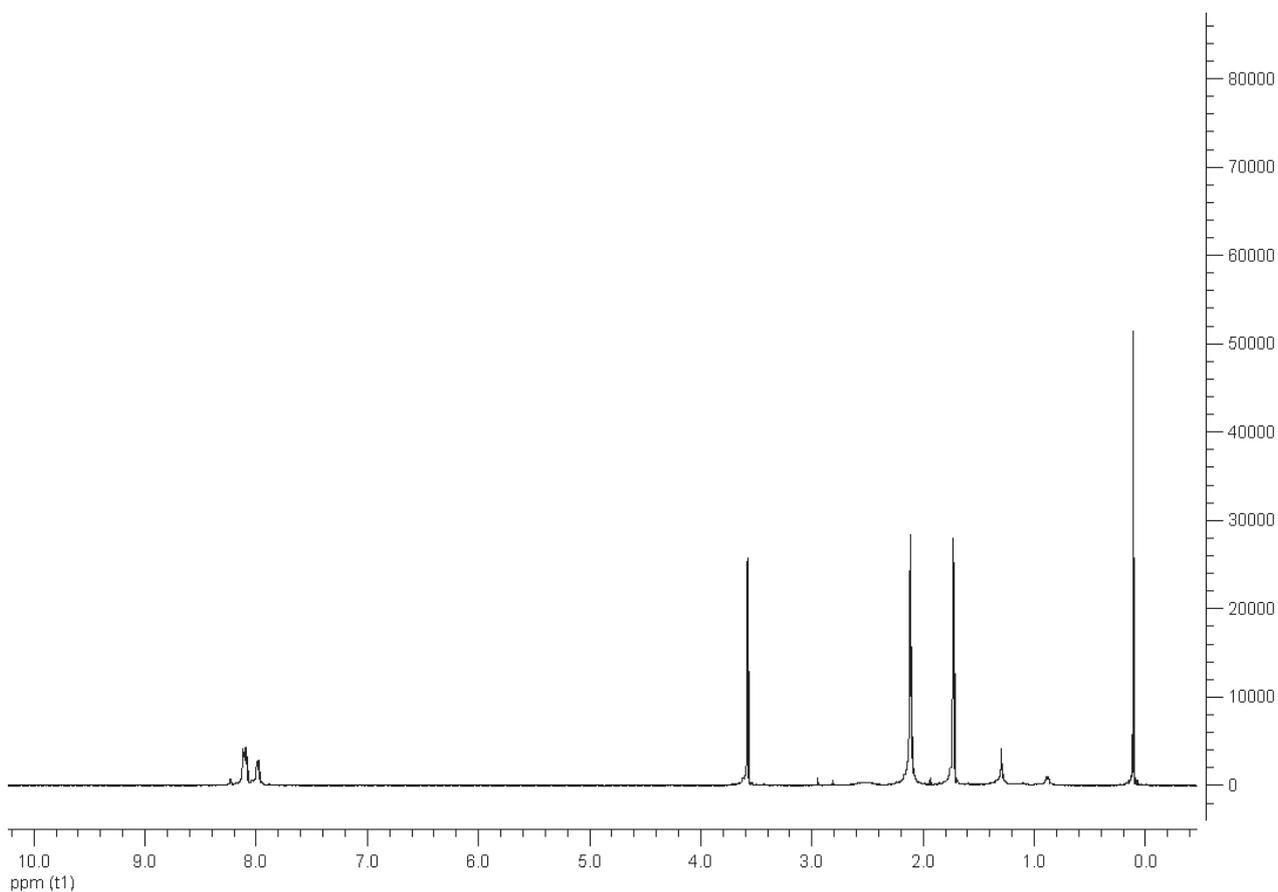


Abbildung 7-4: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 (RK8, 500 MHz, THF-d₈).

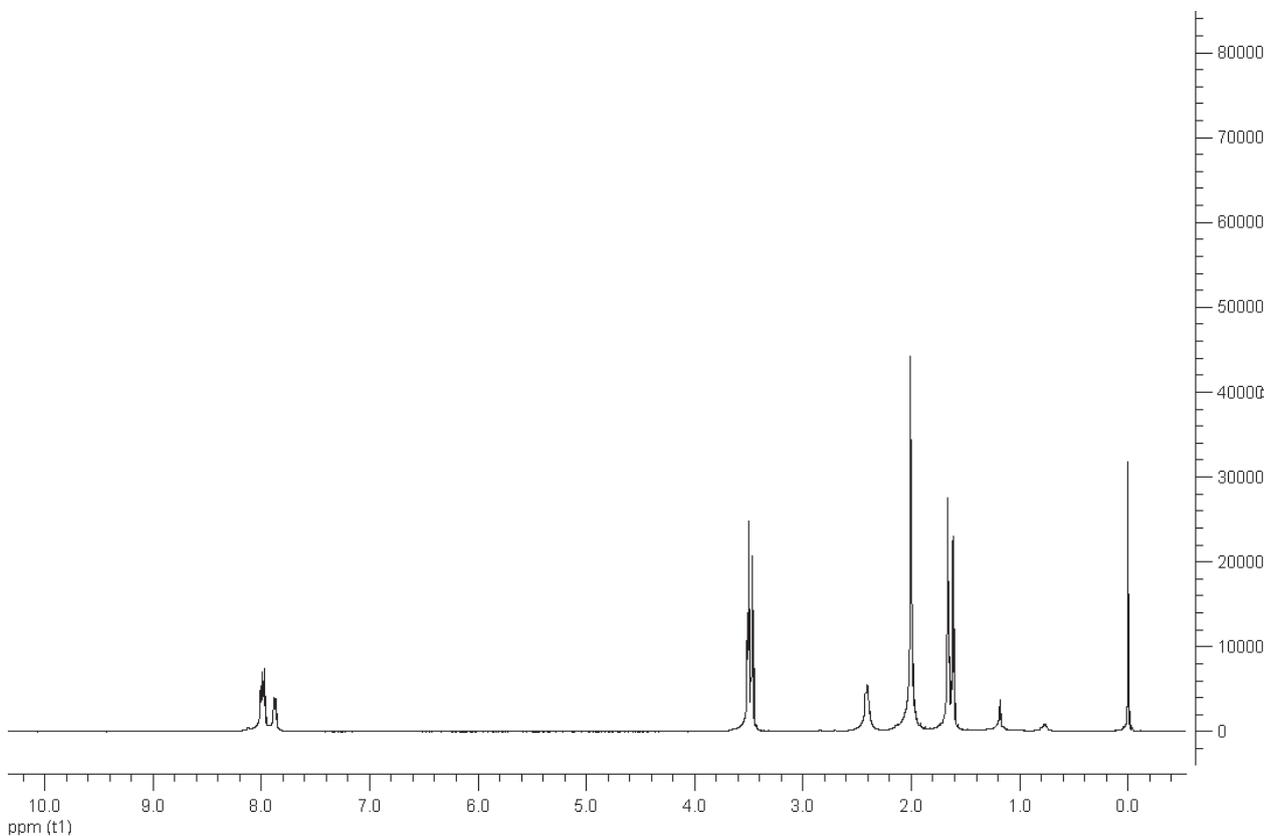


Abbildung 7-5: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK9, 500 MHz, THF-d₈).

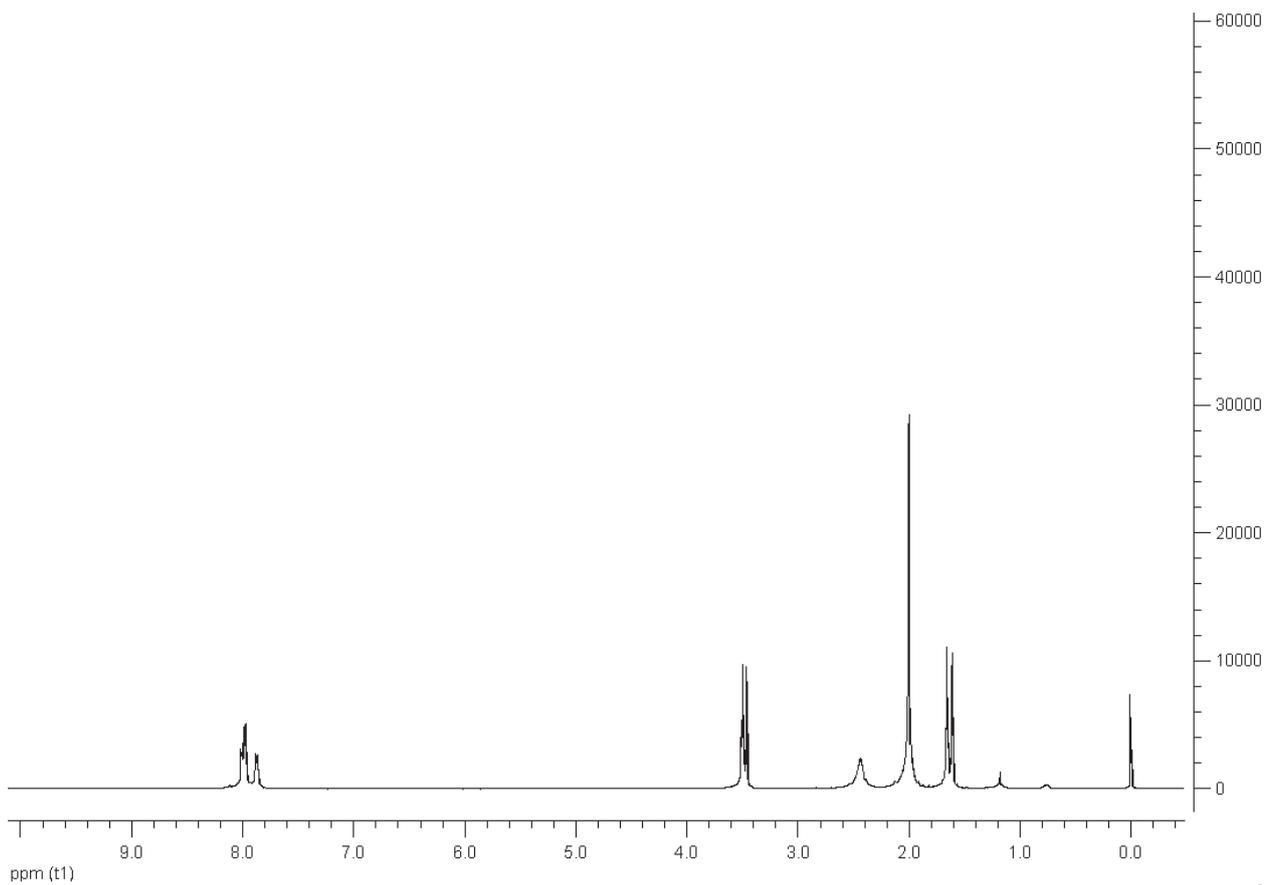


Abbildung 7-6: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK11, 500 MHz, THF-d₈).

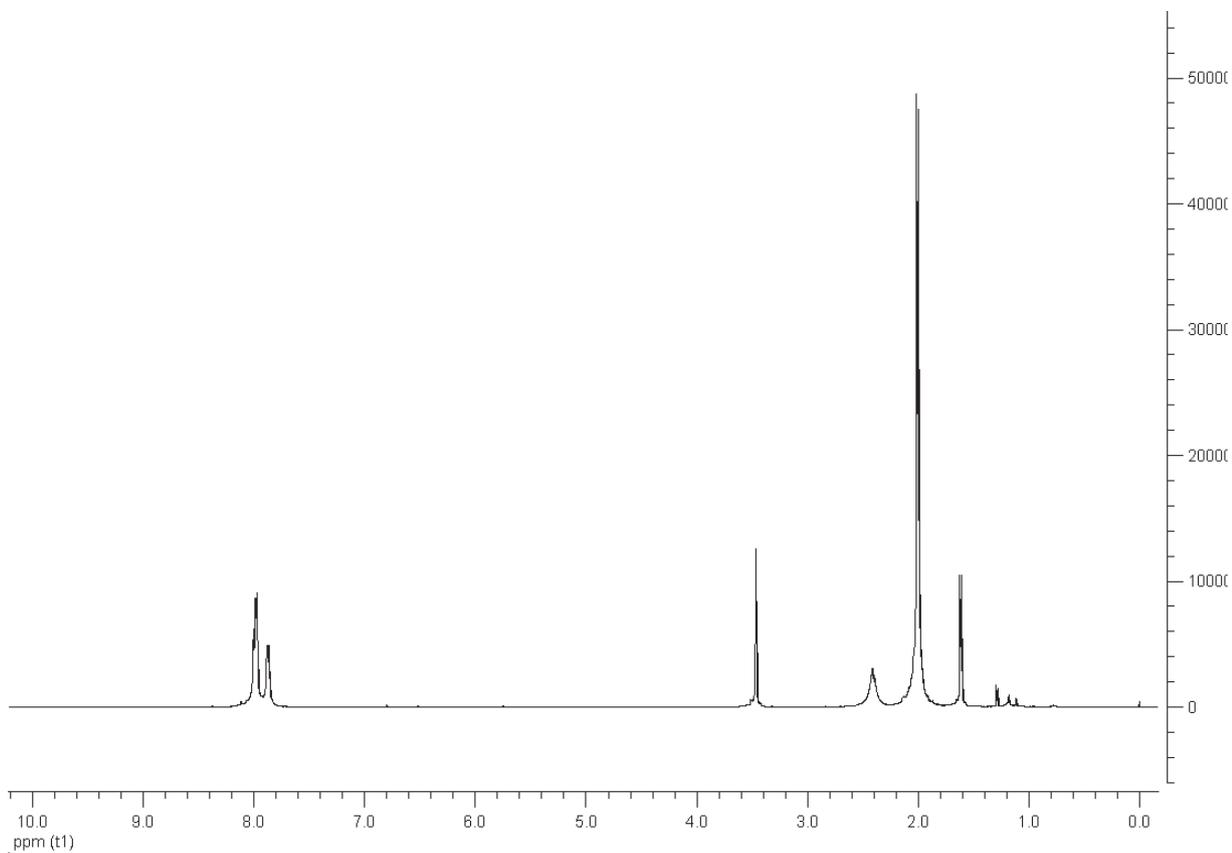


Abbildung 7-7: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK14, 500 MHz, THF-d₈).

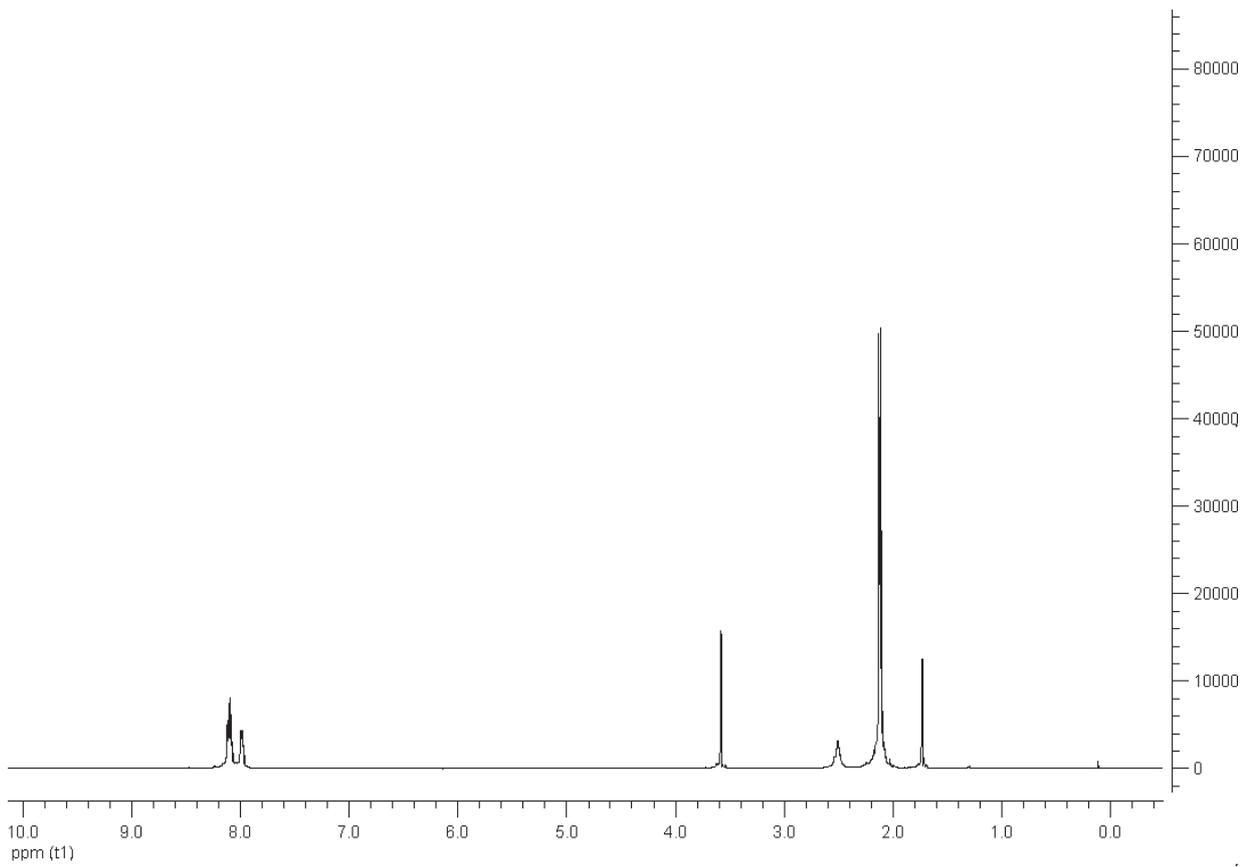


Abbildung 7-8: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK15, 500 MHz, THF-d₈).

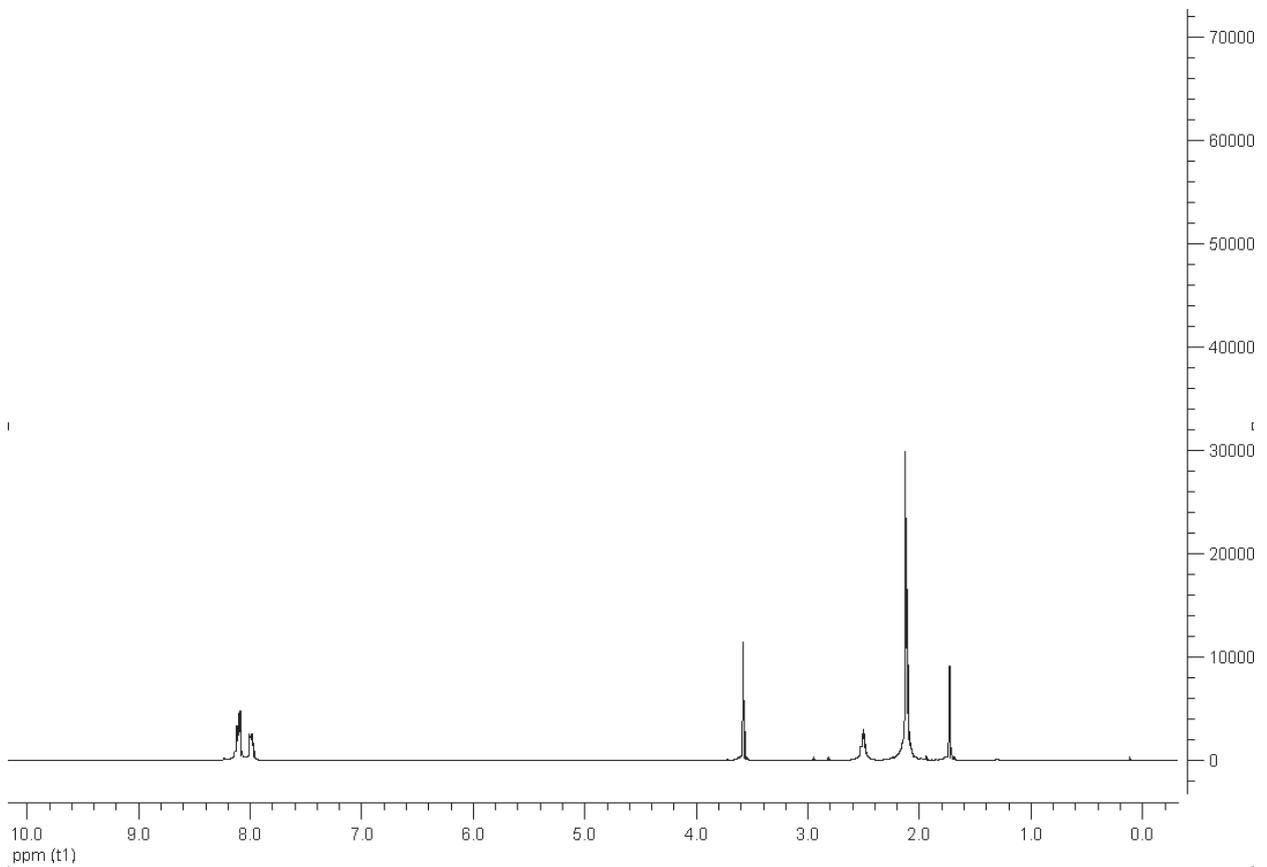


Abbildung 7-9: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK16, 500 MHz, THF-d₈).

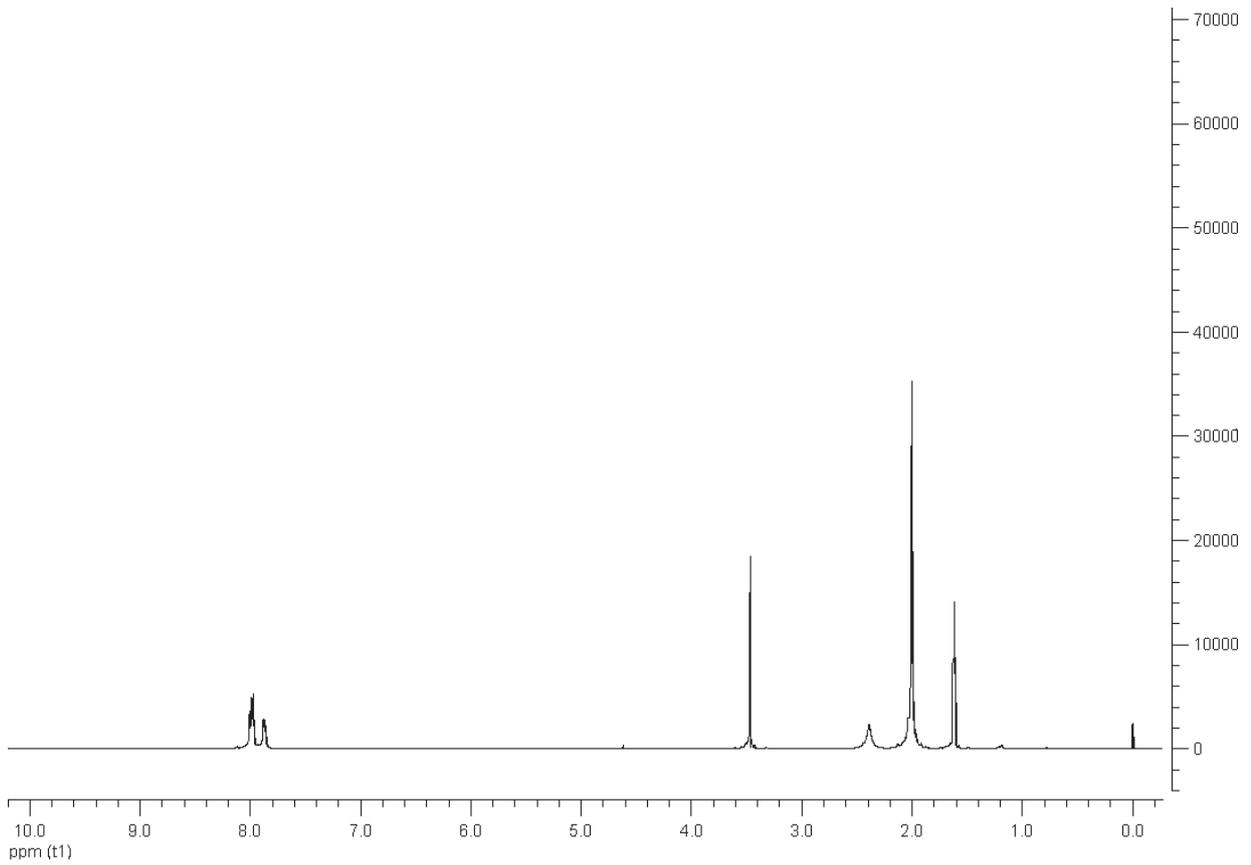


Abbildung 7-10: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK18, 500 MHz, THF-d₈).

