

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**Neuartige Materialien für Kohlenstoffdioxid-  
Selektive Gastrennmembranen**

Markus M. G. Hammann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Tom Nilges

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Hon.-Prof. Dr. Richard W. Fischer

Die Dissertation wurde am 28. April 2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 16. Juli 2015 angenommen.



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN



WACKER LEHRSTUHL FÜR MAKROMOLEKULARE CHEMIE

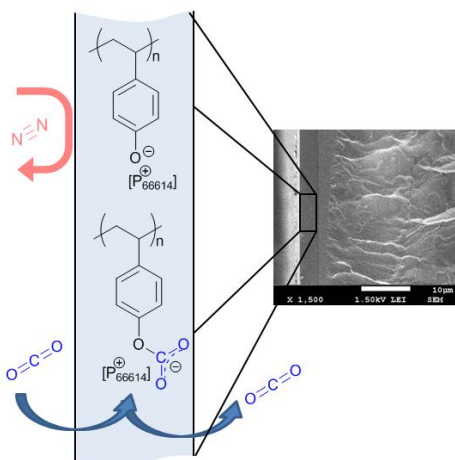
---

# Neuartige Polymere für Kohlenstoffdioxid-Selektive Gastrennmembranen

---

New Polymers for Carbon Dioxide-Selective Gas Separation Membranes

---



---

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Markus Hammann

Garching bei München, April 2015



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Bernhard Rieger für sein Vertrauen in einen chemiebegeisterten Wirtschaftsingenieur zur Promotion in seiner Arbeitsgruppe. Herrn Dr. Carsten Troll danke ich für seine tatkräftige Unterstützung in allen erdenklichen Belangen. Meinem ehemaligen Labornachbarn Dr. Stephan Salzinger und dem Rest des Arbeitskreises danke ich für viele fruchtbare Diskussionen und einen lebhaften Arbeitsalltag. Meiner Freundin Marie und meinen Eltern Irmgard und Detlev will ich für ihre Unterstützung und ihren Rückhalt danken.

# Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis.....	5
Kurzfassung .....	9
Abstract .....	10
1. Einleitung.....	11
1.1. Ökologische Bedeutung der CO <sub>2</sub> -Abscheidung .....	11
1.2. Industrielle Bedeutung .....	12
1.3. Technologievergleich .....	13
1.3.1. Druckwechseladsorption.....	14
1.3.2. Aminwäsche.....	15
1.3.3. Gaswäsche mit physikalischen Lösungsmitteln.....	17
1.3.4. Kryorektifikation .....	18
1.3.5. Membranverfahren .....	18
1.4. Zielsetzung .....	20
2. Theoretische Grundlagen .....	22
2.1. Verfahrenstechnische Aspekte .....	22
2.1.1. Führung der Gasströme .....	22
2.1.2. Triebkraft .....	23
2.1.3. Reihen- und Parallelschaltung .....	24
2.1.4. Membranaufbau.....	25
2.2. Gaspermeation durch unporöse Festkörper .....	27
2.2.1. Lösungs-Diffusions-Modell .....	28
2.2.2. Dual-Mode-Modell .....	31
2.2.3. Facilitated-Transport-Modell.....	32
2.3. Einfluss von Prozessparametern und Polymerstruktur .....	34
2.3.1. Temperatur und freies Volumen .....	34
2.3.2. Druck.....	37
2.3.3. Feuchtigkeit.....	37
2.3.4. Molekulare Struktur.....	38
2.4. Stereoreguläre Insertionspolymerisation .....	39
3. Ergebnisse und Diskussion .....	44
3.1. Materialauswahl.....	44

3.1.1.	Literaturüberblick .....	44
3.1.2.	Mit nukleophilen Anionen funktionalisierte Polymere .....	54
3.1.3.	Kationenscreening .....	55
3.2.	Poly(4-vinylphenolate).....	58
3.2.1.	Aromatische Modifikation .....	65
3.2.2.	Copolymerisation .....	69
3.2.3.	Permeabilität .....	71
3.2.4.	Stereoregularität.....	77
3.3.	Poly(acrylate) und Poly(methacrylate).....	80
3.4.	Poly(vinylphosphonate).....	81
3.5.	Ultradünne Selektive Schichten.....	82
3.5.1.	<i>Layer-by-Layer</i> -Selbstorganisation.....	82
3.5.2.	Chemische Gasphasenabscheidung .....	86
3.6.	Polymer / IL Komposit .....	88
4.	Zusammenfassung und Ausblick .....	93
5.	Experimentalteil.....	96
5.1.	Materialien und Methoden .....	96
5.2.	Synthese.....	100
5.2.1.	Trennaktive Schicht.....	100
5.2.2.	Stützmembranen.....	117
5.2.3.	Mehrschicht-Verbundmembranen .....	117
	Literaturverzeichnis.....	121

# Symbolverzeichnis

## Abkürzungen

Abb	Abbildung
AG	Aktiengesellschaft
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
APDMS	3-Aminopropyldimethylethoxysilan
APDIPS	3-Aminodiisopropylethoxysilan
ATR	Attenuated Total Reflection
Bspw.	Beispielsweise
Bzw.	Beziehungsweise
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CH <sub>4</sub>	Methan
CVD	Chemical Vapor Deposition
DBPO	Dibenzoylperoxid
DEGMEMA	Di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate
DI	Deionisiert
DIVP	Di(isopropyl) vinylphosphonat
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
DSC	Differential Scanning Calorimetry
<i>et al.</i>	und andere
FT	Facilitated Transport
GO	Graphenoxid
GPC	Gelpermeationschromatographie



Grds.	Grundsätzlich
GTR	Gas Transmission Rate
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
IL	Ionic Liquid
LbL	Layer-by-Layer
m	Multipllett
MAO	Methylaluminoxan
MAS	Magic-Angle-Spinning
MEA	Methanolamin
MeOH	Methanol
MMM	Mixed Matrix Membrane
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NEP	N-Ethylpyrrolidon
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
[P <sub>4444</sub> ]	Tetrabutylphosphonium
[P <sub>4441</sub> ]	Tributylmethylphosphonium
[P <sub>44414</sub> ]	Tributyltetradecylphosphonium
[P <sub>66614</sub> ]	Trihexyltetradecylphosphonium
PAA	Poly(acrylsäure)
PAH	Poly(allylamin) hydrochlorid
PAN	Poly(acrylnitril)
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PE	Polyelektrolyt
PEG	Poly(ethylenglykol)
PEI	Poly(etherimid)

PES	Poly(ethersulfon)
PIM	Intrinsisch poröses Polymer
PSA	Pressure Swing Adsorption
PSS	Natrium Poly(styrol sulfonat)
ppm	parts per million
PVA	Poly(vinyl alkohol)
PVPhOH	Poly(4-vinylphenol)
REM	Raster Elektronenmikroskopie
s	Singulett
SD	Solution Diffusion
SILM	Supported Ionic Liquid Membrane
SNV	Standard-Normal-Variate Transformation
TGA	Thermo-Gravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TiBA	Triisopropylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
TPSE	Thermoplastisches Silikonelastomer
UV	Ultraviolett

#### Lateinische Buchstaben

A	Fläche	$\text{m}^2$
c	Konzentration	$\text{mol L}^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
f	Freie Volumenfraktion	-
$G^\circ$	Freie Standard Gibbs Energie	$\text{J mol}^{-1}$
$H^\circ$	Freie Standard Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
H	Henry-Konstante	$\text{mol L}^{-1} \text{bar}^{-1}$

$l$	Membranstärke	m
$K$	Gleichgewichtskonstante	-
$k$	Geschwindigkeitskonstante	s <sup>-1</sup>
$M$	Molar	-
$n$	Stoffmenge	mol
$P$	Permeabilität	barrer
$p_i$	Partialdruck	bar
$pK_a$	neg. dek. Log. der Säurekonstante	-
$R$	Ideale Gaskonstante	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$S^\circ$	Freie Standard Entropie	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	K
$u$	Mittlere Geschwindigkeit	m s <sup>-1</sup>

#### Griechische Buchstaben

$\alpha$	Ideale Permeabilitäts-Selektivität	-
$\gamma$	Überlappungsfaktor	-
$\delta$	Chemische Verschiebung	ppm
$\Delta$	Differenz	-
$\varphi$	Relative Feuchtigkeit	-
$\phi$	Facilitation Factor	-
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm <sup>-1</sup>
$v_f$	Mittleres spezifisches freies Volumen	m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
$\theta$	Kontaktwinkel	°
$\rho$	Dichte	g cm <sup>3</sup>

## Kurzfassung

Die energieeffiziente CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Gasgemischen mit N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> besitzt große ökologische und ökonomische Bedeutung. Membranen übertreffen etablierte Trennverfahren im Hinblick auf Energie- und Wartungseffizienz, unterliegen bei Gasflussraten im technisch relevanten Maßstab jedoch einer begrenzten CO<sub>2</sub>/Leichtgas-Selektivität.

Neue, mit nukleophilen Anionen funktionalisierte Polymere wurden synthetisiert und ihre Eignung als CO<sub>2</sub>-selektive Membranwerkstoffe untersucht. Die reversible Bildung eines Phenol-Carbonat-Komplexes durch Tetraalkylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) wurde beobachtet, welche einen hochselektiven chemischen Transportkanal für CO<sub>2</sub> eröffnet. Die Nukleophilie der Phenolatverbindungen wurde durch aktivierende Gruppen am Aromaten weiter gesteigert. Durch Copolymerisation mit einem Oligo(ethylenglykol) methacrylat konnten die Filmbildungseigenschaften des Materials deutlich verbessert werden.

Mittels Beschichtung PDMS-basierter Trägerfilme wurden homogene und defektfreie Verbundmembranen mit idealen CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivitätswerten von bis zu  $\alpha_{CO_2/N_2} = 67,7 \pm 1$  bei 1 bar Transmembrandruck und 15 °C erzeugt. Im Literaturvergleich der Ein-Polymer-Membranen stellt dies einen bisher unerreichten Wert dar.<sup>1,2</sup> Eine Poly(4-vinylphenol)-basierte Trennschicht wurde mit einer CO<sub>2</sub>-reaktiven, aminosäurebasierten ionischen Flüssigkeit, Tributyltetradecylphosphonium Prolinat, beladen, um die unselektive Gasdiffusion durch die freie Volumenfraktion des Polymers stärker einzuschränken.

Die chemische Gasphasenabscheidung eines ultradünnen, intrinsisch unlöslichen Poly(thiophen)-Films wird als Methode vorgestellt, um Mikrodefekte poröser Stützmembranen zu verschließen. Die Beschichtung mit Graphenoxid-Nanosheets und Carbonsäure-funktionalisierten Silizium-nanopartikeln wird erprobt, um der Defektbildung bei elektrostatischen *Layer-by-Layer*-Selbstorganisation in der Membransynthese entgegenzuwirken.

## Abstract

The energy-efficient removal of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) from gas mixtures is of exceptional ecologic as well as economic significance. Membrane-based CO<sub>2</sub> separation surpasses established processes in terms of overall energy efficiency, modularity and ease of operation, but is subject to limited CO<sub>2</sub>/light gas-selectivity under high-throughput conditions.

A series of novel materials based on anion-functionalized polymers were synthesized and characterized with regard to their aptitude as CO<sub>2</sub>-selective membrane layers. A tetraalkylphosphonium poly(4-vinylphenolate) membrane exhibiting tunable CO<sub>2</sub>-affinity and competitive ideal CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation factors is presented. The reversible formation of a phenol-carbonate complex is revealed, giving rise to chemical CO<sub>2</sub> transport facilitation. Polymer stereoregularity is targeted to reduce polymer free fractional volume and unselective gas diffusion through the bulk. Swelling of a phenolate-ion-containing polymer layer with an amino acid ionic liquid, tributyltetradecylphosphonium L-prolinate ([P<sub>44414</sub>][Prolinate]), as a non-volatile, yet mobile CO<sub>2</sub> carrier agent is presented as a step towards a water-independent alternative to state-of-the-art hydrogel membranes.<sup>3</sup>

Chemical vapor deposition of an ultrathin, intrinsically insoluble poly(thiophene)-film is presented as a method to cure microdefects in porous substrates during membrane manufacture. Coating with graphene oxide nanosheets and carboxylic acid-functionalized silicon nanoparticles is discussed to mitigate defect formation in electrostatic layer-by-layer self-assembled nanocomposite membranes for gas separation.

# 1. Einleitung

## 1.1. Ökologische Bedeutung der CO<sub>2</sub>-Abscheidung

Der anthropogene CO<sub>2</sub>-Ausstoß aus der Verwertung fossiler Brennstoffe hat, seit Beginn der Industrialisierung, zu einem Anstieg der jahresdurchschnittlichen CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Erdatmosphäre von ca. 280 ppm auf über 400 ppm im Jahr 2014 geführt - dies ist der höchste Wert seit schätzungsweise 20 Mio. Jahren.<sup>4</sup> Von allen so genannten Klimagasen in der Erdatmosphäre liefert CO<sub>2</sub> den größten Beitrag zur globalen Erderwärmung, die wiederum eine Vielzahl an Folgen für ökologische und menschengemachte Systeme nach sich zieht. Der Weltklimarat identifiziert den anthropogenen CO<sub>2</sub>-Ausstoß mit einem statistischen Signifikanzniveau von über 90% als die Ursache von – unter anderem – in Frequenz und Intensität zunehmenden Überschwemmungen und Dürren in tropischen und subtropischen Erdregionen.<sup>5</sup> Eine weitere, indirekte Folge des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes ist der Anstieg der durchschnittlichen Hydrogencarbonatkonzentration der Weltmeere um ca. 28% seit Beginn der Industrialisierung, die ihrerseits erhebliche Auswirkungen auf marine Ökosysteme entfaltet.<sup>6</sup>

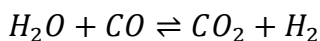
Um die Folgen des Klimawandels für die Weltwirtschaft in einem beherrschbaren Rahmen zu halten, gilt ein dauerhafter Maximalwert der atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Konzentration von 300 ppm als wissenschaftlicher Konsens.<sup>7</sup> Die Länder der Europäischen Union streben bis 2030 eine Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen um 40% im Verhältnis zum Niveau des Jahres 1990 an.<sup>8</sup> Eine aktuelle Zunahme der Nutzung fossiler Energieträger, insbesondere von Braun- und Steinkohle zur Erzeugung von elektrischem Strom, hauptsächlich in den Schwellen- aber auch in einigen Industrieländern, wird auf mittlere Sicht jedoch zu einem weiteren starken Anstieg der atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Konzentration führen.<sup>9</sup>

Der Energieeffizienz von CO<sub>2</sub>-Abscheidungstechnik und ihrer Integrierbarkeit in große, CO<sub>2</sub>-emittierende Anlagen (sog. *Large Point Sources*), kommt vor diesem Hintergrund eine entscheidende Rolle zu.

## 1.2. Industrielle Bedeutung

Über die Emissionsvermeidung aus der Verbrennung fossiler Energieträger durch *Post-Combustion Carbon Capture* (Trennproblem: CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)<sup>10</sup> hinaus, ist die CO<sub>2</sub>-Abtrennung auch beim „*Sweetening*“ in Erdgasförderung und Biomethanherstellung (Trennproblem: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>),<sup>11</sup> zwingend erforderlich. CO<sub>2</sub> verringert den Heizwert der jeweiligen Produktgase und führt, in Verbindung mit Feuchtigkeit, zur Korrosion der Gas-Infrastruktur. Es gelten dementsprechend niedrige CO<sub>2</sub>-Grenzwerte zur CH<sub>4</sub>-Einspeisung in lokale Gasnetze (Tabelle 1).

Ein weiteres großindustrielles Anwendungsfeld ist die Wasserstoff (H<sub>2</sub>)- und Synthesegasproduktion (CO, H<sub>2</sub>) durch Partielle Oxidation und Dampfreformierung aus Kohlenwasserstoffen (Trennproblem: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>), mittels derer aktuell rd. 95% der globalen H<sub>2</sub>-Produktion realisiert wird.<sup>3</sup> Die *Wassergas-Shift-Reaktion* dient in diesen Prozessen der Anreicherung des Produktgases mit H<sub>2</sub>:



Um die thermodynamische Limitierung der H<sub>2</sub>-Ausbeute und der CO-Umsetzung bei der *Wassergas-Shift-Reaktion* zu verringern, wird CO<sub>2</sub> als Koppelprodukt laufend aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden.

Tabelle 1 zeigt die jährlichen Produktionskapazitäten (Stand: 2010) und das prognostizierte Wachstum der genannten industriellen Anwendungsfelder bis zum Jahr 2020.<sup>12-14</sup> Unabhängig von zukünftigen regulatorischen Vorgaben zur CO<sub>2</sub>-Emissionsvermeidung ergibt sich, insbesondere bei der Biomethanproduktion, ein starkes Nachfragewachstum nach CO<sub>2</sub>-Trenntechnik auf mittlere Sicht.

**Tabelle 1:** Technisch bedeutende Prozesse mit Bedarf an CO<sub>2</sub>-Abscheidungstechnik.<sup>12-</sup>

<sup>14</sup> †: Nur Europa.

Produkt	Produktion p.a. 2010 [10 <sup>9</sup> Nm <sup>3</sup> ]	Progn. Wachstum bis 2020 p.a.	CO <sub>2</sub> nativ [Vol.%]	CO <sub>2</sub> spez. [Vol.%]
Biomethan	ca. 21 <sup>†</sup>	13,7%	25 – 45	< 6
Erdgas	ca. 3.200	1,5%	5 – 35	< 0,5
Wasserstoff	ca. 500	10%	15 – 40	< 0,01

Zunehmend wird CO<sub>2</sub> nicht mehr ausschließlich als unerwünschtes Nebenprodukt, sondern auch als ungiftiger, reichlich verfügbarer C<sub>1</sub>-Baustein für wertschöpfende Anwendungen in Betracht gezogen. Beispiele sind die katalytische bzw. enzymatische Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure, zu Methanol (MeOH) oder zu Methan als chemische Energiespeicher, die Umsetzung mit MeOH zu Dimethylcarbonat, sowie die direkte Copolymerisation mit Epoxiden zu Poly(carbonaten).<sup>15</sup> Auch diese Entwicklung erfordert, neben gesetzlichen Rahmenbedingungen und Anreizen zur CO<sub>2</sub>-Emissionsvermeidung, effektive und kostengünstige Technik zur CO<sub>2</sub>-Isolierung.

### 1.3. Technologievergleich

Die physiko-chemischen Besonderheiten von CO<sub>2</sub> sind zu seiner Abscheidung nutzbar. So besitzt CO<sub>2</sub> im Vergleich zu den unpolaren Gasen N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> ein deutlich größeres permanentes elektrisches Quadrupolmoment.<sup>16</sup> Zudem hat CO<sub>2</sub> als einziges der aufgeführten Gase ein elektrophiles Zentrum, welches von Nukleophilen unter Bildung einer kovalenten Bindung angegriffen werden kann.



**Tabelle 2:** Trennungsrelevante Eigenschaften von CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. †: Sublimation.

Gas	Permanentes elektrisches Quadrupolmoment [10 <sup>-40</sup> Cm <sup>2</sup> ]	Kinetischer Durchmesser [Å]	Siedepunkt bei Normaldruck [°C]
CO <sub>2</sub>	13,4 <sup>17</sup>	3,30	-78,5 <sup>†</sup>
N <sub>2</sub>	4,7 <sup>17</sup>	3,64	-196
CH <sub>4</sub>	-	3,80	-161,5
H <sub>2</sub>	1,73 <sup>18,19</sup>	2,89	-252
O <sub>2</sub>	-1,03 <sup>20</sup>	3,46	-183

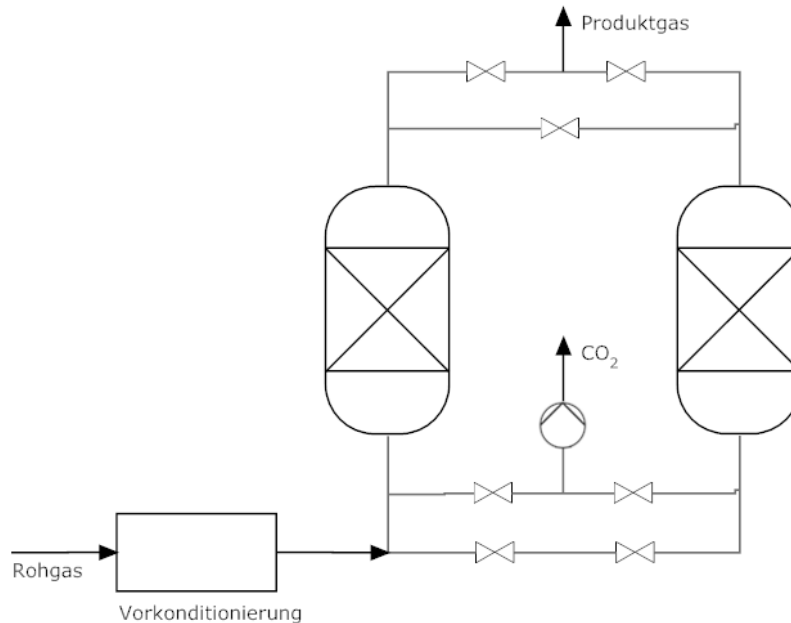
Der CO<sub>2</sub>-Trennschritt wird, nach dem Stand der Technik, durch Aminwäschen oder Druckwechseladsorption (*Pressure Swing Adsorption*, PSA) realisiert.<sup>21</sup> Als Alternativtechnologien gelten Gaswäschen auf Basis von rein physikalischen Lösungsmitteln sowie die Membrantechnik, die Gegenstand dieser Arbeit ist.

### 1.3.1. Druckwechseladsorption

Die Trennung bei der PSA beruht auf der selektiven Adsorption von CO<sub>2</sub> an einem porösen Feststoff – häufig Aktivkohle oder Zeolithe – bei Drücken zwischen 4 und 7 bar. Bei der Entspannung auf ein Druckniveau von ca 0,05 bar desorbiert CO<sub>2</sub>, und das Adsorbens wird regeneriert. Es werden mehrere Adsorptionstürme im Wechsel betrieben, um einen quasikontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten.

Aus der Fahrweise mit zyklischen Druckwechseln resultieren hohe Anforderungen an Material und Konstruktion der Anlage. Der Regelbarkeit auf variierende Betriebslast sind mit ±10% enge Grenzen gesetzt. Zudem muss der Feed getrocknet und entschwefelt sein, da

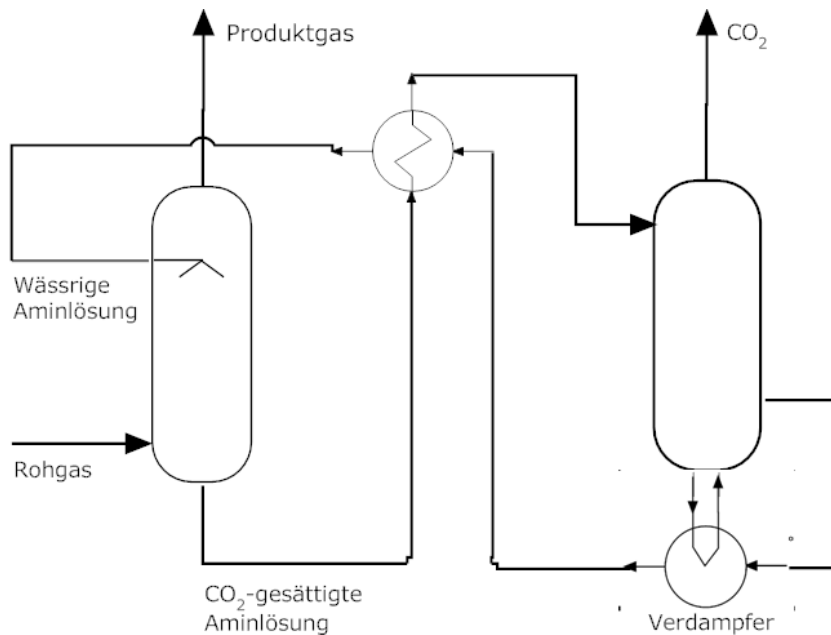
Wasser und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) bei der Adsorption mit  $\text{CO}_2$  konkurrieren.<sup>21</sup> Je nach Fahrweise tritt bei der PSA ein hoher Produktgasschlupf von bis zu 10% auf.



