

Abschlussbericht für den Zeitraum Juli 2010 bis Juli 2012 über die unter der MBFSt-Kennziffer 2862 unterstützte Forschungsarbeit

## Copolyimid-CNT-Hybridmaterialien für die Pervaporation

David Düsselberg, Daniel Sieffert, Roman Konietzny, Claudia Staudt

Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Abteilung Funktionsmaterialien,  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf

### 1. Einleitung

Die Auftrennung von Aromaten/Aliphaten-Mischungen spielt in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle. Die Entwicklung neuer, effizienter und kostengünstiger Verfahren zur Auftrennung dieser Mischungen ist von großem Interesse. Membranbasierte Verfahren wie zum Beispiel die Pervaporation stellt eine interessante Alternative zu konventionellen Trennmethoden für die Auftrennung von Aromaten/Aliphaten-Mischungen dar. Dabei spielt die Entwicklung neuartiger Membranen eine entscheidende Rolle. Hybridmembranen bestehend aus einem organischen Polymer und einer anorganischen Komponente sind hierbei eine aussichtsreiche Entwicklung, da die Eigenschaften beider Komponenten (organisch und anorganisch) kombiniert werden können.

Polyimide zeichnen sich durch hohe thermische und mechanische Stabilitäten aus. Als Membranmaterial eignen sie sich außerdem, da sie für eine Vielzahl von Trennproblemen gute Selektivitäten und Permeabilitäten aufweisen [1-3]. Kohlenstoffnanoröhren (CNT) bestehen aus zylinderförmig aufgerollten Graphenschichten. Daraus folgt, dass die Kohlenstoffatome hauptsächlich  $sp^2$ -hybridisiert vorliegen. Allerdings kommt es beim Aufbau der Röhrenstruktur je nach Herstellungsmethode mehr oder weniger oft zu Defektstellen. Hier liegen nun einzelne Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert vor. An dieser Stelle bietet sich eine chemisch einfach durchzuführende Möglichkeit der Funktionalisierung der CNTs an: Mithilfe von konzentrierter Salpetersäure können  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome zu Carbonsäuregruppen oxidiert werden, welche wiederum in einem zweiten Schritt zu Alkoholgruppen reduziert werden können. Durch die Funktionalisierung können die CNTs in ein Polymer eingebaut werden, wobei die funktionellen Gruppen der CNTs mit den Gruppen des Polymers wechselwirken können und so zu einer Vernetzung des Membranmaterials führen können.

Ziel dieses Projektes war es neuartige Hybridmembranen aus Copolyimiden mit funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) zu entwickeln, welche kovalent vernetzt oder über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt sind. Vergleichende Pervaporationsexperimente mit Aromaten/Aliphaten Mischungen unter Verwendung der reinen Polymermembranen sowie der Hybridmembranen sollte die Auswirkung des CNT-Funktionalisierungsgrads auf die Trenneigenschaften ermittelt werden.

### 2. Polymersynthese

Als Basispolymer wurde in diesem Projekt ein Copolyimid verwendet, welches aus einem Dianhydrid und zwei Diaminen zusammengesetzt war. 4,4'-Hexafluoroisopropylidendiphthalsäureanhydrid (6FDA) wurde als Dianhydrid und 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin (4MPD), sowie 3,5-Diaminobenzoesäure (DABA) als Diamine verwendet. Aus diesen Komponenten wurde das Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n im Verhältnis 4:1 und 49:1 synthetisiert. Die Imidisierung läuft nach einem zweistufigen Reaktionsmechanismus ab, der in Abbildung 1 dargestellt ist.