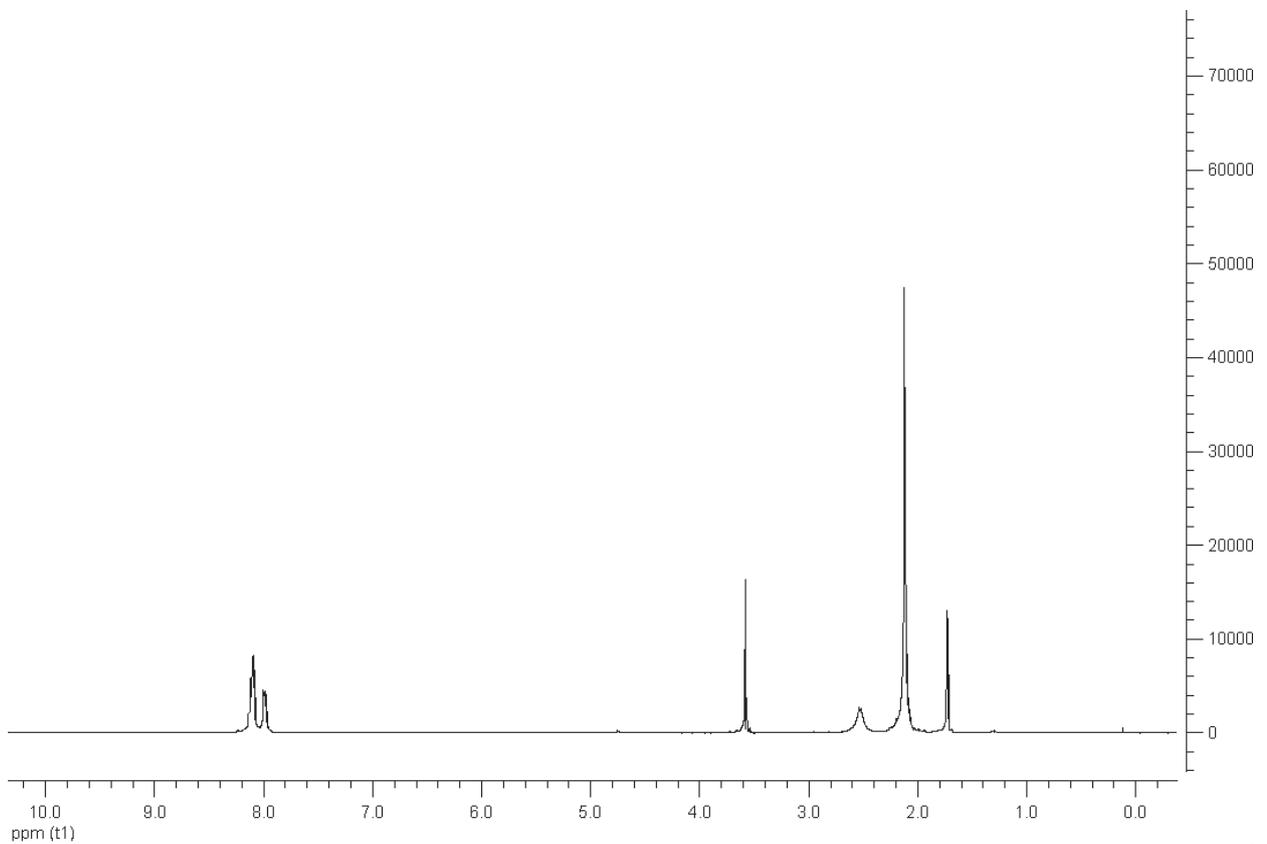


Abbildung 7-11: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK19, 500 MHz, THF-d₈).

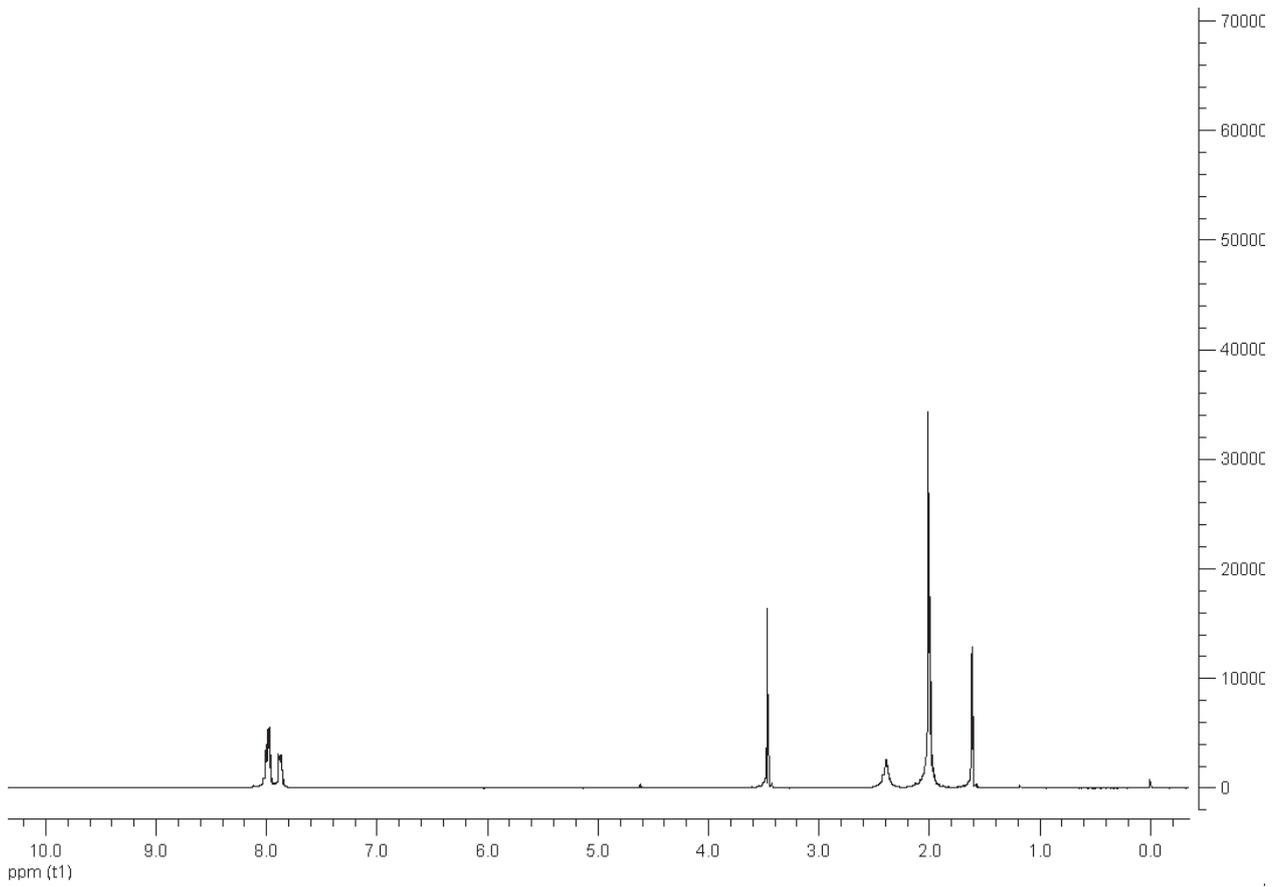


Abbildung 7-12: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK20, 500 MHz, THF-d₈).

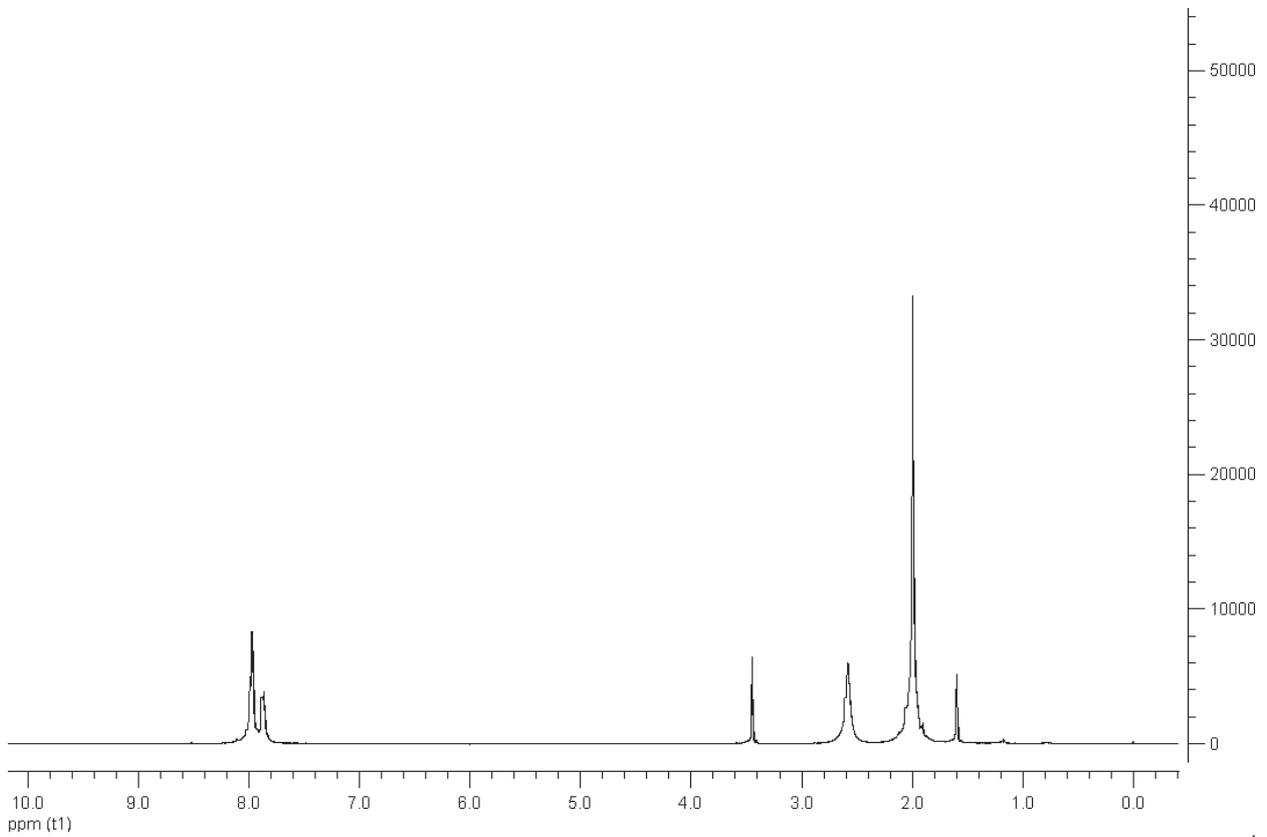


Abbildung 7-13: ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 (RK21, 500 MHz, THF-d₈).

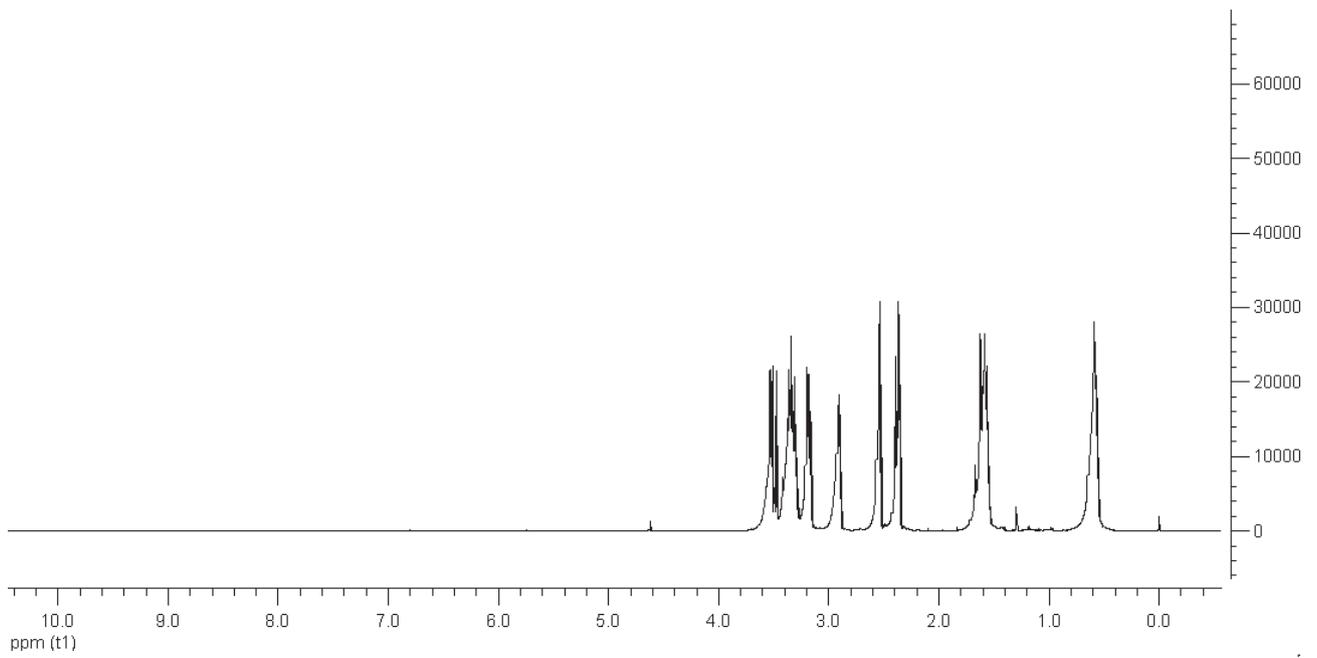


Abbildung 7-14: ^1H -NMR Spektrum von Glycidyl-POSS (rein, 500 MHz, THF-d_8).

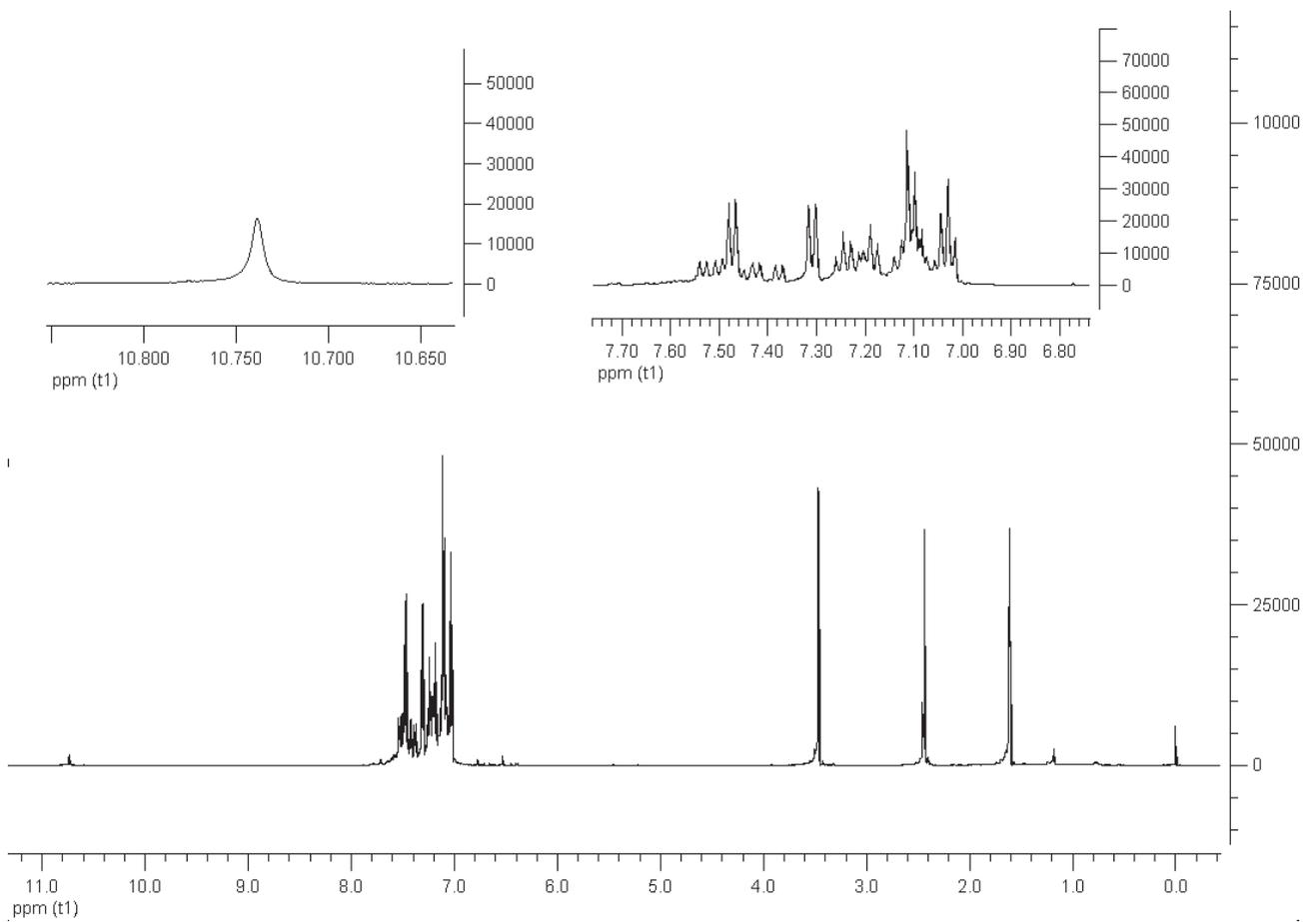


Abbildung 7-15: ^1H -NMR Spektrum von Tetrasilanolphenyl-POSS (rein, 500 MHz, THF-d_8).

7.4 GPC-Spektren

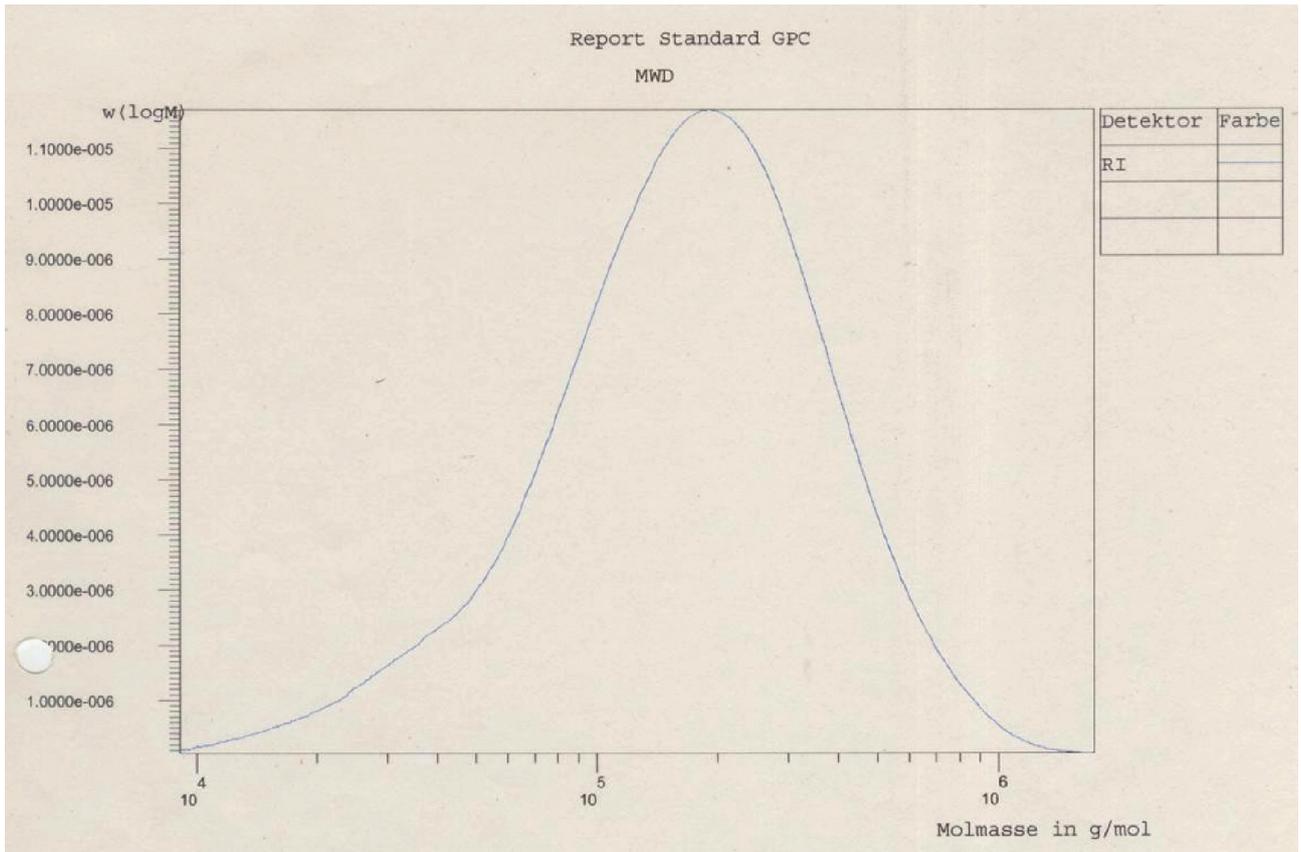


Abbildung 7-16: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK3.

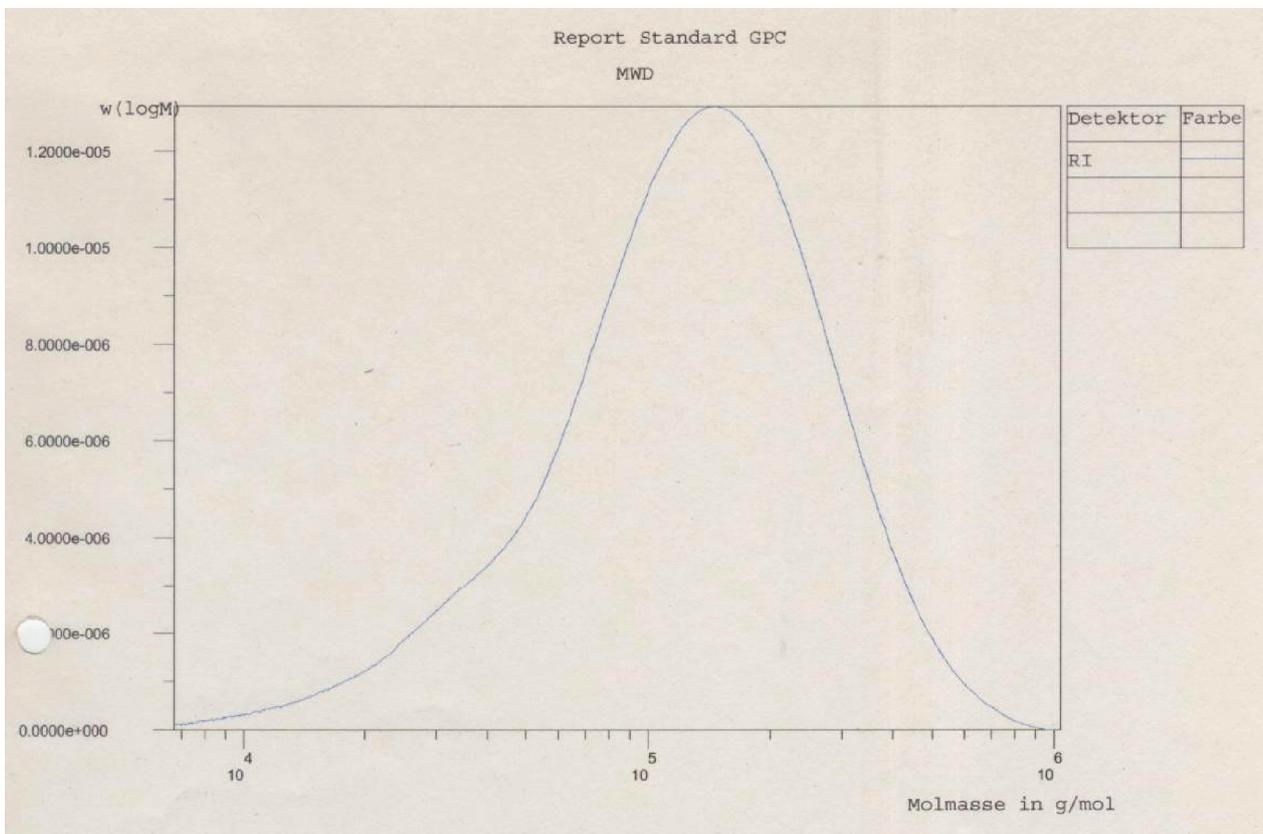


Abbildung 7-17: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK5.