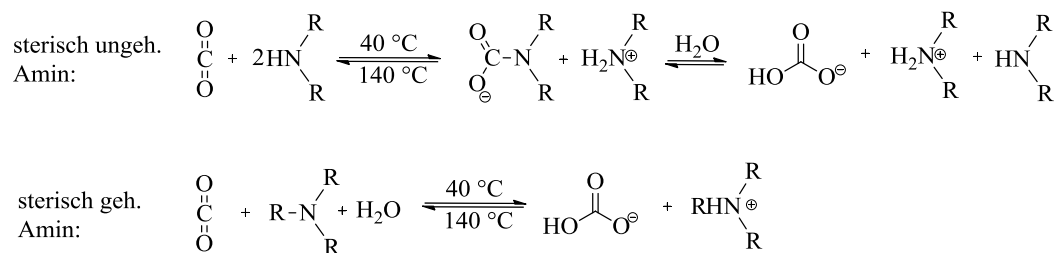
**Schema 1:**  $\text{CO}_2$ -Abscheidung durch Druckwechseladsorption.

### 1.3.2. Aminwäsche

Bei der Aminwäsche wird das Rohgas, unter Umgebungsdruck und -temperatur, durch eine wässrige Aminlösung - typischerweise Monoethanolamin (MEA) - gepumpt, welche unter Bildung von Carbamatsalzen und Hydrogencarbonat mit dem enthaltenen  $\text{CO}_2$  reagiert. Welches Reaktionsprodukt dabei bevorzugt entsteht, ist durch den Grad der sterischen Hinderung des Amins beeinflussbar<sup>22</sup> (Schema 3). Die gesättigte Aminlösung wird durch eine Desorptionskolonne zyklisiert und unter Wärmezufuhr regeneriert, wobei eine Erhitzung auf 140 - 160 °C notwendig ist, um das  $\text{CO}_2$  wieder vollständig auszutreiben.<sup>21</sup>



**Schema 2:** CO<sub>2</sub>-Abscheidung durch Gaswäsche mit wässrigen Aminlösungen.



**Schema 3:** Reaktionspfade der Carbamat- und Hydrogencarbonatbildung von CO<sub>2</sub> mit sterisch ungehinderten und gehinderten Aminen in Wasser.

Aus der hohen thermischen Stabilität der gebildeten Carbamatsalze, sowie der parasitären Wärmekapazität des enthaltenen Wassers, ergibt sich bei der Aminwäsche ein Energiebedarf, der weit über dem thermodynamischen Minimum zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung liegt.<sup>16</sup> Zudem tritt durch eine Reihe irreversibler Nebenreaktionen eine Langzeitdegradation der korrosiven und hochgiftigen Aminlösung auf.<sup>16,23</sup> Um einer vorzeitigen Aminzersetzung vorzubeugen, ist, wie bei der PSA, ein vorgelagerter Entschwefelungsschritt nötig.<sup>21</sup>

Vorteile der Aminwäsche sind, dass - von Dampfdruckänderungen der Waschlösung abgesehen - keine Druckwechsel auftreten, dass eine hohe Reinheit des Produktgases gewährleistet wird und dass kein

nennenswerter Produktgasschlupf auftritt. Zudem kann zur Lösungsmittelregeneration, sofern vorhanden, die Restwärme von verbundenen Prozessen genutzt werden. Im Fall der Biomethanherstellung ist der Anteil der Anlagen, die die Aminwäsche zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung nutzen, in Deutschland derzeit führend und steigt weiter an.<sup>21</sup>

### **1.3.3. Gaswäsche mit physikalischen Lösungsmitteln**

Im Unterschied zur Aminwäsche erfolgt die Abscheidung saurer Gase bei diesem Verfahren ausschließlich durch präferenzielle physikalische Dissolution. Die spezifische CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität der Lösungsmittel folgt dem Henry-Gesetz und ist proportional zum CO<sub>2</sub>-Partialdruck, sodass die physikalische Wäsche besonders bei solchen Anwendungen in Frage kommt, wo prozessbedingt bereits ein sehr hoher CO<sub>2</sub>-Partialdruck vorliegt.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über etablierte physikalische CO<sub>2</sub>-Wäschen. Nach Herstellerangaben entfällt bei den aufgeführten Prozessen die Notwendigkeit zur vorgelagerten Feinentschwefelung, was als Vorteil gegenüber der PSA und der Aminwäsche zu werten ist.<sup>21</sup>

**Tabelle 3:** Übersicht kommerzieller Gaswäschen mit physikalischen Lösungsmitteln.

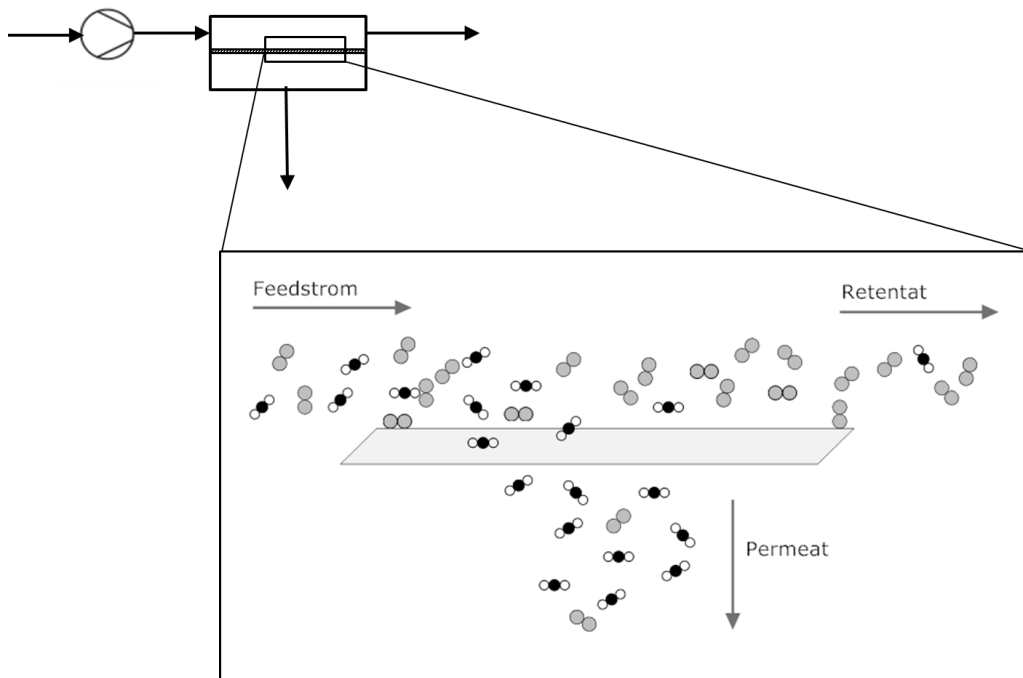
Lösungsmittel	Handelsname	Absorption [bar/°C]	Desorption [bar/°C]
Wasser	-	4-7 / 25	Umgebung
Poly(ethylenglykol) (PEG)	Selexol®	2-14 / 25	Umgebung
PEG-Dimethylether- Gemisch	Genosorb®	4-7 / 25	Umgebung / 80
Methanol	Rectisol®	3-7 / -40	Umgebung / -40
N-Methylpyrrolidon	Purisol®	3-7 / -15	Umgebung / -15

#### 1.3.4. Kryorektifikation

Die deutlichen Siedepunktdifferenzen (Tabelle 2) ermöglichen eine sehr saubere rektifikative CO<sub>2</sub>-Abscheidung (> 99,9%) bei hohen Drücken (60 bar) und niedrigen Temperaturen (-80 °C). Dem hohen erzielten Reinheitsgrad steht dabei ein enormer Energieaufwand zur Verdichtung und Abkühlung gegenüber, sodass dieses Verfahren nur als ergänzende Stufe zur Produktgasrückgewinnung aus bereits sehr CO<sub>2</sub>-reichen, kleinen Gasströmen interessant ist.<sup>21</sup>

#### 1.3.5. Membranverfahren

Die CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit Membranen basiert auf der präferenziellen Durchlässigkeit einer Gas-Feststoff-Phasengrenze für CO<sub>2</sub> gegenüber anderen Spezies im Gasgemisch. Über die Phasengrenze hinweg wird durch Verdichtung, Evakuierung oder ein Spülgas (*Sweep*), ein Druckgradient angelegt. Der Feedgasstrom wird dadurch in ein CO<sub>2</sub>-reiches Permeat und ein CO<sub>2</sub>-armes Retentat aufgespalten (Schema 4).



**Schema 4:** Funktionsweise der membranbasierten Gastrennung.

Durch ihre passive, vollkontinuierliche Betriebsweise gelten Membranverfahren als energieeffizient und wartungsarm. Ihr modularer Aufbau vereinfacht die Integration in bestehende Prozesse, sowie die flexible Skalierung durch Reihen- und Parallelschaltung.<sup>24</sup>

Als Nachteil der etablierten Membransysteme gilt der Konflikt zwischen erzieltm Trennfaktor (Selektivität) und erzielter Permeabilität von CO<sub>2</sub>. Dieser erstmals 1991 von Robeson beschriebene<sup>25</sup> und 2008 aktualisierte<sup>2</sup> empirische Trade-Off erzwingt die Abwägung zwischen Produktschlupf und CO<sub>2</sub>-Restgehalt im Produkt auf der einen, und einer hohen Membranoberfläche bzw. eines hohen Transmembrandrucks auf der anderen Seite.

**Tabelle 4:** Vor- und Nachteile verfügbarer CO<sub>2</sub>-Trenntechniken am Beispiel der Erd- und Biogasaufarbeitung. (unterdurchschnittlich, -; überdurchschnittlich, +; neutral, /)

Technologie	Energieeffizienz	Trennschärfe	Besonderheiten
PSA	/	-	Geringe Lastenflexibilität
Aminwäsche	--	++	Chemikalienverbrauch; Wärmezufuhr anstelle von Druckwechseln
Physikalische Wäsche	+	/	Nur bei sehr hohem $p_{CO_2}$ ; Gleichzeitige H <sub>2</sub> S-Entfernung
Kryorektifikation	--	++	Nur ergänzend
Membranverfahren	++	/	Permeabilitäts-Selektivitäts-Konflikt

#### 1.4. Zielsetzung

Die ideale CO<sub>2</sub>-Gastrennmembran kombiniert folgende Eigenschaften miteinander:

- Hohe CO<sub>2</sub>-Durchflussrate
- Niedrige Durchflussraten für N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>
- Beständigkeit gegen Korrosion, Druck und Temperatur
- Simple und kostengünstige Herstellung
- Hohe spezifische Oberfläche

Dabei kommen folgende Zielkonflikte auf: Chemisch inerte Polymermembranen unterliegen einem Trade-Off zwischen CO<sub>2</sub>-Permeabilität  $P_{CO_2}$  und der Selektivität  $\alpha_{CO_2/x}$ . Chemisch aktive, sog. *Facilitated Transport* (FT)-Membranen, sind hingegen intolerant gegenüber Veränderungen von relativer Feuchtigkeit, Temperatur und

Permeatdruck (Abschnitt 3.1.1.3). Mit der Stärke der trennaktiven Membranschicht steigen Simplizität der Herstellung und Beständigkeit der Membran, jedoch sinkt gleichzeitig die CO<sub>2</sub>-Durchflussrate (Abschnitt 2.2).

Diese Arbeit verfolgt ein neues Materialkonzept, um diesen Zielkonflikten zu begegnen. Mit nukleophilen Anionen funktionalisierte Polymere sollen erstmals gleichzeitig sowohl als mechanisch stabiler Membranwerkstoff, als auch als wasserunabhängige CO<sub>2</sub>-Trägerfunktionen dienen. Die Auswahl von Poly(anion) und Gegenkation soll unter den Gesichtspunkten von CO<sub>2</sub>-Affinität, sowie chemischer und thermischer Robustheit erfolgen.

Ist ein Plattform-Material gefunden und synthetisiert, soll es mittels gravimetrischer, kalorimetrischer und spektroskopischer Methoden auf seine Wechselwirkung mit CO<sub>2</sub> hin untersucht werden. Mittels gezielter struktureller Modifikation sollen daraufhin CO<sub>2</sub>-Affinität und Filmbildungseigenschaften optimiert werden.

Aus dem Material sollen testweise Flachmembranen dargestellt und die Gas-Permeabilität und -Selektivität untersucht werden.

Schließlich soll, in Zusammenarbeit mit der Wacker Chemie AG und dem Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, ein Modul aus CO<sub>2</sub>-selektiven, anisotropischen Hohlfaser-Verbundmembran hergestellt, und, in einer Testanlage der Linde AG, unter Mischgasbedingungen charakterisiert werden.



## 2. Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die prozesstechnischen Rahmenbedingungen und der makroskopische Aufbau technischer Gastrennmembranen vorgestellt. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen den Betriebsbedingungen, der molekularen Struktur und der Gaspermeabilität des trennaktiven Materials sowie dessen Modellierung betrachtet.

### 2.1. Verfahrenstechnische Aspekte

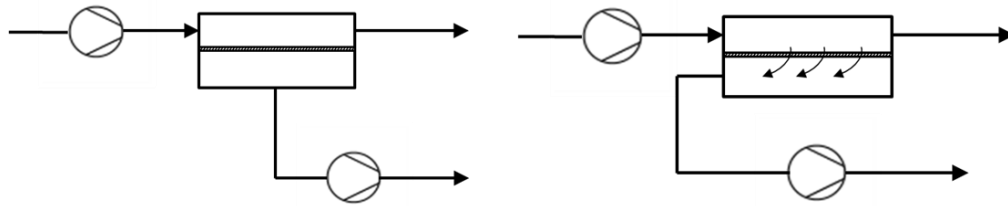
#### 2.1.1. Führung der Gasströme

Die räumlichen Orientierung von Permeat- und Feedstrom zueinander beeinflusst die Trennleistungen und die Anforderungen an die Membrangeometrie. Die tangentiale Anströmung der Membranoberfläche, wie sie bei Kreuz- und Gegenstrommodulen auftritt, hat sich gegenüber der radialen (*Dead-End*) Anströmung durchgesetzt, da sie den Rücktransport zurückgehaltener Verunreinigungen in die Bulkphase des Retentatstroms ermöglicht und somit die Ablagerung von Festkörperpartikeln und kondensierten Flüssigkeiten auf der Membranoberfläche, das sog. *Fouling*, verlangsamt.

Die Permeatführung im Gegenstrom, anstatt im Kreuzstrom, bewirkt eine effizientere Nutzung der Membranfläche durch einen größeren mittleren Konzentrationsgradienten über den Membranquerschnitt. Modellrechnungen von Merkel *et al.* zufolge ergibt der Einsatz von Gegenstrom- anstelle von Kreuzstrommembranen, am Beispiel der *Post-Combustion Carbon Capture*, Einsparungen von 38% der Membranfläche und 18% der Pumpleistung, bei gleichzeitiger Steigerung der CO<sub>2</sub>-Permeatkonzentration von 28% auf 41% nach der ersten Trennstufe.<sup>24</sup>

Dem Effizienzvorteil der Gegenstromführung steht beim Kreuzstrom der Vorteil einer simpleren Membrangeometrie und eines gleichmäßigeren Strömungs- und Druckprofils gegenüber, weshalb das

Kreuzstromprinzip in Hohlfasern und spiralgewundenen Membranmodulen nach wie vor der Stand der Technik ist.<sup>24</sup>



**Schema 5:** Membranbetrieb im Kreuzstrom (l.) und im Gegenstrom (r.).

### 2.1.2. Triebkraft

Das Membranverfahren ist auch dadurch charakterisiert, ob der treibende Partialdruckgradient durch

- (a) Kompression des Feeds
- (b) Anlegen von Vakuum auf der Permeatseite oder
- (c) Verwendung eines Sweepgases

erzeugt wird. Wie anhand von Modellgleichungen (Abschnitt 2.2) erkennbar ist, skaliert im Fall physikalischer Lösungs-Diffusions-Membranen der Permeatfluss linear mit der absoluten Partialdruckdifferenz über den Membranquerschnitt,

$$\Delta p = \bar{p} - \underline{p}$$

während bei FT-Membranen der Quadratwurzel des Partialdruckverhältnisses

$$\sqrt{\bar{p}/\underline{p}}$$

eine entscheidende Rolle zukommt. Die Kapitalkosten für Kompressionstechnik liegen deutlich niedriger als für Vakuumtechnik, sodass zur Erzeugung einer hohen absoluten Druckdifferenz Option (a) im Vorteil ist.

Für Option **(b)** spricht dagegen, dass Permeatseitig ein wesentlich geringerer Volumenstrom zur Verdichtung anfällt – insbesondere dann, wenn die im Permeat anzureichernde Gasspezies nur einen kleinen Anteil des Feeds ausmacht. Zudem wird bei FT-Membranen der hochselektive, chemisch erleichterte CO<sub>2</sub>-Transport durch ein geringes permeatseitiges CO<sub>2</sub>-Partialdruckniveau stark begünstigt (Abschnitt 2.2.3). Ein geringer Anteil der im Permeat anzureichernden Gasspezies im Feed und die Verwendung einer FT-Membran sprechen deshalb für Option **(b)**. Sollte der Feed Umgebungsdruck besitzen, ist eine geringfügige Feedkompression ergänzend nötig, um den Retentatstrom in Bewegung zu halten.

Bei Option **(c)** wird der CO<sub>2</sub>-Partialdruckgradient durch kontinuierliche Verdünnung des Permeats mit einem Sweepgas erzielt. In dem Fall, dass CO<sub>2</sub> in einem hohen Reinheitsgrad produziert werden muss, ist dabei auf eine einfache anschließende Trennbarkeit von CO<sub>2</sub> und Sweepgas zu achten. Überhitzter Wasserdampf stellt hier eine Option dar, da sich dieser durch Auskondensieren unter Umgebungsbedingungen rückgewinnen lässt – seine Verwendung erfordert allerdings eine entsprechend hohe Betriebstemperatur von rd. 140 °C.

Zusammenfassend:

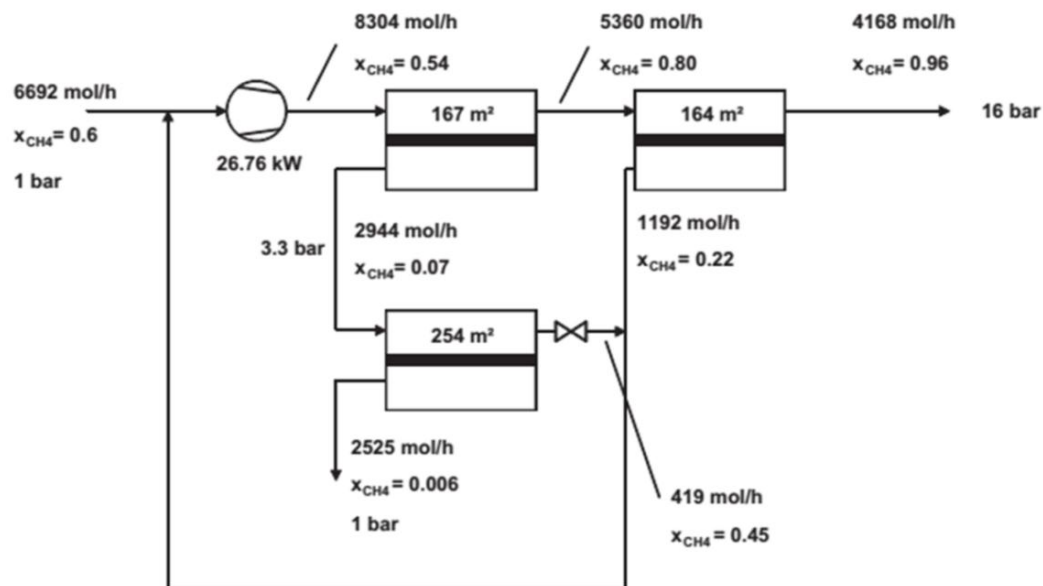
- Je größer der CO<sub>2</sub>-Anteil und je weniger selektiv die Membran, desto eher lohnt sich die Feed-Kompression.
- Je geringer der CO<sub>2</sub>-Anteil und je selektiver die Membran, desto eher lohnt sich die Evakuierung des Permeats.
- Bei ausreichend hoher Betriebstemperatur und Verfügbarkeit von überhitztem Wasserdampf bietet Sweepgas eine günstige Alternative zum Permeatvakuum.

### 2.1.3. Reihen- und Parallelschaltung

Durch Verschaltung mehrerer Membranmodule erhält das Membranverfahren einen wichtigen Freiheitsgrad. In Reihe geschaltete

Module, die jeweils eine hohe Permeabilität und eine geringe Selektivität aufweisen, approximieren das Verhalten eines einzigen Moduls mit geringer Permeabilität und hoher Selektivität. Auf diese Weise kann die von Robeson beschriebene Trade-Off Gerade durch Reihenschaltung auf einer gegebenen Isoquante „abgeschritten“ werden.<sup>2</sup>

Die Parallelschaltung mehrerer Membranmodule erlaubt die flexible Skalierung anhand des Feedgasstroms. Schema 6 zeigt beispielhaft ein über diese Freiheitsgrade optimiertes Membranverfahren zur Biogasaufbereitung unter gegebener Trennleistung und Permeabilität der Membran, Feedkomposition und Zielreinheit des Produktstromes.<sup>26</sup>



**Schema 6:** Optimale Verschaltung eines mehrstufigen Membranverfahrens zur Biogasaufbereitung unter folgenden Rahmenbedingungen:  $\alpha_{CO_2/CH_4} = 60$ ;  $GTR_{CO_2} \approx 3.900 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ;  $CH_4$ -Rückgewinnung: 99,6%.<sup>26</sup>

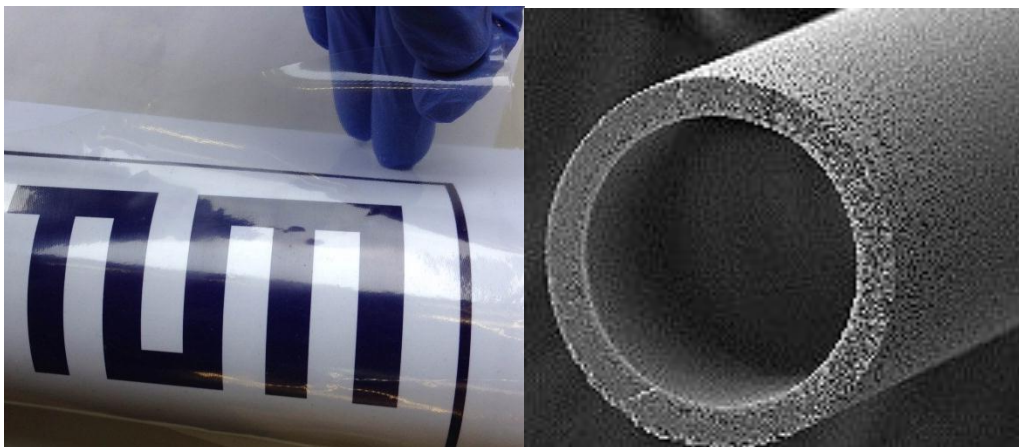
#### 2.1.4. Membranaufbau

Moderne Membranmodule bestehen entweder aus mit Hohlfasermembranen bestückten druckfesten Kartuschen oder aus spiralförmig gewundenen Flachmembranen (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Hohlfasermembranmodul (links)<sup>27</sup> und spiralförmig gewundenes Flachmembranmodul (rechts).<sup>28</sup>

Hohlfasermembranen sind in der Fertigung anspruchsvoller, besitzen aber durch ihre zylindrische Geometrie eine höhere mechanische Stabilität und ein günstigeres Oberflächen-Massen-Verhältnis als Flachmembranen. In dieser Arbeit werden zunächst unporöse Flachmembranen zum Screening selektiver Beschichtungen genutzt. Geeignete Materialien werden im Anschluss zum Modulbau auf eine HFM übertragen (Abbildung 2).