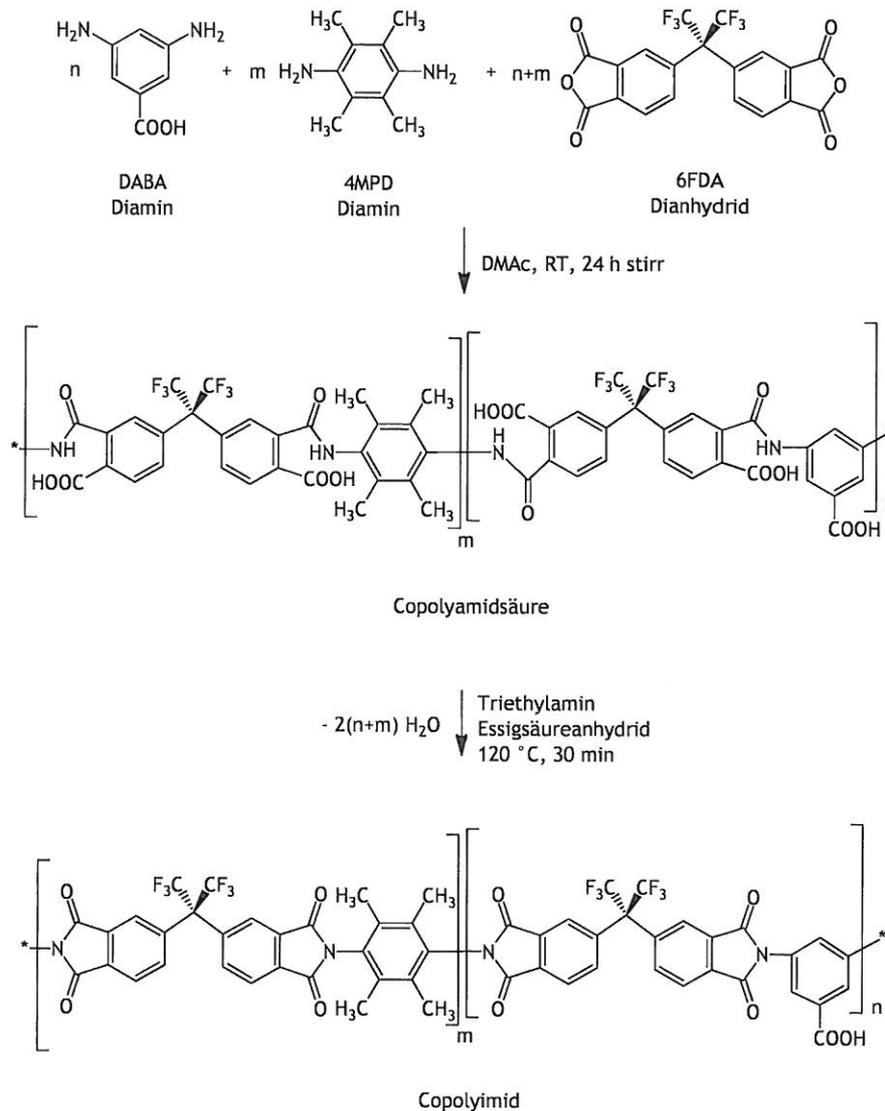


Abbildung 1: Mechanismus der Copolyimidsynthese

Zunächst wird durch eine Polyadditionsreaktion die Copolyamidsäure gebildet. Hierfür werden die beiden Diamine in frisch destilliertem N,N-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und mit dem Dianhydrid versetzt. Das Gemisch wird unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit ist das Gemisch viskos; es hat sich die Copolyamidsäure gebildet.

Für die Imidisierung werden Essigsäureanhydrid und Triethylamin als Katalysatoren hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird für 35 min bei 120 °C erhitzt. Es bildet sich aus der Copolyamidsäure das Copolyimid. Dieser Schritt ist eine Polykondensation unter Wasserabspaltung. Die Polymerlösung wird schließlich in einem Ethanol-Wasser-Gemisch

ausgefällt, anschließend gereinigt und im Vakuumofen bei 150 °C und 80 mbar für 2 Tage getrocknet.

### 3. Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhren

Carboxyfunktionalisierte Nanotubes (MWCNT-COOH) wurden durch Oxidation von  $sp^3$ -Defekten an den Nanotubes mit Salpetersäure erhalten [4]. Dazu wurden die MWCNTs zunächst mittels Ultraschall in Wasser dispergiert und dann in konzentrierter Salpetersäure für 24 h bei 120 °C oxidiert. Die so eingeführten Carboxygruppen wurden anschließend reduziert, um hydroxyfunktionalisierte Nanotubes zu erhalten (MWCNT-OH). Zu diesem Zweck wurden MWCNT-COOH unter Ultraschall in Tetrahydrofuran dispergiert und nach Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid für 2 h bei 80 °C gerührt (Abbildung 2).



Abbildung 2: Funktionalisierung der Nanotubes

Mittels Elementaranalyse wurde die Funktionalisierung überprüft (siehe Tabelle 1):

Tabelle 1: Sauerstoffgehalt in verschiedenen MWCNTs laut Elementaranalyse[2]

	MWCNTs (Baytubes C 150 P)	MWCNT-COOH (Charge D)	MWCNT-OH (Charge D)
Sauerstoffgehalt [Gew.-%]	0,38	9,85	6,72

Unbehandelte MWCNTs enthielten laut Elementaranalyse 0,38 Gew.-% Sauerstoff. Nach der oxidativen Behandlung zu Carboxyl funktionalisierten MWCNTs wurde ein Gehalt von 9,85 Gew.-% Sauerstoff gefunden, der nach der Reduktionsreaktion für die Hydroxyl funktionalisierten MWCNTs bei 6,72 Gew.-% lag.[5]

## 4. Membranherstellung

### 4.1 Kovalent vernetzte Membranen

Kovalent vernetzte Membranen konnten aus funktionalisierten Nanotubes MWCNT-OH und dem Copolyimid hergestellt werden. Das Copolyimid kann über die Säuregruppe im Grundgerüst mit der OH-Gruppe am MWCNT-OH eine kovalente Vernetzung ausbilden. In Abbildung 3 ist die kovalente Vernetzung dargestellt.

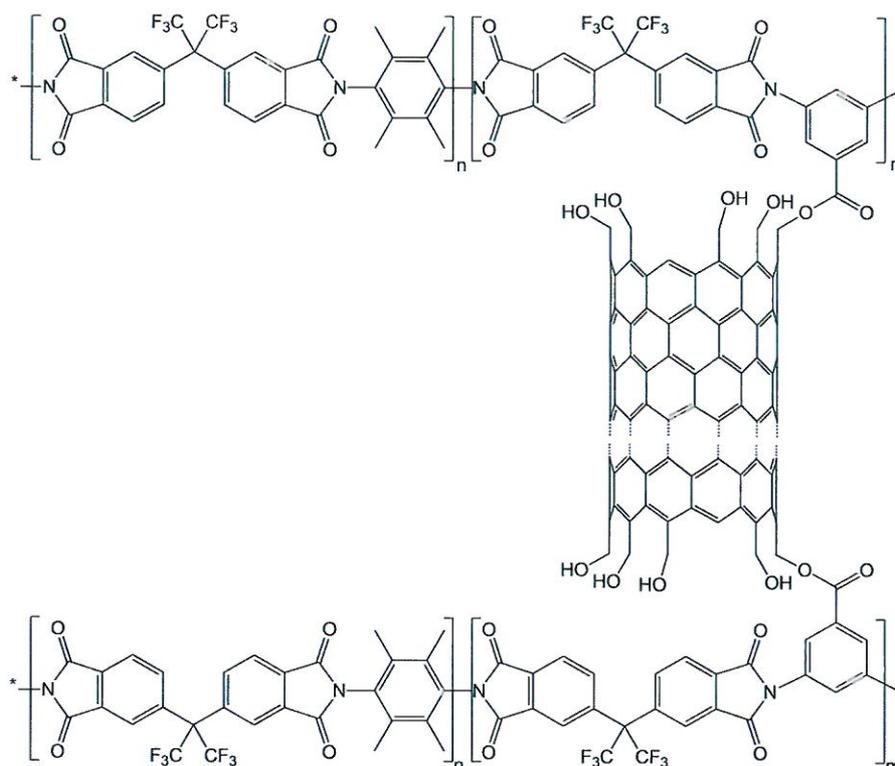


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer kovalenten Vernetzung des Copolyimids mit MWCNT-OH