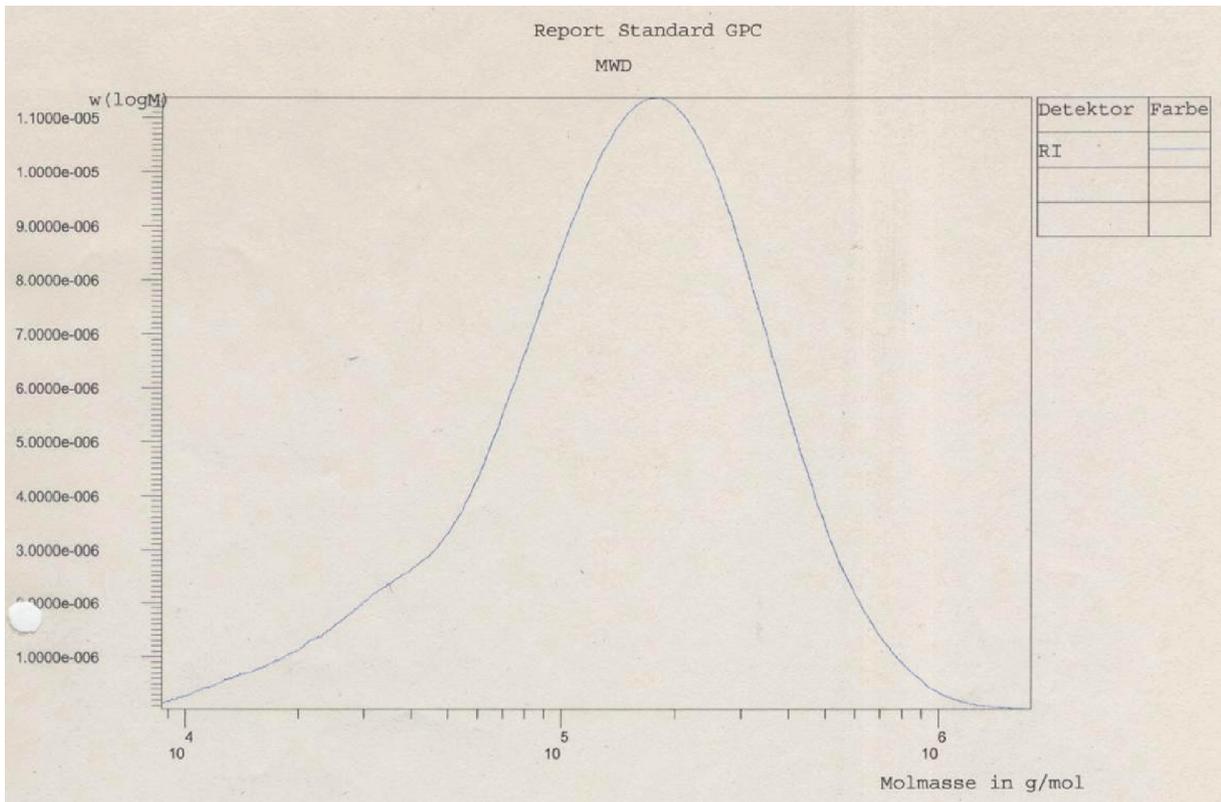


Abbildung 7-18: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK7.

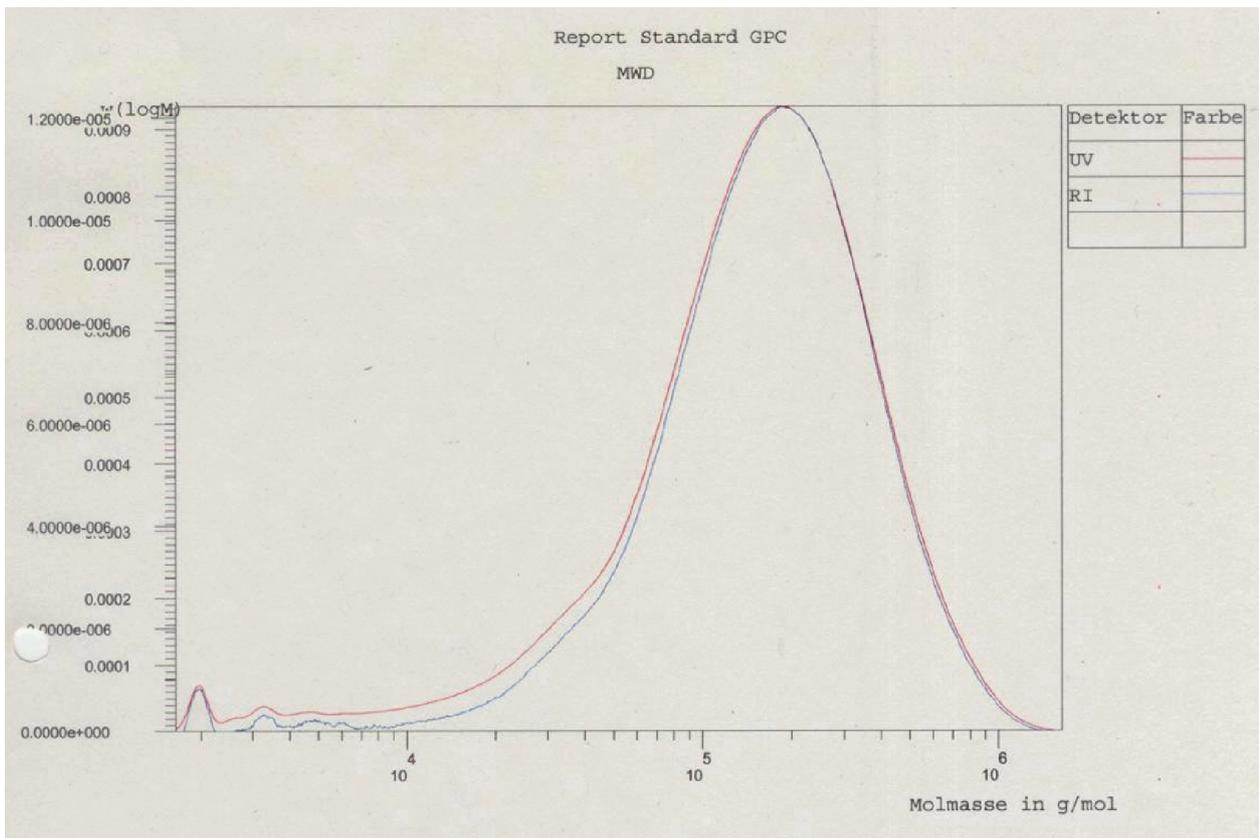


Abbildung 7-19: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Charge RK8.

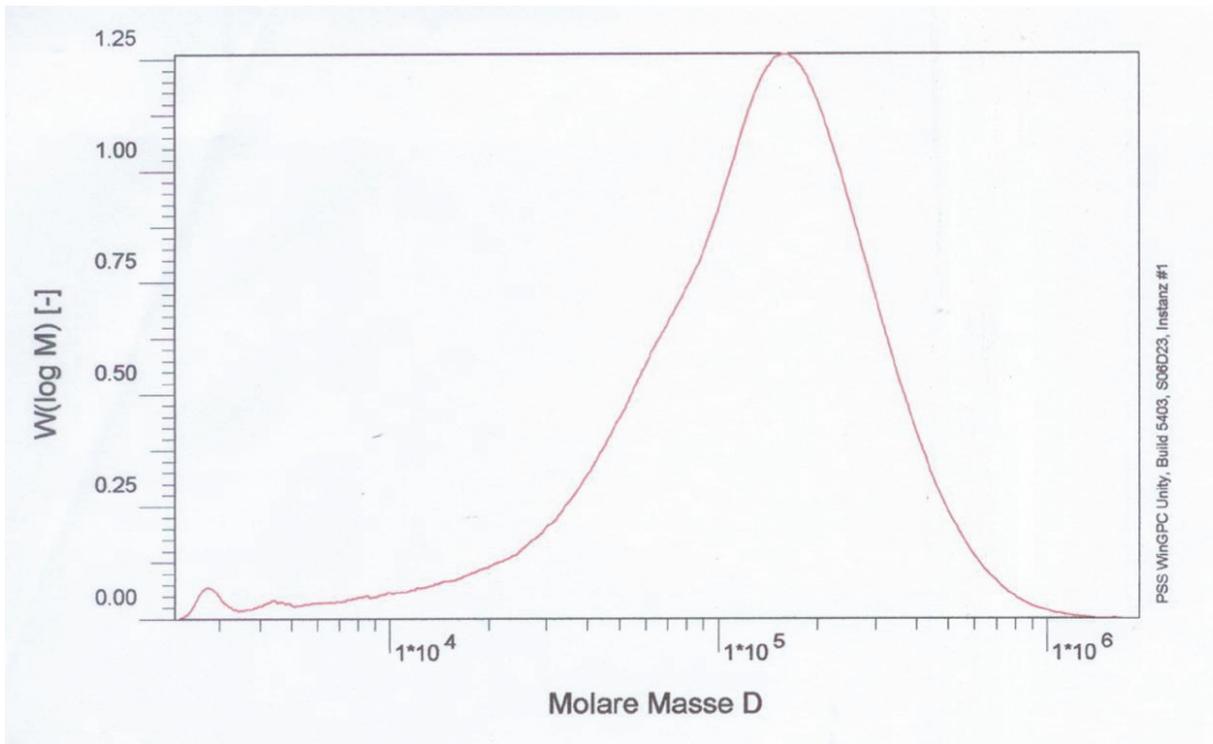


Abbildung 7-20: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK9.

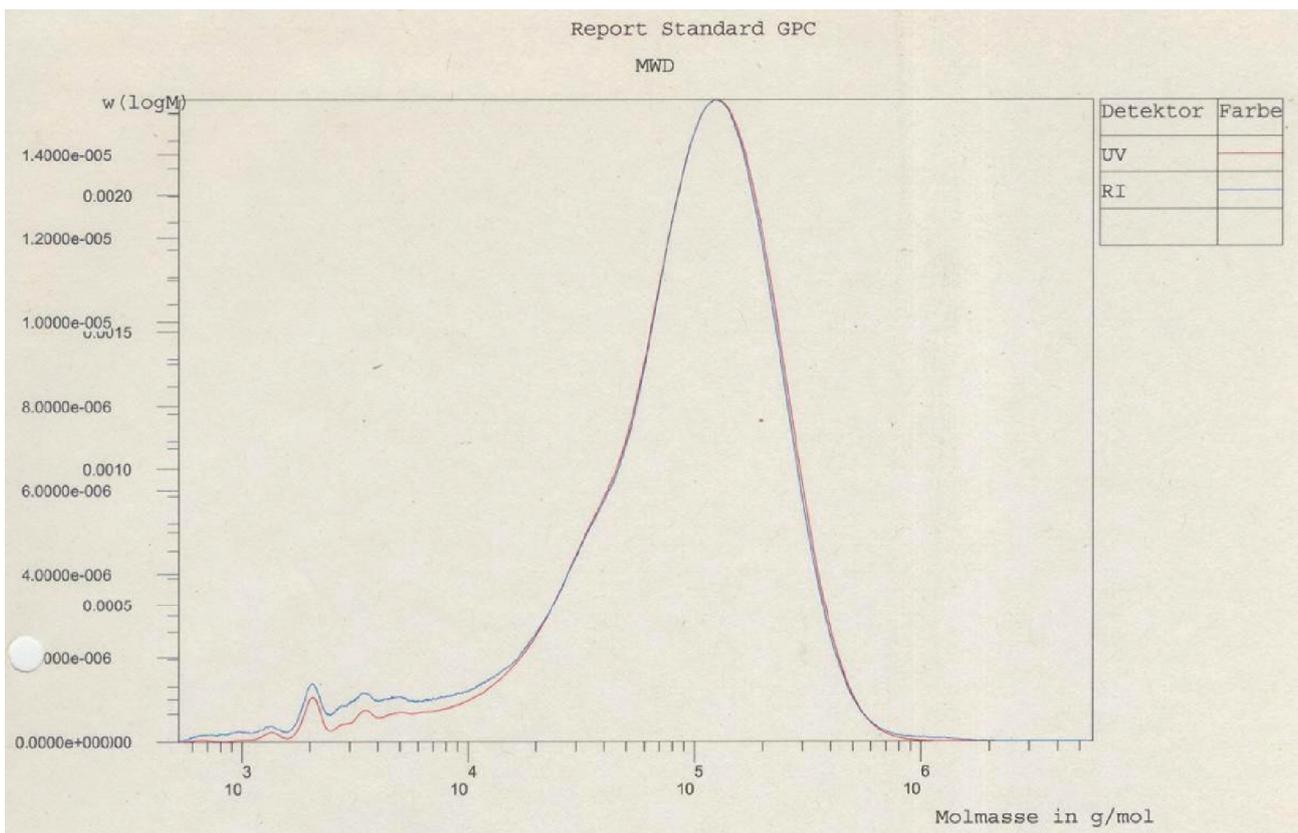


Abbildung 7-21: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK11.

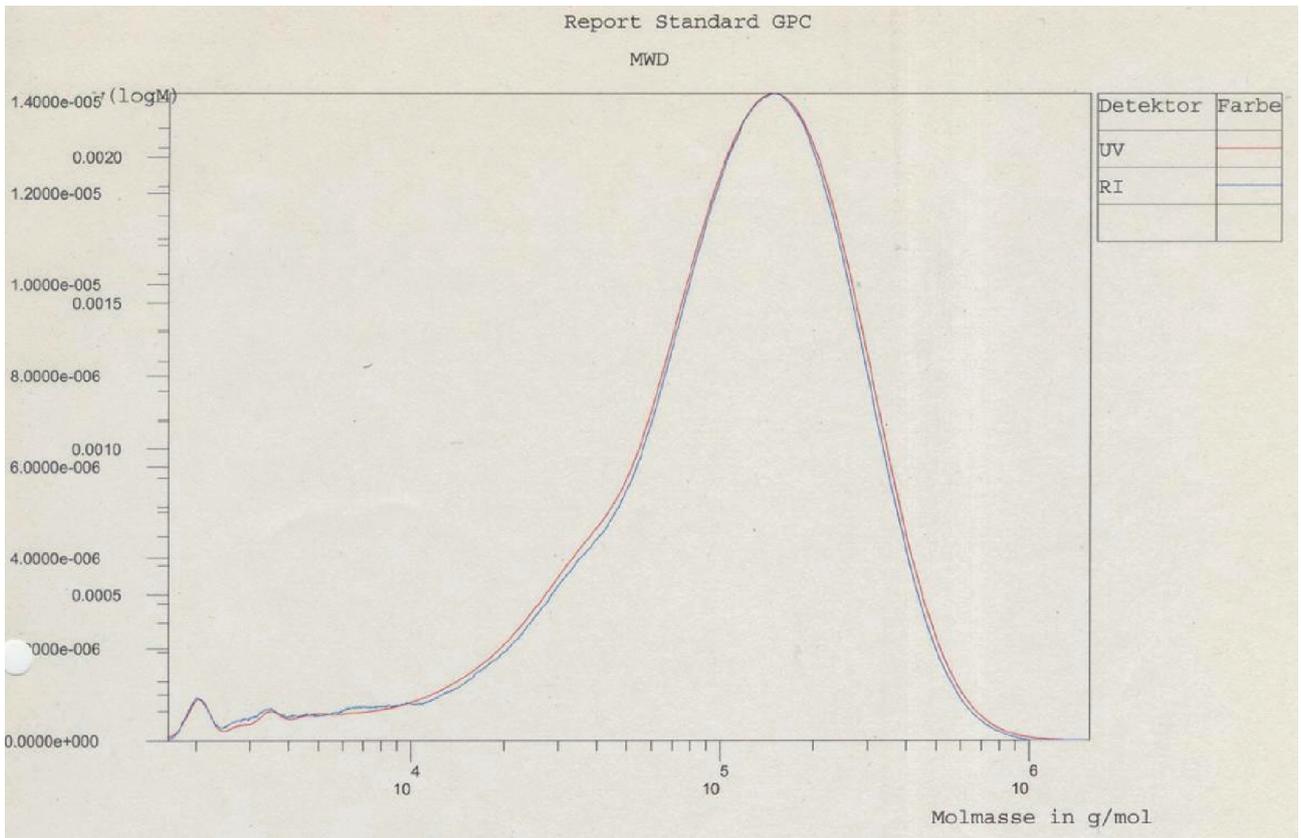


Abbildung 7-22: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK14.

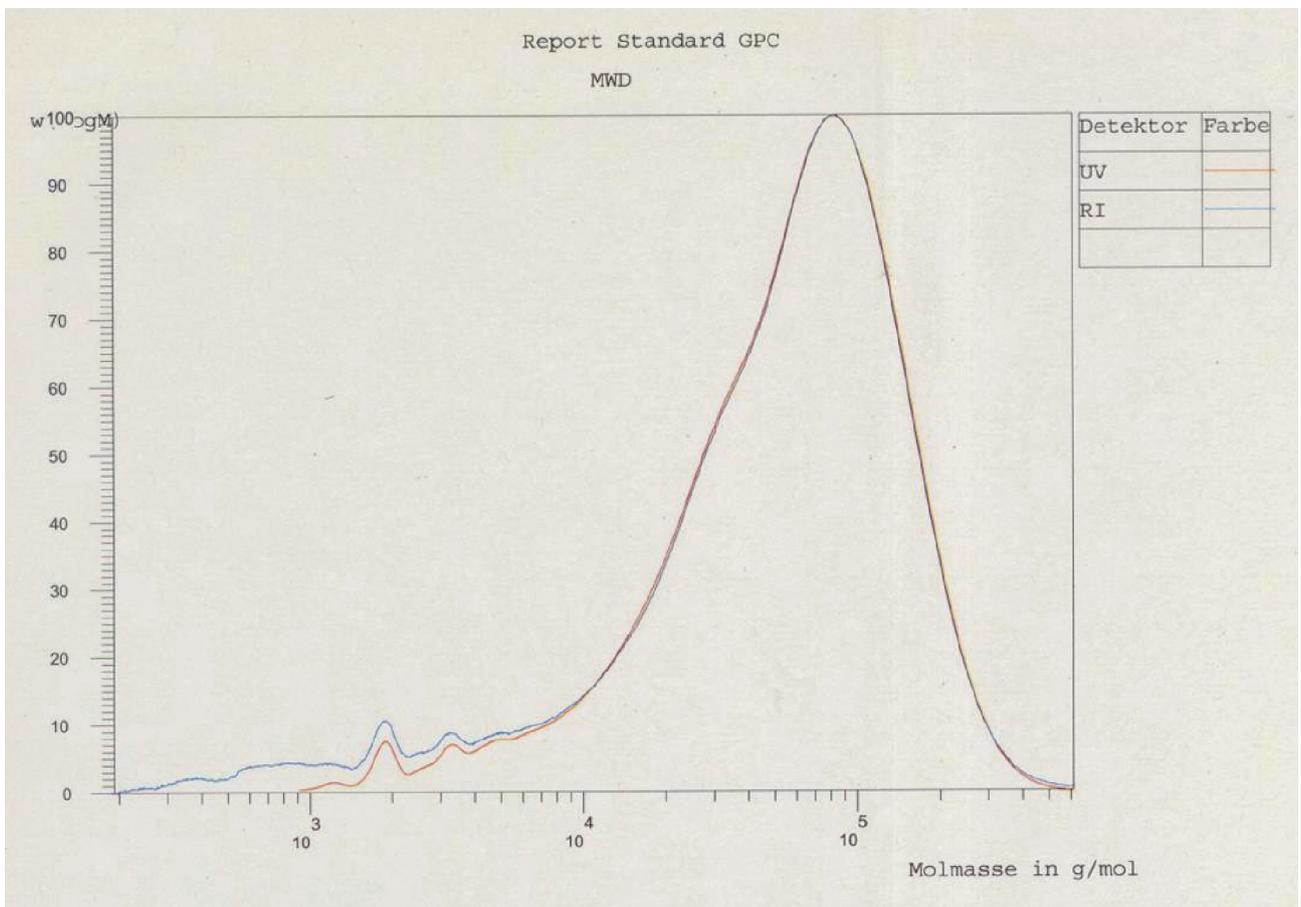


Abbildung 7-23: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK15.

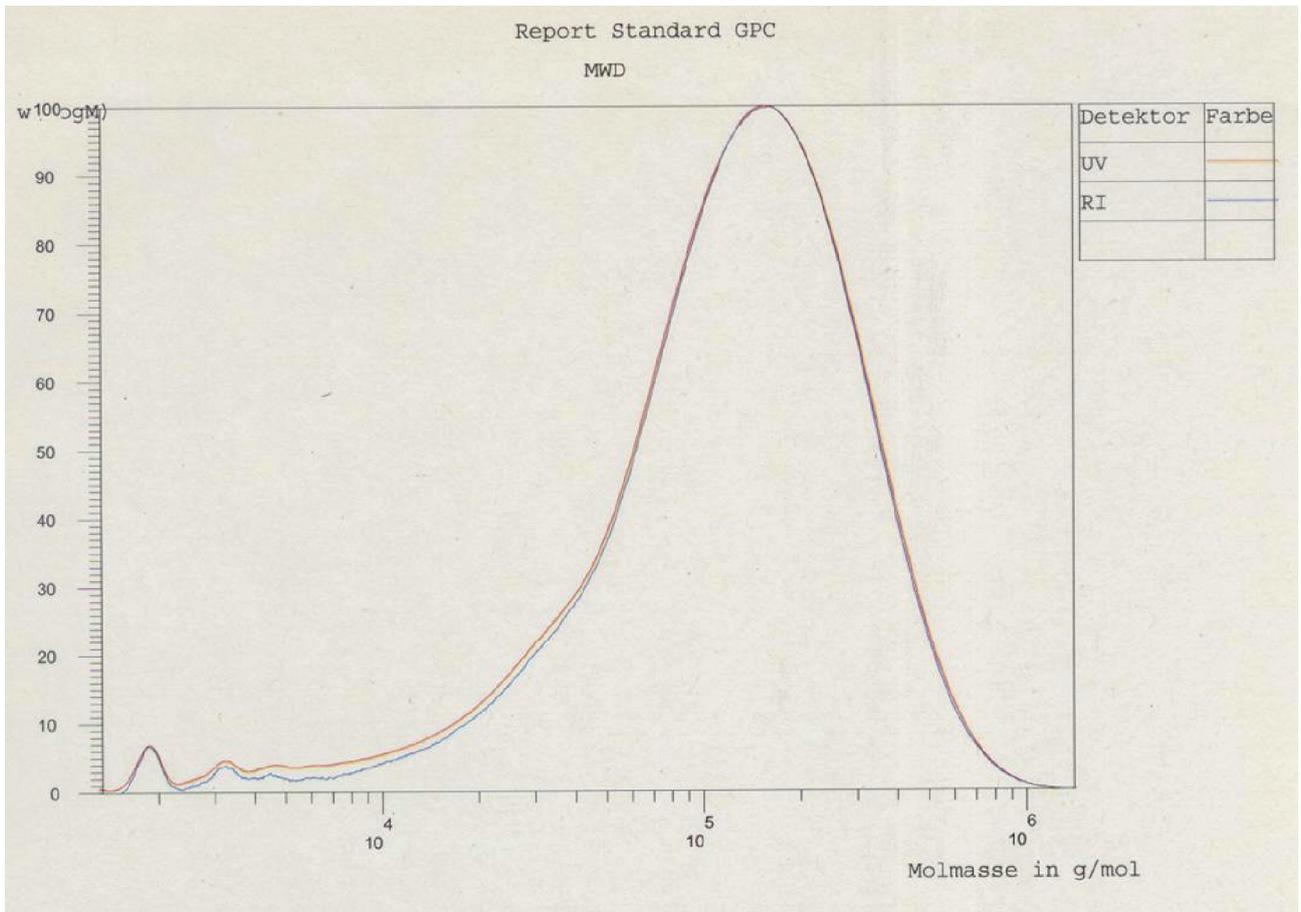


Abbildung 7-24: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK16.

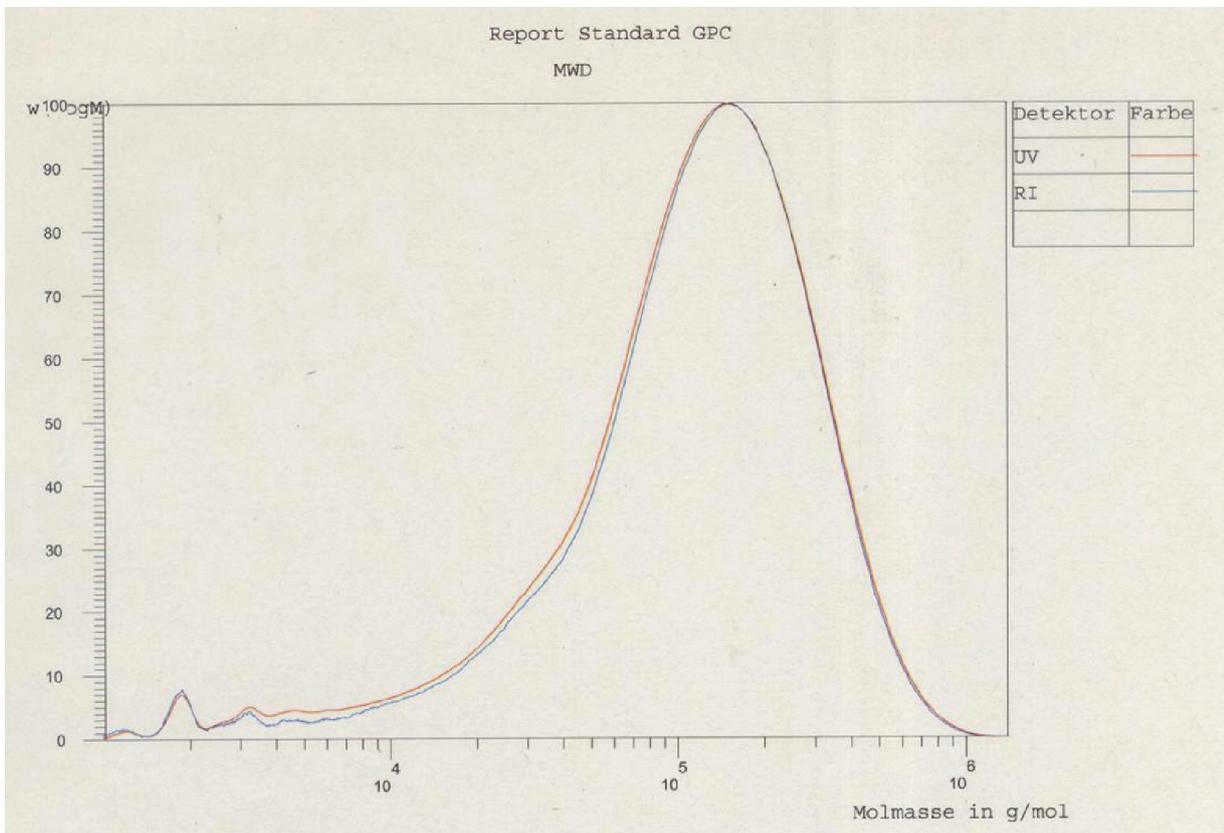


Abbildung 7-25: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK17.