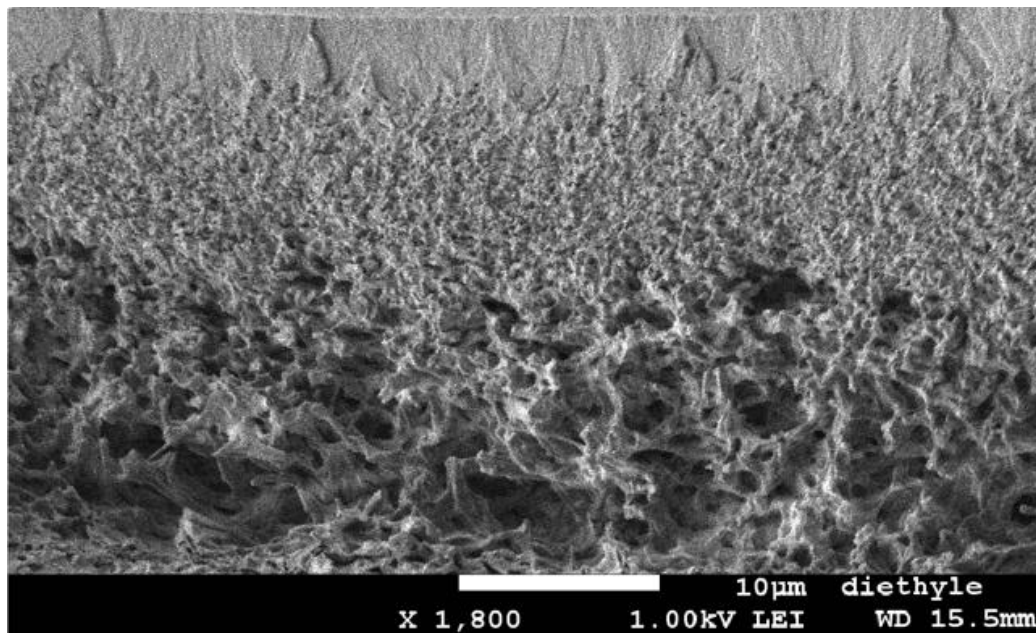


**Abbildung 2:** Fotografie einer transparenten Flachmembran (links, TUM) und REM-Aufnahme einer Dialyse-Hohlfasermembran (rechts, Fraunhofer IGB).<sup>29</sup>

Bei Mehrschicht-Verbundmembranen sorgt eine, häufig poröse, Stützmembran aus einem robusten und kostengünstigen Material für mechanische Stabilität, während die funktionale Beschichtung auf der Oberdruckseite der Membran, mit einer Stärke von ca. 0,05-5  $\mu\text{m}$ , den Trenneffekt hervorruft. Auf diese Weise können auch solche trennaktiven Materialien eingesetzt werden, die aufgrund mechanischer Defizite für

sich allein genommen keine stabile Film- bzw. Hohlfaserstruktur ausbilden können. Bei schichtartig aufgebauten Kompositmembranen kann zudem durch Minimierung der Trennschichtdicke die Gasflussdichte maximiert werden (Abschnitt 2.2.1).<sup>1</sup>

Um die Gasflussdichte durch die Stützmembran zu maximieren, wird häufig eine anisotropisch-poröse Struktur (Abbildung 3) angestrebt, die bspw. durch Phaseninversion erzielbar ist (Abschnitt 5.2.2).



**Abbildung 3:** Querschnitt einer asymmetrisch porösen thermoplastischen Silikonelastomer-Hohlfasermembran (hergestellt im iC4-Projektverbund vom Fraunhofer IGB, Stuttgart) in der REM-Aufnahme.

## 2.2. Gaspermeation durch unporöse Festkörper

Um Vorgaben zur Herstellung des CO<sub>2</sub>-selektiven Materials auf molekularer Ebene herzuleiten, wird die Theorie zur Gaspermeation durch eine stationäre Phase betrachtet.

Es existieren fünf mögliche Mechanismen zur Mischgastrennung mit Hilfe von Membranen: Knudsen-Separation, Größenexklusion, Lösungs-Diffusions-Separation, selektive Oberflächendiffusion und Kapillarkondensation. Die Größenexklusion und die Lösungs-Diffusions-Separation sind die Hauptmechanismen nahezu aller

Gastrennmembranen und werden detailliert betrachtet. Für eine Diskussion der übrigen Mechanismen sei auf die Ausarbeitung von Kentish *et al.* verwiesen.<sup>1</sup>

Die Trennung durch Größenexklusion (engl.: Molecular Sieving) setzt eine möglichst monodisperse Porengröße des Membranmaterials voraus, die zwischen den jeweiligen kinetischen Durchmessern der zu trennenden Gasmoleküle liegt. Da CO<sub>2</sub> einen geringeren kinetischen Durchmesser als N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> hat, kann so eine gewisse CO<sub>2</sub>-Selektivität gegenüber diesen Gasen erzielt werden, nicht jedoch gegenüber H<sub>2</sub> (Tabelle 2).

Membranen auf Basis von intrinsisch porösen Polymeren (PIMs)<sup>30</sup> und thermisch modifizierten Graphenen und Graphenoxiden<sup>31</sup>, sowie einige Anorganisch-Organische Hybridmembranen (MMMs),<sup>32</sup> machen sich die Größenexklusion zunutze.

Membranen auf Polymerbasis, die die weit größte technische Bedeutung haben, sind, mit Ausnahme der erwähnten PIMs, unporös. Der Gastransport durch sie wird üblicherweise mit dem Löslichkeits-Diffusions-(SD)-Modell beschrieben. Die Trennung von Gasspezies beruht hier sowohl auf unterschiedlich schneller Diffusion der Gase als auch auf ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in der Polymermatrix. Das SD-Modell sowie seine wichtigsten Erweiterungen werden im Folgenden detailliert beschrieben.

### 2.2.1. Lösungs-Diffusions-Modell

Das SD-Modell beschreibt in erster Näherung den Transport von Gasmolekülen durch einen unporösen Feststoff im Flussgleichgewicht (*steady state*). Es geht von Henry-Adsorption an der Grenzfläche der Membran zur Oberdruckseite aus, gefolgt von einer Fick'schen Diffusion des Gasmoleküls über den Querschnitt der Membran, und einer Henry-Desorption an der Grenzfläche zur Niederdruckseite. Löst man das Fick'sche Diffusionsgesetz für eine lineare Geometrie auf und setzt in die



Lösung jeweils das Henry-Gesetz für die Grenzflächenkonzentrationen ein, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

$$J_i = D_i \frac{(\overline{c_i} - \underline{c_i})}{l}$$

$$J_i = D_i S_i \frac{(\overline{p_i} - \underline{p_i})}{l}$$

Wobei der Ober- bzw. Unterstrich für die entsprechende Grenzfläche der Membran stehen. Es ist erkennbar, dass der Gasfluss  $J_i$  reziprok von Stärke der Membran  $l$  abhängt. Das Produkt aus Diffusions- und Löslichkeitskoeffizient wird als die Permeabilität  $P_i$  definiert. Seine Dimension ist in eckigen Klammern notiert.

$$P_i = D_i S_i; \left[ \frac{V \cdot l}{A \cdot p \cdot t} \right]$$

Wobei  $V$  für das Gasvolumen,  $A$  für die Membranfläche,  $p$  für den Transmembrandruck und  $t$  für die Zeit steht.

Innerhalb des SD-Modells ist die Permeabilität für jedes Membran-Gas-Paar spezifisch, weshalb sie häufig zum Vergleich der Trennleistung verschiedener Membranen herangezogen wird.

Historisch hat sich in der Membranliteratur für die Permeabilität die nicht-SI-Einheit „barrer“ ( $1 \text{ barrer} \equiv 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$ ) durchgesetzt. In dieser Arbeit wird diese Größe ausschließlich für den Vergleich mit Literaturwerten herangezogen. Zur Beurteilung anisotropischer Membranen ist die Gastransmissionsrate (GTR) besser geeignet, da sie nicht zwingend die Homogenität der stationären Phase zugrunde legt. Die GTR steht mit der Permeabilität in folgendem Zusammenhang:

$$GTR_i = \frac{P_i}{l}; \left[ \frac{V}{A \cdot p \cdot t} \right]$$



Die dimensionslose ideale Selektivität einer Membran für ein bestimmtes Gaspaar wird gemäß der nachstehenden Gleichung definiert und drückt das Permeabilitäts- bzw GTR-Verhältnis zweier Reingase aus.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{GTR_i}{GTR_j}$$

Im Hinblick auf das Membrandesign ist aus dem SD-Modell ersichtlich, dass eine Selektivität für eine bestimmte Gasspezies sowohl durch selektive Diffusion, als auch durch selektive Löslichkeit bewirkt werden kann. Die Diffusionsgeschwindigkeit jedoch folgt direkt dem kinetischen Durchmesser der Gasmoleküle (Tabelle 2). In Abwesenheit definierter Poren im Membranmedium muss eine signifikante Anreicherung von CO<sub>2</sub> im Permeatstrom daher über die bevorzugte Dissolution von CO<sub>2</sub> realisiert werden.

Durch kooperative und kompetitive Gas-Gas-Wechselwirkungen im technisch relevanten Mischgasfall kann die reale Selektivität deutlich von der idealen Selektivität, welche vom SD-Modell beschrieben wird, abweichen. Auch Wechselwirkungen zwischen dem Membranmaterial und den permeierenden Gasspezies rufen für den Gastransport wesentliche Phänomene auf, die durch das SD-Modell nicht beschrieben werden:

- Weichmachung der Membran durch eindringende Gasspezies (Plastifikation)
- Verdichtung des Membranvolumens durch den Transmembrandruck (Kompaktion)
- Sorptionsunterschiede durch morphologische und chemische Heterogenität des Membranvolumens

Insbesondere die trennaktive Schicht, die häufig aus einem glasartig-amorphem Polymer besteht und sich somit nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, neigt zu „nicht-idealem“ Verhalten. Ihre Permeabilitätswerte weichen daher zum Teil deutlich von der

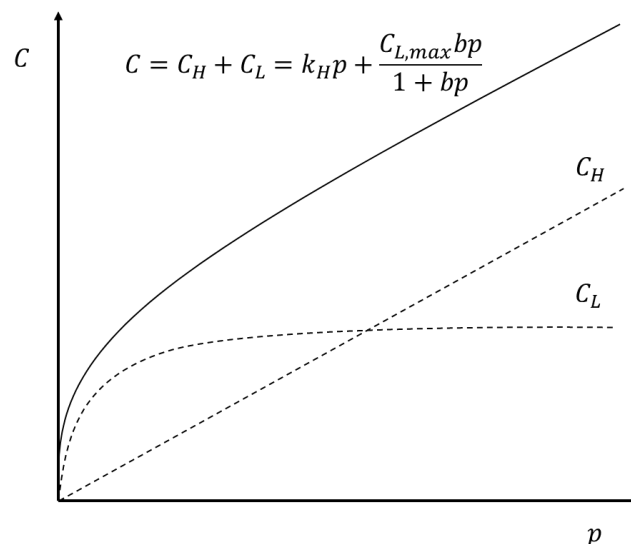
Vorhersage des SD-Modells ab. Hinzu kommen Besonderheiten im Verhalten besonders dünner Polymerfilme im Unterschied zum Verhalten der entsprechenden Polymere in Masse.<sup>33</sup>

Zur teilweisen Abbildung dieser Phänomene wurden differenziertere Modelle entwickelt, von denen im Folgenden kurz auf das Dual-Mode-Modell<sup>34-36</sup> eingegangen wird.

### 2.2.2. Dual-Mode-Modell

Zur Beschreibung des Transports von Gasmolekülen durch glasartige Polymere ist das Dual-Mode-Modell weit verbreitet.<sup>36</sup> Es geht von zwei unterschiedlich sorbierten Populationen derselben Gasspezies aus - einer Henry-Population, die im dichten Anteil des Polymers gelöst vorliegt, und einer Langmuir-Population, die sich im Exzessvolumen des glasartigen Polymers befindet (Schema 9).<sup>37</sup>

Durch Überlagerung beider Sorptionsarten entsteht eine für glasartige Polymere charakteristische Absorptionsisotherme (Schema 7).



**Schema 7:** Überlagerungseffekt Henry- $(C_H)$  und Langmuir- $(C_L)$  sorbierter Gaspopulationen in glasartigen Polymeren.<sup>35</sup>

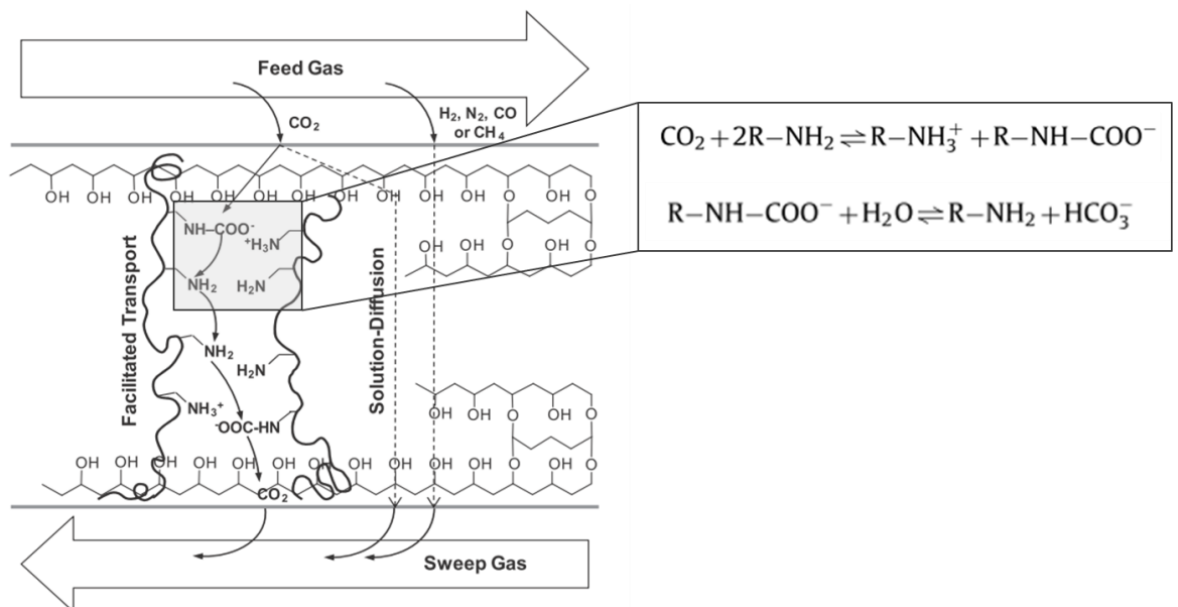
Die Gaspermeation durch glasartige Polymere ist dementsprechend nicht nur eine Funktion des relativen Partialdruckunterschieds, sondern auch eine Funktion der absoluten Partialdruckniveaus auf der Retentat-

und Permeatseite. Durch die Langmuirsorption, die im Niederdruckbereich dominiert, kann ein Löslichkeitsunterschied der Membrangrenzflächen realisiert werden, der überproportional zur Partialdruckdifferenz ist.

### 2.2.3. Facilitated-Transport-Modell

Das SD-Modell legt die Nonreaktivität der stationären Phase mit dem Permeat zugrunde. Auftretende Reaktionen können durch das *Facilitated-Transport-Modell* berücksichtigt werden.

Schema 8 stellt am Beispiel von Poly(allylamin) als kovalent fixierte CO<sub>2</sub>-Trägerspezies dar, wie durch chemisch erleichterten Transport gegenüber rein physikalischem Löslichkeits-Diffusions-Transport ein vielfach höherer Trennfaktor erzielt werden kann. Darüber hinaus verdeutlicht es, dass der gleichzeitig auftretende, weniger spezifische SD-Transport bestmöglich ausgeschlossen werden muss, um die Leichtgasspezies im Retentat anzureichern.



**Schema 8:** Vereinfachte Darstellung des chemisch erleichterten CO<sub>2</sub>-Transports in einer mit Wasser und Poly(allylamin) beladenen, quervernetzten Poly(vinylalkohol) Membran.<sup>38</sup>

Der gesamte resultierende CO<sub>2</sub>-Transport lässt sich mit nachstehender Gleichung ausdrücken. Sie stellt eine Erweiterung des SD-Modells um einen Term für den chemisch erleichterten Transport dar.

$$J_{CO_2} = \frac{D_{CO_2}}{l} \cdot (c_{CO_2,l=0} - c_{CO_2,l=1}) + \frac{D_{X-CO_2}}{l} \cdot (c_{X-CO_2,l=0} - c_{X-CO_2,l=1})$$

Der *Facilitation Factor*  $\phi$  gibt an, welcher Transportmechanismus überwiegt.

$$\phi = \frac{D_{X-CO_2} \cdot (c_{X-CO_2,l=0} - c_{X-CO_2,l=1})}{D_{CO_2} \cdot (c_{CO_2,l=0} - c_{CO_2,l=1})}$$

Setzt man voraus, dass sich auf der transportrelevanten Zeitskala die Assoziationsreaktion von CO<sub>2</sub> und Träger an den Grenzflächen im Gleichgewicht befinden, gilt:

$$c_{X-CO_2} = K \cdot c_{CO_2} \cdot c_X$$

Nach Schultz *et al.* lässt sich im vereinfachten Fall identischer Diffusivitäten von Träger und Träger-CO<sub>2</sub>-Komplex der *Facilitation Factor* auch ausdrücken als:<sup>39</sup>

$$\phi = \frac{c_X \cdot K \cdot D_X / D_{CO_2}}{(1 + K \cdot \underline{c_{CO_2}})(1 + K \cdot \overline{c_{CO_2}})}$$

Wobei  $\underline{c_{CO_2}}$  für die permeatseitige, und  $\overline{c_{CO_2}}$  für die retentatseitige CO<sub>2</sub>-Grenzflächenkonzentration steht. Ein größtmöglicher Wert von  $\phi$  ist wünschenswert, um die Selektivität der Membran zu maximieren.

$\phi$  durchläuft ein Maximum, wenn die Assoziationskonstante  $K$  von null gegen unendlich läuft. Intuitiv lässt sich dieses Ergebnis mit einer Betrachtung der beiden Grenzfälle bestätigen: Ist  $K = 0$ , verhält sich die Membran chemisch inert, und es tritt keine chemische Transporterleichterung auf. Strebt  $K$  aber gegen unendlich, findet permeatseitig keine Dissoziation statt. Die Trägerfunktionen sättigen sich mit CO<sub>2</sub> ab, und der Beitrag des chemisch erleichterten Transport

verschwindet ebenfalls. Der optimale Wert von  $K$  ergibt sich rechnerisch zu:<sup>39</sup>

$$K_{opt} = (\underline{c_{CO_2}} \cdot \overline{c_{CO_2}})^{-1/2}$$

### 2.3. Einfluss von Prozessparametern und Polymerstruktur

Die stromaufwärts vorgegeben Prozessbedingungen der CO<sub>2</sub>-Abscheidung unterscheiden sich, je nach Anwendungsgebiet, deutlich voneinander (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Prozessbedingungen technisch relevanter Anwendungsfelder zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung.

Eigenschaft	Biomethan	Erdgas	Rauchgas	Dampfref.
T <sub>Feed</sub> [°C]	25	25	50	40-190
p <sub>Feed</sub> [bar]	~13,7	~1,5	~1	20-50
φ <sub>Feed</sub> [%]	25 – 45	5 – 35	100	100
Trennproblem	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
Verunreinigungen	H <sub>2</sub> S	C <sub>n</sub> H <sub>(2+2n)</sub> , H <sub>2</sub> S, MeSH	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO	CO

Die Gaspermeabilität von Membranen ist eine Funktion von Löslichkeit, Reaktivität und Diffusivität (Abschnitt 2.2), sodass aus unterschiedlichen Prozessbedingungen grundverschiedene Materialanforderungen resultieren. In diesem Kapitel werden die Einflüsse der Prozessparameter und der Struktur des Membranpolymers auf diese Phänomene erfasst.

#### 2.3.1. Temperatur und freies Volumen

Die Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen CO<sub>2</sub>-Sorptionsgleichgewichts an den Grenzflächen der Membran und innerhalb des Membranvolumens kann allgemeingültig mit der Arrhenius-Gleichung

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}}$$

ausgedrückt werden. Mit „Sorption“ bzw. „Beladung“ der Membran ist dabei das Kollektiv von physikalischer und chemischer Absorption des Gases im Membranmaterial gemeint.