Homogene Hybridmembranen konnten aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1 und 1 Gew.-% MWCNT-OH hergestellt werden. Für eine Membran wurden 350 mg des Polymers in 10 mL Tetrahydrofuran p.a. aufgelöst und durch einen Spritzenfilter (0,45  $\mu\text{m}$  Porengröße) filtriert. Nach Zugabe von 3,5 mg MWCNT-OH wurde die Mischung für 30 min bei 30 % Amplitude an einer Ultraschallsonotrode (Branson Sonifier W-450 D) dispergiert und danach für 30 min gerührt. Diese Schritte wurden dreimal durchgeführt. Anschließend wurde die Dispersion in einen Metallring (Durchmesser 10 cm) auf einem Spiegel ausgegossen und mit einem Trichter abgedeckt, um die Oberfläche vor herabfallenden Staubpartikeln zu schützen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels über Nacht wurde die Membran mit demineralisiertem Wasser abgelöst und zwischen Filterpapier für zwei Tage im Vakuumofen bei 150  $^{\circ}\text{C}$  und 80 mbar getrocknet. Abbildung 4 zeigt Aufnahmen zweier Membranen, die nach dieser Vorschrift hergestellt wurden.

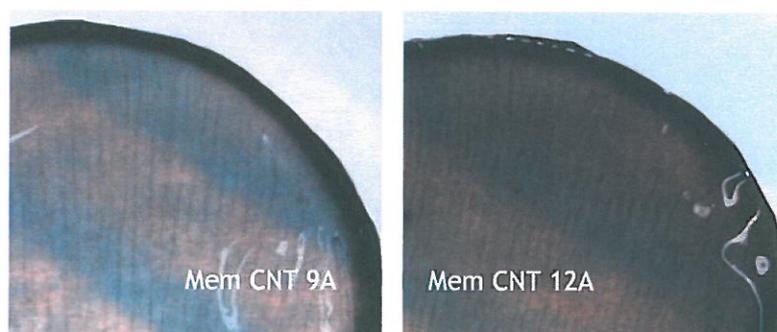


Abbildung 4: Aufnahmen zweier homogener Hybridmembranen mit 1 Gew.-% MWCNT-OH

## 4.2 Wasserstoffbrücken gebundene Hybridmaterialien

Wasserstoffbrücken gebundene Hybridmaterialien bzw. nicht-kovalent vernetzte Hybridmembranen wurden aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 und MWCNT-COOH hergestellt. Die Säuregruppen (MWCNT-COOH) an den Kohlenstoffnanoröhren wurden im ersten Schritt der Funktionalisierung mit Salpetersäure hergestellt und können mit der Säuregruppe der DABA Komponente am Copolyimid Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (siehe Abbildung 5).

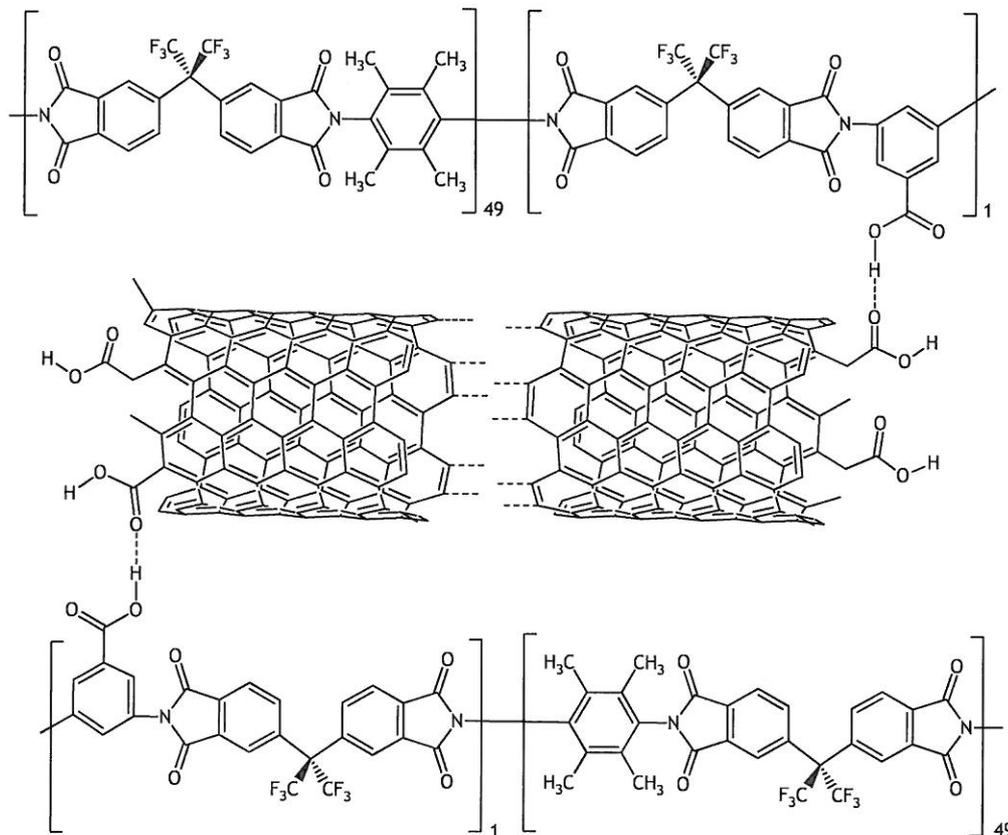


Abbildung 5: Wasserstoffbrücken gebundene Hybridmaterialien aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 und MWCNT-COOH

Für eine Membran wurden 300 mg des Polymers in 10 mL Tetrahydrofuran p.a. aufgelöst und durch einen Spritzenfilter (0,45  $\mu\text{m}$  Porengröße) filtriert. Nach Zugabe von 1 mg MWCNT-COOH wurde die Mischung für 2 min bei 50 % Amplitude und anschließend für 30 min bei 10 % Amplitude an einer Ultraschallsonotrode (Branson Sonifier W-450 D) dispergiert. Danach wurde die Dispersion in eine Metallschale (Durchmesser 10 cm) ausgegossen und mit einem Trichter abgedeckt, um die Oberfläche vor herabfallenden Staubpartikeln zu schützen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels über Nacht wurde die Membran mit demineralisiertem Wasser abgelöst und zwischen Filterpapier für zwei Tage im Vakuumofen bei 150  $^{\circ}\text{C}$  und 80 mbar getrocknet. Abbildung 6 zeigt eine Aufnahme einer Membranen, die nach dieser Vorschrift hergestellt wurde.