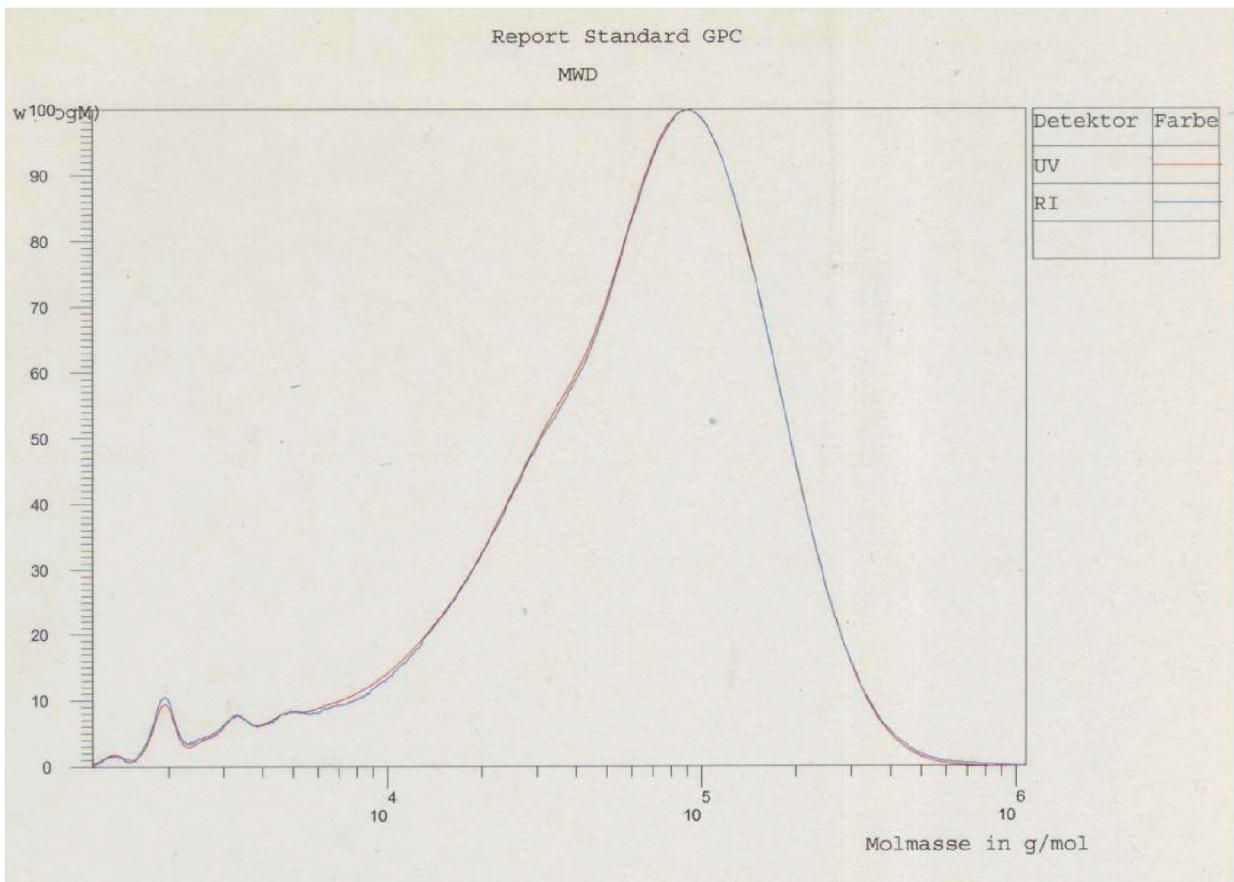


Abbildung 7-26: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK18.

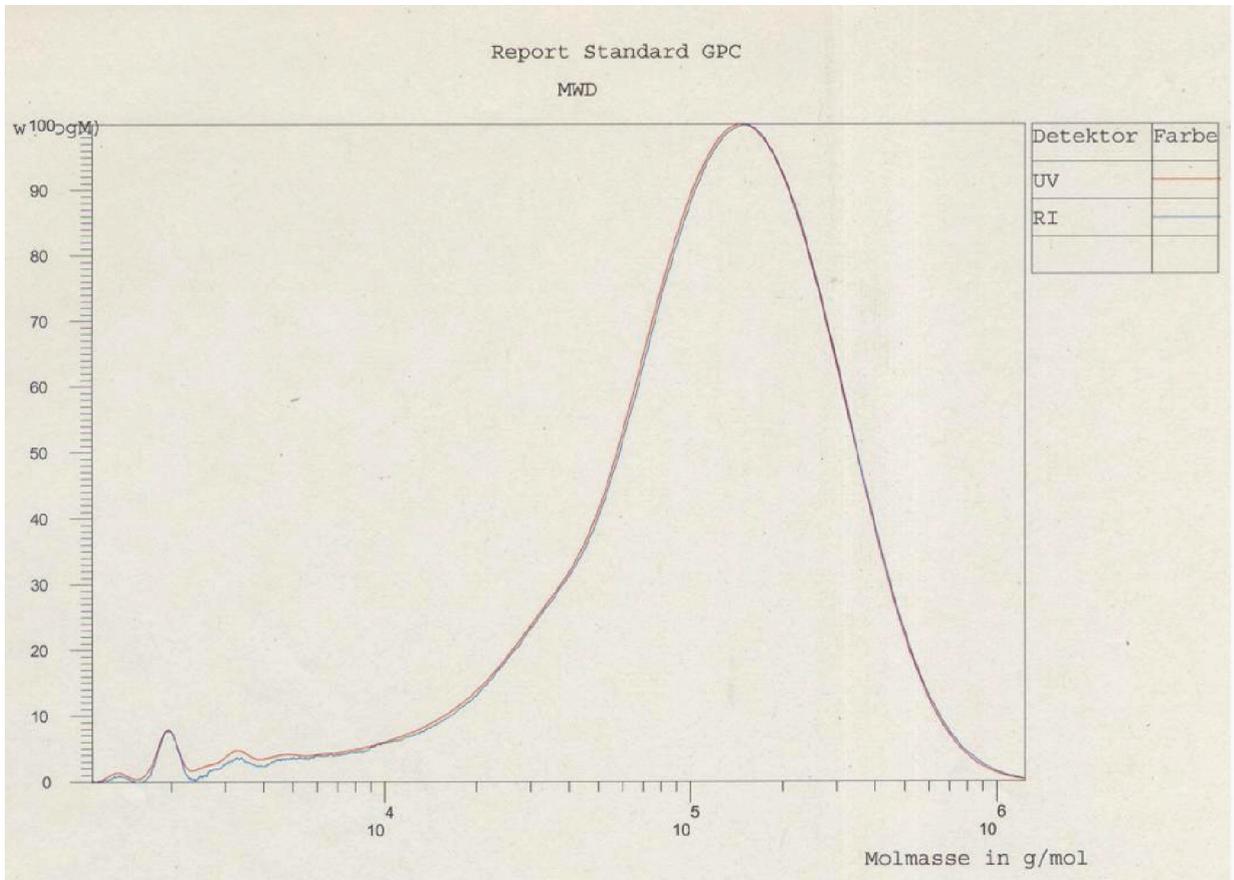


Abbildung 7-27: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK19.

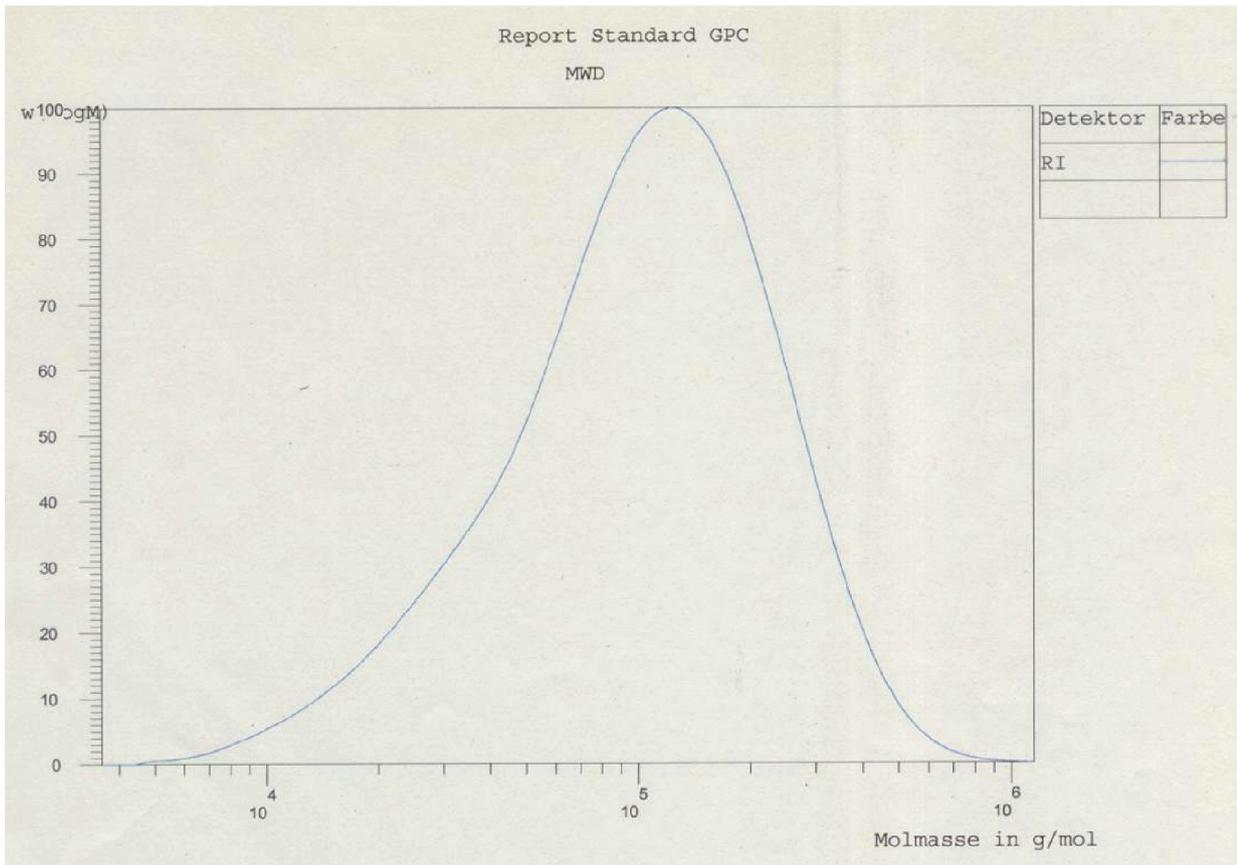


Abbildung 7-28: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK20.

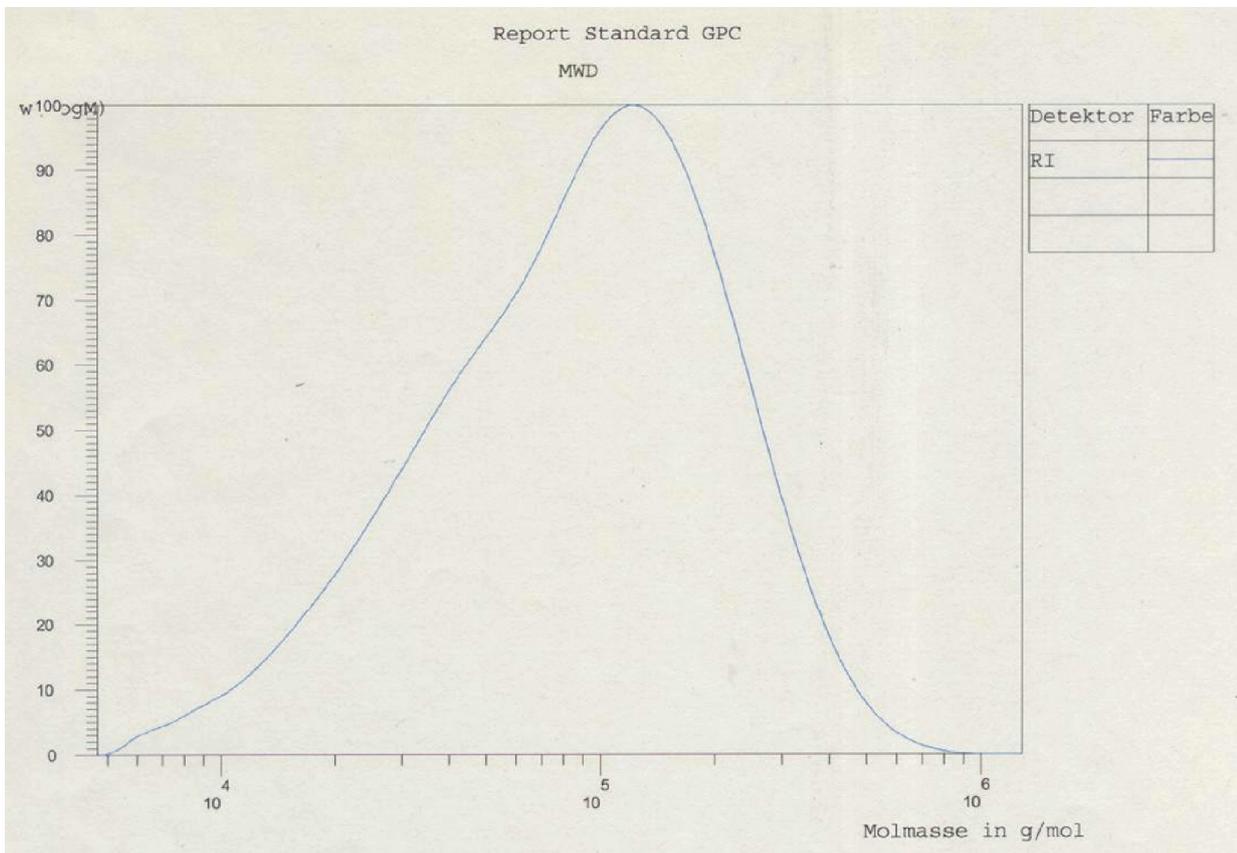


Abbildung 7-29: GPC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK21.

7.5 DSC-Spektren

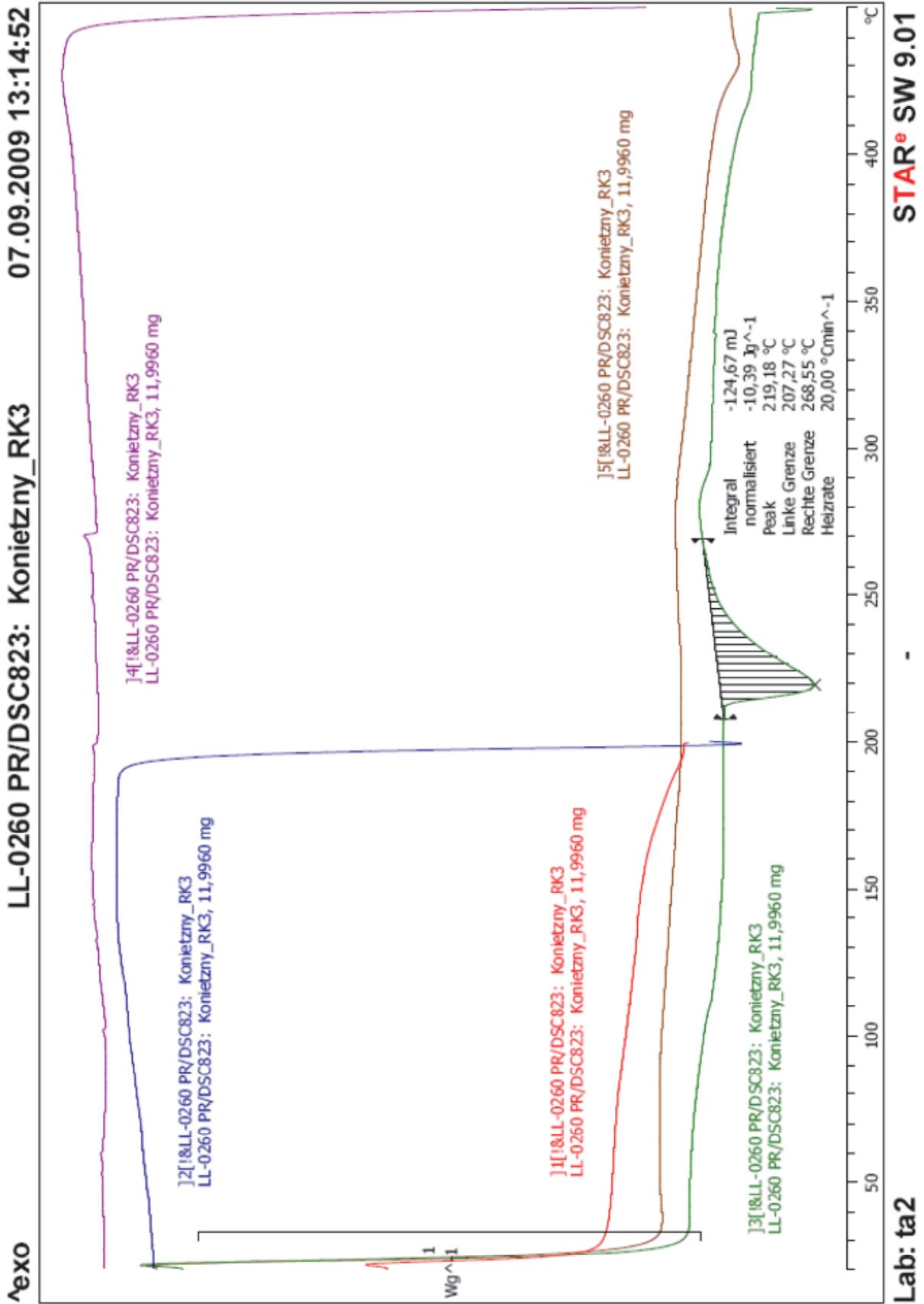


Abbildung 7-30: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK3.

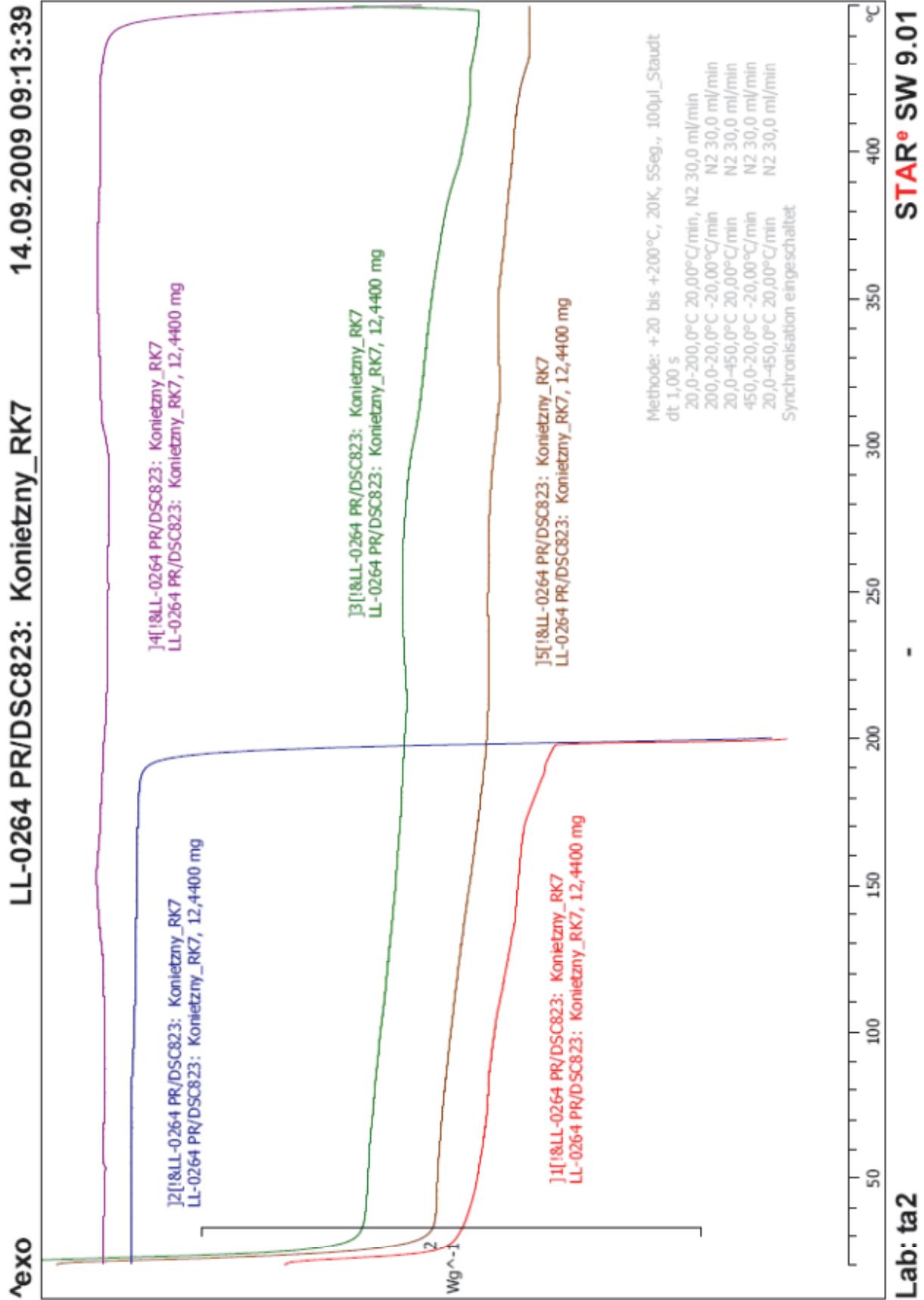


Abbildung 7-31: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK7.

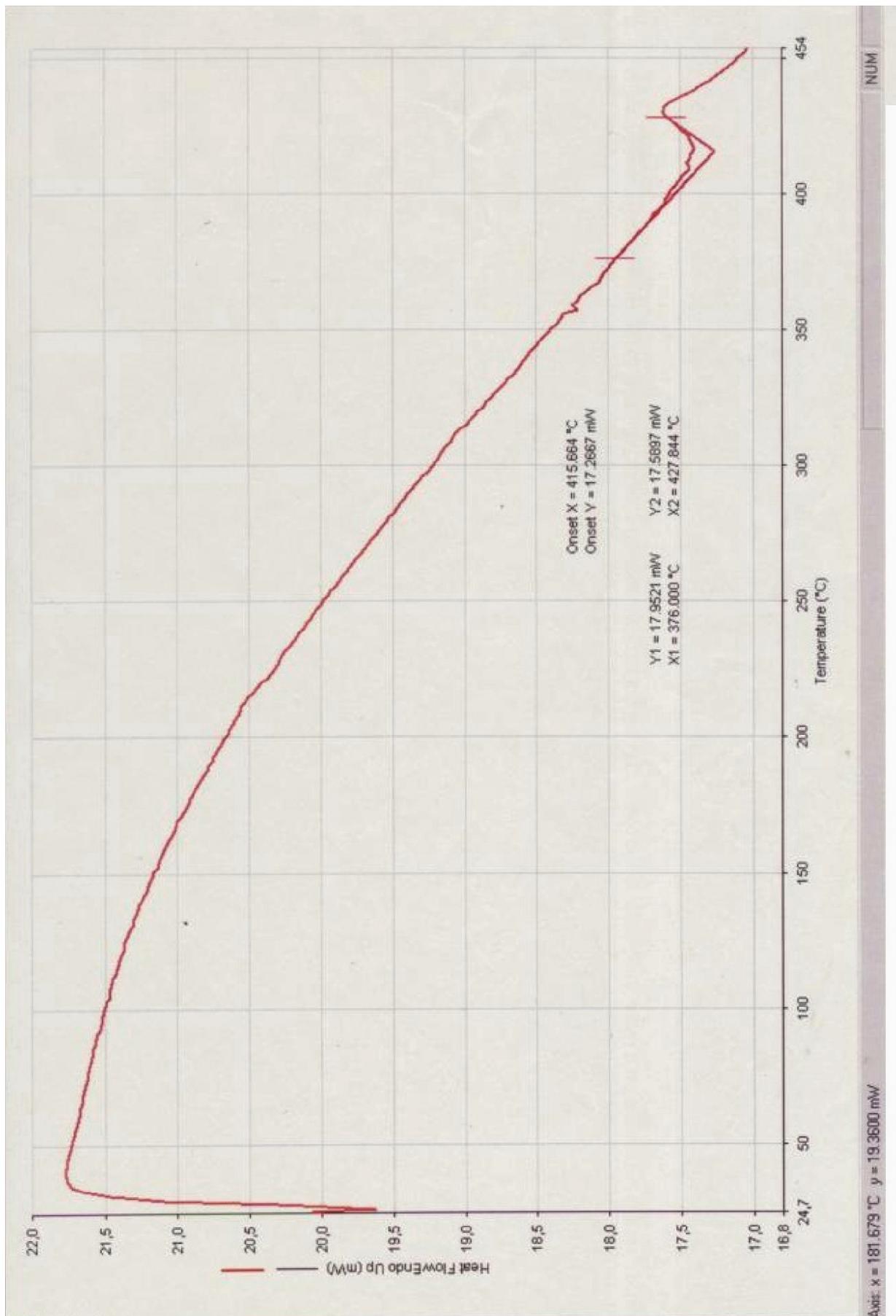


Abbildung 7-32: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 Charge RK8.