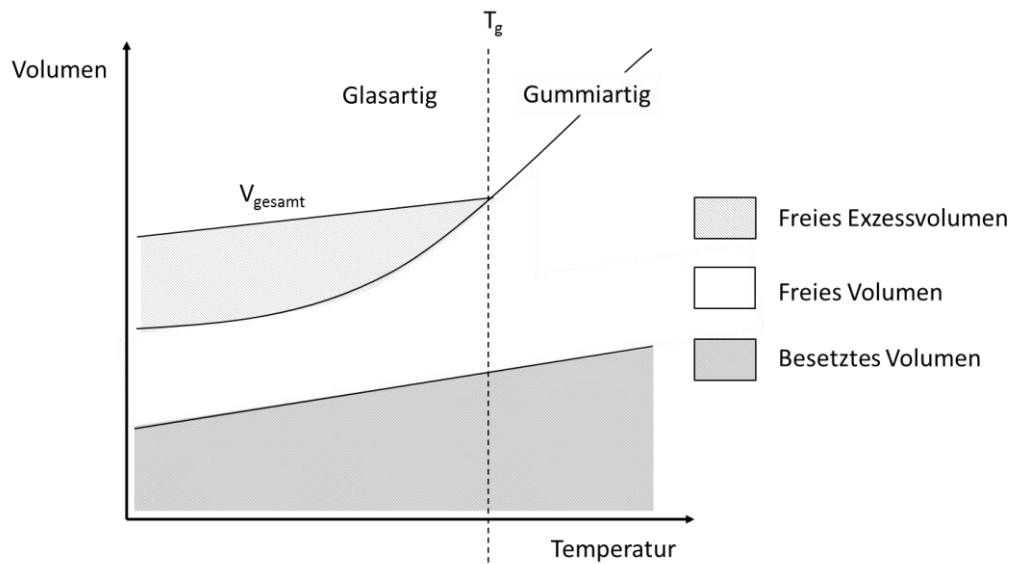
Als thermisch aktivierter Prozess folgt auch die Temperaturabhängigkeit der Gasdiffusion durch Flüssigkeiten und verdünnte Polymerlösungen dem Ansatz von Arrhenius. Im für Membranen relevanten Fall von Polymeren und dichten Polymerlösungen tritt jedoch eine deutliche Abweichung vom klassischen Diffusionsmodell auf. Diese Abweichung wird zumeist mit der Theorie von Cohen und Turnbull beschrieben.<sup>40</sup> Sie geht davon aus, dass ein Teil der freien Volumenfraktion eines Polymers durch „*Hole Free Volume*“ gegeben ist, welches einer ständigen thermischen Umverteilung unterworfen ist. Die Diffusion eines kleinen Moleküls in einem Polymer findet ausschließlich innerhalb dieser Volumenfraktion statt. Sie gleicht somit der Bewegung innerhalb eines Käfigs, dessen Begrenzungen durch unmittelbar benachbarte harte Sphären gegeben sind, und einer kooperativen thermischen Bewegung unterliegen.<sup>40</sup>

Die Gasdiffusion durch Polymermembranen ist demzufolge kein direkt thermisch aktivierter Prozess, sondern wird von der Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass sich in unmittelbarer Umgebung des Gasmoleküls gerade ein Loch in der Polymermatrix befindet. Mathematisch lässt sich dieser Zusammenhang wie folgt ausdrücken,<sup>40</sup>

$$D \sim u e^{\left(\frac{-\gamma v}{v_f}\right)}$$

wobei  $u$  die mittlere kinetische Geschwindigkeit der Gasmoleküle und  $\gamma$  ein numerischer Korrekturfaktor  $\leq 1$  für Überlappungen ist.  $v$  ist das mittlere Volumen, und  $v_f$  ist das mittlere freie Volumen der Polymermatrix je Molekül. Schema 9 zeigt qualitativ, wie diese spezifischen Volumina von der Temperatur abhängen.

Wesentlich für die Membransynthese ist, dass das freie Volumen keine Zustandsgröße ist, sondern stark von der thermischen und mechanischen Historie des Materials (Herstellung aus Schmelze oder aus Lösung, Geschwindigkeit des Abkühlens bzw. der Fällung, thermische Nachbehandlung, etc.) abhängt.



**Schema 9:** Qualitativer Zusammenhang zwischen freiem spezifischen Volumen und Temperatur eines amorphen Polymers.

Zur Berechnung der freien Volumenfraktion  $f$  wird das Van-der-Waals Volumen einer Wiederholungseinheit des Polymers über atomare Radii und Korrekturfaktoren für verschiedene Bindungslängen approximiert und zum experimentell ermittelten Volumen ins Verhältnis gesetzt.

$$V_{frei} = V_{exp} - V_{vdW}$$

$$f = 1 - \frac{V_{vdW}}{V_{exp}}$$

Der freie Volumenanteil vollständig kristalliner Homopolymere liegt typischerweise geringfügig oberhalb des freien Volumenanteils einer Schüttung von „harten Sphären“,  $f \approx 0,26$ .

Im Fall von amorphen Polymeren, der für diese Arbeit besonders relevant ist, entsteht zusätzliches freies Volumen durch statische und

dynamische strukturelle Unordnung,<sup>41</sup> wie ebenfalls in Schema 9 zu sehen ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die freie Volumenfraktion der Polyelektrolyte nach einer von Zhao *et al.* vorgeschlagenen Methode approximiert.<sup>42,43</sup>

Über das freie Polymervolumen beeinflusst die Temperatur sowohl Sorption als auch Diffusion in der Membran. Eine Studie von Rowe *et al.* bildet die kombinierten Temperatureffekte auf die Permeabilität ab, um die Vergleichbarkeit von bei unterschiedlichen Temperaturen charakterisierten Literaturbeispielen zu verbessern.<sup>44</sup>

### **2.3.2. Druck**

Die Absorption steigt mit dem Druck im Niederdruckbereich überproportional, und im Hochdruckbereich proportional an. Die Überproportionalität im Niederdruckbereich ist umso ausgeprägter, je stärker die chemische Wechselwirkungen zwischen Gas und Membranwerkstoff sind. (Abschnitte 2.2.2, 2.2.3)

Bei gegebener Gleichgewichts-Assoziationskonstante in FT-Membranen existieren optimale Grenzflächenkonzentrationen (Abschnitt 2.2.3) des zu transportierenden Gases, die wiederum von den (Partial-)druckniveaus auf Retentat- und Permeatseite abhängig sind.

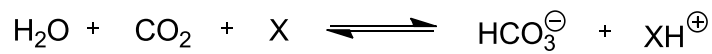
Eine Änderung der Diffusivität kann bei hohem Druck durch Deformation von geschlossenporigem Membranvolumen stattfinden.<sup>45</sup> Dieser Fall ist jedoch für diese Arbeit nicht von Bedeutung, weil nur mit Transmembrandrücken von bis zu 1 bar gearbeitet wurde.

### **2.3.3. Feuchtigkeit**

In Anwesenheit von Feuchtigkeit wird die Sorption wesentlich durch Koadsorption von Wassermolekülen beeinflusst (Abschnitt 2.2.3). Die Bildung und der Zerfall jeder CO<sub>2</sub>-Carrier-Verbindung ist Bestandteil eines Mehrkomponenten-Reaktionsgleichgewichts, dessen Lage vom Wassergehalt des Systems abhängt. Die Bildung von Hydrogencarbonationen aus Wasser und CO<sub>2</sub> unter Protonierung der



Lewis-basischen Trägerfunktion stellt dabei die wichtigste Teilreaktion dar.



X = Lewis-Base

In dem Fall, dass sowohl CO<sub>2</sub> als auch Wasserdampf aus einem Mehr-Komponentengemisch präferenziell durch die Membran permeieren, findet eine effektive Verdünnung des Permeats mit Wasserdampf statt, die den CO<sub>2</sub>-Partialdruckgradienten über die Membran und somit den CO<sub>2</sub>-Fluss erhöht.<sup>24</sup>

Die Beeinflussung der Diffusivität findet über die Plastifikation des Membranmaterials durch Wasserdampf (Steigerung) als auch durch die konkurrierende Besetzung des *Hole Free Volume* in der Polymermatrix (Absenkung) statt.

#### 2.3.4. Molekulare Struktur

Die molekulare Struktur der Membranwerkstoffe beeinflusst die CO<sub>2</sub>-Sorption durch ihre Polarität, sowie durch die Konzentration und Aktivität ihrer nukleophilen Funktionen (Abschnitt 2.2).

Mit dem polaren Charakter nehmen die Wechselwirkungen mit dem permanenten elektrischen Quadrupolmoment der CO<sub>2</sub>-Moleküle zu, was zu einer höheren CO<sub>2</sub>-Löslichkeit im Material führt. Empirisch belegt ist ein Anstieg der CO<sub>2</sub>-Aufnahme und damit auch der Löslichkeitsselektivität gegenüber Leichtgasen durch Halogenierung<sup>46</sup> und durch ionische Funktionen.<sup>47</sup>

Wie in Abschnitt 2.3.1 gezeigt, ist die Diffusivität sowohl der „freien“ Gasmoleküle als auch der mobilen Trägerkomplexe über

$$D \sim u e^{\left(\frac{-\gamma v}{v_f}\right)}$$

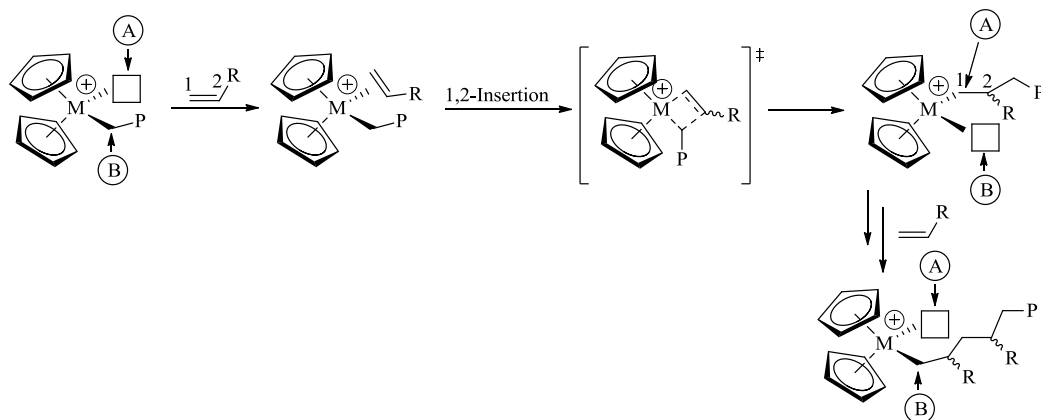
mit der freien Volumenfraktion des Polymers verbunden. Das strukturelle freie Volumen wird eingeschränkt durch:<sup>48</sup>

- Ausbildung von Wasserstoffbrücken / Dipol-Dipol Interaktionen
- Erhöhung der Kettensteifigkeit durch aromatische Ringe im Polymerrückgrat, Sterik, etc.
- steigende Taktizität (bei zwei Substituenten in  $\alpha$ -Position)
- steigenden Verzweigungs – und Vernetzungsgrad
- steigende Molmasse aufgrund des sinkenden Anteils flexibler Kettenenden

Ein hoher Verzweigungs- und Vernetzungsgrad wirkt zudem der Plastifikation durch eindringende Gasspezies entgegen.<sup>38</sup> Die aufgeführten Polymereigenschaften bewirken analog eine hohe Glasübergangstemperatur  $T_g$ , sodass ein hoher  $T_g$ -Wert gleichzeitig ein guter Indikator für einen hohen Diffusionswiderstand ist.<sup>35</sup>

## 2.4. Stereoreguläre Insertionspolymerisation

Die wichtigsten Systeme zur stereoregulären Polymerisation beruhen auf Homogen-Organometallkatalysatoren, die eine sterische Information enthalten. Ein bis heute verbreiteter Verlauf der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation wurde von Cossée und Arlman vorgeschlagen. Dabei handelt es sich um einen Koordinations-Insertions-Mechanismus (Schema 13).<sup>49</sup>



Schema 10: Polymerisation nach dem Cossée-Arlman Mechanismus.<sup>49,50</sup>

Nach der Aktivierung des Metallocendichlorids koordiniert im ersten Schritt die  $\pi$ -Bindung des Olefins an das Metallzentrum. Durch die Bindung des Olefins wird gleichzeitig die Bindung zur wachsenden Polymerkette geschwächt.<sup>50</sup> Im nächsten Schritt findet eine 1,2-Insertion des Olefins in die Metallalkylbindung statt. Die Insertion verläuft über einen viergliedrigen Übergangszustand, und kann auch als Migration des Alkylrests zum Olefin aufgefasst werden. Nach dem Insertionsschritt wird die zuvor freie Koordinationsstelle von der nun um zwei Kohlenstoffatome verlängerten Polymerkette besetzt. Die vor der Insertion vom Alkylrest besetzte Koordinationsstelle wird nach der Kettenverlängerung zur neuen freien Koordinationsstelle.<sup>49,50</sup>

Kaminsky und Brintzinger stellten 1985 fest, dass bei der Verwendung verbrückter, chiraler Metallocene mit  $C_2$ -Symmetrie die Insertion von Olefinen isoselektiv erfolgt.<sup>51</sup> Da die Strukturen der Chelatliganden Henkeln ähneln, werden diese  $C_2$ -symmetrischen Katalysatoren auch *ansa*-Metallocene genannt.<sup>51</sup> Meist werden verbrückte *Bis*(indenyl)liganden verwendet, die an verschiedenen Positionen Substituenten tragen können.<sup>50</sup> In der vorliegenden Arbeit wurden die *ansa*-Metallocene **1** und **2** als Katalysatoren verwendet (Abb. 8 und 9).

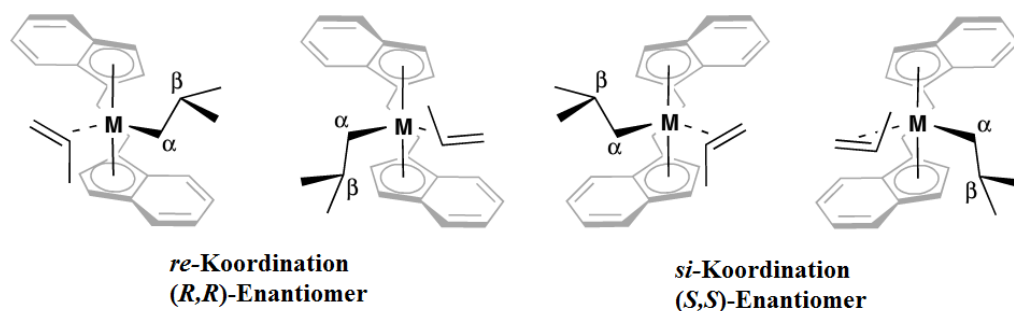
Am Beispiel der Polymerisation von Propen mit *rac*-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(1-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> **1** konnte geklärt werden, warum die Polyinsertion von Propen isospezifisch verläuft<sup>52</sup> - der Mechanismus lässt sich ebenso auf Styrol und dessen Derivate übertragen.<sup>50</sup>

Aufgrund der Ethylen-Verbrückung des *Bis*(Indenyl)-Liganden kann dieser, im Gegensatz zu unverbrückten  $\eta^5$ -Cyclopentadienylliganden, nicht frei rotieren, sondern ist in seiner Position fixiert.<sup>53</sup> Nach der Aktivierung des chiralen Katalysators orientiert sich die wachsende Polymerkette, die ebenfalls an das Zirkoniumzentrum koordiniert, so im Raum, dass sie einen möglichst großen Abstand zu dem großen und unbeweglichen *Bis*(Indenyl)-Liganden hat.<sup>50,52-54</sup> Die anschließende Koordination des Olefins erfolgt aus sterischen Gründen so, dass der

Substituent des Olefins und die wachsende Polymerkette *anti* zueinander stehen (Schema 14). Die *anti*-Stellung ist dabei um 3 bis 4 kJmol<sup>-1</sup> stabiler als die *syn*-Stellung und damit stark bevorzugt.<sup>50,52,53</sup>

Abhängig davon, welches der beiden Enantiomere von *rac*-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(1-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> betrachtet wird, handelt es sich bei der günstigsten Anordnung um die *si*- oder *re*-Koordination. Schema 14 zeigt jeweils die energetisch günstigsten Anordnungen bei der Propenkoordination an die beiden Enantiomere des Racemats.<sup>50</sup> Die energetisch günstigste Anordnung der Liganden wirkt sich auch auf den viergliedrigen Übergangszustand der Insertion und damit auf die Taktizität des Polymers aus.<sup>50,52-54</sup>

Das Prinzip der Stereokontrolle lässt sich auch auf heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren wie das verwendete System TiCl<sub>4</sub>/TMA übertragen, wobei die Ausrichtung des Polymerrests und des Olefins im Raum nicht durch verbrückte Liganden, sondern durch die Festkörperstruktur der Titanverbindung bedingt wird.<sup>50,52</sup>



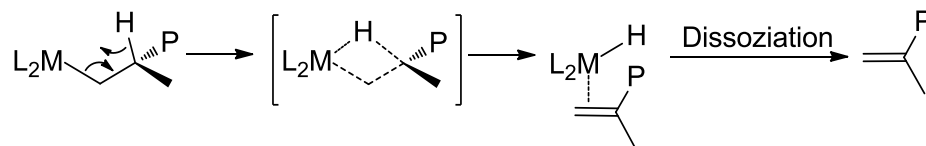
**Schema 11:** Stabilste Koordination von Propen an *rac*-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(1-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>.<sup>50</sup>

Aus Schema 11 geht auch hervor, dass bei C<sub>2</sub>-symmetrischen Katalysatoren mit verbrückten *Bis*(Indenyl)-Liganden die beiden nach dem Cossè-ArIman Mechanismus alternierenden freien Koordinationsstellen homotop sind und damit vor der Insertion immer dieselbe Relativkonfiguration erzwingen. Das Monomer und der Polymerrest stehen somit stets *anti* zueinander, unabhängig davon,

welche Koordinationsstelle vom Olefin besetzt wird.<sup>50,52,53</sup> Aus diesem Grund erfolgt auch die Insertion immer isoselektiv.

Da der Katalysator die enantioselektive Olefininsertion bewirkt (*enantiomorphic site control*) und nicht der Substituent am Polymer (*chain-end control*), führt ein Insertionsfehler nicht zu einer Umkehr der Konfigurationspräferenz.<sup>50</sup>

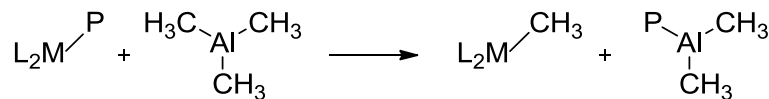
Die Polyinsertion steht in Konkurrenz zur  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung. Dabei entsteht unter Hydridtransfer auf das Übergangsmetall aus der koordinierten Polymerkette das zugehörige  $\alpha$ -Olefin. Die Reaktion verläuft, wie die Insertion auch, über einen viergliedrigen Übergangszustand (Schema 12).<sup>54</sup> Nach der Bildung des Olefins ist die Polymerisation beendet.



L = Ligand  
P = Polymerkette

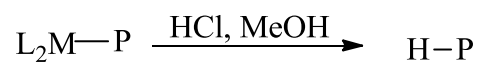
**Schema 12:**  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung.<sup>54</sup>

Eine weitere wichtige Abbruchsreaktion ist die  $\sigma$ -Bindungsmetathese, der Austausch des Polymers durch eine Alkylgruppe des Aluminiumorganyls, das als Cokatalysator dient. (Schema 16).<sup>50</sup>



**Schema 13:** Transfer der Polymerkette auf das Aluminiumorganyl am Beispiel von TMA.<sup>50</sup>

Darüber hinaus kann die Polymerisation auch durch Anwesenheit acider Verbindungen abgebrochen werden (Schema 14).



**Schema 14:** Abbruch durch Brønsted-Säuren.<sup>50</sup>

Säuren protonieren zudem die Alkylaluminiumverbindung, sodass die Polymerisation durch kontrollierte Zugabe von Brønsted-Säuren gezielt beendet werden kann.<sup>50</sup>

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Materialauswahl

Aus der Parameteranalyse in Kapitel 2.3. folgt für die Materialauswahl:

- Je polarer und nukleophiler das Membranmaterial, desto höher ist die Beladungspräferenz für CO<sub>2</sub>.
- Je kompakter und dichter eine FT-Membran ist, desto höher ist der *Facilitation Faktor* und damit die CO<sub>2</sub>-Selektivität.

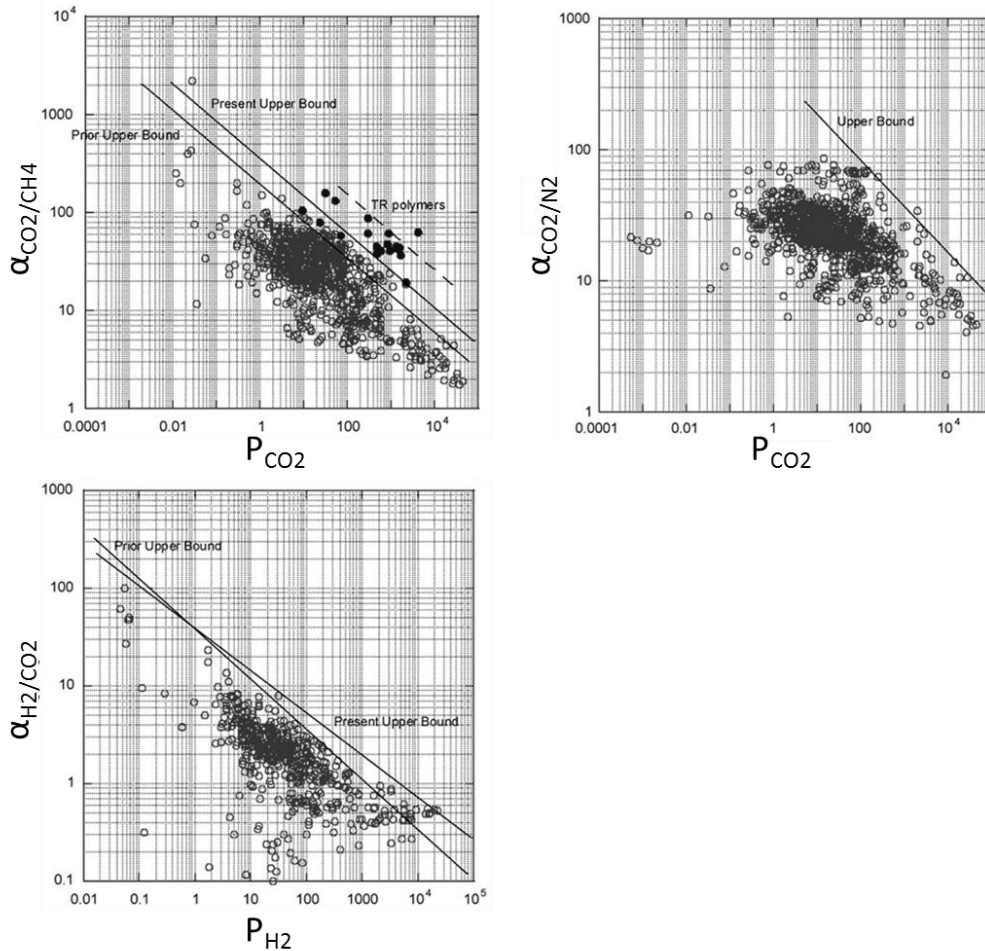
Für die Verfahrenstechnik folgt:

- Mit sinkender Temperatur sinkt die Diffusivität und steigt die CO<sub>2</sub>-Löslichkeitsselektivität.
- Ein niedriges permeatseitiges CO<sub>2</sub>-Partialdruckniveau ist umso wichtiger, je stärker die physikochemischen Wechselwirkungen zwischen CO<sub>2</sub> und Membran sind.

Die Patentliteratur gibt einige erfolgreiche Strategien wieder, die sich an diesen Vorgaben orientieren. Ein Überblick dient der Materialauswahl in dieser Arbeit.

#### 3.1.1. Literaturüberblick

Die Vielzahl der veröffentlichten CO<sub>2</sub>-Membranmaterialien wird, entsprechend ihrer Trennleistung, in den „*Robeson Plots*“<sup>12</sup> fortlaufend eingetragen und verglichen.