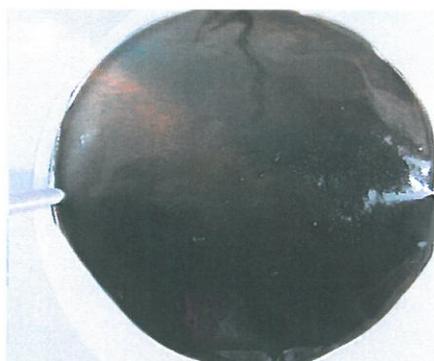


Abbildung 6: Aufnahme einer Hybridmembran bestehend aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 mit 1 Gew.-% MWCNT-COOH

## 5. Sorptionsexperimente

Mit den kovalent vernetzten Hybridmembranen sowie reinen Copolyimidmembranen wurden Sorptionstests in verschiedenen Lösemitteln (Toluol, o-Xylol, Cyclohexan, n-Hexan) durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Dicke der zu untersuchenden Membran bestimmt. Diese lag im Mittel zwischen 11 und 33  $\mu\text{m}$ . Anschließend wurde die Membran in jeweils 3-4 möglichst gleichgroße Stücke von 50-70 mg geschnitten. Nach Bestimmung der Ausgangsmassen wurden je drei Proben in ein auf 60 °C temperiertes Glas mit dem zu untersuchenden Lösemittel gegeben. Die Sorptionskapazität (SC) wurde bestimmt, indem die Membranstücke regelmäßig aus dem Lösemittel herausgenommen, abgetupft und gewogen wurden. Diese Wägungen wurden bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die so ermittelten Sorptionskapazitäten.

Tabelle 2: Sorptionskapazitäten (SC) von Hybrid- und Copolyimidmembranen in verschiedenen Lösemitteln

	6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1 vernetzt mit MWCNT-OH	6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1
	SC [%]	SC [%]
o-Xylol	52,16 $\pm$ 2,73	50,67 $\pm$ 2,99
Toluol	43,82 $\pm$ 4,01	51,15 $\pm$ 2,15
n-Hexan	14,48 $\pm$ 0,53	15,16 $\pm$ 0,40
Cyclohexan	18,18 $\pm$ 0,91	19,24 $\pm$ 2,84

Aus diesen Werten konnten anschließend die Löslichkeitsselektivitäten  $\alpha_{\text{Löslichkeit}}$  für die verschiedenen Lösungsmittelgemische aus Aromaten und Aliphaten berechnet werden. In Tabelle 3 sind diese Werte zusammengefasst.

Tabelle 3: Löslichkeitsselektivitäten  $\alpha$  für verschiedene Aromaten/Aliphaten-Mischungen

	$\alpha_{\text{o-Xylol/n-Hexan}}$	$\alpha_{\text{o-Xylol/Cyclohexan}}$	$\alpha_{\text{Toluol/n-Hexan}}$	$\alpha_{\text{Toluol/Cyclohexan}}$
MemCNT	3,60	2,87	3,03	2,41
MemPI	3,34	2,63	3,37	2,66

Die Sorptionskapazitäten beider Membranmaterialien zeigen keine signifikanten Unterschiede. Bei den Löslichkeitsselektivitäten sind dementsprechend ebenfalls keine entscheidenden Veränderungen zu erkennen. Erste Pervaporationsexperimente mit Aromaten/Aliphaten-Mischungen und den Membranen aus kovalent vernetztem Copolyimid

und Hydroxy-funktionalisierten MWCNTs haben jedoch gezeigt, dass im Vergleich zum unvernetzten Copolyimid insbesondere bei höheren Temperaturen sehr viel größere Flüsse erzielt werden können, ohne dass dabei ein Verlust in der Selektivität auftritt. Dies deutet darauf hin, dass durch die kovalente Verknüpfung der Copolyimidgruppen mit MWCNT-OH eine höherer Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten erreicht werden kann.

## 6. Pervaporationsexperimente

Im Rahmen dieses Projektes wurden Pervaporationsmessungen an Hybridmembranen bestehend aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA m:n und funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT-OH und MWCNT-COOH) durchgeführt. Als Copolymerenverhältnis wurden 4:1 und 49:1 Membranen gewählt. Die Feedmischungen bestanden aus einer binären Mischung aus einer aromatischen und aliphatischen Komponente. Es wurde der Einfluss der Feedtemperatur und der Einfluss der Feedkonzentration auf die Hybridmembranen untersucht.

Der Fluss und die Selektivität sind die charakteristischen Größen der Pervaporation und geben Aufschluss über die Trenneigenschaften der eingesetzten Membran. Der Fluss  $J$  beschreibt die Stoffmenge  $m_p$ , die pro Zeiteinheit  $t$  durch eine Flächeneinheit  $A$  transportiert wird, während die Selektivität  $\alpha$  Aufschluss über die Auftrennung der Mischungskomponenten ( $i, j$ ) gibt. Der Fluss ist in Gleichung 1 definiert.

$$J = \frac{m_p}{t} \frac{\delta_M}{A} \quad (1)$$

Der Fluss  $J$  wird in der Einheit  $\text{kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  angegeben, wobei  $\delta_M$  die Schichtdicke darstellt.