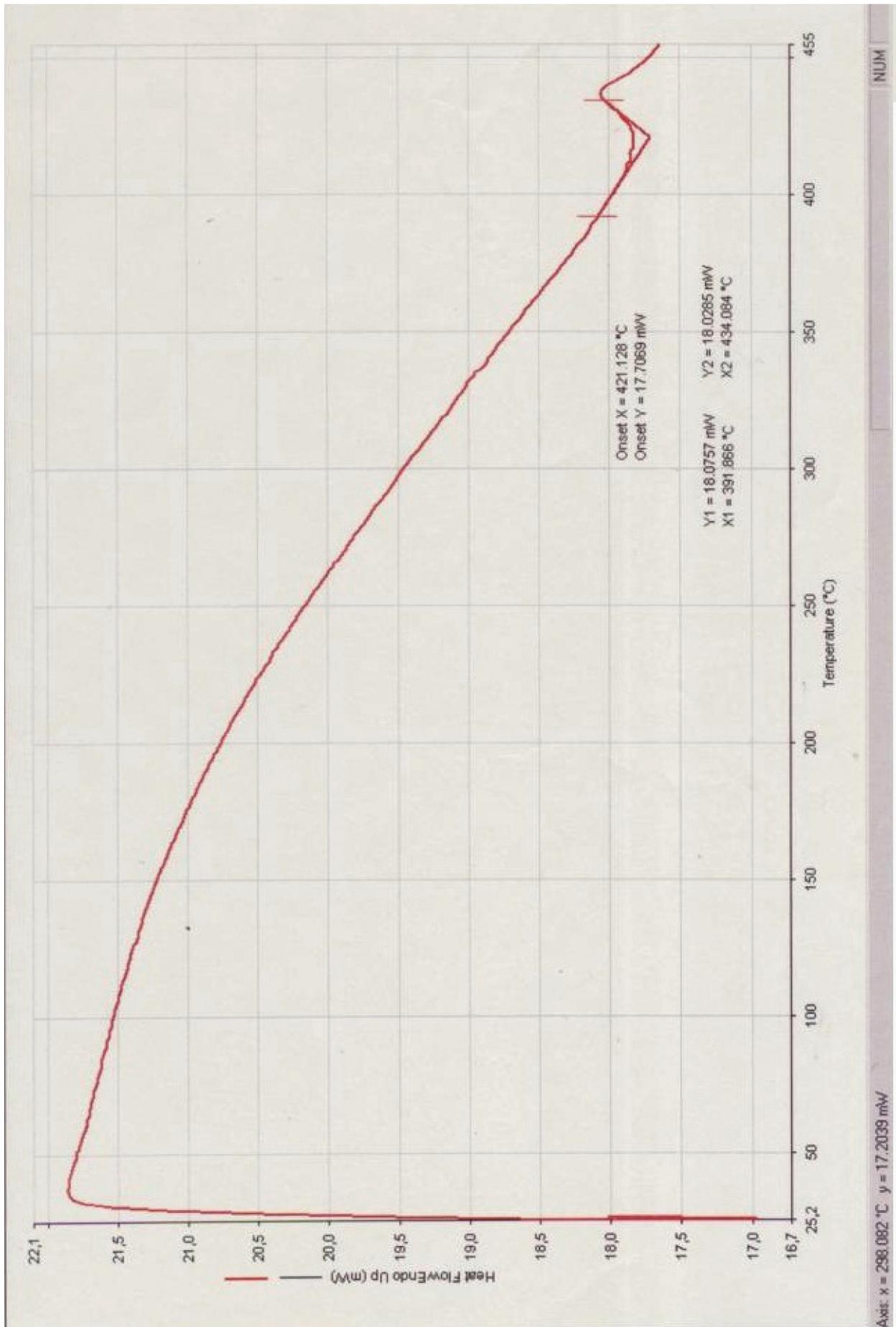


Abbildung 7-33: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK9.

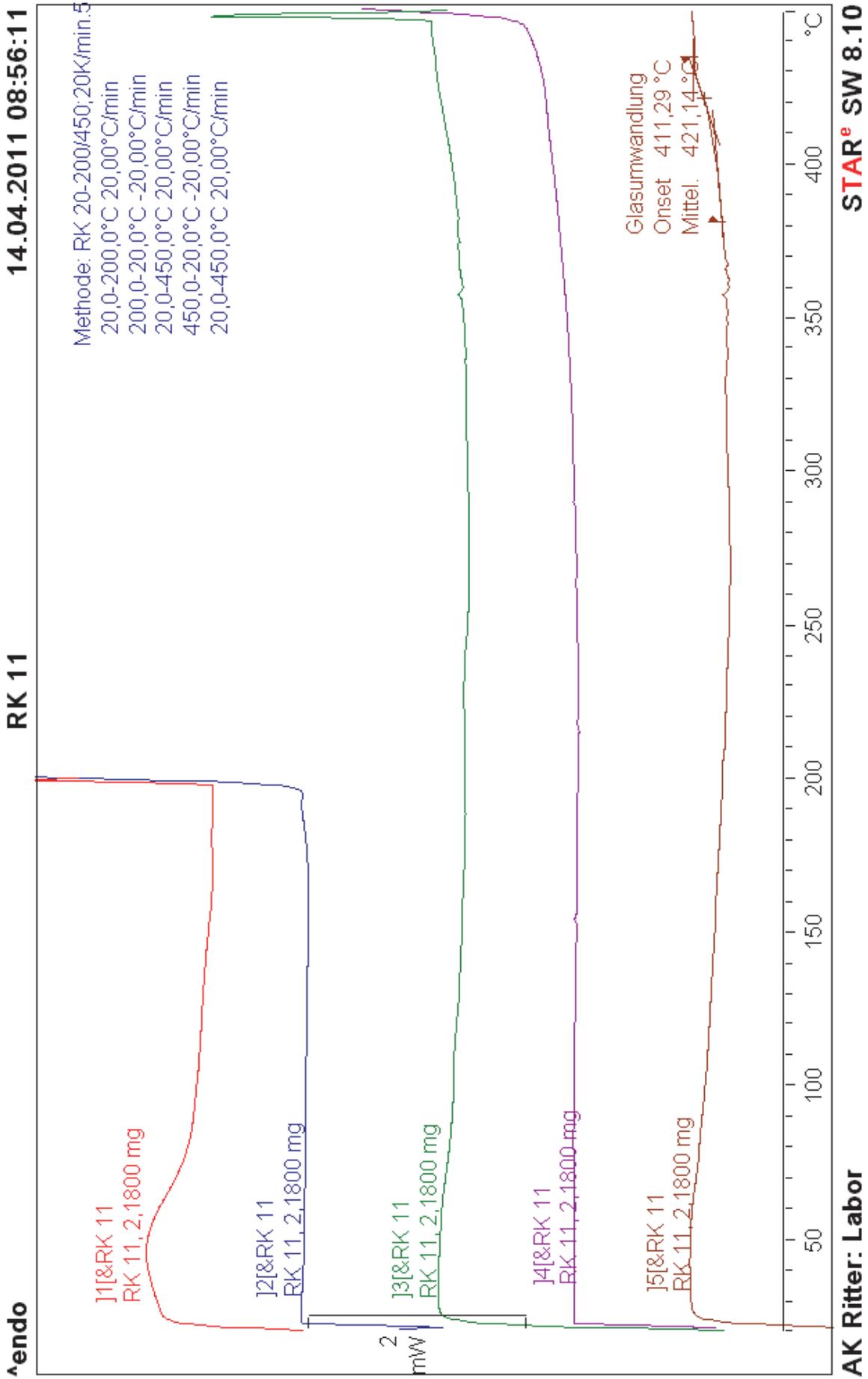


Abbildung 7-34: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK11.

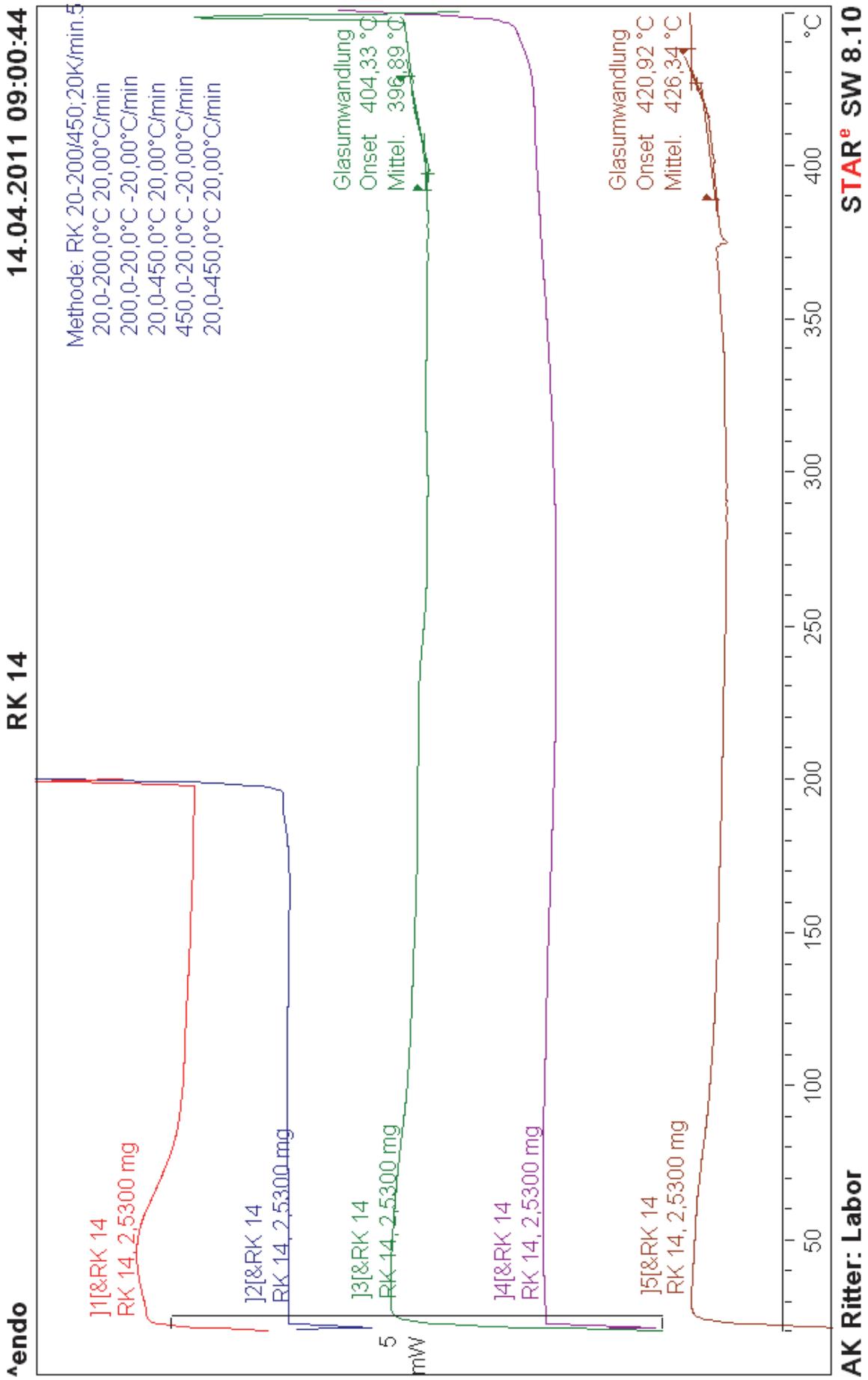


Abbildung 7-35: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK14.

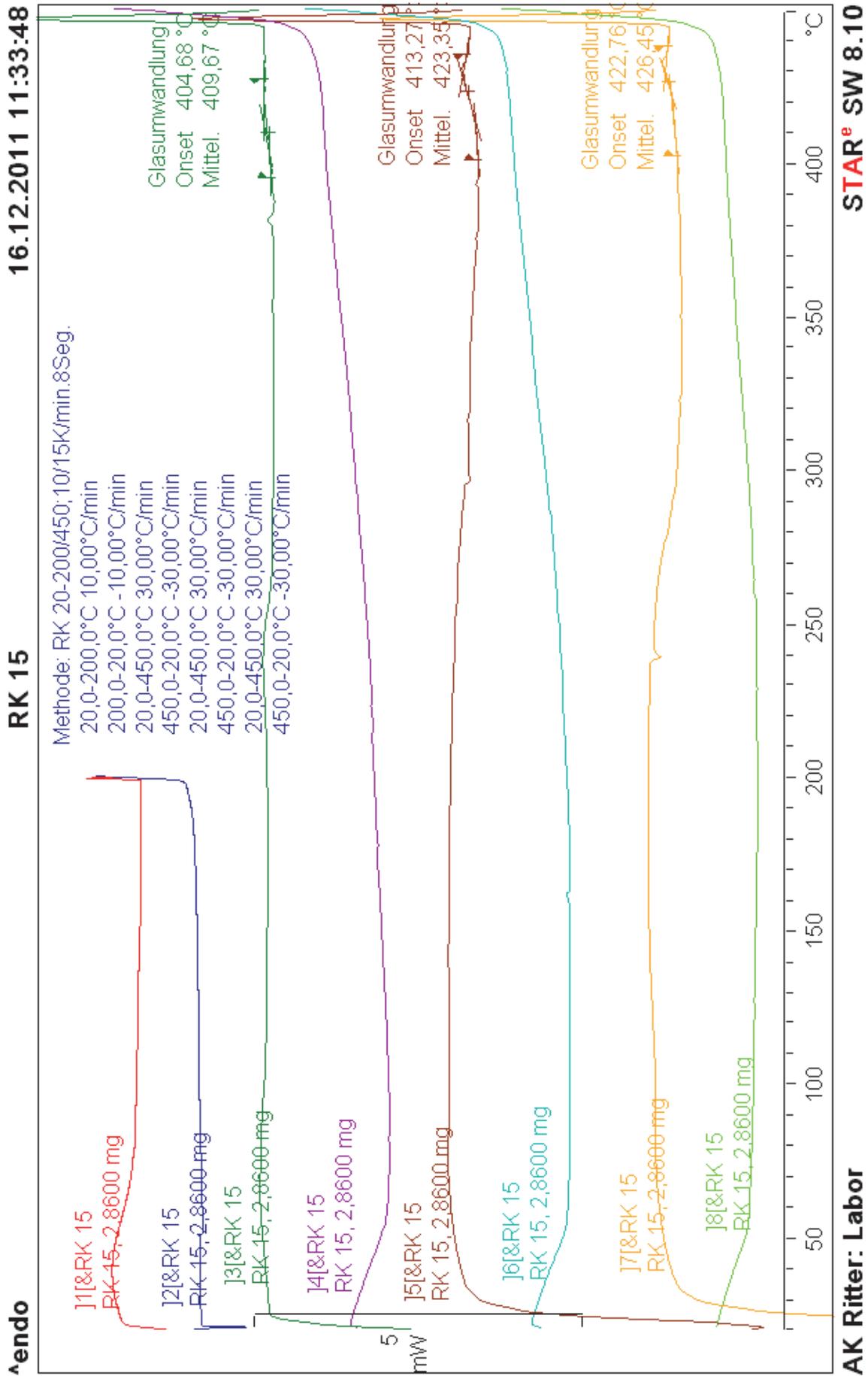


Abbildung 7-36: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK15.

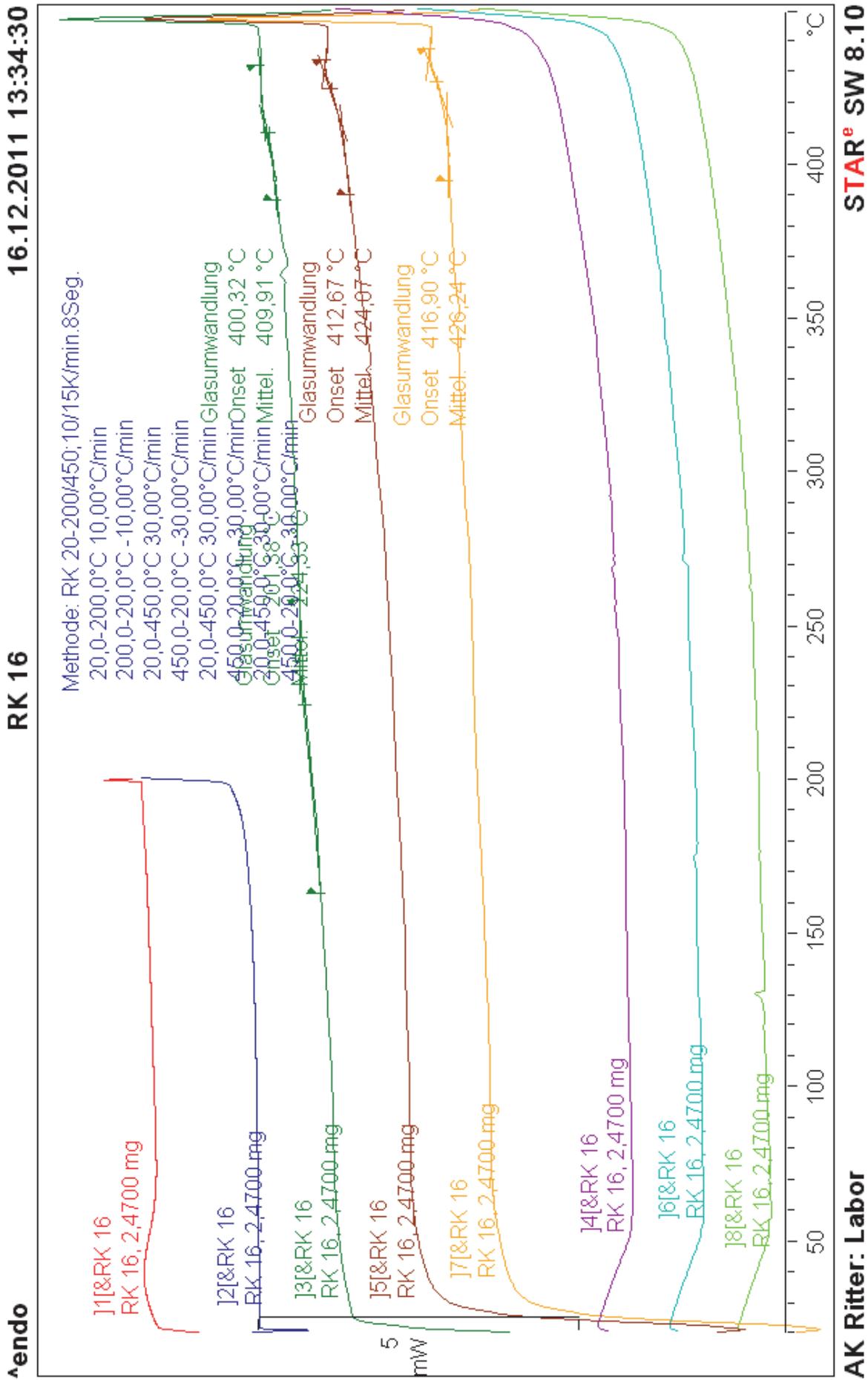


Abbildung 7-37: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK16.

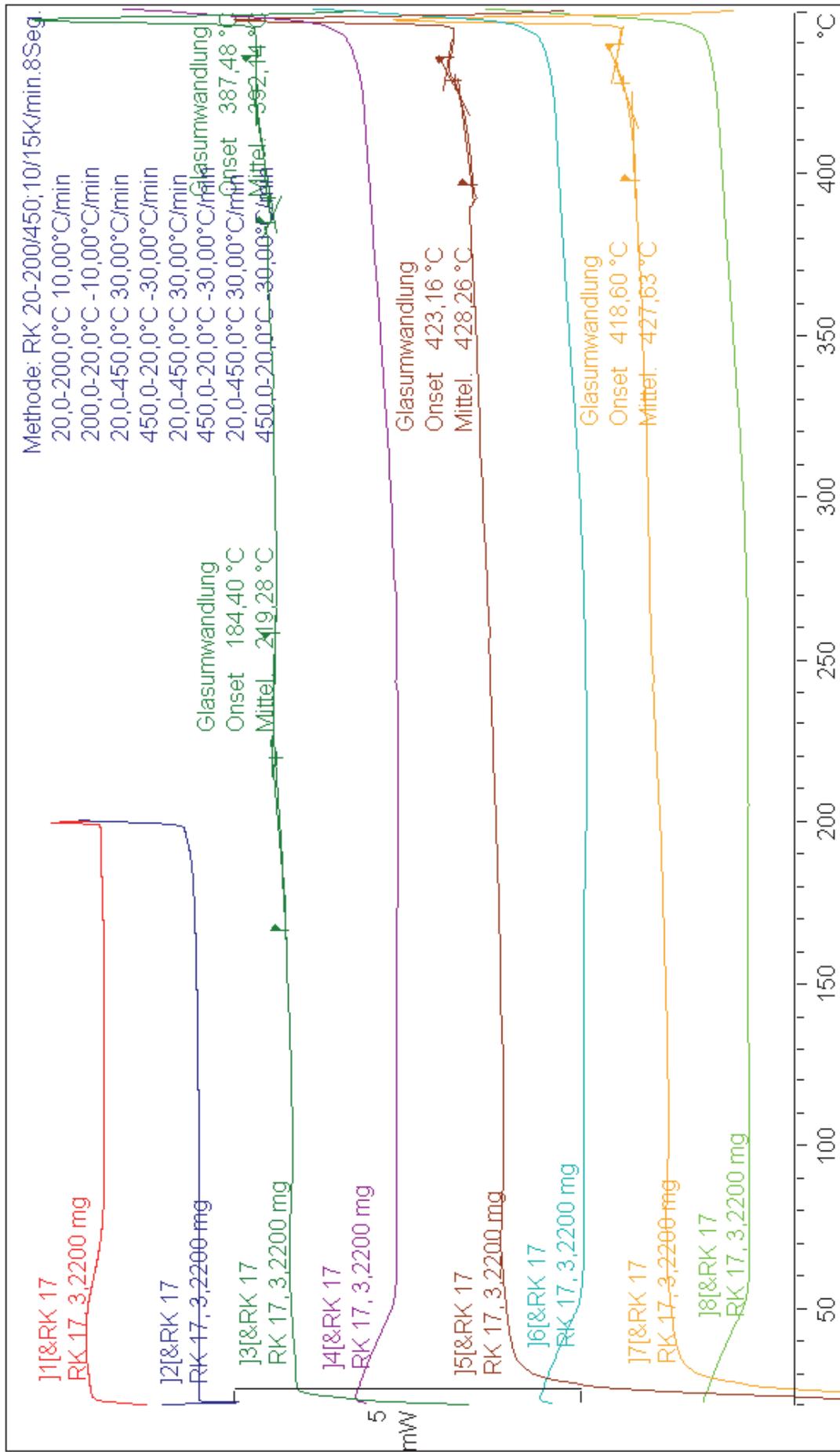


Abbildung 7-38: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK17.