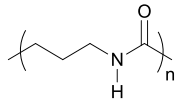
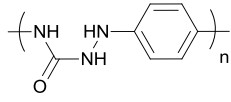
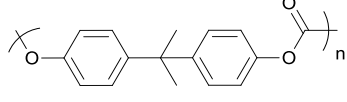
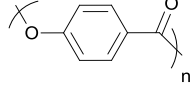
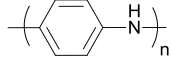
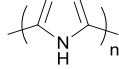
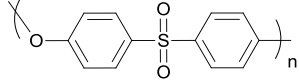
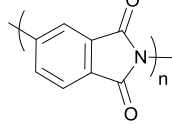
**Abbildung 4:** Trade-Off-Geraden für die Gaspaare (im Uhrzeigersinn): CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.<sup>2</sup> Abszisse: Permeabilität in barrer (10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> mmHg<sup>-1</sup>); Ordinate: Selektivität der entspr. Gaspaare.

### 3.1.1.1. *Polymermembranen*

Die ersten Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung wurden auf der Basis von aus der Umkehrosmose bekannten Celluloseacetatmembranen entwickelt.<sup>55,56</sup> Die CO<sub>2</sub>-Trennleistung reiner Celluloseacetatmembranen nimmt unter Dauerlast jedoch stark ab, da sie durch CO<sub>2</sub>-Beladung zur Plastifikation mit einhergehendem Verlust der porösen Morphologie und zur Kompaktion unter dem Transmembrandruck neigen.<sup>1</sup> In der Folge wurden Membranen zunehmend aus Polymeren mit höherer chemischer und mechanischer Beständigkeit hergestellt (Tabelle 6).



**Tabelle 6:** Übliche Werkstoffe von Ein-Polymer-Membranen.

Bezeichnung	Strukturmotiv	Patente
Poly(amide)		57-63
Poly(semicarbazide)		64
Poly(carbonate)		65-69
Poly(arylate)		70,71
Poly(aniline)		72,73
Poly(pyrrole)		74
Poly(sulfone)		75-82
Poly(imide)		83-86

Innerhalb einzelner Polymerklassen kommt es durch die Modifikation mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (Morphologie) oder mit funktionalen Gruppen (Reaktivität) zu weiterer Variation. Zudem unterscheiden sich Membranen gleichen Ausgangsmaterials wesentlich durch eine voneinander abweichende Herstellungshistorie, bspw. durch unterschiedliche Lösungsmittelsysteme oder thermische Nachbehandlung.

Durch Blending und Copolymerisation hergestellte Mehr-Polymermembranen werden die Vorteile gummi- und glasartiger Polymere miteinander kombiniert. Eine harte Polymerkomponente bildet eine mechanisch robuste Trägerstruktur aus, innerhalb derer die weiche Komponente semipermeable Mikrodomänen formt. Mit dieser Strategie wurden die Trennleistung von Ein-Polymer-Membranen übertroffen.<sup>87-92</sup> Kommerziell verfügbare Mehr-Polymer-Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung werden bspw. aus Poly(ether-block-amid) (*PEBAX®*) hergestellt.

### ***3.1.1.2. Anorganische und Organisch-Anorganische Hybridmembranen (MMMs)***

Anorganische Membranen zur Gastrennung existieren in nichtporöser und in poröser Form. Nichtporöse Membranen aus Palladiumlegierungen werden in der H<sub>2</sub>-Abscheidung, nichtporöse Perovskitmembranen in der O<sub>2</sub>-Abscheidung angewendet.<sup>93</sup>

In der CO<sub>2</sub>-Abtrennung sind anorganische Membranen besonders für Hochtemperaturanwendungen interessant, die für Polymermembranen nicht zugänglich sind. Eine hohe CO<sub>2</sub>-Beladung der Membran wird durch Funktionalisierung der Poren mit einem CO<sub>2</sub>-affinen, elektronenreichen Metalloxid erreicht.<sup>94</sup> Mit Bariumtitanat (BaTiO<sub>3</sub>) funktionalisierte Membranen mit Porengrößen von 1 nm erreichen auf diese Weise einen Trennfaktor CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> von 18,4 bei 500 °C.<sup>94</sup> Damit liegen sie in der Nähe des „*Robeson Upper Bound*“ und sind in der Trennleistung mit Polymermembranen vergleichbar.

Durch Dispersion anorganischer Partikel in einer kontinuierlichen Polymerphase werden hybride, sog. „*Mixed Matrix Membranes*“ (MMMs) erhalten.<sup>95</sup> Es sind drei Effekte des Einschlusses anorganischer Partikel auf die Trennleistung der resultierenden Membran beschrieben:

- Induktion einer Größenselektivität durch Funktion als Molekularsiebe

- Erhöhung der Permeabilität auf Kosten der Selektivität durch Störung von Ausrichtung und Zusammenlagerung der Polymerketten
- Verringerung der Permeabilität durch Funktion als Gasbarrieren

Literaturbeispiele für dispergierte mikroporöse Partikel sind die Zeolithe 4A,<sup>96</sup> KFI, H-ZK-5, Na-SSZ-13, SAPO-34 und SAPO-44.<sup>97</sup> Der ideale Größenwert für die dispergierten Partikel liegt laut Rojey *et al.* zwischen 200 und 900 Å.<sup>98</sup> Da eine mangelnde Kompatibilität der Partikel mit der Polymerphase nach Abzug des Lösungsmittels zur Entstehung von Mikrohohlräumen und somit zu unselektiver Bulk-Permeation führt,<sup>96</sup> ist ein Ziel der MMM-Forschung die Kompatibilisierung der Partikel mit der Polymerphase, bspw. durch chemisches Aufpfropfen von Organosiliziumverbindungen auf die Partikeloberfläche.<sup>97</sup> Ein Beispiel für den positiven Effekt der Kompatibilisierung des Systems Na-SSZ-13 / Poly(vinylacetat) auf die CO<sub>2</sub>-Trennleistung ist in Tabelle 7 dargestellt.<sup>99</sup>

**Tabelle 7:** Effekt der Oberflächenfunktionalisierung von Molekularsieben mit 3-Amino-propyldimethylethoxysilan (APDMS) bzw. 3-Aminodiisopropylethoxysilan (APDIPS) auf die CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität einer MMM. Kontinuierliche Phase: Poly(vinylacetat).<sup>99</sup>

Anorg. Partikel	Selektivität (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
Na-SSZ-13	34,7
Na-SSZ-13 * APDMS	51,2
Silicalit	32,3
Silicalit * APDIPS	36,9
Silicalit * APDMS	43,1

### 3.1.1.3. Membranen mit chemisch erleichtertem Transport (FT-Membranen)

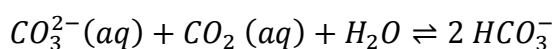
Aus der Biochemie ist eine Vielzahl von Prozessen bekannt, die mittels Permeat-spezifischer Trägerverbindungen den Transport einer

ausgewählten Substanz über einen Konzentrationsgradienten beschleunigen. Beispiele sind der Transport von elementarem Sauerstoff durch Blut mit Hilfe des Hämoglobins<sup>100,101</sup> und der Transport von Kaliumionen durch lipide Zellwände mit Hilfe von Valinomycin.<sup>102,103</sup> Die Bindungsselektivität des Valinomycins für Kaliumionen im Verhältnis zu Natriumionen beträgt  $10^6$  - es stellt somit ein exzellentes Vehikel für den selektiven Kaliumtransport durch die Zellwand dar. In Abschnitt 2.2.3 wird die Theorie zum chemisch erleichterten Transport näher beschrieben.

Im Labormaßstab ist es mit FT-Membranen gelungen, den von Robeson beschriebenen Trade-Off zwischen Permeabilität und Selektivität der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung deutlich zu überwinden.<sup>3</sup> Aufgrund von Problemen der mechanischen und chemischen Stabilität hat bislang jedoch keine Übertragung in den industriellen Maßstab stattgefunden.

Die  $\text{CO}_2$ -reaktive Komponente aller bislang beschriebenen FT-Membranen besitzt eine nukleophile Funktion, um das elektronenarme Kohlenstoffatom des  $\text{CO}_2$  kovalent zu binden. Es sind sowohl innerhalb der Polymermatrix fixierte als auch frei bewegliche Trägerverbindungen beschrieben. Die Funktionsweise einer im Polymer verankerten Trägerverbindung, das „*Hopping*“, ist in Schema 8 illustriert.

Das erste Patent, das eine  $\text{CO}_2$ -Membran mit chemisch erleichtertem Transport abdeckt, stammt aus dem Jahr 1967<sup>104</sup> und beschreibt mit wässriger Carbonatlösung gequollene Zelluloseacetatfilme.  $\text{CO}_2$  wird an der Grenzfläche adsorbiert und reagiert mit Wasser und in Anwesenheit von Carbonat zum Hydrogencarbonat. Carbonation und Wasser fungieren gemeinsam als Träger und erhöhen so die effektive  $\text{CO}_2$ -Beladung der Membran.



Diese Reaktion läuft auf der Feed-Seite der Membran mit positivem Nettoumsatz ab. Die  $\text{HCO}_3^-$ -Anionen diffundieren auf die Permeatseite

der Membran, wo aufgrund des niedrigeren CO<sub>2</sub>-Partialdrucks die Rückreaktion stattfindet und CO<sub>2</sub> wieder in die Gasphase übergeht. Der Transport ist innerhalb des Membranvolumens folglich nicht mehr nur durch den CO<sub>2</sub>-Konzentrationsgradienten getrieben, sondern zusätzlich durch den Konzentrationsgradienten des CO<sub>2</sub>-Komplexes, in diesem Fall HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Durch Einschluss von Katalysatoren, welche sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion beschleunigen, bspw. Arsenitsalze, wird die kinetische Limitierung der langsamen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bildung verringert und eine weitere deutliche Steigerung der CO<sub>2</sub>-Permeabilität erzielt (Tabelle 8).

Die Sättigung des Membranvolumens mit Wasser trägt auf eine zweite Art zur CO<sub>2</sub>-Selektivität bei: Es besetzt die freie Volumenfraktion der Polymermatrix und schränkt so die physikalische Diffusion der unpolaren Gasspezies ein.

**Tabelle 8:** Steigerung von CO<sub>2</sub>-Permeabilität und –Selektivität einer mit Wasser gequollenen Celluloseacetatmembran durch Beladung mit Kaliumhydrogencarbonat (KHCO<sub>3</sub>) und Natriumarsenit (NaAsO<sub>2</sub>).<sup>104</sup>

Träger / Füllstoff	CO <sub>2</sub> -Permeabilität [barrer]	$\alpha_{CO_2/O_2}$ [-]
H <sub>2</sub> O	400	22
2 M KHCO <sub>3</sub>	500	78
2 M KHCO <sub>3</sub> + 0,5 M NaAsO <sub>2</sub>	2.000	600-800

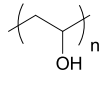
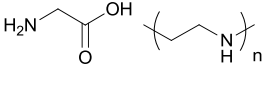
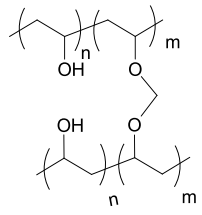
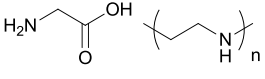
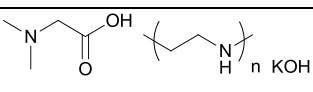
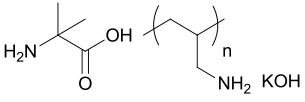
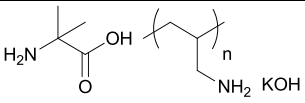
In allen FT-Membranen der Patentliteratur verbleibt eine grundsätzliche Wasserabhängigkeit der Membran. Die Austrocknung durch Ausrinnen oder Verdampfen der wässrigen Flüssigphase führt dementsprechend zu einem nahezu vollständigen Funktionsverlust. So berichten Wang *et al.*, bei einer FT-Verbundmembran aus Poly(sulfon) und quervernetztem

Poly(vinylamin), von einem CO<sub>2</sub>-Permeabilitätsverlust von über 90% nach 35 Betriebstagen unter einem CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Feed.<sup>105</sup>

Mit Trägerverbindungen (bspw. Glycidinyl, Poly(etherimin), Amino-Isobutyrsäure) beladene Hydrogelsysteme aus partiell quervernetzten hydrophilen Polymeren verringern die Anfälligkeit für Austrocknung, weil sie in der Lage sind, große Wassermengen aufzunehmen und über einen langen Zeitraum zu speichern.<sup>3,106,107</sup> Tabelle 9 führt Hydrogel-basierte Membranen auf,<sup>107</sup> deren Trennleistungen zu den bisher höchsten der Literatur zählen.

Zwar treten im anwendungsrelevanten Bereich ohnehin häufig wassergesättigte Feed-Ströme auf (Tabelle 5), jedoch macht die Wasserabhängigkeit den Prozess störungsanfällig, mit entsprechend höherer Anforderung an die Mess- und Regeltechnik sowie an die Wartung. Zudem disqualifiziert die Wasserabhängigkeit FT-Membranen für Betriebstemperaturen jenseits von 100 °C, wie sie bspw. in der Dampfreformierung auftreten (Abschnitt 2.3).

**Tabelle 9:** CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Trennleistung Poly(vinylalkohol)-basierter Hydrogelmembranen in Abhängigkeit der eingesetzten CO<sub>2</sub>-Transportverbindungen Glycin, Polyethylenimin, Dimethylglycin, Kaliumhydroxid und Aminoisobuttersäure.<sup>107</sup>

Polymermatrix	Trägerverbindungen	Permeabilität (CO <sub>2</sub> )	Selektivität (CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )
		194	28
		186	31
		338	~1.780
		~6.200	~260
		~8.280	170

Eine aktuelle Entwicklung zur Verbesserung der chemischen Transporterleichterung ist der Einsatz von sterisch gehinderten Aminen. Als sterisch gehindert gelten in diesem Zusammenhang entweder primäre Amine, deren Aminogruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, oder sekundäre Amine, deren Aminogruppe an mindestens ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.<sup>108</sup>

Durch die sterische Hinderung wird die Stabilität des zwitterionischen Übergangszustands herabgesetzt und so die Gesamtreaktion beschleunigt. Aus der Wäsche mit sterisch gehinderten Aminen in wässriger Lösung ist zudem bekannt, dass durch den alternierten Reaktionsmechanismus eine höhere Amineffizienz (bis zu 100%) und somit, im Membrankontext betrachtet, eine höhere spezifische CO<sub>2</sub>-

Beladung der Membran erzielt werden kann. Bei Membranen, die mit sterisch gehinderten Aminen beladen sind, tritt in Abwesenheit von Wasser ebenfalls eine erhebliche Verminderung der Trennleistung auf.<sup>106</sup> Gedanklich kann dieser Effekt auf die fehlende Okkupation der freien Volumenfraktion durch Wasser, sowie auf die unterbleibende Bildung von  $\text{HCO}_3^-$  als zusätzlicher mobiler Spezies erklärt werden.

#### **3.1.1.4.      *Geträgerte Ionische Flüssigkeiten (SILMs)***

Ein weiterer, aktueller Ansatz im Membrandesign ist die Nutzung Ionischer Flüssigkeiten (ILs).<sup>109-113</sup>  $\text{CO}_2$  weist, insbesondere bei höherem Partialdruck, eine außergewöhnlich hohe Löslichkeit in ILs auf. Der sehr geringe Dampfdruck von ILs und ihre relativ hohe thermische Beständigkeit machen sie darüber hinaus als alternative Lösungsmittel für  $\text{CO}_2$ -Wäschen interessant.

Die hohe  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit wird vorteilhaften intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den ionischen Ladungen der ILs mit dem permanenten Quadrupolmoment des  $\text{CO}_2$  zugeschrieben, insbesondere zwischen einem elektronenreichen IL-Anion und dem elektronenarmen Kohlenstoffatom des  $\text{CO}_2$ .<sup>114-116</sup> Diese Wechselwirkungen allein bewirken jedoch bei niedrigen  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken,<sup>117</sup> die bei der Rauchgas- und Biogasaufbereitung auftreten, keine ausreichende  $\text{CO}_2$ -Aufnahme.<sup>118</sup> Aus diesem Grund wurden in jüngerer Zeit verstärkt solche ILs untersucht, die über ihre ionischen Gruppen hinaus nukleophile Gruppen enthalten. Einige Amin-funktionalisierte ILs, bspw.  $[\text{P}_{66614}][\text{Prolinat}]$ , reagieren bereits bei niedrigem Partialdruck nahezu quantitativ mit  $\text{CO}_2$ .<sup>118</sup> Dai *et al.* haben in diesem Zusammenhang berichtet, dass die Reaktionswärme und der Gleichgewichtsumsatz der Reaktion von  $[\text{P}_{66614}][\text{Phenolat}]$  mit  $\text{CO}_2$  durch Substitution von elektronenziehenden oder -schiebenden Gruppen am Aromaten gesteuert werden kann.<sup>119</sup>

Auf porösen Unterlagen geträgerte ILs, sog. Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs), erreichen Trennleistungen oberhalb derer klassischer Polymermembranen.<sup>120</sup> Inkrementelle Verbesserungen des



Trenneffekts werden durch strukturelle Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Affinität sowie durch Verringerung der Viskosität der verwendeten ILs erreicht.<sup>121</sup>

Da die Immobilisierung der Flüssigphase in der unterstützenden porösen Feststoffphase bei SILMs allein auf Kapillareffekten beruht, tritt bei erhöhtem Transmembrandruck ein Austrag der mobilen Phase auf Kosten der Trennleistung auf. Noble *et al.* konnten zeigen, dass ILs jedoch auch bei hohen Transmembrandrücken vollständig in der Membran verbleiben, wenn diese aus ionisch funktionalisierten Polymeren, sog. Polyelektrolyten, besteht. Die bessere mechanische Stabilität gegenüber der Kapillarmethode wird elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der festen und flüssigen Phase zugeschrieben.<sup>122</sup>

### **3.1.2. Mit nukleophilen Anionen funktionalisierte Polymere**

Chemisch inerte Löslichkeits-Diffusions-Membranen unterliegen einem unerwünschten Trade-Off zwischen Selektivität und Permeabilität (Abschnitt 3.1.1.1), der nur durch FT-Membranen überwunden wird (Abschnitt 3.1.1.3). Sämtliche existierende FT-Membranen auf Polymerbasis sind jedoch durch die Abhängigkeit von Wasser als immobilisierte Flüssigphase limitiert. Ionische Flüssigkeiten (ILs) bieten hier eine quasi-nonvolatile Alternative an (Abschnitt 3.1.1.4). Polymerisierte ILs vereinen die hohe CO<sub>2</sub>-Löslichkeit von ILs mit der mechanischen Stabilität von Polymeren, und können darüber hinaus auch bei hohen Transmembrandrücken eine IL-Flüssigphase elektrostatisch immobilisieren (Abschnitt 3.1.1.4).

Der Neuheitswert dieser Arbeit besteht in dem erstmaligen Einsatz von mit nukleophilen Anionen funktionalisierten Polymeren, welche die Wasserunabhängigkeit, CO<sub>2</sub>-Löslichkeit und mechanische Stabilität von Poly(IL)-Membranen mit dem chemisch erleichterten CO<sub>2</sub>-Transport von FT-Membranen vereinen.

Die in der Literatur beschriebenen Polyelektrolyt-Systeme basieren ausnahmslos auf chemisch inerten, kationisch funktionalisierten Polymeren – zumeist auf Derivaten von Poly(vinylimidazolium). Im Zusammenhang mit der elektrostatischen *Layer-by-Layer* Beschichtung CO<sub>2</sub>-selektiver Membranen tritt einzig sulfoniertes Poly(styrol) (PSS) als anionisch funktionalisiertes Polymer auf, dessen Anion jedoch zu schwach nukleophil ist, um als CO<sub>2</sub>-Träger bei niedrigem Partialdruck zu funktionieren. In der Literatur liegt somit eine Lücke für mit nukleophilen Anionen funktionalisierte Polymere als „*Fixed-Site Carrier*“ für den chemisch erleichterten CO<sub>2</sub>-Transport durch Membranen vor.

Als Ausgangspunkt dieser Arbeit werden die deprotonierte Form der Poly(vinylphosphonsäure), der Poly(acrylsäure), der Poly(methacrylsäure), des Poly(4-vinylphenols) sowie des Poly(vinylalkohols) gewählt, und durch ein Kationenscreening ein geeignetes Gegenkation bestimmt.

### 3.1.3. Kationenscreening

Die Auswahl des Gegenkations findet unter den Gesichtspunkten der zu erwartenden CO<sub>2</sub>-Löslichkeitsselektivität,

$$S_{CO_2/N_2} = \frac{H_{CO_2}}{H_{N_2}}$$

sowie der thermischen und chemischen Stabilität statt.

Ein mit COSMO-RS® durchgeführtes theoretisches Ionenscreening mit 73 verschiedenen Kationen zum rationalen Design von ILs zur CO<sub>2</sub>-Wäsche von Sumon *et al.* kommt zu dem Schluss, dass quaternäre Phosphoniumkationen eine besonders hohe CO<sub>2</sub>-Löslichkeitsselektivität erwarten lassen.<sup>123</sup> Für Phosphorbasierte Kationen spricht auch deren hohe Temperaturstabilität im Vergleich zu Stickstoffbasierten Kationen.<sup>124</sup> Auch anderweitig wurde bereits von besonders hohen CO<sub>2</sub>-Löslichkeiten von ILs mit [P<sub>66614</sub>] berichtet.<sup>125</sup>

**Tabelle 10:** Mit COSMO-RS® modellierte CO<sub>2</sub>-Löslichkeitsselektivitäten quaternärer Phosphoniumkationen.<sup>123</sup>

Kation	$S_{CO_2/N_2}$ [-]
Tetrabutylphosphonium ([P <sub>4444</sub> ])	42,4
Trihexyltetradecylphosphonium ([P <sub>66614</sub> ])	39,9
Benzyltriphenylphosphonium ([BnPh <sub>3</sub> P])	56,5

In der Synthese hat sich gezeigt, dass das Hydroxid-Intermediat des laut dem Screening von Sumon *et al.* aussichtsreichsten, arylsubstituierten Phosphoniumkations, [BnPh<sub>3</sub>P][OH], in Anwesenheit von Wasser zum zügigen oxidativen Zerfall unter Bildung von Triphenylphosphinoxid und Benzol neigt. Der Mechanismus dieser Zerfallsreaktion wird von McEwen *et al.* dargelegt.<sup>126</sup>

Die Wasserstabilität von [P<sub>66614</sub>][Poly(4-vinylphenolat)] konnte hingegen bestätigt werden, indem es für 48 h in einem Soxhlet-Extraktor Wasserdampf ausgesetzt wurde. Das anschließend aufgenommene <sup>31</sup>P-NMR Spektrum zeigte keinerlei Zerfall unter Phosphinoxid-Bildung. Im weiteren Vorgehen wurden folglich nur Alkylsubstituierte Phosphoniumkationen berücksichtigt.

Die Synthese erweitert damit einen für mono-ILs beschriebenen Synthesepfad<sup>127</sup> auf Polyelektrolyte und erlaubt deren simple und quantitative Herstellung aus Brønstedt-sauren Polymeren.