Die Selektivität  $\alpha$  setzt sich auch dem Verhältnis der Gewichtsbrüche der Komponenten  $i$  und  $j$  im Feed (F) und Permeat (P) zusammen. In dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der Selektivität Feed- und Permeatproben mittels Gaschromatographie untersucht. Die Selektivität  $\alpha$  ist in Gleichung 2 definiert.

$$\alpha_{real} = \frac{\frac{W_i^P}{W_j^P}}{\frac{W_i^F}{W_j^F}} \quad (2)$$

### 6.1 Wasserstoffbrücken gebundene Hybridmaterialien

Bei den Pervaporationsmessungen für Wasserstoffbrücken gebundene Hybridmaterialien wurde als Feedmischung eine Benzothiophen/n-Dodecan Mischung verwendet, wobei Benzothiophen eine aromatische Schwefelverbindung darstellt. Diese Feedmischung stellt eine vereinfachte kraftstoffähnliche Mischung dar, wobei die Konzentration an Benzothiophen bei 0,3 Gew.-% oder 3 Gew.-% im Feed betragen hat. Vor Beginn der Messung wurde die eingesetzte Membran in einer Benzothiophen/n-Dodecan Mischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur eingelegt bzw. konditioniert, wobei die Konzentration an Benzothiophen 10 Gew.-% betragen hat.

Um den Einfluss der Vernetzung zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen mit einer Hybridmembran bestehend aus 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 mit 1 Gew.-% MWCNT-COOH durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit einer nativen 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Copolyimid Membran verglichen (Abbildung 7).

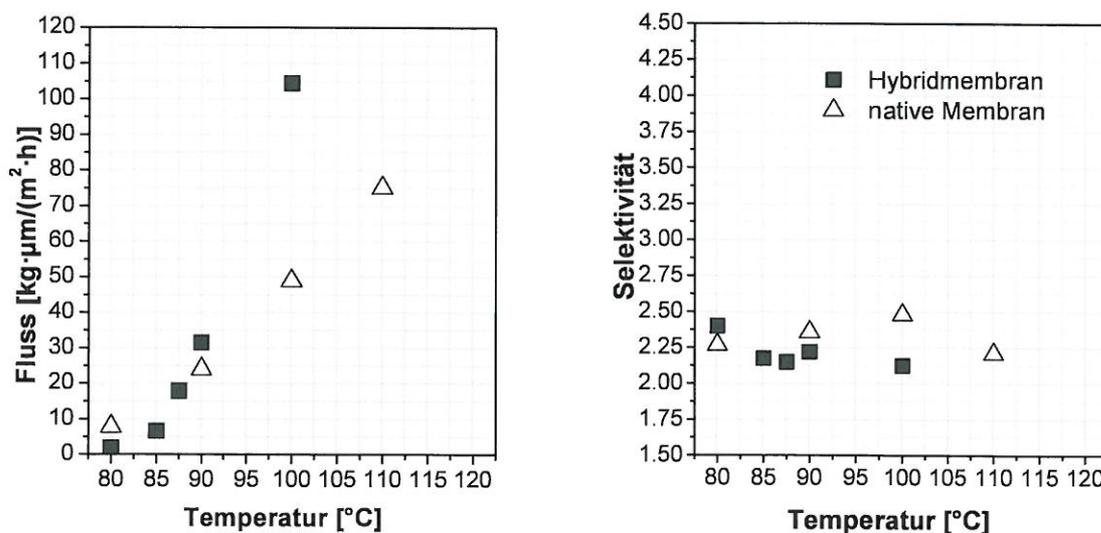


Abbildung 7: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und eine Hybridmembran bestehend aus 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 mit 1 Gew.-% MWCNT-COOH für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (-0,3/-99,7 Gew.-%) Mischung, Permeatdruck 19-25 mbar

Die Hybridmembran und damit der Einbau von 1 Gew.-% MWCNT-COOH führt zu einer Erhöhung des Flusses bei höherer Temperatur. Bei 100  $^{\circ}\text{C}$  erzielte die native Membran einen Fluss von  $49 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  während die Hybridmembran einen Fluss von  $104 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  zeigte, was einem Faktor 2 entspricht. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die MWCNTs die Polymermatrix der Membran aufweiten und dadurch die Diffusionskoeffizienten der permeierenden Komponenten erhöht werden. Trotz der starken Zunahme des Flusses konnte bei der Selektivität keine große Veränderung beobachtet werden. Bei 100  $^{\circ}\text{C}$  erzielte die Hybridmembran eine etwas kleinere Selektivität von 2,12 im Gegensatz zu nativen Membran von 2,48, welche aufgrund der starken Zunahme des Flusses vorherzusehen war.

Um die Stabilität einer Hybridmembran bestehend aus 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 mit 1 Gew.-% MWCNT-COOH zu untersuchen, wurde eine temperaturabhängige Messreihe in 2,5  $^{\circ}\text{C}$  Schritten von 80  $^{\circ}\text{C}$  bis 100  $^{\circ}\text{C}$  und wieder von 100  $^{\circ}\text{C}$  zurück auf 80  $^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Neben der Stabilität sollten auch mögliche Hysteresiseffekte beobachtet werden. In Abbildung 8 sind die Ergebnisse der Messreihe gezeigt.

Die Hybridmembran zeigte einen annähernd linearen Anstieg des Flusses zur Temperatur. Sowohl beim Fluss als auch bei der Selektivität konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen der Hinmessung und der Rückmessung gefunden werden, was auf eine gute Stabilität der Hybridmembran deutet und Hysteresiseffekte nicht beobachtet werden konnten.