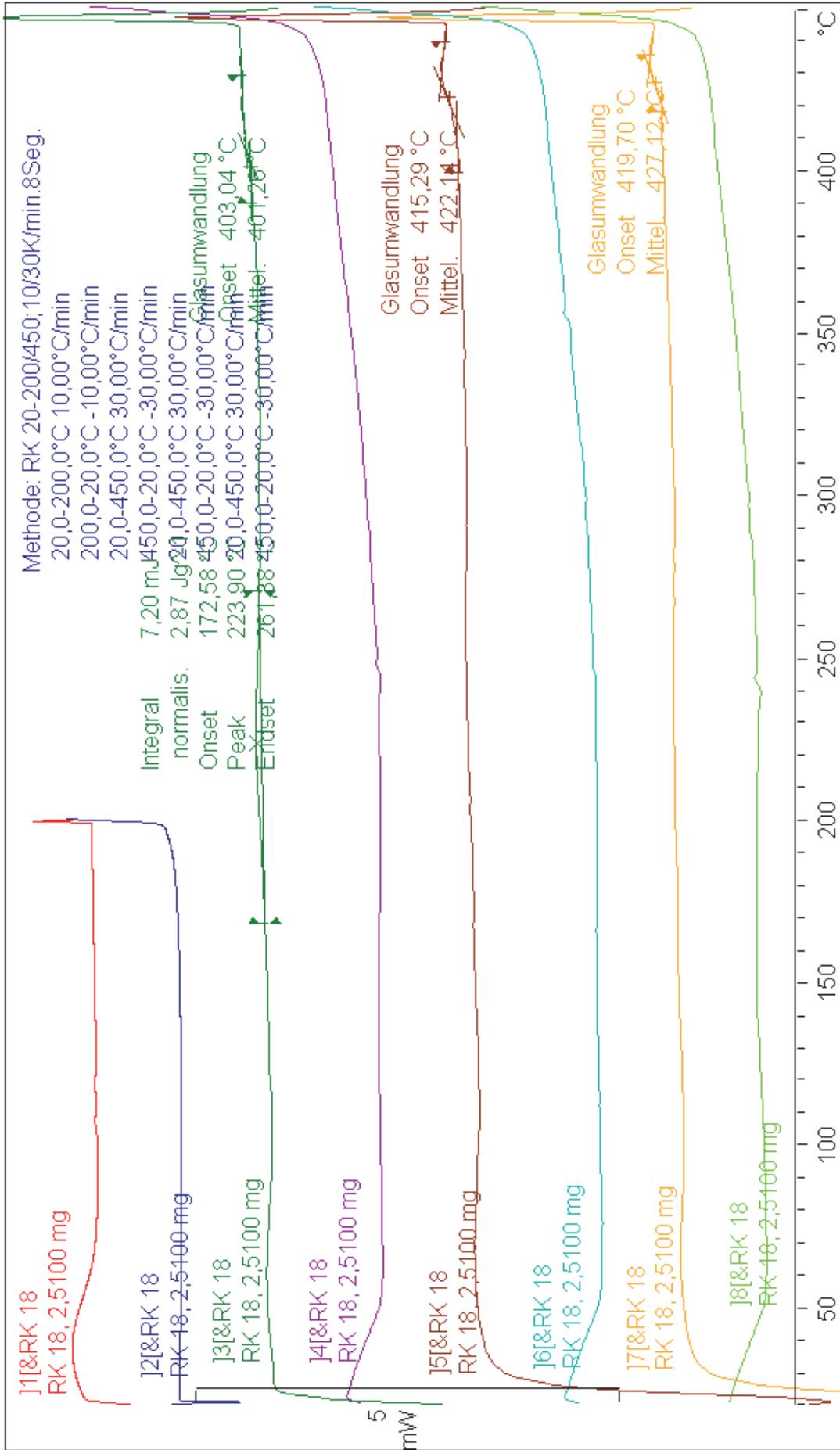


Abbildung 7-39: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK18.

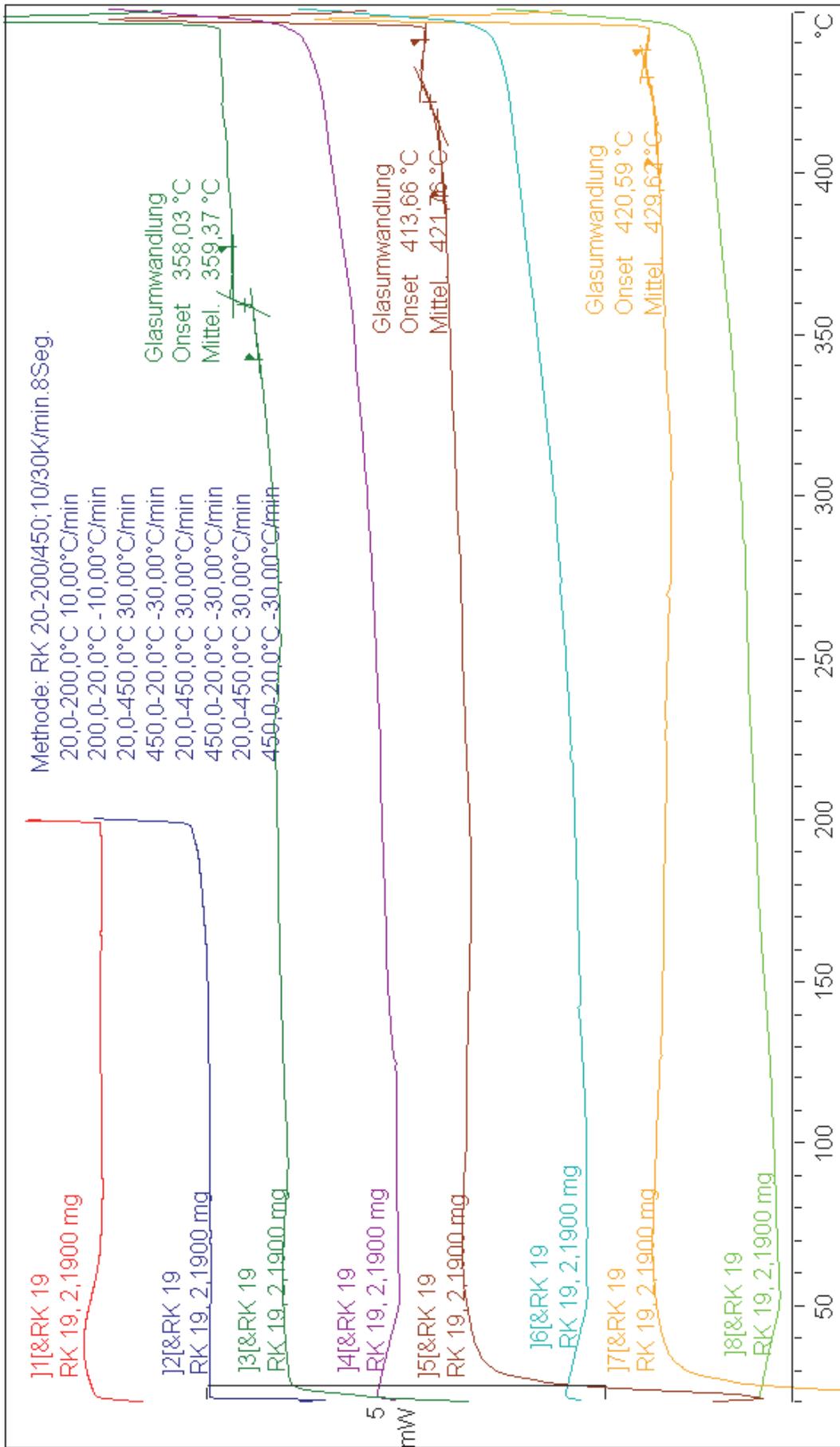


Abbildung 7-40: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK19.

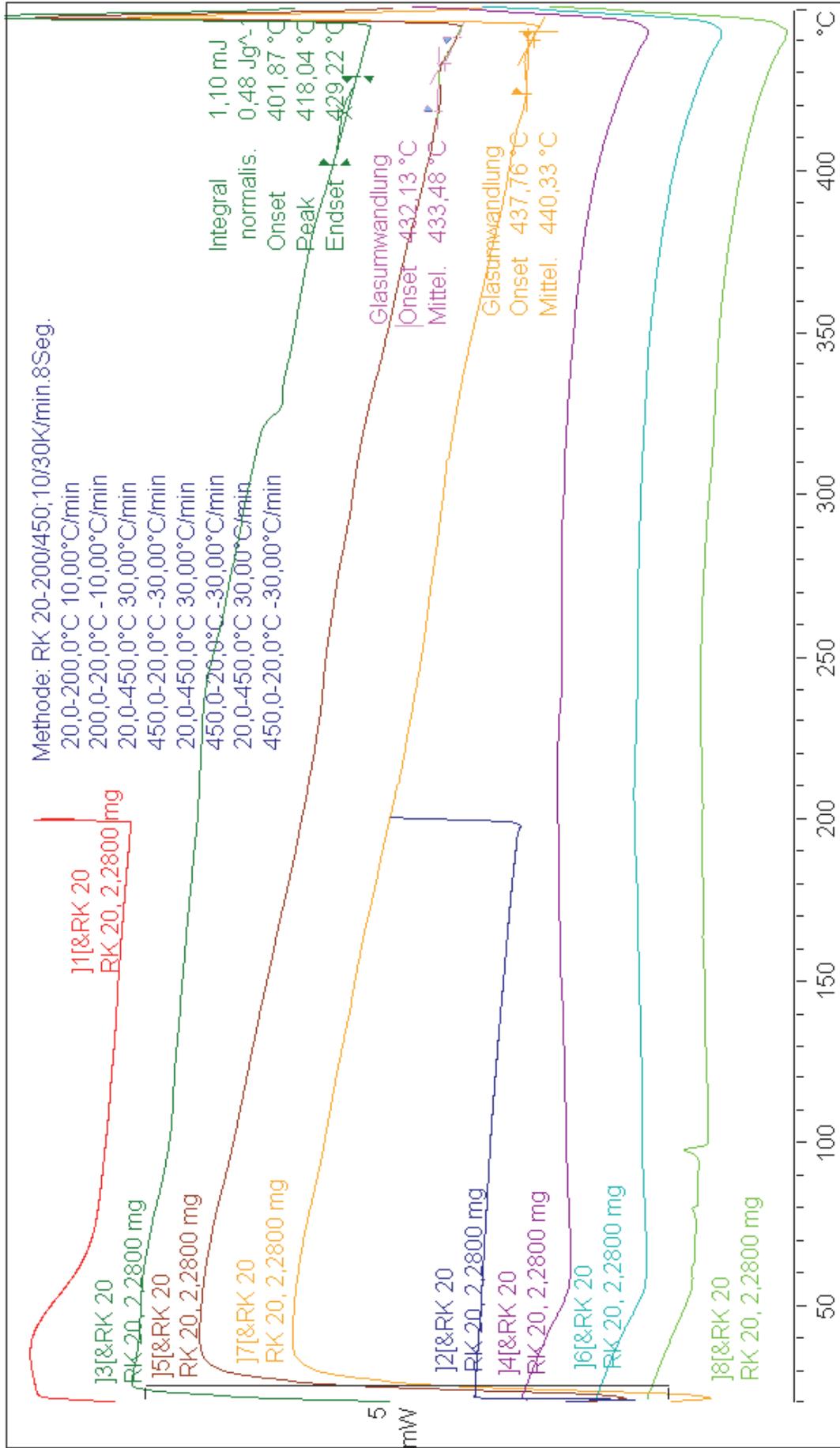


Abbildung 7-41: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK20.

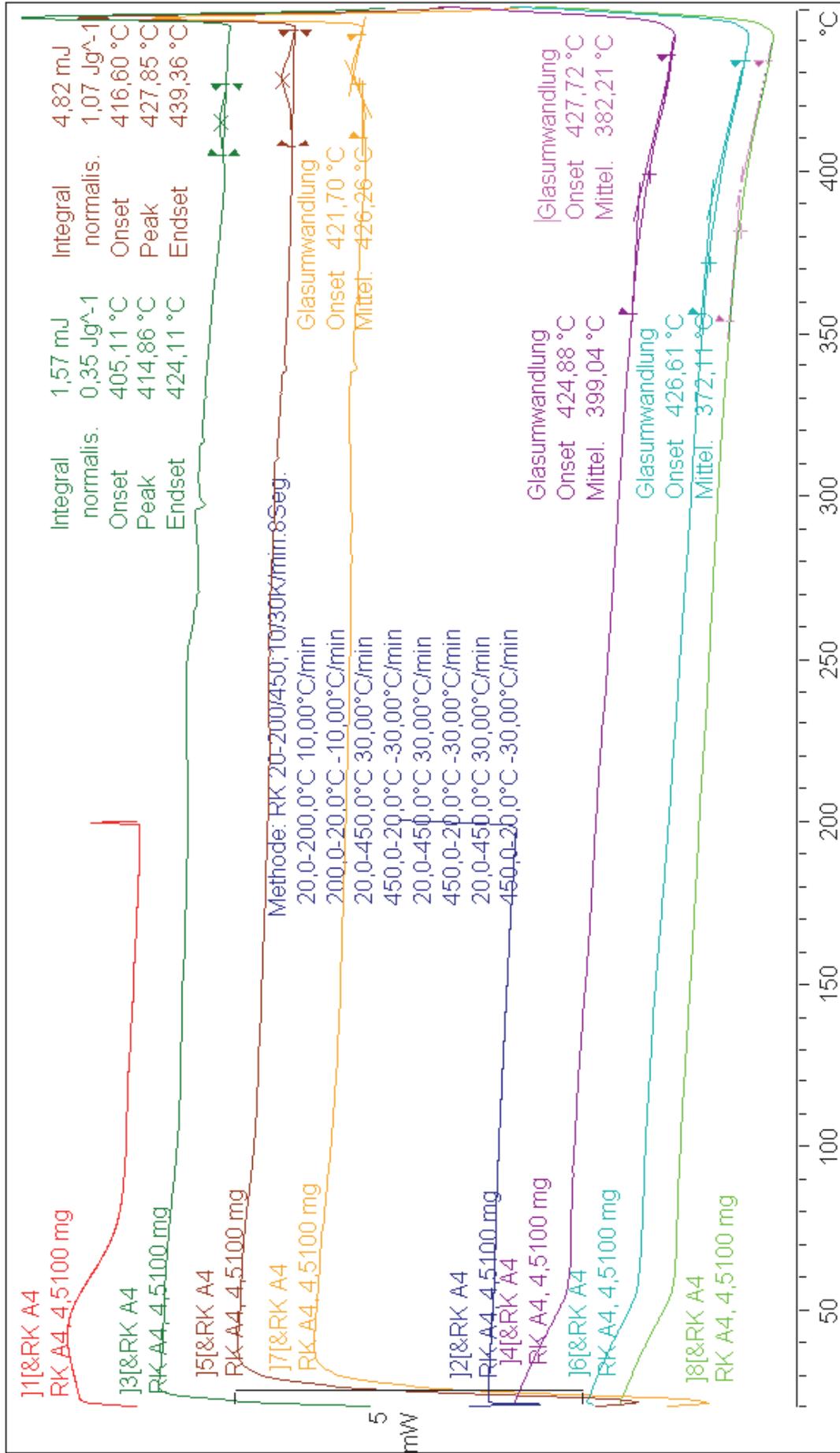


Abbildung 7-42: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Charge RK21 (RKA4 = RK21).

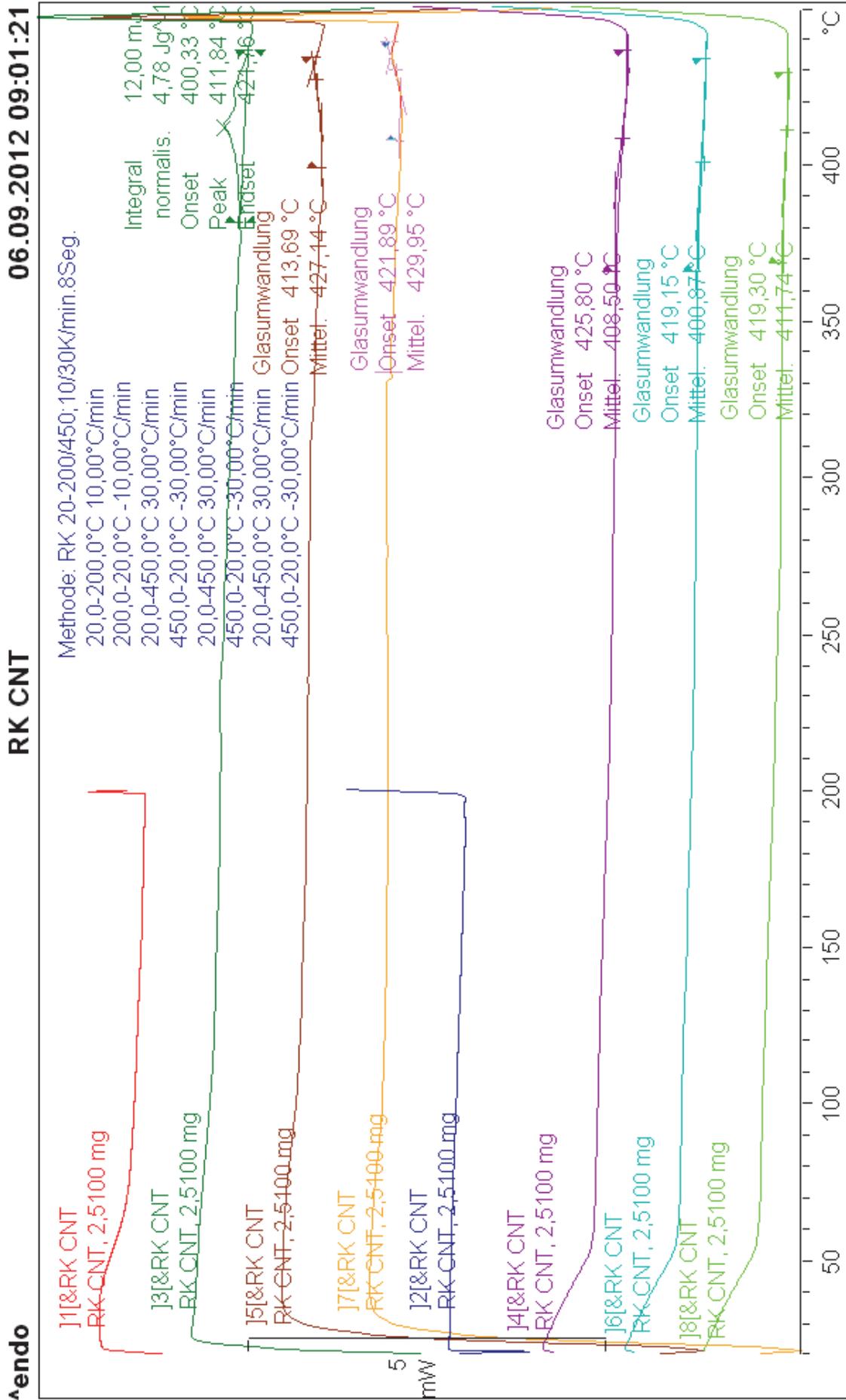


Abbildung 7-43: DSC-Spektrum einer MWNT-COOH Hybridmembran (RK15).

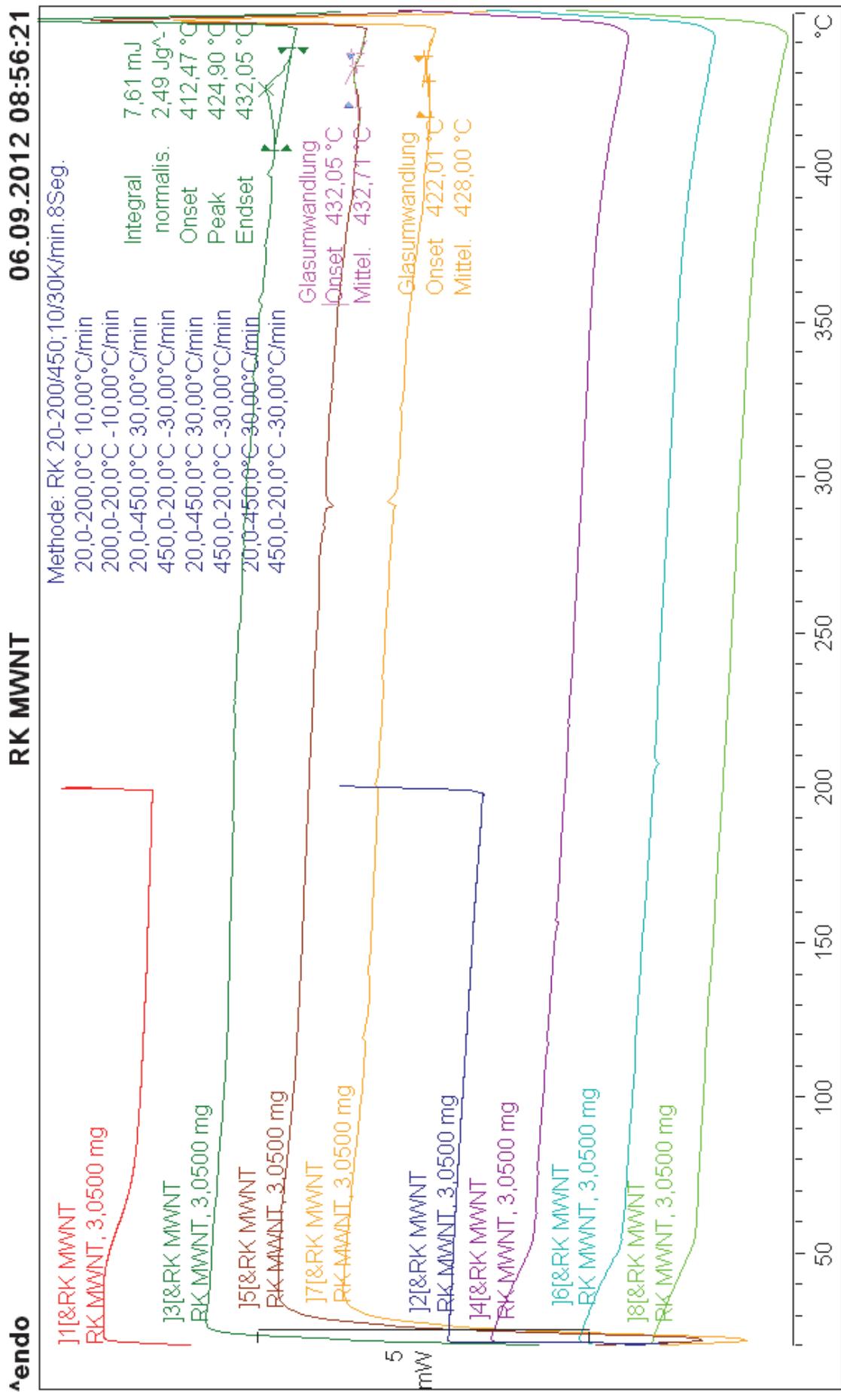


Abbildung 7-44: DSC-Spektrum einer MWNT-Hybridmembran (Nanocyl, RK20).

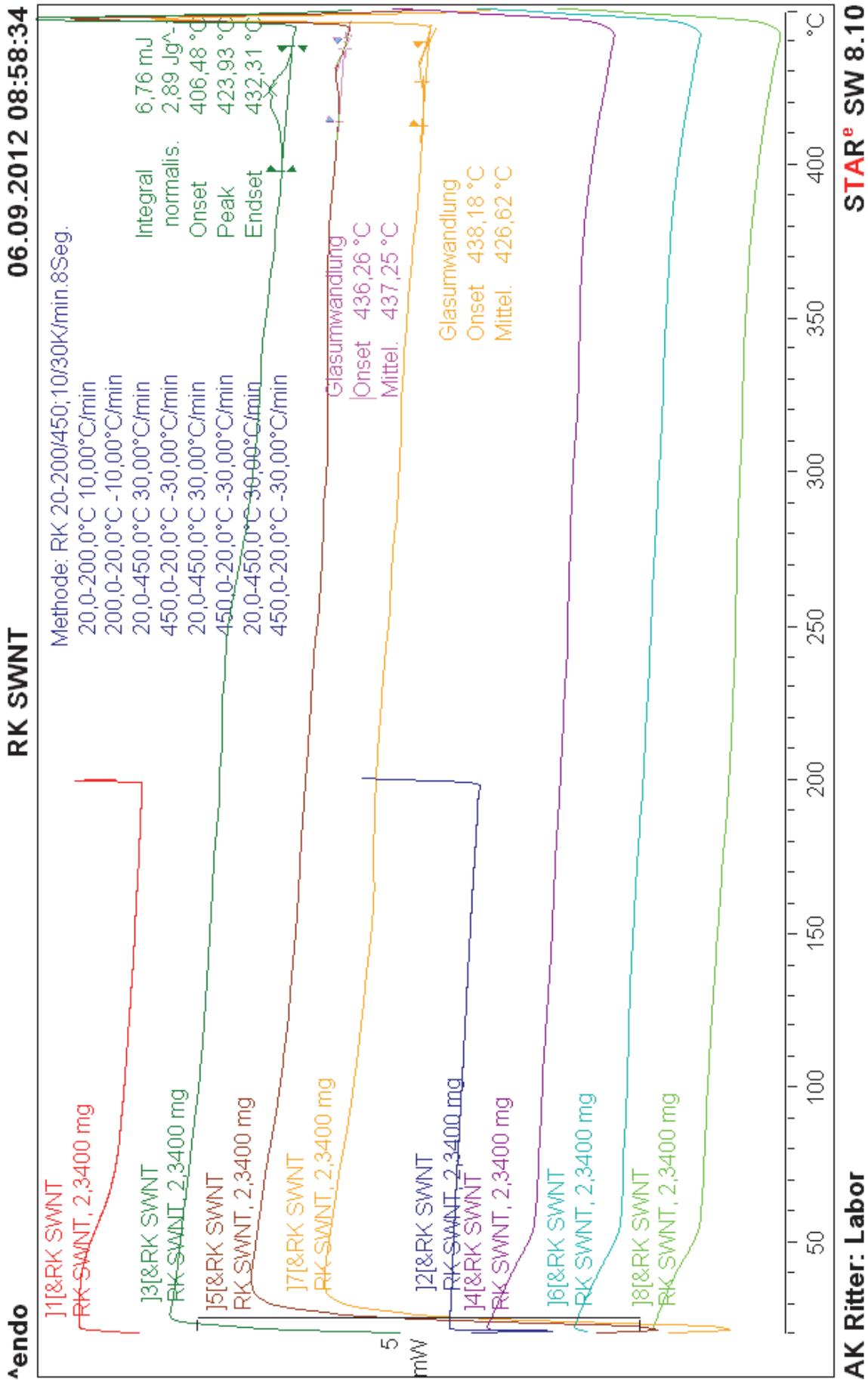


Abbildung 7-45: DSC-Spektrum einer SWNT-Hybridmembran (Nanocyl, RK19).