Ausgehend von Poly(4-vinylphenol) wurden folgende Tetraalkylphosphonium Poly(4-vinylphenolat)-Salze synthetisiert:

- Tributylmethylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>4441</sub>][PVPhO])
- Tetrabutylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>4444</sub>][PVPhO])
- Tributyltetradecylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>44414</sub>][PVPhO])
- Trihexyltetradecylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>66614</sub>][PVPhO])

Der Einfluss des Kations auf die CO<sub>2</sub>-Absorptionskapazität des Materials bei 35 °C und 1 bar CO<sub>2</sub>-Druck wurde gravimetrisch untersucht (Tabelle 11).

**Tabelle 11:** Dichte ( $\rho$ ), Freies mittleres Volumen ( $v_m$ ) und CO<sub>2</sub>-Absorption in Abhängigkeit der Länge der Alkylreste am Phosphoniumkation.

Probe	$\rho$	$v_m$	CO <sub>2</sub> -Aufnahme		
	[g cm <sup>-3</sup> ]	[-]	[gew%]	[mol%]	[V(STP)/V]
[P <sub>66614</sub> ][Poly(VPhO)]	1,02±0,02	0,052	2,3	31,9	11,8
[P <sub>44414</sub> ][Poly(VPhO)]	0,98±0,02	0,186	2,7	32,1	13,4
[P <sub>4441</sub> ][Poly(VPhO)]	0,99±0,04	0,274	1,1	8,3	5,6
[P <sub>4444</sub> ][Poly(VPhO)]	0,99±0,02	0,229	0,6	4,9	3,0

Die CO<sub>2</sub>-Absorptionskapazität steigt mit der Länge der Alkylreste und mit zunehmender Asymmetrie des Kations an. Diese Trends stimmen mit Ergebnissen aus der IL-Literatur überein.<sup>128</sup> Beide Effekte sind vermutlich auf die resultierende sterische Frustration des Phenolat-Ions zurückzuführen, die dessen nukleophilen Charakter und damit auch CO<sub>2</sub>-Affinität steigert. Die CO<sub>2</sub>-Absorptionskapazität von [P<sub>66614</sub>][Poly(VPhO)] in Höhe von 0,32 CO<sub>2</sub>-Molekülen pro Wiederholungseinheit des Polyelektrolyten liegt in der gleichen Größenordnung wie die des korrespondierenden monomolekularen Systems [P<sub>66614</sub>][Phenolat] unter äquivalenten Messbedingungen.<sup>119</sup> Dies ist ein Hinweis darauf, dass die sterische Verfügbarkeit und Wechselwirkung mit CO<sub>2</sub> nur geringfügig durch die Fixierung der reaktiven Phenolatgruppe an ein Polymerrückgrat abnehmen.

Es wurde eine höhere Temperaturstabilität der stärker symmetrischen Kationen festgestellt, wie Tabelle 12 zeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit existierender Literatur wurde für die weiterführenden Untersuchungen das gemeinhin am häufigsten genutzte Gegenkation [P<sub>66614</sub>] verwendet.

**Tabelle 12:** Thermische Stabilität der Polyelektrolyte in Abhängigkeit des Kations.

Substanz	Thermische Zersetzungspunkte [°C]	
	T <sub>dec,1</sub>	T <sub>dec,2</sub>
[P <sub>66614</sub> ][Poly(4-vinylphenolat)]	179	580
[P <sub>44414</sub> ][Poly(4-vinylphenolat)]	161	599
[P <sub>4441</sub> ][Poly(4-vinylphenolat)]	124	582
[P <sub>4444</sub> ][Poly(4-vinylphenolat)]	214	583

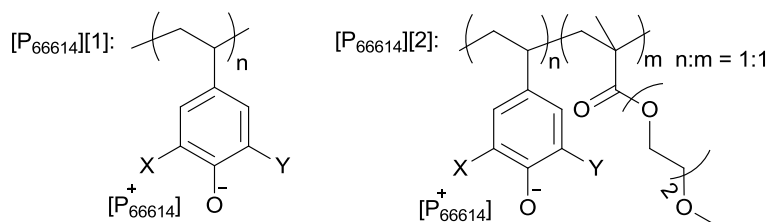
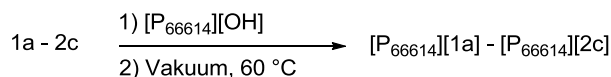
### 3.2. Poly(4-vinylphenolate)

Tabelle 13 zeigt die Gleichgewichts-CO<sub>2</sub>-Aufnahme bei 1 bar und 35 °C, bezogen auf das Polymergewicht und auf die Zahl der Phenolatgruppen.

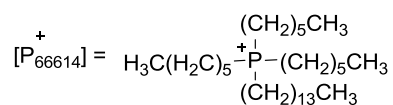
**Tabelle 13:** CO<sub>2</sub>-Aufnahme in unsubstituiertem, methoxysubstituiertem und dimethoxy-substituiertem Trihexyltetradecylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>66614</sub>][1a]-[1c]) bei 35 °C und 1 bar CO<sub>2</sub>-Druck

Substanz	CO <sub>2</sub> -Aufnahme	
	[gew%]	[mol%]
[P <sub>66614</sub> ][1a]	2,3	31,9
[P <sub>66614</sub> ][1b]	1,7	24,4
[P <sub>66614</sub> ][1c]	0,7	10,8

Schema 15 bildet die Strukturen der vorbereiteten Polymere ab. Die Hauptparameter, die im Rahmen dieser Studie verändert wurden, sind (a) der Grad der Methoxy-Substitution der phenolischen Monomere und (b) die Anwesenheit eines Di(ethylenglykol) methyl ether methacrylat (DEGMEMA) Co-Monomers.



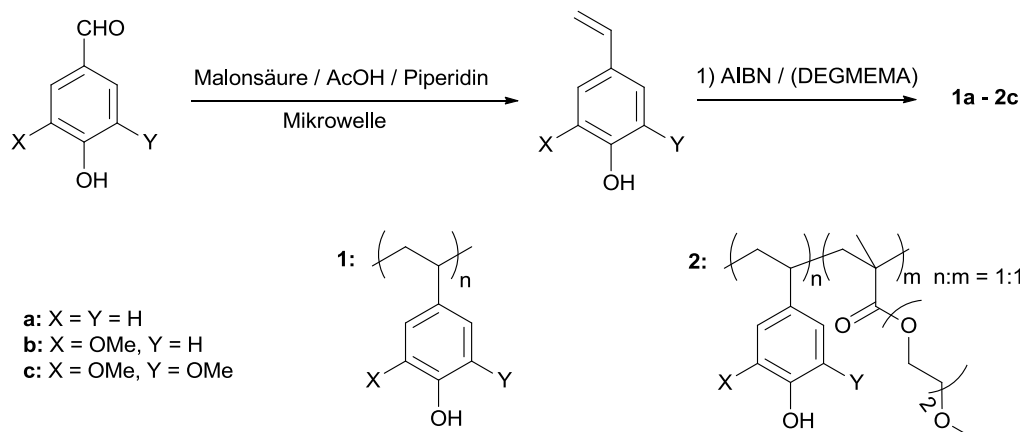
- a: X = Y = H  
 b: X = OMe, Y = H  
 c: X = OMe, Y = OMe



**Schema 15:** Deprotonierung von Poly(4-vinylphenol), Poly(4-vinylphenol-co-di(ethylenglykol) methyl ether methacrylat), und methoxysubstituierter Derivate mit Trihexyltetradecylphosphonium Hydroxid ([P<sub>66614</sub>][OH]).

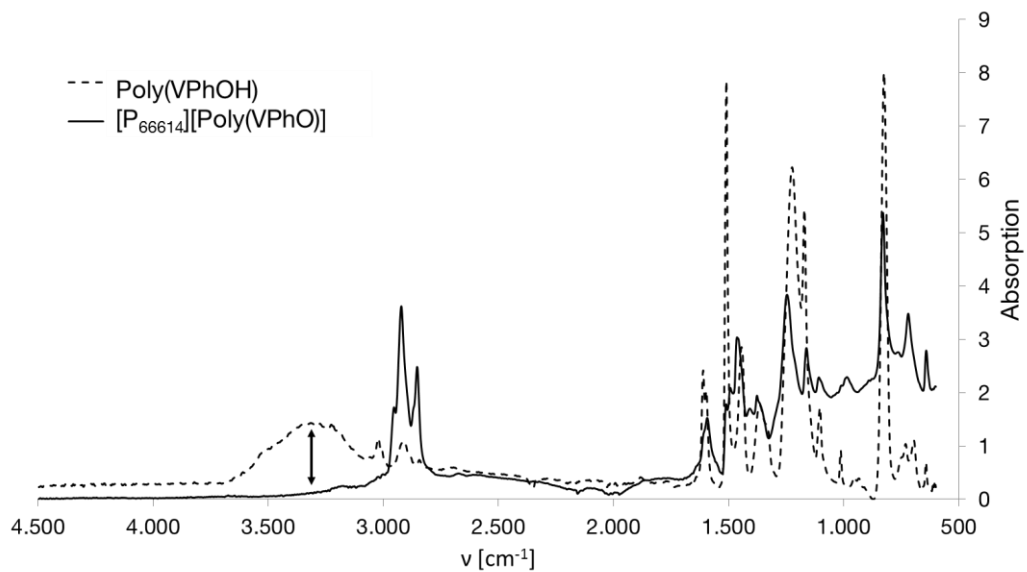
Der Auswahl des Co-Monomers DEGMEMA ging eine Copolymerisations-Vorstudie mit sechs möglichen Co-Monomeren voraus, deren Ziel es war, die mechanischen Eigenschaften des Produktmaterials zur Filmbildung zu verbessern. Dabei wurden besonders Acrylate und Methacrylate betrachtet, deren Copolymerisationsparameter mit Styrolen eine alternierende Copolymerisation begünstigen.<sup>129</sup> Die im Rahmen dieser Vorstudie synthetisierten Copolymere sind im Experimentalteil detailliert aufgeführt (Abschnitt 5.2.1).

2-Methoxy-4-vinylphenol wurde von Sigma Aldrich erworben. 4-Vinylphenol und 2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol wurden entsprechend einer Literaturvorschrift<sup>130</sup> mittels einer Knoevenagel-Reaktion aus den korrespondierenden Benzaldehydverbindungen synthetisiert (Schema 16).



**Schema 16:** Synthese von Poly(4-vinylphenol) (1a), Poly(4-vinylphenol-*co*-di(ethylene glycol)methyl ether methacrylat) (DEGMEMA) (2a) und ihrer mono- und dimethoxy-substituierten Derivate (b,c).

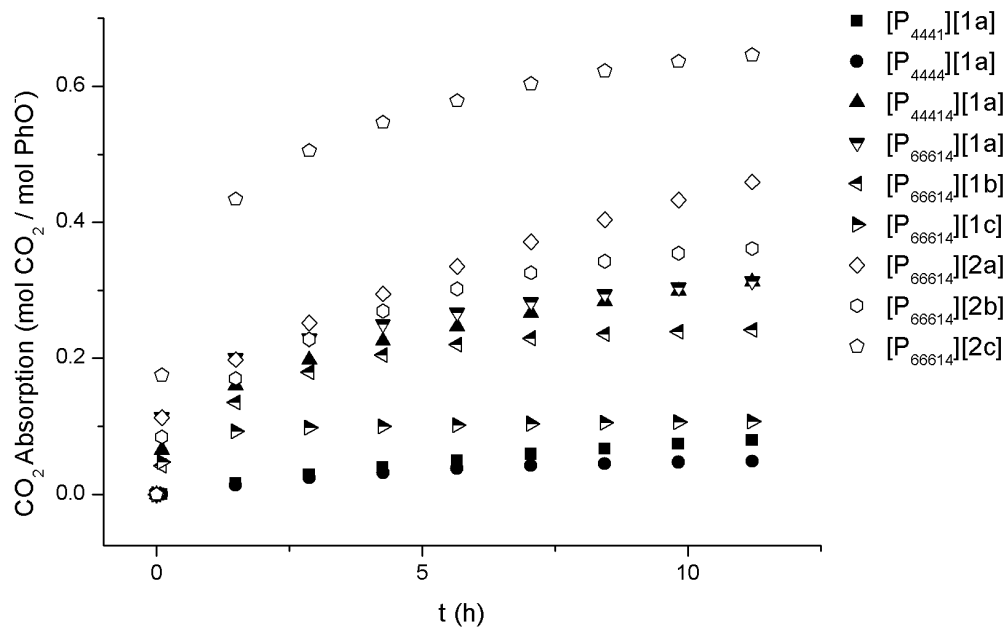
Homo- und Copolymerisationen wurden frei radikalisch mit *Azo-bis*-(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator in entgastem Isopropanol oder Benzol durchgeführt. Die erhaltenen Polymere wurden mit einer, im Bezug auf die Phenolgruppen, äquimolaren Menge von Trihexyl-tetradecylphosphonium Hydroxid [P<sub>66614</sub>][OH] titriert und für mindestens 24 h bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet, um flüchtige Restbestandteile zu entfernen (Schema 15). Die erhaltenen Substanzen [P<sub>66614</sub>][1a] und [P<sub>66614</sub>][2a] sind leicht gelbstichig, [P<sub>66614</sub>][1b] und [P<sub>66614</sub>][2b] sind bräunlich und die Substanzen [P<sub>66614</sub>][1c] and [P<sub>66614</sub>][2c] sind tiefbraun. Als Reaktionsnachweis diente eine ATR-IR Messung, die die vollständige Deprotonierung der Phenolgruppen durch das Verschwinden der PhO-H-Schwingungsbande bestätigte (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Verschwinden der O-H-Schwingungsbande des Poly(4-vinylphenols) durch Deprotonierung mit Trihexyltetradecylphosphonium Hydroxid ([P<sub>66614</sub>][OH]).

Die CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität des Membranmaterials ist die wesentliche Zielgröße, wie aus der Betrachtung des SD- und des FT-Modells hervorgeht (Abschnitt 2.2). Sie wurde für die dargestellten Substanzen mit einer kommerziell erhältlichen Absorptionswaage der Fima Setaram bestimmt. (Abbildung 6)





**Abbildung 6:** CO<sub>2</sub>-Aufnahme der Substanzen [P<sub>4441</sub>][1a]-[P<sub>66614</sub>][1a] sowie [P<sub>66614</sub>][1a]-[P<sub>66614</sub>][2c] bei 35 °C und 1 bar CO<sub>2</sub>-Druck.

Die Substanzen [P<sub>66614</sub>][2a], [P<sub>66614</sub>][2b] and [P<sub>66614</sub>][2c] zeigten unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre eine rasche Gewichtszunahme während der ersten Minuten, gefolgt von einem markanten Übergang zu einer langsameren Gewichtszunahme, die innerhalb der zwölfstündigen Absorptionsphase keine volle Sättigung erreichte. Dieses Verhalten korrespondiert mit einer zügigen Henry-artigen Sorption an der Polymer-Gas-Grenzfläche, gefolgt von einer sukzessiven Plastifizierung und Langmuir-artigen Lückensorption im Polymerinneren (Abschnitt 2.2.2). Eindringende Gasspezies können zudem durch Plastifikation im zeitlichen Verlauf das Verhältnis von besetztem zu freiem Polymervolumen verschieben und so die effektive Sorptionskinetik beeinflussen. Neyertz *et al.* haben berichtet, dass in glasartiges Polymer eindringendes CO<sub>2</sub> sich selbst zusätzliches freies Volumen schafft und so sukzessive die Langmuir-Population erhöht,<sup>131</sup> was den Dual-Mode Verlauf der Sorption über die Zeit alterniert.

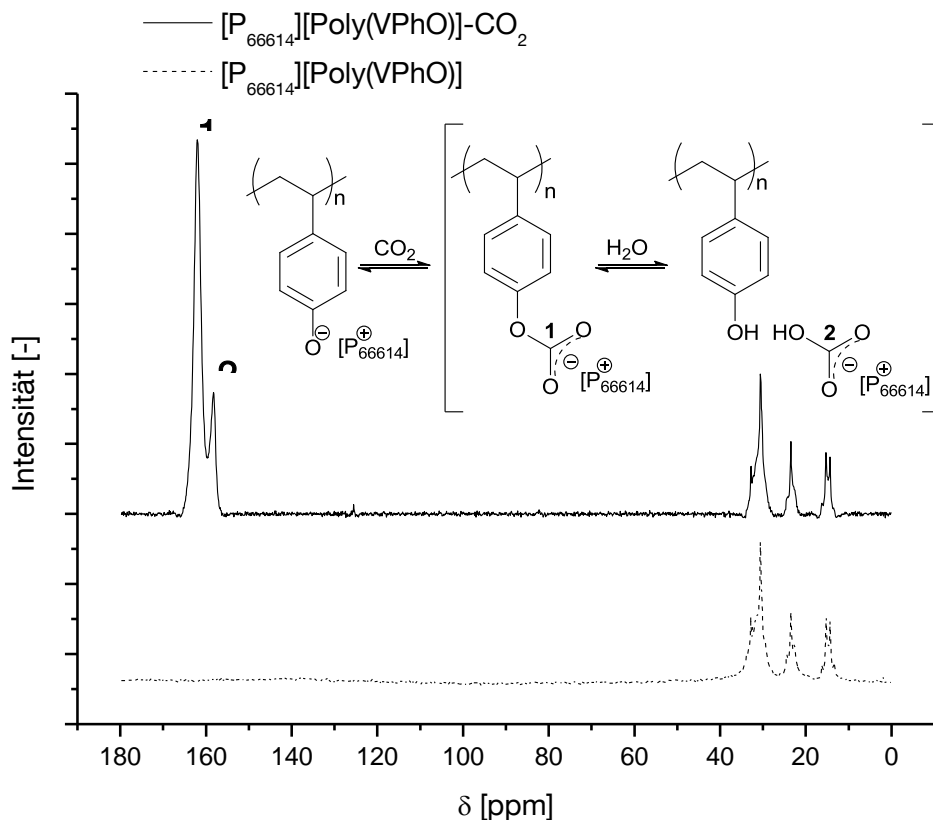
Dieser Verlauf ist charakteristisch für ein glasartiges, unporöses Polymer und damit kongruent mit dem mechanisch festeren Charakter dieser Verbindungen im Vergleich zu [P<sub>66614</sub>][1a]-[1c]. Dieser Unterschied geht auf einen geringeren Anteil an [P<sub>66614</sub>] in den Copolymeren zurück, welches als starker Weichmacher fungiert. Der weichmachende Effekt von [P<sub>66614</sub>] lässt sich auch an den deutlich niedrigeren Glasübergangstemperaturen von [P<sub>66614</sub>][1a]-[1c] beobachten (Tabelle 14).

**Tabelle 14:** Schmelzübergänge ( $T_m$ ) und Glasübergänge ( $T_g$ ) der Substanzen [P<sub>66614</sub>][1a]-[P<sub>66614</sub>][2c] und  $T_g$ -Werte der korrespondierenden Polymere 1a-2c.

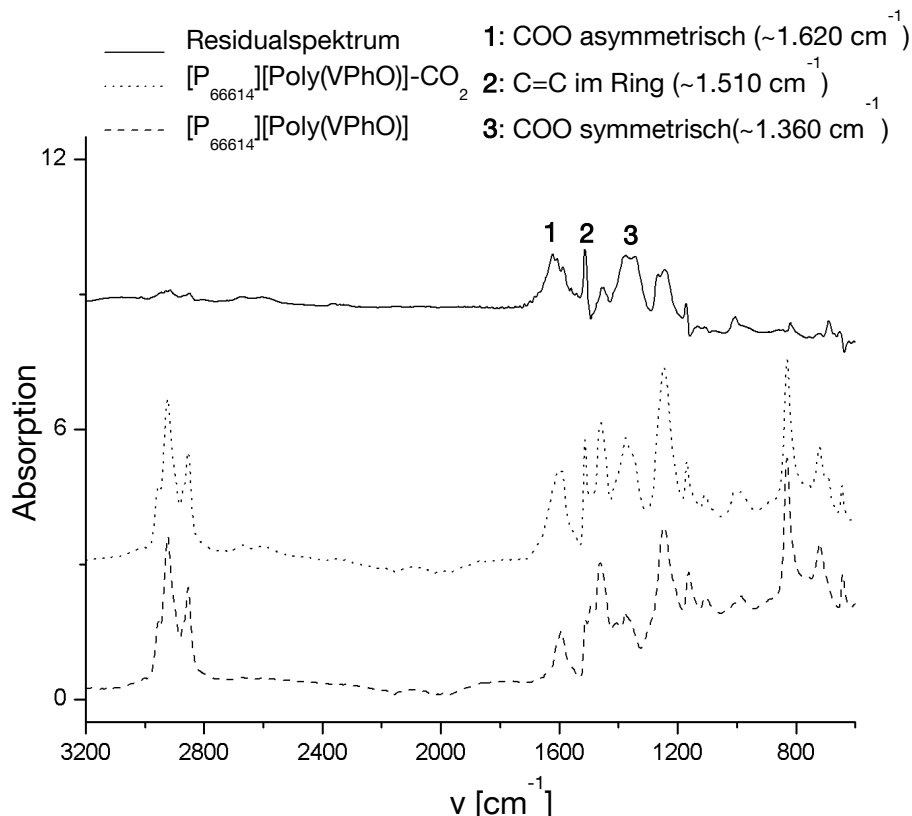
Substanz	$T_m$ beobachtbar	$T_g$ des korresp. Polymers [°C]	$T_g$ [°C]
[P <sub>66614</sub> ][1a]	Ja	169,08	-21,03
[P <sub>66614</sub> ][1b]	Ja	97,41	-28,75
[P <sub>66614</sub> ][1c]	Ja	75,40	-57,88
[P <sub>66614</sub> ][2a]	Nein	57,7	-30,3
[P <sub>66614</sub> ][2b]	Nein	44,7	-30,8
[P <sub>66614</sub> ][2c]	Nein	46,07	-50,2

Sowohl die initiale Sorptionsgeschwindigkeit als auch die Sorptionsgeschwindigkeit im „zweiten Modus“ hängen zusätzlich von der spezifischen Oberfläche der Proben ab, welche jedoch kein kontrollierter Parameter in dieser Studie war. Die beobachtete Gewichtszunahme war in allen Fällen vollständig reversibel unter milden Bedingungen (60 °C, Vakuum). Dies ist grds. vorteilhaft für die Anwendung als CO<sub>2</sub>-selektives Membranmaterial, da es auf eine vollständige Abgabe von CO<sub>2</sub> unter permeatseitigen Bedingungen und damit einen großen räumlichen CO<sub>2</sub>-Konzentrationsgradienten hinweist, um den Transport über den Membranquerschnitt zu treiben.

Um den CO<sub>2</sub>-Adsorptionsmechanismus auf molekularer Ebene zu untersuchen, wurden die gravimetrischen Untersuchungen um <sup>13</sup>C Magic Angle Spinning-Kernspinresonanzspektroskopische (<sup>13</sup>C-MAS-NMR) mit <sup>13</sup>C-markiertem CO<sub>2</sub> und um Infrarotspektroskopische (ATR-FTIR) Messungen ergänzt. <sup>13</sup>C MAS NMR Spektroskopie lässt, in Übereinstimmung mit dem monomolekularen System,<sup>119,132</sup> die Ausbildung eines Phenol-Carbonat Komplexes in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> erkennen ( $\delta = 162.00$  ppm). Das erhaltene Spektrum weist außerdem darauf hin, dass physisorbiertes oder gasphasiges CO<sub>2</sub>, dessen Signal bei  $\delta = 124,88$  ppm zu erwarten wäre,<sup>132</sup> im Feststoff nur in vernachlässigbarer Konzentration auftritt.