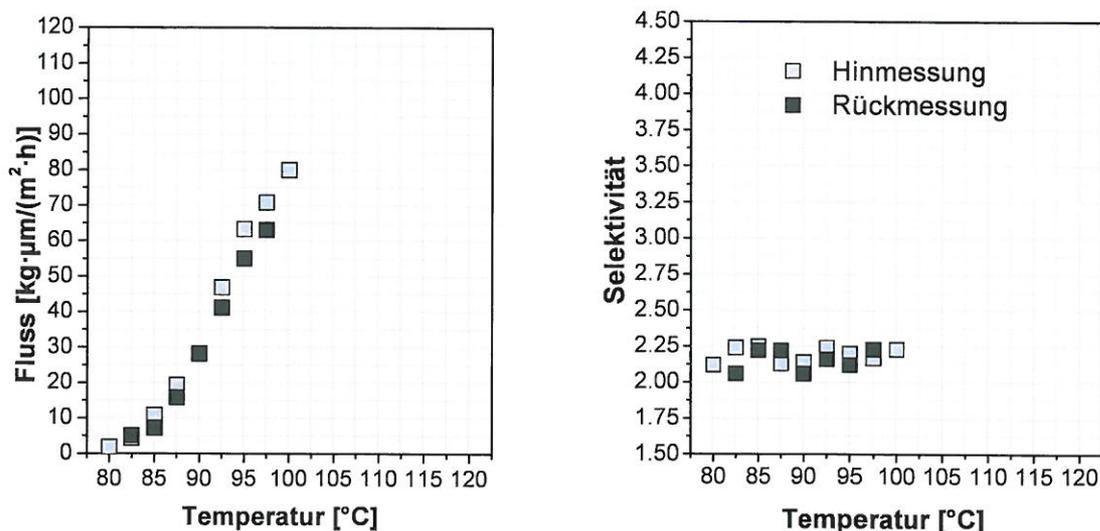


Abbildung 8: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen für eine Hybridmembran bestehend aus 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 mit 1 Gew.-% MWCNT-COOH für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (~0,3/~99,7 Gew.-%) Mischung, Hinmessung von 80  $^{\circ}\text{C}$  bis 100  $^{\circ}\text{C}$  und Rückmessung von 100  $^{\circ}\text{C}$  bis 80  $^{\circ}\text{C}$ , Permeatdruck 19-25 mbar

Des Weiteren wurden Pervaporationsexperimente mit einer nativen Membran und einer Hybridmembran bei einer höheren Konzentration an Benzothiophen im Feed durchgeführt. Die Konzentration an Benzothiophen lag bei 3 Gew.-% (Abbildung 9). Dabei erzielte die Hybridmembran im Vergleich zur nativen Membran einen kleineren Fluss, zeigte jedoch eine höhere Stabilität auf. Bei 110  $^{\circ}\text{C}$  erzielte die Hybridmembran einen Fluss von knapp unter  $100 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , wobei die native Membran bereits bei 100  $^{\circ}\text{C}$  an der  $100 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  Grenze angekommen ist. Im Hinblick auf die Selektivität konnte kein signifikanter Unterschied zwischen der Hybridmembran und der nativen Membran gefunden werden. Die Trennleistung sinkt nicht bei steigender Temperatur für die Hybridmembran.

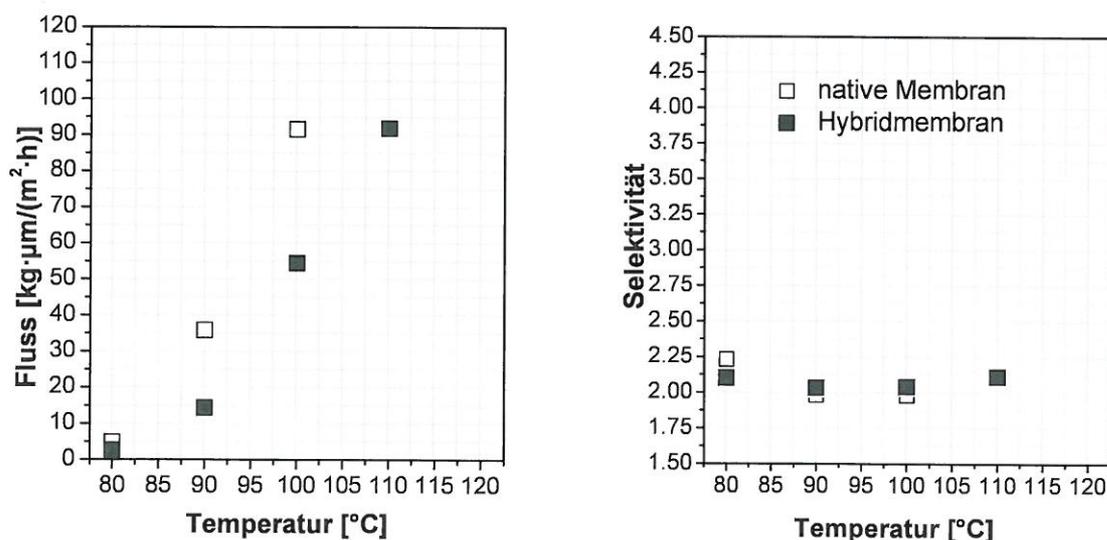


Abbildung 9: Temperaturabhängige Pervaporationsmessungen für eine native 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 Membran und eine Hybridmembran bestehend aus 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 49:1 mit 1 Gew.-% MWCNT-COOH für eine Benzothiophen/*n*-Dodecan (~3/~97 Gew.-%) Mischung, Permeatdruck 19-25 mbar

## 6.2 Kovalent vernetzte Hybridmembranen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen Pervaporationsexperimente mit kovalent vernetzten Hybridmembranen gezeigt. Die Herstellung erfolgte nach der in Abschnitt 4.1 angegebenen Vorschrift aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1 zunächst mit 1 Gew.-% MWCNT-OH. Nachdem die Sorptionsexperimente (siehe Kapitel 5) keine signifikante Veränderung der Löslichkeitsselektivitäten erkennen ließen, sollte nun mithilfe dieser Experimente der Einfluss der kovalent eingebundenen MWCNTs auf die Trenneigenschaften des Copolyimids analysiert werden. Dazu wurden zum einen eine Copolyimidmembran (Mem SPI11 05) und zum anderen eine kovalent vernetzte Hybridmembran mit 1 Gew.-% MWCNT-OH (Mem CNT 49) untersucht. Die Ergebnisse der Messreihen sind in Abbildung 10 dargestellt.