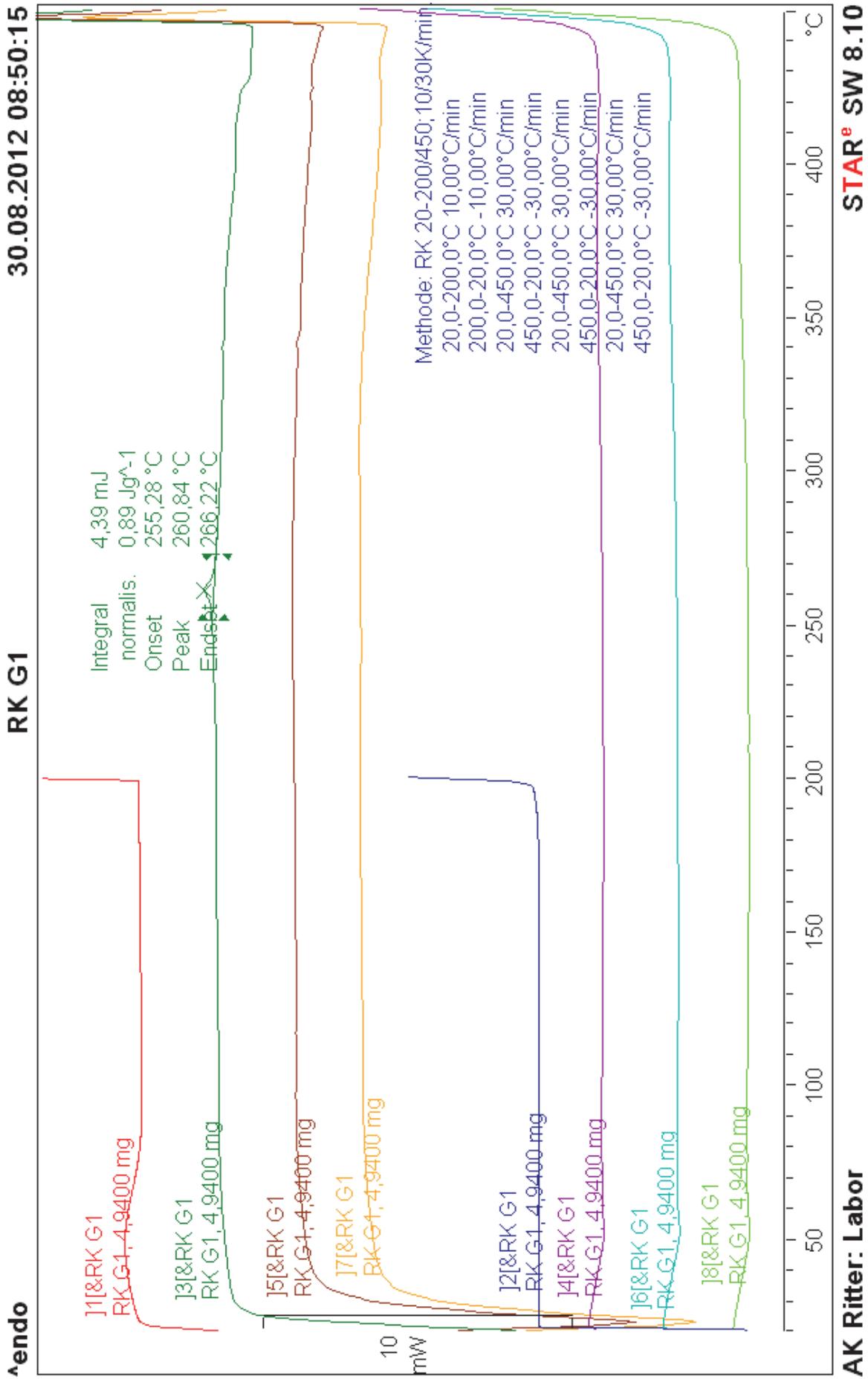


Abbildung 7-46: DSC-Spektrum einer Glycidyl-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%, RK14).

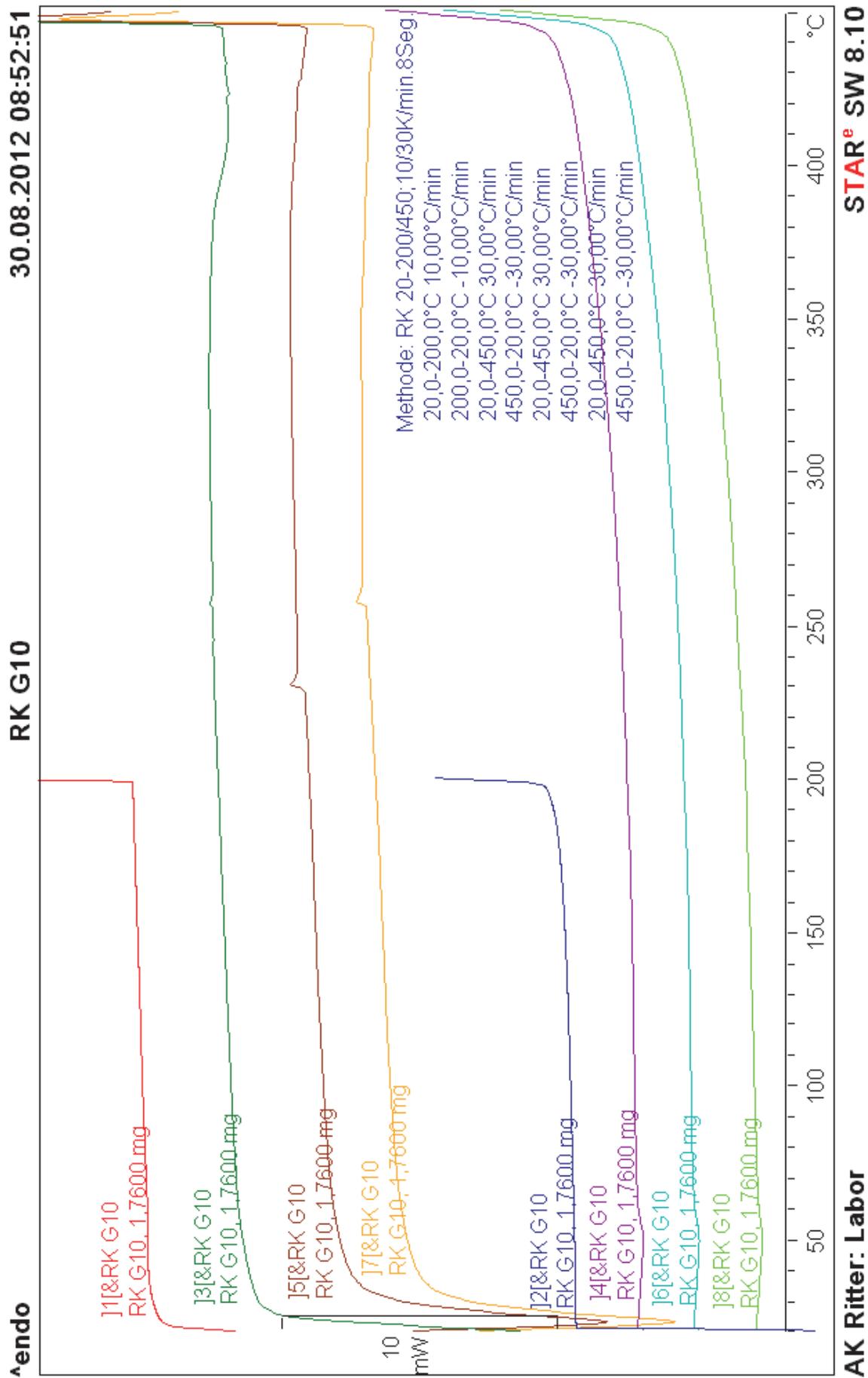


Abbildung 7-47: DSC-Spektrum einer Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, RK15).

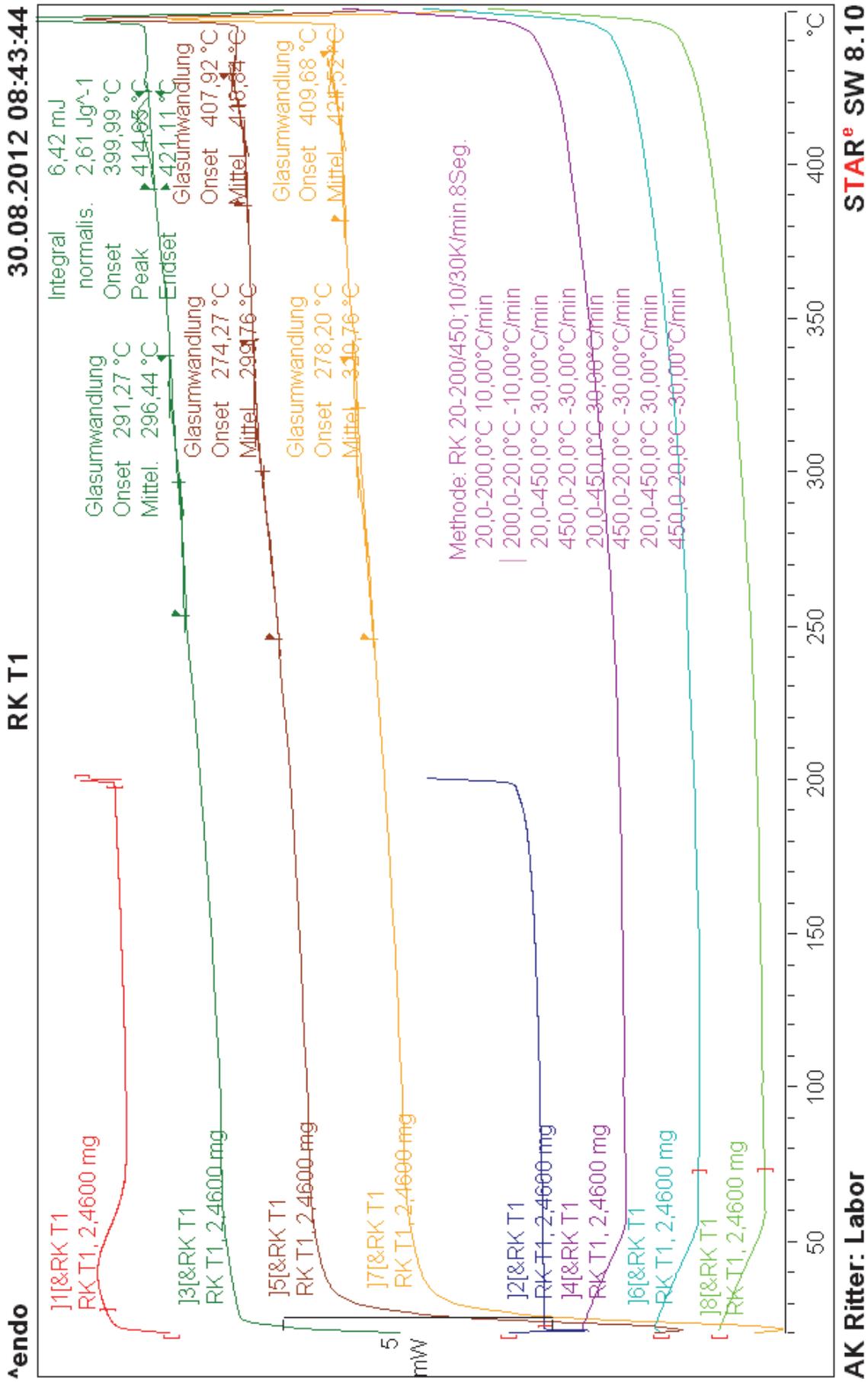


Abbildung 7-48: DSC-Spektrum einer Tetrasilanolphenyl-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%, RK19).

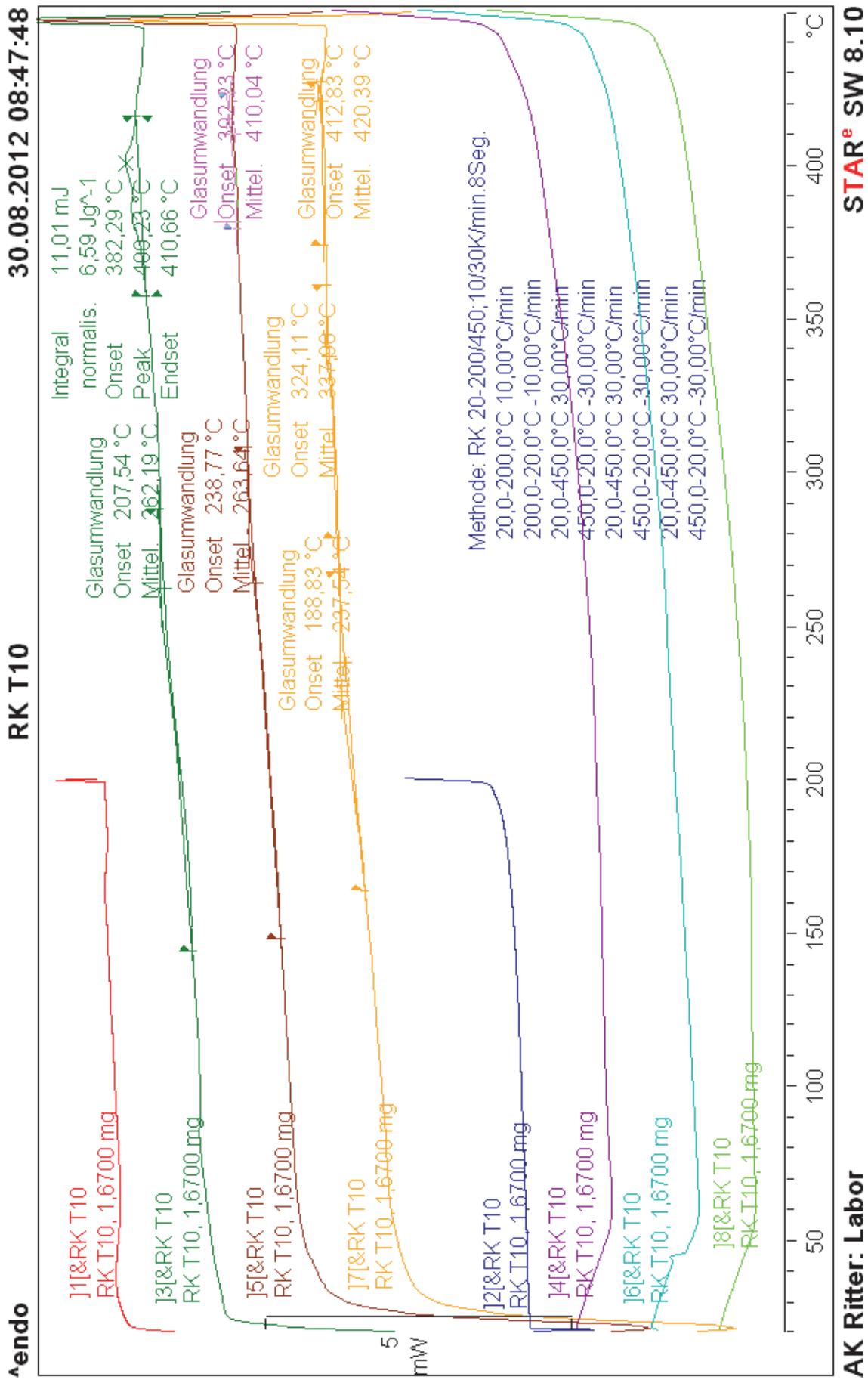


Abbildung 7-49: DSC-Spektrum einer Tetrasilanolphenyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, RK19).

7.6 FT-IR Spektren

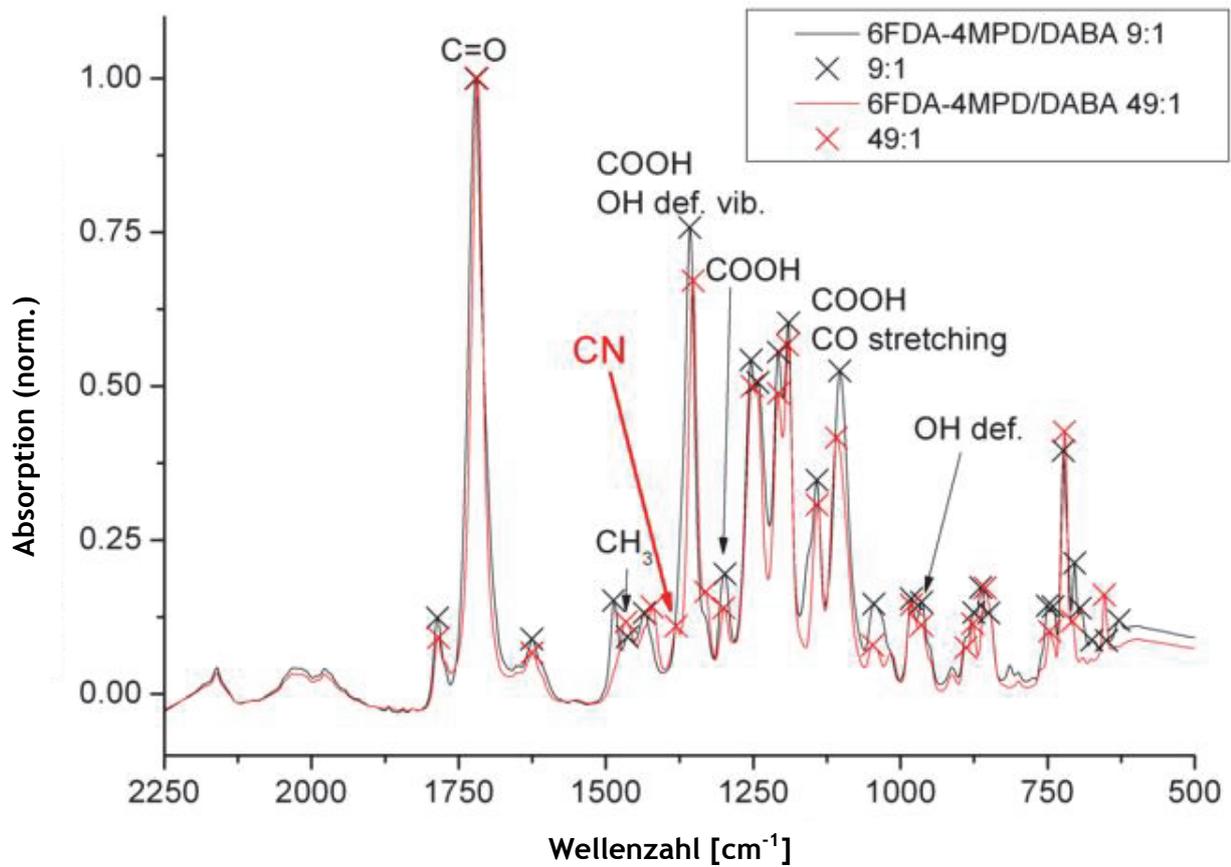


Abbildung 7-50: FT-IR Spektren von 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 9:1 (RK8) und 49:1 (RK7) Membranen.

7.7 Zug-Dehnungskurven

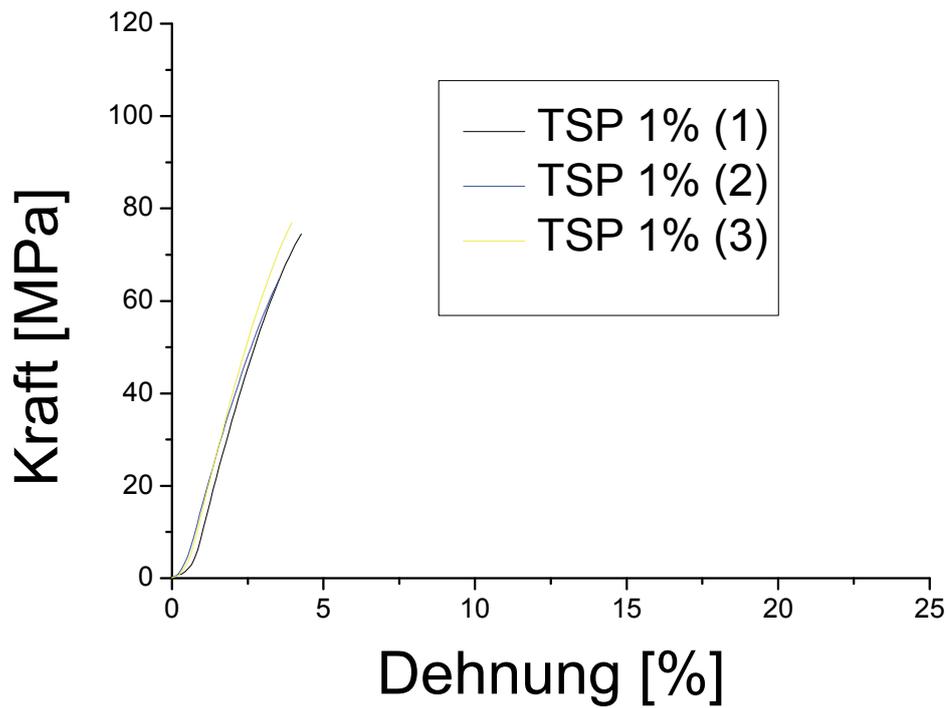


Abbildung 7-51: Zug-Dehnungskurven für eine TSP-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%, RK21).

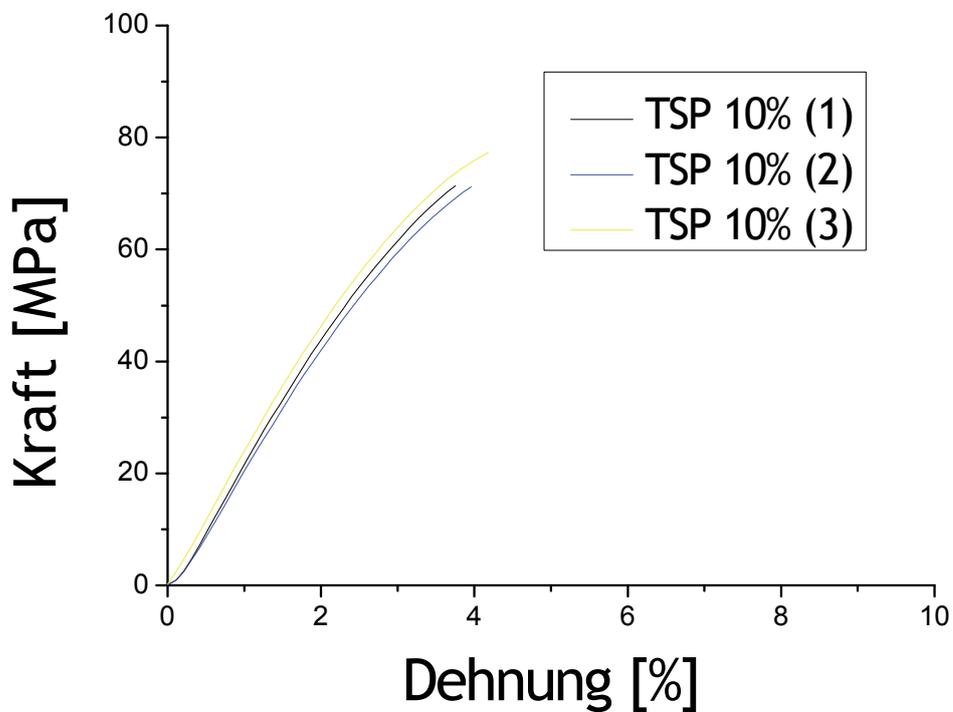


Abbildung 7-52: Zug-Dehnungskurven für eine TSP-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, RK21).

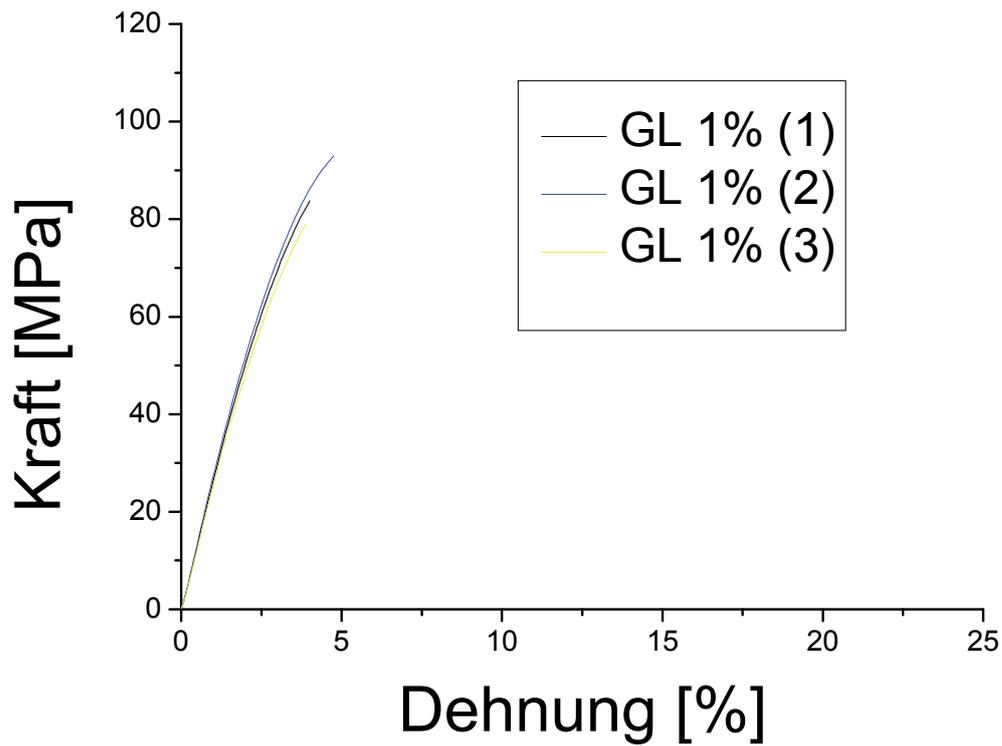


Abbildung 7-53: Zug-Dehnungskurven für eine Glycidyl-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%, RK16).