**Abbildung 7:** <sup>13</sup>C MAS NMR Spektren von [P<sub>66614</sub>][1a] (unten) und [P<sub>66614</sub>][1a]-CO<sub>2</sub> (oben). Ein zusätzlicher Shift bei  $\delta = 158,28$  ppm kann der Bildung von Tetraalkylphosphonium Bicarbonat in Anwesenheit von Restfeuchte zugeordnet werden.<sup>133</sup> Die Anwesenheit von Bicarbonat-Anionen als mobile CO<sub>2</sub>-Träger kann erhebliche Auswirkungen auf die Permeabilitätseigenschaften haben (Abschnitt 2.3.3).<sup>1</sup>



**Abbildung 8:** ATR-IR Spektren von  $[P_{66614}][1a]$  (unten),  $[P_{66614}][1a]-\text{CO}_2$  (mitte) sowie das Differenzspektrum mit Zuordnung der Schwingungsbanden (oben).

Das ATR-FTIR Spektrum von  $[P_{66614}][1a]$  nach der Aufnahme von  $\text{CO}_2$  zeigt sowohl eine deutliche symmetrische COO-Streckschwingung bei  $1.360 \text{ cm}^{-1}$  als auch eine COO-asymmetrische Streckschwingung bei  $1.620 \text{ cm}^{-1}$ , die ebenfalls der Carbonatbildung zugeordnet werden können. Die Abwesenheit von gasförmigem oder physisorbiertem  $\text{CO}_2$ , das eine klare asymmetrische Streckschwingung in der Spektralregion zwischen  $2.200$  und  $2.400 \text{ cm}^{-1}$  hervorrufen würde, bestätigt erneut, dass diese Effekte praktisch nicht zur Zunahme des Probengewichts unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre beitragen. Der elektronische Effekt der Reaktion des Phenolat-Ions mit  $\text{CO}_2$  auf den Aromaten lässt sich anhand der alternierten C=C-Ringstreckschwingung bei  $1.510 \text{ cm}^{-1}$  beobachten.

### 3.2.1. Aromatische Modifikation

Eine besondere Bedeutung kommt der Steuerbarkeit der Nukleophilie des Phenolats durch elektronenschiebende oder -ziehende Gruppen am

Aromaten zu. Da die Fähigkeit, selektiv CO<sub>2</sub> aus einer Mischgasphase zu lösen, für ein Membranmaterial ebenso relevant ist wie für ein Lösungsmittel in der Gaswäsche, lassen sich Erfolge in der CO<sub>2</sub>-Lösungsmittelentwicklung in den Membrankontext übertragen. Wie in Abschnitt 2.2.3 gezeigt, existiert eine optimale Gleichgewichtskonstante für das Assoziationsgleichgewicht zwischen CO<sub>2</sub> und der Trägerfunktion, die von den CO<sub>2</sub>-Druckniveaus auf Retentat- und Permeatseite abhängt.

$$K_{opt} = (\underline{c_{CO_2}} \cdot \overline{c_{CO_2}})^{-1/2}$$

Diese Gleichgewichtskonstante ist synthetisch über den pK<sub>a</sub>-Wert des Phenolats steuerbar, wie Dai *et al.* für das monomolekulare System gezeigt haben.<sup>119</sup>

Mit einer Kinetik 0. Ordnung in CO<sub>2</sub>, welches im Dai-Experiment<sup>119</sup> fortwährend im Überschuss durch das IL gepumpt wurde,

$$\frac{\partial c_{PhO-CO_2}}{\partial t} = k_{01} c_{CO_2}^0 c_{PhO} - k_{10} c_{PhO-CO_2}$$

und mit der Gleichgewichtsbedingung,

$$\frac{\partial c_{PhO-CO_2}}{\partial t} = 0$$

lässt sich die Gleichgewichts-Assoziationskonstante schreiben als:

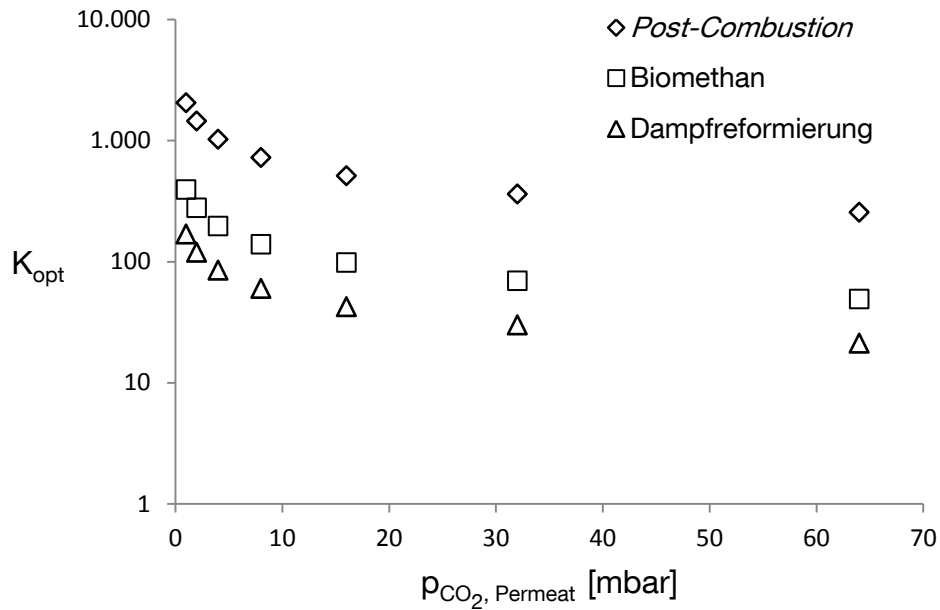
$$K = \frac{k_{01}}{k_{10}} = \frac{c_{PhO-CO_2}}{c_{PhO}} = \frac{n_{PhO-CO_2}}{n_{PhO}}$$

Damit lässt sich die molare Absorption der von Dai *et al.* untersuchten phenolischen ILs in Gleichgewichts-Assoziationskonstanten übersetzen:

**Tabelle 15:** Molare CO<sub>2</sub>-Aufnahme und korrespondierende Gleichgewichts-Assoziationskonstante verschieden substituierter phenolischer ILs.

IL	$n_{\text{PhO-CO}_2} / (n_{\text{PhO}} + n_{\text{PhO-CO}_2})$	K
[P <sub>66614</sub> ][4-MeO-PhO]	0,92	11,5
[P <sub>66614</sub> ][4-Me-PhO]	0,91	10,1
[P <sub>66614</sub> ][4-H-PhO]	0,85	5,7
[P <sub>66614</sub> ][4-Cl-PhO]	0,82	4,6
[P <sub>66614</sub> ][2-Cl-PhO]	0,67	2,0
[P <sub>66614</sub> ][4-CF <sub>3</sub> -PhO]	0,61	1,6
[P <sub>66614</sub> ][4-NO <sub>2</sub> -PhO]	0,30	0,4

Geht man von prozesstypischen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken und von den idealen Gasdichten entsprechenden Grenzflächenkonzentrationen aus, ergibt sich für die theoretisch optimalen Gleichgewichts-assoziationskonstanten der in Abbildung 9 dargestellte Zusammenhang.



**Abbildung 9:** Optimale Gleichgewichtskonstante der Träger-CO<sub>2</sub>-Assoziationsreaktion für eine FT-Membran im *Post-Combustion* ( $\overline{p_{CO_2}} = 120$  mbar), Biomethanherstellung ( $\overline{p_{CO_2}} = 3,35$  bar) und Dampfreformierung ( $\overline{p_{CO_2}} = 17,50$  bar) in Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks auf der Permeatseite.

Vergleicht man nun die von Dai *et al.* erreichten ( $K < 12$ ) mit den theoretisch optimalen K-Werten ( $K \gg 20$ ), wird deutlich, dass eine noch stärkere Assoziation von CO<sub>2</sub> an die Trägerfunktion wünschenswert ist.

In Übertragung dieses Konzepts auf das polymere System, wurden +M-aktivierte mono- und dimethoxy-substituierte Poly(4-vinylphenole) synthetisiert und hinsichtlich ihrer CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität charakterisiert. Überraschend führte im Fall der Homopolymere [P<sub>66614</sub>][1a]-[1c] die Anwesenheit aktivierender Methoxysubstituenten zu einer Abnahme der CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität (Abbildung 6). Ein möglicher Grund für diese Beobachtung ist eine veränderte Morphologie des Polymers bei Raumtemperatur, die durch die Modifikation ausgelöst wird. DSC-Messungen zeigten bei der Erwärmung von sowohl [P<sub>66614</sub>][1b] als auch von [P<sub>66614</sub>][1c] einen verstärkten (teil-)kristallinen Phasenübergang im Vergleich zu [P<sub>66614</sub>][1a], was diese Hypothese

unterstützt, da kristalline Domänen vermutlich weniger zugänglich für eindringende CO<sub>2</sub>-Moleküle sind als amorphe Domänen.

In den DEGMEMA-Copolymeren, welche keine (teil-)kristallinen Phasenübergänge aufwiesen, ist der aktivierende Effekt der Methoxy-substituenten dagegen deutlich feststellbar (Abschnitt 3.2.2).

### 3.2.2. Copolymerisation

Dem Poly(styrol) verwandt, kann Poly(4-vinylphenol) sowohl durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung, als auch durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die freie strukturelle Volumenfraktion minimieren. Die Gasdiffusivität in Polymeren ist primär eine Funktion der freien Volumenfraktion (Abschnitt 2.3), sodass eine Störung der Polymerpackung die Gaspermeanz stark erhöhen kann. Dies ist zwar für einige inerte Membranmaterialien vorteilhaft<sup>134,135</sup> stellt jedoch für den chemisch erleichterten Transport einen unerwünschten Konkurrenzeffekt dar (Abschnitt 2.3.4).

Die Präsenz von weichmachendem [P<sub>66614</sub>], das im Fall von [P<sub>66614</sub>][1a] den höchsten Massenanteil hat, besitzt im Vergleich zu kleineren Phosphoniumkationen einen deutlich stärkeren, steigernden Effekt auf die GTR-Werte (Tabelle 17). Es resultiert ein Zielkonflikt zwischen sterischer Frustration der Phenolationen einerseits und Verlust der Dichtigkeit der Polymermatrix andererseits.

Auch auf die mechanische Robustheit der aus [P<sub>xxx</sub>][1a] gerakelten Filme (Abschnitt 3.2.3) zeigen sich deutliche Auswirkungen der Länge der Alkylreste am Phosphoniumion – Sie reichten von brüchig (bei [P<sub>4444</sub>][1a]) bis weich und verformbar (bei [P<sub>66614</sub>][1a]). Dies führte jeweils zu einer Anfälligkeit zur Ausbildung von Haarrissen bzw. inhomogenen Stellen in der Beschichtung.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden die phenolischen Monomere im Verhältnis 1:1 mit DEGMEMA copolymerisiert, um dessen gute Filmbildungseigenschaften zu nutzen und gleichzeitig polare



Ethylenglykolgruppen einzuführen, deren vorteilhafte Wechselwirkung mit CO<sub>2</sub> bereits in anderen Polymermembranen dokumentiert wurde<sup>136</sup> und auch bei der physikalischen CO<sub>2</sub>-Wäsche zum Tragen kommt (Tabelle 3).

DSC-Messungen der Copolymere belegen einen plastifizierenden Effekt des DEGMEMA bei den Copolymeren 2a-2c, wie sich anhand der deutlichen Senkung der T<sub>g</sub> Werte gegenüber den Homopolymeren 1a-1c zeigt. Nach der Behandlung der Phenolgruppen mit [P<sub>66614</sub>][OH] kehrt sich der Einfluss des DEGMEMA auf den T<sub>g</sub>-Wert jedoch um, da der Gewichtsanteil des weichmachenden [P<sub>66614</sub>] bei [P<sub>66614</sub>][2a]-[2c], entsprechend der Stoichiometrie der Phenolgruppen, deutlich geringer ist (Tabelle 14).

Zusätzlich zeigen die DSC-Ergebnisse, dass die Anwesenheit von DEGMEMA die amorphe Struktur des Materials stabilisiert, da bei [P<sub>66614</sub>][2a]-[2c] im Gegensatz zu [P<sub>66614</sub>][1a]-[1c] kein (teil-)kristalliner Übergang mehr sichtbar ist (Tabelle 14).

Auf die Stabilität der entstehenden Filme wirkte sich DEGMEMA ebenfalls vorteilhaft aus, sodass keine Defektbildung bei der Handhabung mehr beobachtet wurde.

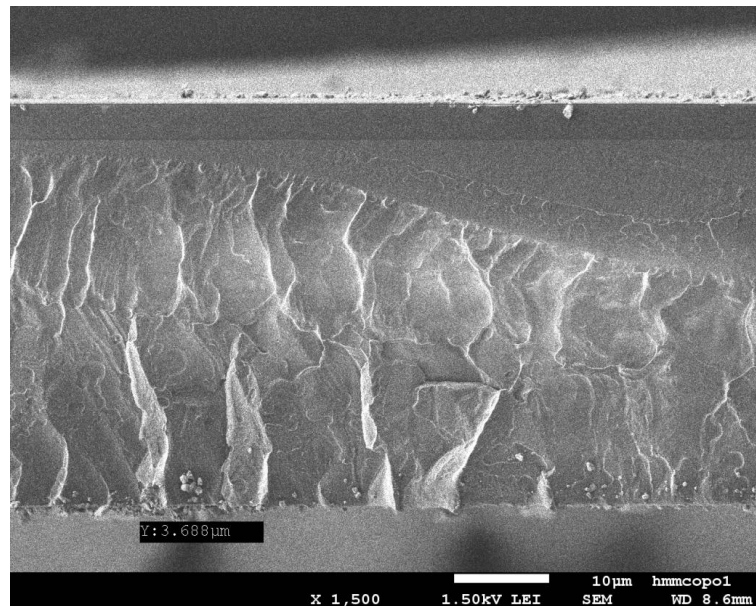
Die DEGMEMA-enthaltenden Polyelektrolyte [P<sub>66614</sub>][2a]-[2c] wiesen eine ähnliche massenbezogene CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität auf, wie die DEGMEMA-freien Polyelektrolyte [P<sub>66614</sub>][1a]-[1c]. Da ein Kontrollexperiment zeigte, dass DEGMEMA-Homopolymer allein keine messbare CO<sub>2</sub>-Aufnahme unter gleichwertigen Messbedingungen besitzt, lässt sich die Absorption ausschließlich der 4-Vinylphenolat-Fraktion des Materials zurechnen. Dies impliziert, dass DEGMEMA die CO<sub>2</sub>-Aufnahme ausschließlich durch morphologische Effekte verbessert (Tabelle 16).

**Tabelle 16:** Dichte ( $\rho$ ), freie Volmenfraktion ( $f$ ) und  $\text{CO}_2$  Absorption der DEGMEMA-enthaltenden Polyelektrolyte  $[\text{P}_{66614}][2\text{a}]-[2\text{c}]$  nach 12 h bei  $35\text{ }^\circ\text{C}$  und 1 bar  $\text{CO}_2$ -Druck.

Probe	$\rho$	$f$	$\text{CO}_2$ Absorption		
	$[\text{g cm}^{-3}]$	$[-]$	$[\text{gew.}\%]$	$[\text{mol}\%]$	$[\text{V}(\text{STP})/\text{V}]$
$[\text{P}_{66614}][2\text{a}]$	$0,97\pm 0,01$	0,138	2,6	47,5	12,7
$[\text{P}_{66614}][2\text{b}]$	$0,99\pm 0,02$	0,128	2,0	36,5	10,0
$[\text{P}_{66614}][2\text{c}]$	$1,00\pm 0,05$	0,126	3,4	65,2	17,2
Poly(DEGMEMA)	k.A.	k.A.	-	-	-

### 3.2.3. Permeabilität

Aus den Substanzen  $[\text{P}_{66614}][1\text{a}]-[2\text{c}]$  wurden durch Rakeln aus 10 gew.% MeOH-Lösungen Beschichtungen mit Stärken zwischen ca. 3 und  $9\text{ }\mu\text{m}$  auf quervernetzten thermoplastischem Silikonelastomerfilmen (TPSE) hergestellt. Abbildung 10 zeigt eine REM-Querschnittsaufnahme einer TPSE/ $[\text{P}_{66614}][2\text{a}]$  Verbundmembran.



**Abbildung 10:** REM-Aufnahme des Querschnitts einer Verbundmembran aus  $[\text{P}_{66614}][2\text{a}]$  (Beschichtung) und TPSE.

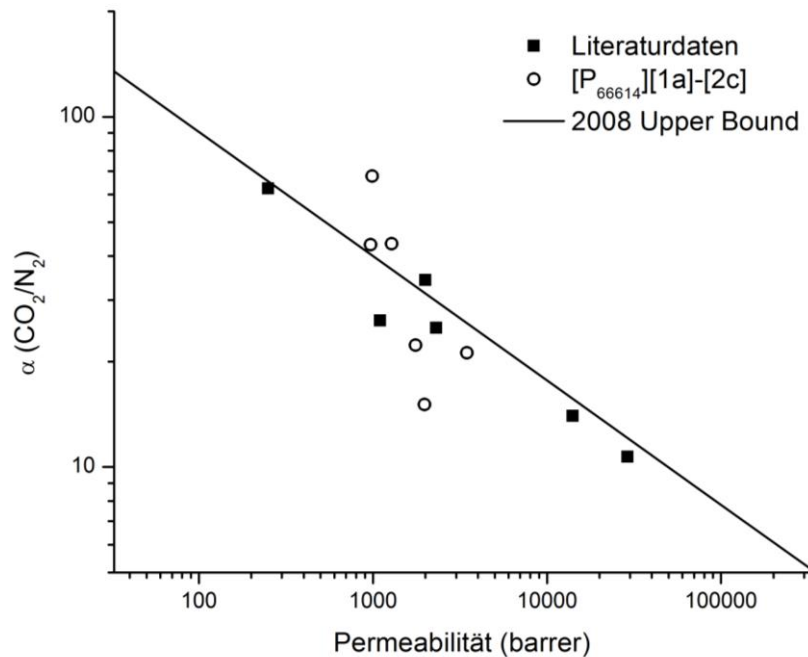
Sowohl Poly(phenole) als auch Poly(vinylphenole) und deren Derivate sind dafür bekannt, auf vielen verschiedenen Materialien gut haftende,

homogene Beschichtungen auszubilden,<sup>137</sup> wie ihre Anwendung als Klebstoffe<sup>138</sup> und Coating-Materialien<sup>138-140</sup> widerspiegelt. Damit übereinstimmend, zeigten alle Beschichtungen aus [P<sub>66614</sub>][1a]–[2c] eine sehr gute Adhäsion auf der TPSE-Oberfläche.

Die GTR-Werte von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> der hergestellten Kompositfilme wurden in einem GDP-Gerät der Firma Brugger (konstantes Volumen, variabler Druck) gemessen (Tabelle 17). Die Filmproben wiesen nach mehreren Messzyklen keine Abnahme der Selektivität und keine Hysterese in Bezug auf die vorangegangenen Messbedingungen auf. Nichts desto trotz verbleibt zu prüfen, ob eine Zunahme der Gaspermeabilität durch CO<sub>2</sub>-induzierte Plastifizierung und ein damit einhergehender Selektivitätsverlust, wie er für andere Polyelektrolyt-basierte Membranen beobachtet wurde,<sup>141-143</sup> unter Mischgasbedingungen möglicherweise auch in diesem System auftritt.

Die GTR-Werte der Membranen auf Basis der DEGMEMA-enthaltenden Polyelektrolyte [P<sub>66614</sub>][2a], [P<sub>66614</sub>][2b] und [P<sub>66614</sub>][2c] sind allesamt geringer als diejenigen der DEGMEMA-freien Membranen. Dies deckt sich mit dem weniger viskosen Charakter und der geringeren freien Volumenfraktion dieser Materialien, der durch den geringeren [P<sub>66614</sub>]-Anteil hervorgerufen wird.

Große Diskrepanzen zwischen den GTR-Werten werden teilweise durch variierende Stärken der Polyelektrolyt-Beschichtung hervorgerufen. Ideale Permeabilitäts-Selektivitäten sind nicht von schwankenden Beschichtungsstärken betroffen, und daher besser zum Vergleich der Membranleistungen geeignet. Abbildung 11 zeigt die bei 15 °C gemessenen CO<sub>2</sub>-Permeabilitätswerte sowie die idealen Selektivitätswerte im Vergleich zum 2008 *Robeson Upper Bound* für das Gaspaar CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.<sup>2</sup>

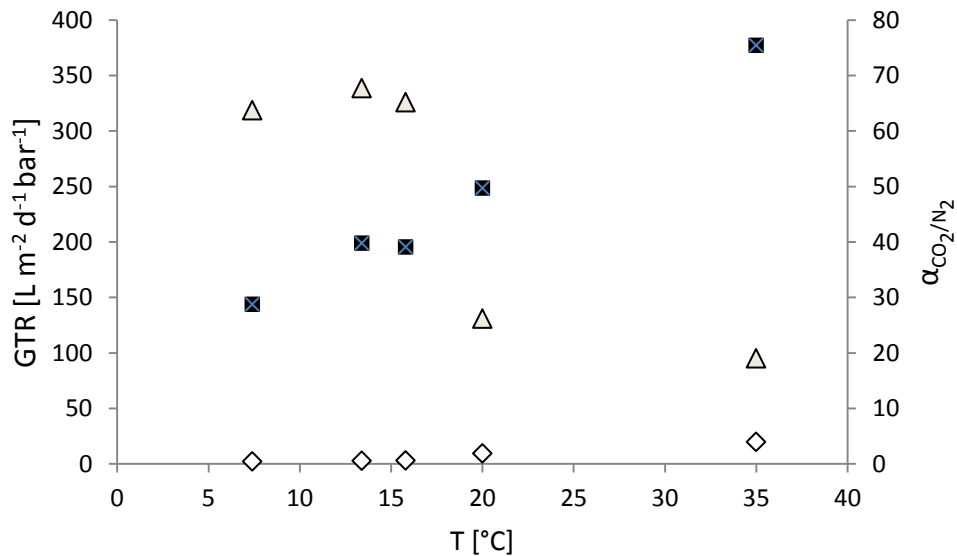


**Abbildung 11:** Trennleistungen von (v.l.n.r.)  $[P_{66614}][2c]$ - $[1a]$  im Robeson Trade-Off-Plot im Vergleich zum empirischen *Robeson Upper Bound* von 2008.

Die DEGMEMA-enhaltenden Membranen auf Basis von  $[P_{66614}][2a]$ - $[P_{66614}][2c]$  zeigten höhere  $\alpha_{CO_2/N_2}$ -Werte als ihre DEGMEMA-freien Pendants. Diese Beobachtung ist konsistent mit ihrer höheren volumetrischen  $CO_2$ -Beladung sowie mit einer der Kernhypothesen dieser Arbeit, dass ein geringeres  $v_m$  zu einer geringeren „freien“ Bulkdiffusion und somit zu einer verbesserten  $CO_2$ -Selektivität beiträgt (Tabelle 16).