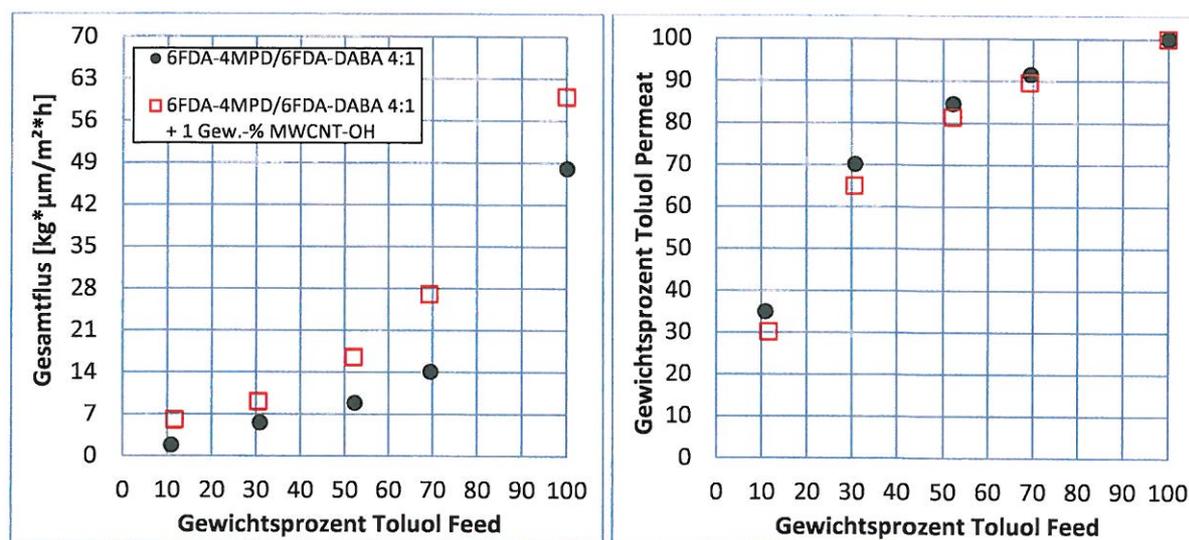


Abbildung 10: Pervaporationsexperimente mit einer unvernetzten Copolyimidmembran aus 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1 und einer kovalent vernetzten Hybridmembran aus demselben Copolyimid mit 1 Gew.-% MWCNT-OH. Als Feed wurden wie angegeben verschiedene Toluol/Cyclohexan-Mischungen bei 60 °C und 20 mbar Permeatdruck verwendet. Die Membranen wurden vor der Messreihe über Nacht bei RT in Toluol eingelegt (konditioniert)

Bei den Messungen zeigte sich, dass durch das Einbringen von nur 1 Gew.-% in die Membran der Fluss deutlich gesteigert wird, während die Selektivität nur wenig sinkt. Wie bereits erwähnt, wurden bei den Sorptionsuntersuchungen beider Membranmaterialien mit Toluol und Cyclohexan keine signifikanten Veränderungen der Sorptionskapazitäten bzw. der Löslichkeitsselektivität gefunden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Anstieg des Gesamtflusses beim Hybridmaterial auf eine erleichterte Diffusion der Feedkomponenten zurückzuführen ist. Mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass die MWCNTs in der Polymermatrix die Struktur der Membran aufweiten und somit die Diffusionskoeffizienten der permeierenden Komponenten erhöhen. Das Ausmaß dieser Änderung muss allerdings für beide Komponenten ähnlich sein, da nur ein sehr geringer Abfall der Selektivität beobachtet wird.

Durch das Einmischen von 1 Gew.-% MWCNT-OH steigt der Gesamtfluss im Schnitt um 65 - 90 % gegenüber der reinen Copolyimidmembran an (Tabelle 4). Bei geringen Flüssen (10 Gew.-% Toluol) beträgt die Steigerung sogar 240 %, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Messgröße in diesem Fall sehr klein und damit der Messfehler vergleichsweise hoch ist. Beim Reinstofffluss fällt allerdings auf, dass durch das Einbinden der MWCNT-OHs nur eine

Steigerung um 25 % gegenüber der Copolyimidmembran erzielt werden konnte. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die eingebundenen Nanotubes wie erwartet zu einer Vernetzung der Membran geführt haben. Die unvernetzte Membran quillt in reinem Toluol sehr stark auf, sodass hier bei einem Anstieg des Toluolanteils im Feed von 70 auf 100 Gew.-% der Fluss um nahezu das dreifach ansteigt. Im selben Konzentrationsbereich nimmt bei der Hybridmembran der Fluss jedoch nur um das Doppelte zu. Dieses Verhalten spricht ebenfalls dafür, dass es sich bei dieser Membran um ein vernetztes Material handelt.

Tabelle 4: Vergleich der Gesamtflüsse sowie der relativen Fehler aus konzentrationsabhängigen Messungen mit einer reinen Copolyimidmembranen und einer Hybridmembran (kovalent vernetzt mit 1 Gew.-% MWCNT-OH)

Toluolanteil Feed [Gew.-%]	6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1		6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1 + 1 Gew.-% MWCNT-OH		Zunahme Gesamtfluss [%]
	Gesamtfluss [kg·µm·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	Relativer Fehler [%]	Gesamtfluss [kg·µm·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	Relativer Fehler [%]	
10	1,77	9,7	6,06	7,8	242,4
30	5,52	4,8	9,07	2,1	64,3
50	8,80	2,3	16,48	2,6	87,3
70	14,06	1,2	27,02	4,2	92,2
100	47,97	2,1	60,00	0,8	25,1

In einer weiteren Messreihe sollte untersucht werden, ob die beobachtete Zunahme des Gesamtflusses durch Einbau von größeren Mengen MWCNT-OH in das Membranpolymer noch gesteigert werden kann. Dazu wurde entsprechend der Vorschrift in Kapitel 4.1 eine Hybridmembran mit nun 3,5 Gew.-% MWCNT-OH hergestellt und damit konzentrationsabhängige Pervaporationsexperimente durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 den oben gezeigten Resultaten für die kovalente Hybridmembran mit 1 Gew.-% MWCNT-OH gegenübergestellt.