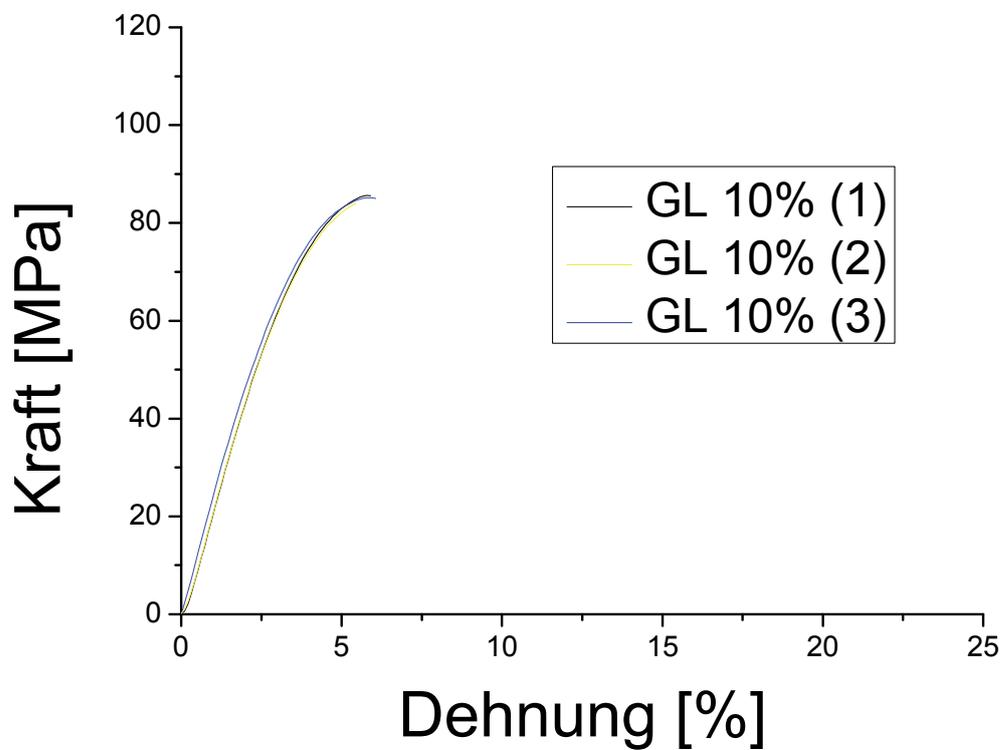


Abbildung 7-54: Zug-Dehnungskurven für eine Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, RK16).

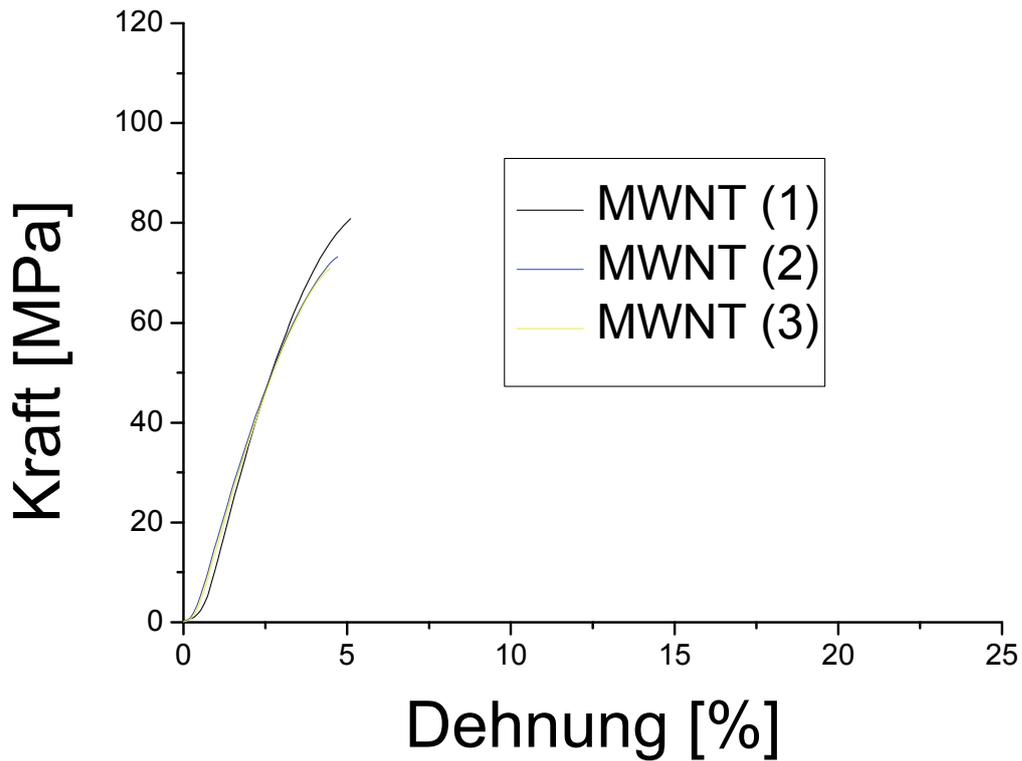


Abbildung 7-55: Zug-Dehnungskurven für eine MWNT-Hybridmembran (1 Gew.-%, Nanocyl, RK20).

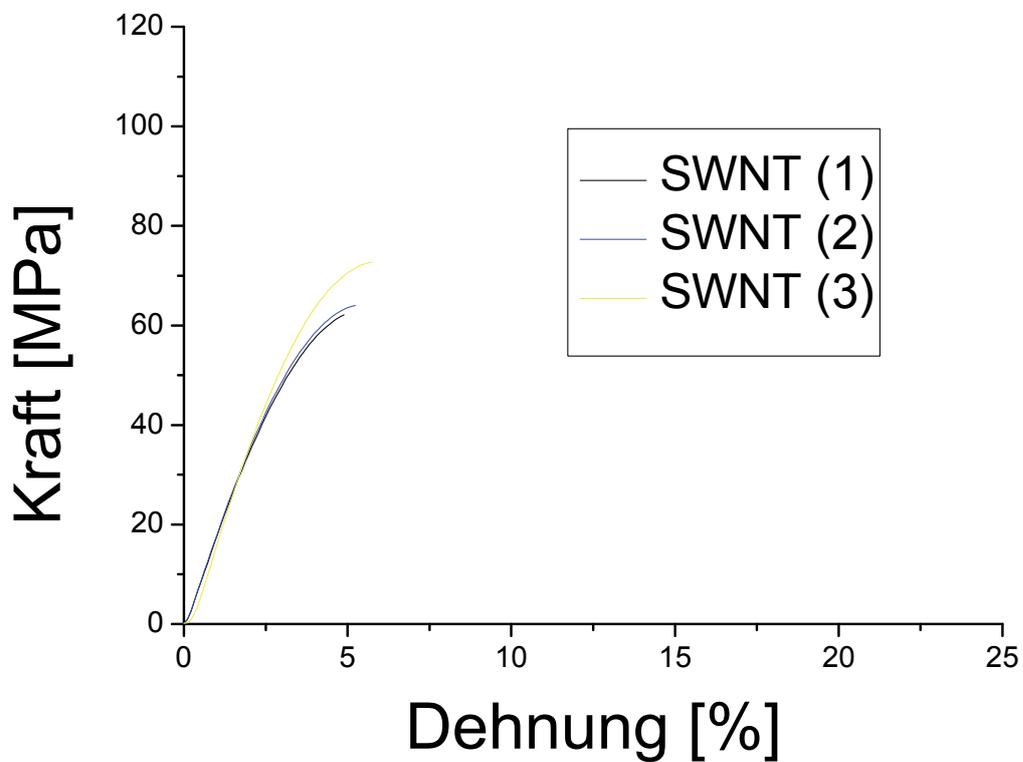


Abbildung 7-56: Zug-Dehnungskurven für eine SWNT-Hybridmembran (1 Gew.-%, Nanocyl, RK19).

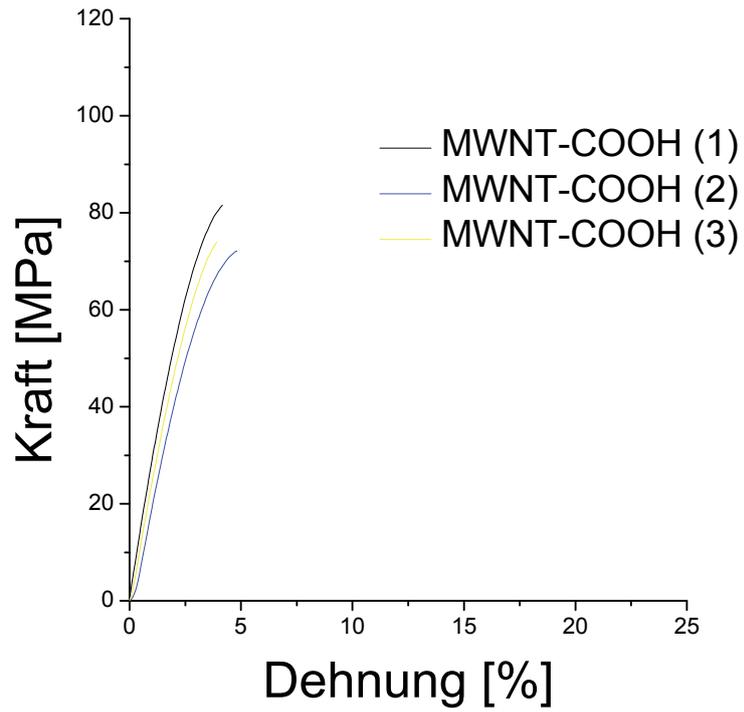


Abbildung 7-57: Zug-Dehnungskurven für eine MWNT-COOH Hybridmembran (1 Gew.-%, RK17).

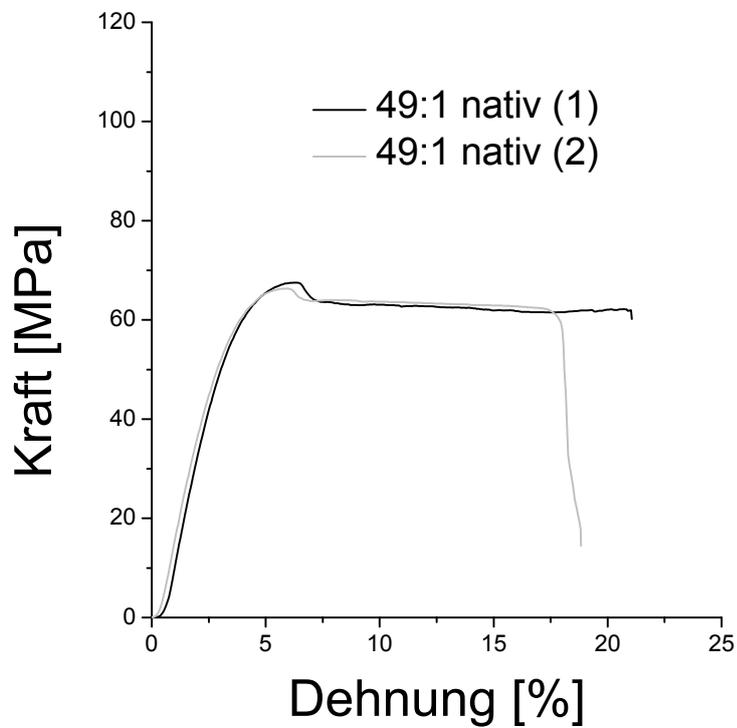


Abbildung 7-58: Zug-Dehnungskurven für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran (RK3).

7.8 GC Kalibrierkurven

Calibration Curve - Analytical Line 2 - Channel 1

ID#:1 Name:RT7.274

$f(x)=2,5906900503e-006*x-7,44969671027e-002$

$R=0,999781455128$ $R^2=0,999562958018$

MeanRF:2,31597608485e-006 RFSD:2,16985148857e-007 RFRSD:9,36905826777

CurveType:Linear

ZeroThrough:Not through

WeightedRegression:None

Corrected Area Normalization

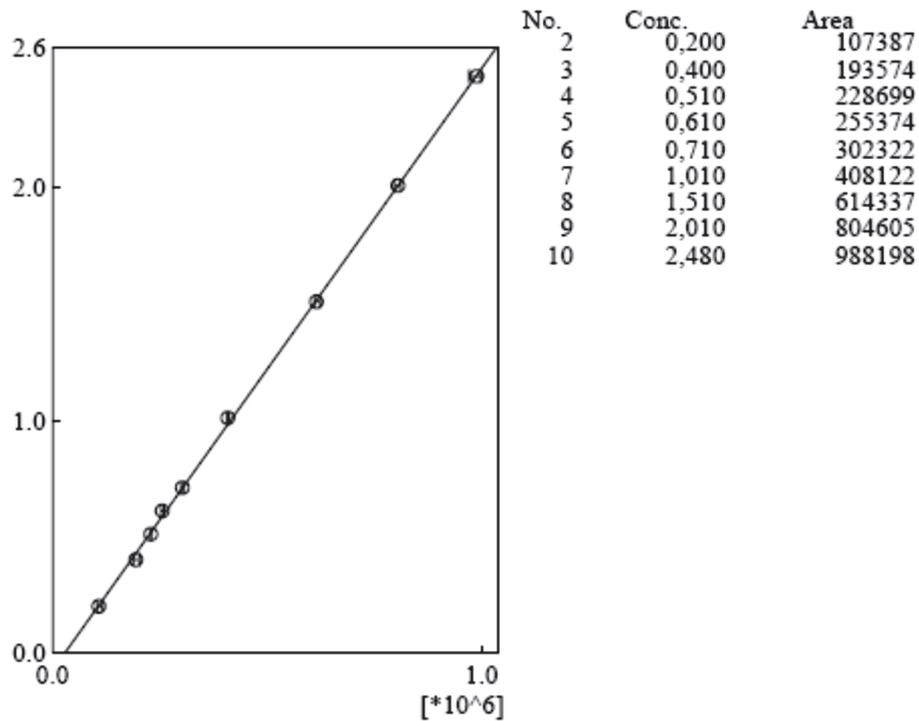


Abbildung 7-59: Kalibrierkurve für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,3/99,7 Gew.-%) Mischung.

Calibration Curve - Analytical Line 2 - Channel 1

ID#:1 Name:Bt

$$f(x)=2,09713041369e-006*x-0,128999665217$$

R=0,999758319432 R^2=0,999516697273

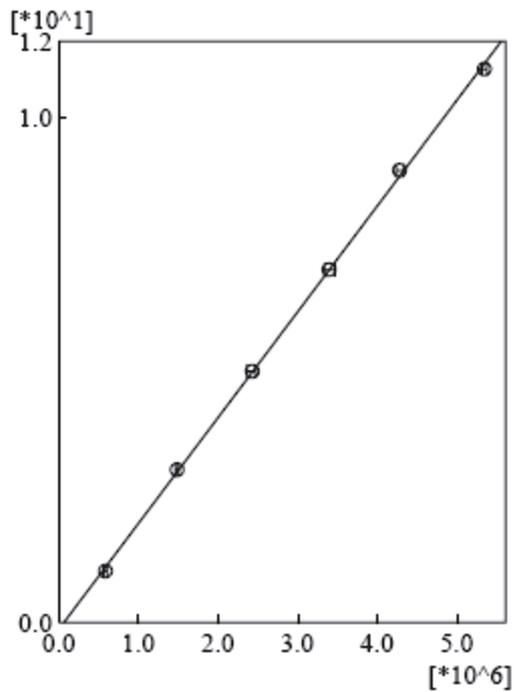
MeanRF:2,00577610016e-006 RFSD:1,28621350888e-007 RFRSD:6,41254778525

CurveType:Linear

ZeroThrough:Not through

WeightedRegression:None

External Standard



No.	Conc.	Area
1	1,021	584084
2	3,029	1483925
3	4,981	2429117
4	6,997	3395858
5	8,969	4282736
6	10,980	5349131

Abbildung 7-60: Kalibrierkurve für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (3/97 Gew.-%) Mischung.

7.9 Pervaporationsdaten

Alle in den Pervaporationsexperimenten eingesetzten Membranen wurden vor der Messung in einer Benzothiophen/*n*-Dodecan (10/90 Gew.-%) Mischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur konditioniert.

Tabelle 7-2: 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 native Membran (RK5), Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,26/99,74 Gew.-%), Schichtdicke: 37 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	0,26	0,59	7,76	2,27	0,046	7,710
90	0,25	0,59	24,04	2,36	0,153	25,803
100	0,27	0,67	48,91	2,48	0,325	48,582
110	0,28	0,62	75,14	2,21	0,462	74,681

Tabelle 7-3: CNT-Hybridmembran (MWNT-COOH, RK9), Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,25/99,75 Gew.-%), Schichtdicke: 31,6 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	0,25	0,61	1,77	2,43	0,01	1,758
85	0,25	0,53	6,55	2,18	0,035	6,518
87,5	0,25	0,54	17,38	2,15	0,093	17,287
90	0,24	0,53	30,14	2,21	0,159	29,981
100	0,23	0,49	101,4	2,14	0,495	100,54

Tabelle 7-4: Hinmessung CNT-Hybridmembran (MWNT-COOH, RK11), Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,25/99,75 Gew.-%), Schichtdicke: 32 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	0,27	0,57	1,74	2,12	0,012	2,472
82,5	0,27	0,59	4,28	2,15	0,025	4,256
85	0,26	0,56	10,72	2,25	0,061	10,655
87,5	0,26	0,55	19,34	2,13	0,107	19,235

90	0,25	0,53	28,20	2,14	0,151	28,332
92,5	0,24	0,54	46,87	2,25	0,251	46,616
95	0,24	0,53	63,14	2,21	0,333	62,944
97,5	0,24	0,52	70,84	2,17	0,368	70,475
100	0,24	0,53	79,92	2,2	0,421	79,501

Tabelle 7-5: Rückmessung CNT-Hybridmembran (MWNT-COOH, RK11), Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,23/99,77 Gew.-%), Schichtdicke: 32 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
97,5	0,23	0,5	63,12	2,23	0,317	62,806
95	0,24	0,51	55,02	2,12	0,279	54,743
92,5	0,24	0,51	41,2	2,16	0,21	40,993
90	0,23	0,47	28,12	2,06	0,133	27,991
87,5	0,23	0,51	15,75	2,22	0,08	15,668
85	0,23	0,51	7,12	2,22	0,036	7,082
82,5	0,23	0,47	6,74	2,06	0,032	6,708

Tabelle 7-6: CNT-Hybridmembran (MWNT, Nanocyl, RK17), Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,39/99,61 Gew.-%), Schichtdicke: 36,5 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	0,41	1,07	4,58	2,62	0,048	4,534
90	0,4	0,91	22,16	2,42	0,201	21,959
100	0,4	1	50,14	2,55	0,503	49,635
110	0,38	0,96	63,12	2,56	0,603	62,518

Tabelle 7-7: SWNT-Hybridmembran (SWNT, Nanocyl, RK17), ungemörsert, Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,38/99,62 Gew.-%), Schichtdicke: 24 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	0,39	0,87	31,49	2,24	0,274	31,219
90	0,38	0,68	101,95	1,81	0,692	101,26

Tabelle 7-8: SWNT-Hybridmembran (SWNT, Nanocyl, RK19), gemörsert, Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,33/99,67 Gew.-%), Schichtdicke: 29,3 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	0,33	0,8	28,38	2,43	0,226	28,155
90	0,34	0,77	61,27	2,29	0,467	60,806
100	0,32	0,7	91,97	2,22	0,641	91,333

Tabelle 7-9: Glycidyl-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%, RK14), Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,32/99,68 Gew.-%), Schichtdicke: 35,6 µm, Permeatdruck: 19-30 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	0,32	0,69	2,63	2,19	0,018	2,607
90	0,33	0,74	10,77	2,3	0,08	10,693
100	0,32	0,78	34,28	2,44	0,267	34,01
110	0,31	0,75	56,31	2,43	0,422	55,891

Tabelle 7-10: TSP-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%, RK21), Benzothiophen/*n*-Dodecan (0,35/99,65 Gew.-%), Schichtdicke: 35,5 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	0,36	0,83	4,63	2,34	0,038	4,589
90	0,35	0,79	16,31	2,27	0,129	16,178
100	0,35	0,77	31,34	2,2	0,241	31,1
110	0,35	0,78	44,87	2,23	0,349	44,519

Messungen bei höherer Benzothiophen-Konzentration:

Tabelle 7-11: 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 native Membran (RK14), Benzothiophen/*n*-Dodecan (2,8/97,2 Gew.-%), Schichtdicke: 26 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	2,92	6,28	4,83	2,23	0,303	4,525
90	2,84	5,45	35,86	1,97	1,955	33,9
100	2,66	5,13	91,54	1,98	4,696	86,843

Tabelle 7-12: Glycidyl-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%, RK14), Benzothiophen/*n*-Dodecan (2,9/97,1 Gew.-%), Schichtdicke: 27,6 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	2,86	6,06	0,98	2,19	0,059	0,925
90	2,93	5,81	7,7	1,98	0,448	7,251
100	2,82	6,03	39,85	2,21	2,403	37,446
110	3	5,96	76,13	2,05	4,536	71,595

Tabelle 7-13: Glycidyl-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, RK16), Benzothiophen/*n*-Dodecan (2,75/97,25 Gew.-%), Schichtdicke: 29 μm , Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	2,84	5,68	2,37	2,06	0,135	2,232
90	2,7	5,83	22,44	2,23	1,319	21,27
100	2,58	5,98	44,54	2,41	2,661	41,884
110	2,68	6,13	68,54	2,38	4,199	64,336

Tabelle 7-14: TSP-POSS Hybridmembran (1 Gew.-%, RK20), Benzothiophen/*n*-Dodecan (2,2/97,8 Gew.-%), Schichtdicke: 27 μm , Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	2,3	4,56	6,12	2,03	0,279	5,838
90	2,24	5,12	13,29	2,35	0,679	12,611
100	2,14	4,97	28,35	2,39	1,409	26,939
110	2,11	4,96	44,09	2,43	2,186	41,9

Tabelle 7-15: TSP-POSS Hybridmembran (10 Gew.-%, RK21), Benzothiophen/*n*-Dodecan (2,6/97,4 Gew.-%), Schichtdicke: 33 μm , Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	2,49	5,41	3,6	2,25	0,195	3,405
90	2,57	6,2	8,51	2,51	0,528	7,985
100	2,67	6,45	16,51	2,51	1,064	15,444
110	2,55	6,18	25,21	2,52	1,556	23,667

Tabelle 7-16: MWNT-Hybridmembran (MWNT, Nanocyl, RK19), gemörsert, Benzothiophen/*n*-Dodecan (2,7/97,3 Gew.-%), Schichtdicke: 31,5 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	2,74	5,88	26,6	2,22	1,565	25,04
90	2,74	5,84	65,95	2,2	3,847	62,101
100	2,73	5,23	122,35	1,97	6,403	115,945

Tabelle 7-17: SWNT-Hybridmembran (SWNT, Nanocyl, RK19), gemörsert, Benzothiophen/*n*-Dodecan (2,6/97,4 Gew.-%), Schichtdicke: 30 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	2,66	5,28	34,61	2,05	1,829	32,779
90	2,43	5,31	73,71	2,25	3,915	69,797
100	2,81	6,06	105,26	2,23	6,375	98,882

Tabelle 7-18: MWNT-COOH Hybridmembran (1 Gew.-%, RK15), Benzothiophen/*n*-Dodecan (2,7/97,3 Gew.-%), Schichtdicke: 26,7 µm, Permeatdruck: 19-25 mbar.

Temperatur [°C]	Benzothiophen Feed [Gew.-%]	Benzothiophen Permeat [Gew.-%]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität	Partialfluss Benzothiophen	Partialfluss <i>n</i> -Dodecan
80	2,87	6,27	2,35	2,27	0,147	2,199
90	2,76	5,44	14,39	2,03	0,783	13,609
100	2,7	5,35	54,41	2,04	2,912	51,5
110	2,57	5,2	91,72	2,08	4,77	86,95

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Zitate wurden kenntlich gemacht.

Düsseldorf, den 01.11.2012
Roman Konietzny