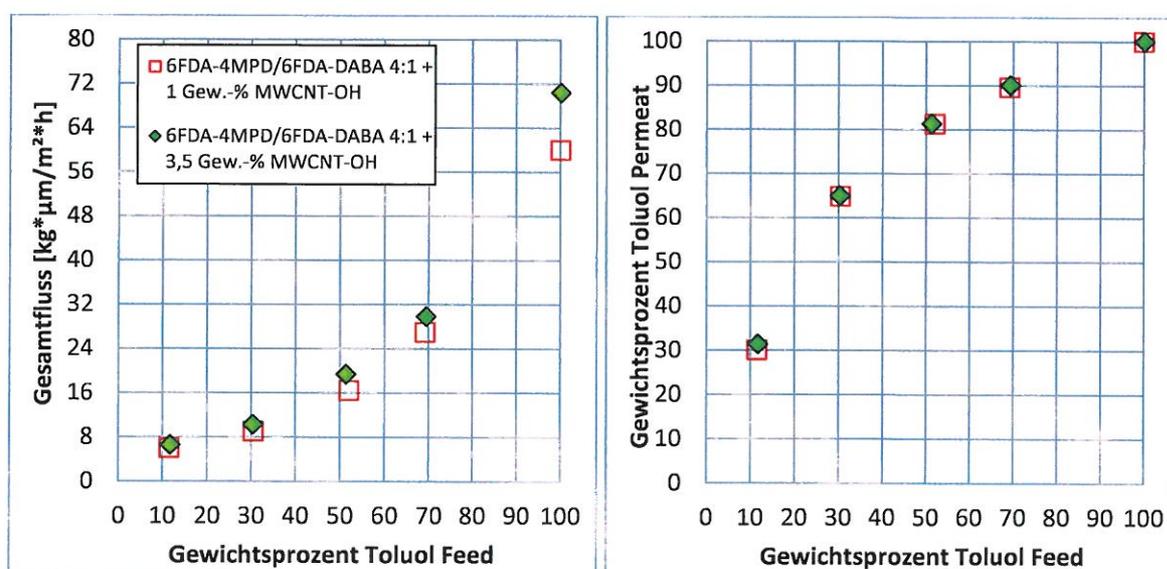


Abbildung 11: Pervaporationsexperimente mit kovalent vernetzten Hybridmembran aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1 mit 1 Gew.-% sowie 3,5 Gew.-% MWCNT-OH. Als Feed wurden wie angegeben verschiedene Toluol/Cyclohexan-Mischungen bei 60 °C und 20 mbar Permeatdruck verwendet. Die Membranen wurden vor der Messreihe über Nacht bei RT in Toluol eingelegt (konditioniert)

Die Hybridmembran mit 3,5 Gew.-% MWCNT-OH zeigt geringfügig höhere Flüsse als die Hybridmembran mit 1 Gew.-%. Einzige Abweichung stellt die Messung des Reinstoffflusses dar. Hier ist die Zunahme des Gesamtflusses bei der Membran mit dem 3,5-fachen Gehalt an MWCNT-OH deutlich höher. Bei der Untersuchung der Permeatproben wurden nahezu identische Zusammensetzungen gefunden. Die Selektivitäten weichen folglich kaum voneinander ab. Für die Auftrennung von Toluol/Cyclohexan Mischungen mit Membranen aus dem Copolyimid 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1 und kovalent eingebautem MWCNT-OH kann Folgendes festgehalten werden: Bereits 1 Gew.-% an Nanotubes führen zu einem deutlich größeren Gesamtfluss, bei nur geringfügig sinkender Selektivität. Durch eine weitere Steigerung des MWCNT-OH Gehalts in der Membran kann der Fluss lediglich geringfügig erhöht werden, während die Selektivität unverändert bleibt.

## 7. Zusammenfassung

In diesem Projekt konnte gezeigt werden, dass der Einbau von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren in Copolyimidmembranen Auswirkung auf die Trenneigenschaften in Pervaporationsexperimenten hat.

Durch eine Funktionalisierung der Nanotubes konnten homogene Membranen, sowohl kovalent vernetzt (MWCNT-OH) als auch mit Wasserstoffbrücken gebunden (MWCNT-COOH), hergestellt werden. In Pervaporationsexperimenten zeigten beiden Membrantypen veränderte Trenneigenschaften im Vergleich zu nativen Copolyimidmembranen. Hybridmembranen mit MWCNT-COOH (1 Gew.-%) zeigten im Vergleich einen erhöhten Fluss bei einer kaum veränderten Selektivität, sowie eine bessere Stabilität bei höherer Temperatur. Bei einer temperaturabhängigen Messung von 80 °C bis 100 °C und wieder zurück konnte eine bessere Stabilität und keine Hysteresiseffekte der Hybridmembran beobachtet werden. Bei höherer Feedkonzentration wurde kein Abfall der Selektivität der Hybridmembran beobachtet.

Pervaporationsexperimente mit kovalent vernetzten MWCNT-OH Hybridmembranen zeigten im Vergleich zu einer nativen Membran eine Zunahme des Flusses bei steigender Toluolkonzentration im Feed, während kein signifikanter Unterschied bei der Selektivität festzustellen war. Eine höhere Konzentration an MWCNT-OH (3,5 Gew.-%) in einer Hybridmembran führte nur zu einer geringfügigen Erhöhung des Flusses. Die Selektivität blieb annähernd unverändert.

## 8. Literatur

- [1] I. Bettermann, C. Staudt, Desulphurization of kerosene: Pervaporation of benzothiophene/n-dodecane mixtures, *Journal of Membrane Science*, 343, 2009, 119
- [2] D. Katarzynski, Pervaporation of multi component aromatic/aliphatic mixtures through copolyimide membranes, *Separation Science and Technology*, 43, (1), 2008, 59

- [3] Konietzny R., Bettermann I., Staudt C. , Membrane based removal of sulfur aromatic compounds from jet fuel, *2009 Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials*, page 61, 2010, USBN: 978-0-9806811-3-0
- [4] A. Hirsch, "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, 2002, pp. 1853-1859.
- [5] D. Sieffert and C. Staudt, "Preparation of Hybrid Materials Containing Copolyimides Covalently Linked with Carbon Nanotubes," *Separation and Purification Technology*, vol. 77, Dec. 2010, pp. 99-103.