Die markante Zunahme der Selektivität, insbesondere im Fall der DEGMEMA-enhaltenden Membranen, bei der Reduktion der Messtemperatur von 25 °C auf 15 °C, suggeriert einen Wechsel des Gastransportregimes in diesem Temperaturbereich (Abbildung 12). Dies kann dadurch erklärt werden, dass sowohl die Diffusivität beider Gasspezies als auch die Löslichkeit bzw. Beladung des Membranvolumens mit beiden Gasspezies unterschiedlich stark von der Temperatur abhängig sind (Abschnitt 2.3.1), was den  $CO_2$ -Transport gegenüber dem  $N_2$ -Transport bei geringeren Temperaturen begünstigt.<sup>44</sup>

Dieser Effekt wurde bereits für die Niedrigtemperatur-Anwendung von Polyimid-basierten Membranen beschrieben.<sup>144</sup> Als exothermer und endothermer Prozess findet die Bildung des Phenol-Carbonatkomplexes bei niedrigeren Temperaturen zu einem höheren Grad statt, was zu einem erhöhten CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Beladungsverhältnis der Membran führt. Dennoch war die Größe der Temperatureffektes unerwartet.



**Abbildung 12:** Sprunghafter Anstieg der idealen CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Permeabilitätsselektivität von [P<sub>66614</sub>][2c] bei Abkühlung unter ca. 15 °C (■ CO<sub>2</sub>; ◇ N<sub>2</sub>; △ α<sub>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub>).

Der Temperatureffekt auf die Selektivität soll kurz thermodynamisch diskutiert werden: Die Gleichgewichtskonstante der CO<sub>2</sub>-Sorption ist über

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta_r G^o}{RT}}$$

Mit der Temperatur verbunden. Mit der allgemeinen Gleichung

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$$

folgt:

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{-\Delta_r H^o}{RT} + \frac{\Delta_r S^o}{R}\right)}$$

Da die Adsorption von Gasen stets ein exothermer Prozess ist, verschiebt sich das Sorptionsgleichgewicht mit steigender Temperatur auf die Seite der Edukte. Für das binäre Gasgemisch  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  lässt sich eine ideale Sorptionsselektivität formulieren:

$$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{K_{\text{CO}_2}}{K_{\text{N}_2}}$$

Durch Kombination der beiden oberen Ausdrücke und unter Vernachlässigung der Differenz zwischen den gasspezifischen Standard-Adsorptionsentropien erhält man

$$S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = e^{\left(\frac{\Delta_r H_{\text{N}_2}^{\circ} - \Delta_r H_{\text{CO}_2}^{\circ}}{RT}\right)}$$

und

$$\frac{\partial S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}}{\partial T} = \frac{\Delta_r H_{\text{CO}_2}^{\circ} - \Delta_r H_{\text{N}_2}^{\circ}}{RT^2} e^{\left(\frac{\Delta_r H_{\text{N}_2}^{\circ} - \Delta_r H_{\text{CO}_2}^{\circ}}{RT}\right)}$$

Aus der Ungleichheit der Absorptionseenthalpien

$$\Delta_r H_{\text{CO}_2}^{\circ} \ll \Delta_r H_{\text{N}_2}^{\circ}$$

folgt unmittelbar, dass:

$$\frac{\partial S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}}{\partial T} < 0$$

Die Beobachtung, dass die ideale Sorptionsselektivität für  $\text{CO}_2$  über  $\text{N}_2$  (oder über ein anderes schwach wechselwirkendes Gas) mit abnehmender Temperatur deutlich ansteigt, stimmt demnach mit der Thermodynamik der Sorption überein.

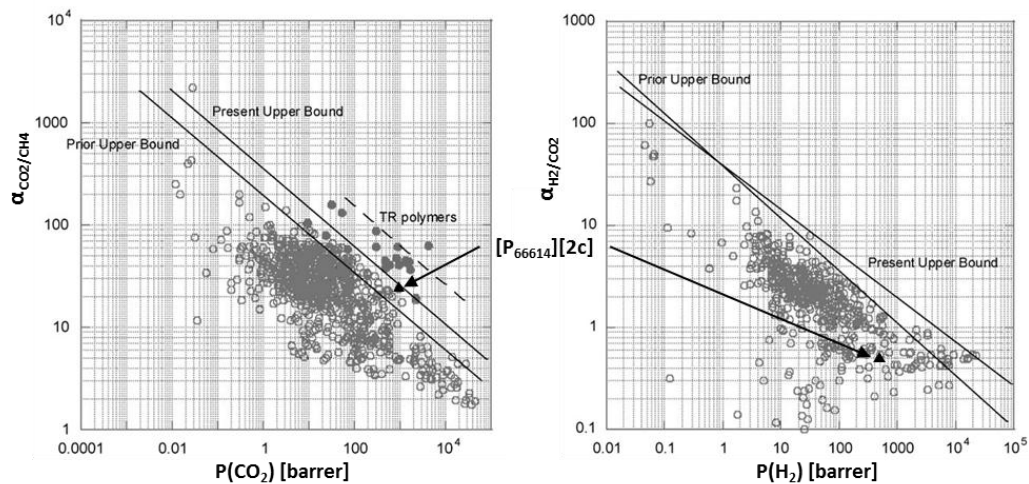
**Tabelle 17:** Gasflussdichten (GTR) und ideale Permeabilitätsselektivitätswerte ( $\alpha_{CO_2/N_2}$ ) durch Verbundmembranen der Materialien [P<sub>66614</sub>][1a]-[2c] bei 15 °C und bei 25 °C.

Selektive Schicht	GTR [L d <sup>-1</sup> m <sup>2</sup> bar <sup>-1</sup> ]				$\alpha_{CO_2/N_2}$	
	15 °C		25 °C		15 °C	25 °C
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		
[P <sub>66614</sub> ][1a]	742	35,0	770	57,0	21,20	13,51
[P <sub>66614</sub> ][1b]	430	28,5	463	35,0	15,09	13,23
[P <sub>66614</sub> ][1c]	385	17,3	487	25,7	22,23	18,95
[P <sub>66614</sub> ][2a]	282	6,50	303	12,2	43,38	24,85
[P <sub>66614</sub> ][2b]	207	4,80	160	5,34	43,13	29,96
[P <sub>66614</sub> ][2c]	199	2,94	347	11,3	67,69	30,71

Die Membran mit der höchsten CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Permeabilitätsselektivität, [P<sub>66614</sub>][2c], wurde auch unter CH<sub>4</sub> und unter H<sub>2</sub> vermessen (Tabelle 18). Die Positionierung in den 2008 *Robeson-Plots* für die entsprechenden Gaspaare (Abbildung 13) dient dem Literaturvergleich. Es ist erkennbar, dass die Trennleistung über CH<sub>4</sub>, ähnlich der über N<sub>2</sub>, sehr nahe am 2008 *Robeson Upper Bound* liegt. Der Diffusionswiderstand gegenüber H<sub>2</sub> ist hingegen offenbar zu gering, um eine bedeutende präferenzielle CO<sub>2</sub>-Permeation zu gewährleisten.

**Tabelle 18:** GTR-Werte und ideale Permeabilitätsselektivitäten  $\alpha_{CO_2/CH_4}$  und  $\alpha_{CO_2/H_2}$  von [P<sub>66614</sub>][2c] bei 15 °C und 1 bar Transmembrandruck.

Messgröße	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
GTR [L d <sup>-1</sup> m <sup>2</sup> bar <sup>-1</sup> ]	199	2,94	7,65	97,6
$\alpha_{CO_2/X}$	-	67,69	26,01	2,04



**Abbildung 13:** Platzierung der idealen Trennleistung von TPSE/[P<sub>66614</sub>][2c] im 2008 *Robeson Upper Bound* für die Gaspaare CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (l.) und H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (r.).<sup>2</sup>

### 3.2.4. Stereoregularität

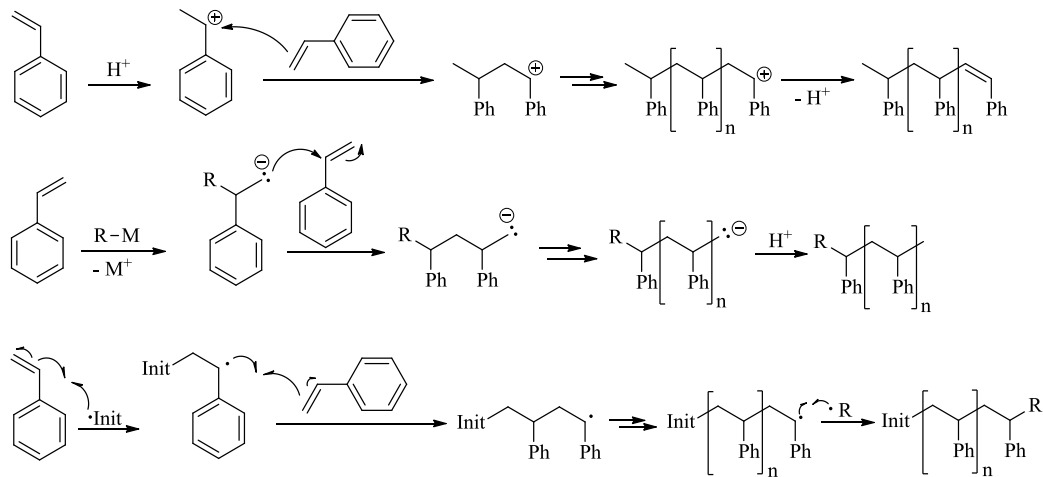
Es wurden vielversprechende Ergebnisse unter Verwendung von Poly(4-vinylphenolaten) erzielt. Isotaktisches i[P<sub>66614</sub>][PVPhO] sollte, analog zu isotaktischem gegenüber ataktischem Poly(styrol), eine höhere Dichte und starrere Ketten aufweisen als das bislang verwendete ataktische [P<sub>66614</sub>][PVPhO]. Dadurch wäre auch der strukturelle freie Volumenanteil in i[P<sub>66614</sub>][PVPhO] geringer, was wiederum die unselektive, physikalische Diffusion von Gasen durch den Polymerfilm verlangsamen und zu einem größeren *CO<sub>2</sub>-Facilitation Factor* führen sollte (Abschnitt 2.2.3). Daher liegt die Vermutung nahe, dass der Trennfaktor von CO<sub>2</sub> und einem schwach wechselwirkenden Gas durch i[P<sub>66614</sub>][PVPhO] höher ist als in ataktischem [P<sub>66614</sub>][PVPhO]. Membranen auf Basis stereoregulärer Polymere sind bislang nicht in der Literatur vertreten.

Im Gegensatz zu unsubstituierten  $\alpha$ -Olefinen wie Ethen oder Propen, die nur durch Übergangsmetallkatalyse polymerisiert werden können, können Styrolerivate auch kationisch,<sup>145</sup> anionisch,<sup>146</sup> radikalisch<sup>147</sup> und thermisch<sup>148</sup> polymerisieren (Schema 17).

Als Initiatoren für die kationische Polymerisation können Carbeniumionen oder Säuren fungieren.<sup>145</sup> Für die anionische Polymerisation eignen sich Metallorganyle wie *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) als



Initiatoren.<sup>146</sup> Als Radikalstarter (Init) werden häufig Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) oder Dibenzoylperoxid (DBPO) verwendet.<sup>147</sup> Bei allen genannten Polymerisationsmechanismen stabilisiert der Phenylrest die Intermediate.<sup>145-147</sup> Dies ist bei aliphatischen Resten, wie bei Propen, nicht der Fall.



**Schema 17:** Von oben nach unten: Mechanismen der kationischen, anionischen und radikalischen Styrolpolymerisation.<sup>145-147</sup>

Abhängig von Substituenten am Phenylrest und dessen elektronischen Eigenschaften, verändert sich auch die Reaktivität der Monomere. Dies wird im Folgenden anhand von Substituenten in *para*-Stellung diskutiert, da in der Arbeit nur *para*-substituierte Styrolderivate als Monomere verwendet wurden.

Substituenten mit +M-Effekt können  $\pi$ -Elektronendichte in das  $\pi$ -System, bestehend aus dem Aromaten und der vinylischen Doppelbindung, schieben. Dadurch stabilisieren sie insbesondere Kationen und Radikale. Substituenten mit einem -M-Effekt stabilisieren Anionen, indem sie  $\pi$ -Elektronendichte aus dem delokalisierten System ziehen.<sup>149</sup>

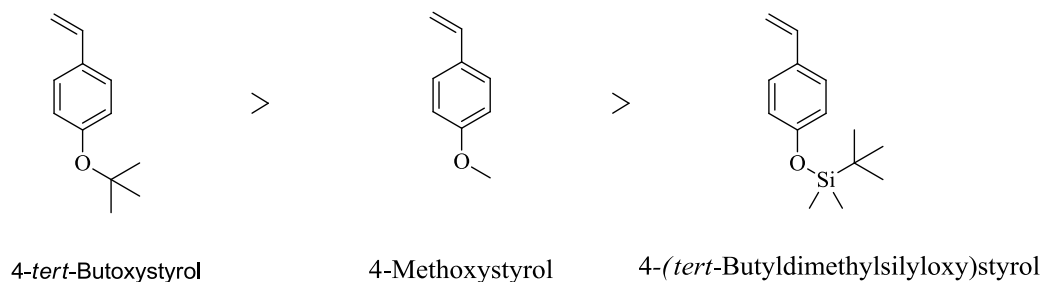
Die Synthese der isotaktischen Polyelektrolyte verläuft über die Deprotonierung von isotaktischem Poly(4-vinylphenol). 4-Vinylphenol kann allerdings nicht direkt isotaktisch polymerisiert werden, da es mit

einem  $pK_a$ -Wert von ca. 10 eine zu starke Säure ist und damit den Katalysator irreversibel deaktiviert, weshalb die Hydroxygruppe geschützt werden muss.<sup>150</sup>

Unter den stark basischen Reaktionsbedingungen der koordinativen Polymerisation sind insbesondere Ether- und Silyletherschutzgruppen stabil und zugleich nicht acide. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit Methoxy- (MeO), *tert*-Butoxy- (*t*BuO) und *tert*-Butyldimethylsilyloxygruppen (TBDMSO) als Schutzgruppen verwendet (Schema 18). Dabei handelt es sich um Substituenten mit unterschiedlichem starkem +M-Effekt.<sup>151</sup>

Durch den zusätzlich zum +M-Effekt auftretenden elektronenschiebenden +I-Effekt des direkt an den Sauerstoff gebundenen Alkylrests in Etherschutzgruppen, können die mit der *tert*-Butoxy- und der Methoxygruppe geschützten Vinylphenole sehr gut Kationen stabilisieren.<sup>149,151</sup> Der induktive Effekt ist bei der *tert*-Butoxy-Gruppe auf Grund der höheren Anzahl an Resten stärker ausgeprägt als bei der Methoxyschutzgruppe, wodurch das *tert*-Butoxy-geschützte Monomer reaktiver ist.<sup>151</sup>

Bei Silylethern bildet sich durch Überlappung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffs mit einem leeren d-Orbitalen des Siliciums einen partielle Doppelbindungscharakter aus.<sup>152</sup> Dadurch wird der +M-Effekt der TBDMS-Schutzgruppe im Vergleich zu den Etherschutzgruppen abgeschwächt.<sup>149</sup> Damit ist das TBDMS-geschützte 4-Vinylphenol von allen verwendeten Monomeren am wenigsten reaktiv.



**Schema 18:** Verwendete Monomere zur stereoregulären Polyinsertion, geordnet nach Reaktivität.

Nach der Polymerisation der geschützten Monomere kann durch säurekatalytische (Silyl-)Etherspaltung mit Salzsäure die Hydroxy-Funktionalität wieder vollständig hergestellt werden.<sup>150</sup>

Isotaktisches [P<sub>66614</sub>][PVPhO] sollte über die Polymerisation der geschützten 4-Hydroxystyrole mit den Gruppe-IV-Katalysatoren Titan-tetrachlorid (TiCl<sub>4</sub>), *rac*-Dichloro[*bis*(4-(3,5-dimethylphenyl)-7-methoxy-2-methylinden-1-yl)]hafnium(IV) und *rac*-Dichloro[*bis*(indenyl)]zirconium(IV) hergestellt werden. Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (AlEt<sub>3</sub>), Methylaluminoxan (MAO) und Triisobutylaluminium (TiBA/Ph<sub>3</sub>C[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]) wurden als Co-Katalysatoren eingesetzt. Abweichend von Angaben aus der Literatur konnten unter den genannten Bedingungen jedoch keine Poly(4-vinylphenole) mit signifikantem stereoregulärem Anteil synthetisiert werden, wie durch <sup>13</sup>C-NMR-Messungen durchgängig bestätigt wurde, vermutlich, da die Neigung der Monomere zur kationischen Polymerisation unter den stark basischen Reaktionsbedingungen überwog.

### 3.3. Poly(acrylate) und Poly(methacrylate)

Mit Aminen beladene, Poly(vinylalkohol)-basierte Hydrogele mit einem hohen Anteil an Poly(acrylsäure) weisen einige der bislang höchsten erreichten Permeabilitätsselektivitäten für CO<sub>2</sub> auf.<sup>153</sup> Die Anwesenheit von Wasser, welches gut durch Poly(acrylsäure) und deren Salze aufgenommen und retentiert wird, ermöglicht die Reaktion von CO<sub>2</sub> zu

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> als mobile Trägerspezies. Zudem sorgt es für ein Aufquellen der Polymermatrix unter Füllung der Mikrohohlräume, wodurch die physikalische Diffusion der zurückzuhaltenden Gasspezies stark eingeschränkt, und der *Facilitation Factor* gesteigert wird (Abschnitt 2.2.3). Da Hydrogelmembranen im technischen Maßstab jedoch schwer zu verarbeiten sind und bei dauerhaftem Einsatz durch Austrocknung ihre Funktionalität verlieren (Abschnitt 3.1.1.3), wurde in dieser Arbeit ein Ansatz unter Abwesenheit von Wasser, mit sterisch frustrierten Poly(acrylat)-Anionen als CO<sub>2</sub>-affine Funktionen gewählt.

Sowohl in der Synthese, als auch in der Charakterisierung, wurde ein ähnliches Vorgehen wie bei den Poly(4-vinylphenolaten) gewählt. Die resultierenden Polyelektrolyte sind wasserunlöslich und, je nach verwendeter Phosphoniumspezies und Molekulargewicht, bei Raumtemperatur glasartig bis hochviskos. Alle weiteren Ergebnisse sind Gegenstand einer noch ausstehenden Publikation von Castillo *et al.* (Stand: Februar 2015).

#### **3.4. Poly(vinylphosphonate)**

Formal ist Poly(vinylphosphonsäure) zweifach pro Wiederholungseinheit deprotonierbar. Somit ist ein Polymer mit einer sehr hohen Ladungsdichte denkbar, welche eine besonders hohe Löslichkeitspräferenz für polare Gase wie CO<sub>2</sub> erwarten ließe. Poly(vinylphosphonsäure), die entsprechend einer Vorschrift von Rieger *et al.* synthetisiert wurde,<sup>154</sup> ließ sich mit wässriger NaOH-Lösung jedoch nur einfach pro Wiederholungseinheit deprotonieren. Dies kann auf intra- und intermolekulare elektrostatische Abstoßung zwischen den negativ geladenen Wiederholungseinheiten zurückgeführt werden, die eine hohen Dissoziationsenergie des zweiten Protons bewirkt.<sup>155</sup>

Eine Modellrechnung mit Hilfe von Marvin Sketch® sagt einen pK<sub>a</sub>-Wert der zweiten Deprotonierung von ca. 16 voraus. Die zweifach deprotonierte Form würde somit in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit vollständig rückprotoniert werden. Die Lewis-Acidität der einfach

deprotonierten Form ( $pK_a \approx 3,6$ ) liegt wiederum in einem Bereich, der keine ausreichende  $CO_2$ -Koordination bei anwendungsrelevantem, niedrigem Partialdruck ermöglicht.

Aufgrunddessen, sowie aufgrund der Sprödigkeit und resultierenden schlechten Filmbildungseigenschaften der Poly(vinylphosphonsäure), wurde ihr Einsatz als Beschichtungsmaterial verworfen.

### **3.5. Ultradünne Selektive Schichten**

Die Flusssdichte des Permeats durch Verbundmembranen ist reziprok von der Stärke der selektiven Schicht abhängig (Abschnitt 2.2.1). Ein wesentlicher Trend in der Membranforschung ist deshalb die Synthese von Verbundmembranen mit ultradünner selektiver „Haut“, bis in den Bereich von nur wenigen molekularen Schichten ( $< 10 \text{ nm}$ ).<sup>31</sup> Die skalierbare Herstellung von defektfreien, robusten Beschichtungen mit Stärken im Nanometerbereich ist eine große praktische Herausforderung für das Design neuer Membranen.

#### **3.5.1. Layer-by-Layer-Selbstorganisation**

Die elektrostatische Selbstorganisation von Polyelektrolyten auf ladungstragenden Oberflächen wurde erstmals von Decher *et al.* zur gezielten Herstellung von Bulk-Oberflächen-Hybridmaterialien eingesetzt.<sup>156-158</sup> Ihre Haupttriebkraft ist die geringere spezifische Hydratisierung ionisierter Makromoleküle in wässriger Lösung im Vergleich zu ihren kleineren, anorganischen Gegenionen ( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ). Bei der Anlagerung der Makromoleküle an eine entgegengesetzt geladene Grenzfläche kommt es durch die Freigabe dieser Gegenionen zu einem Entropiegewinn.

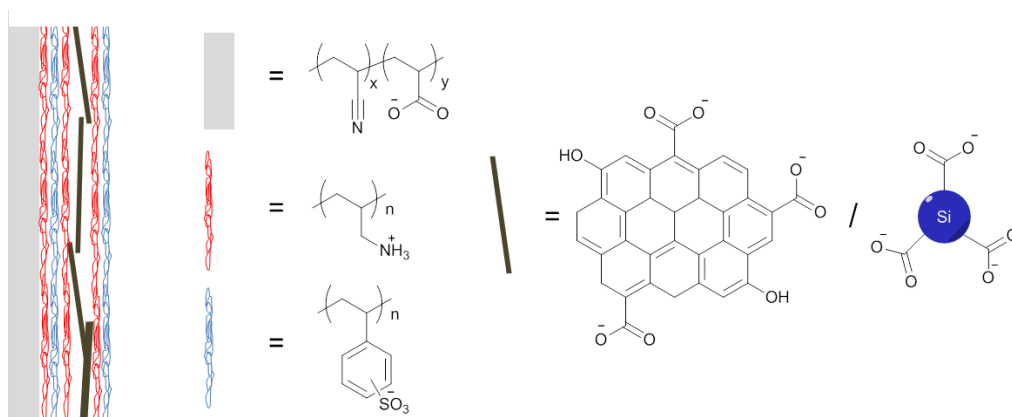
Durch iteratives Dipcoating eines oberflächenaktivierten Substrats mit einer Polykationen- und einer Polyanionenlösung entstehen spontan Doppellagen der Polyelektrolyte auf der Substratoberfläche (Schema 19). Für die Membranherstellung ist dieses Verfahren attraktiv, weil es

definierte Beschichtungen mit funktionalen Polymeren mit Filmstärken im Nanometerbereich zugänglich macht.

Im Bereich der Wasserentsalzung sowohl durch Umkehrosmose,<sup>159</sup> als auch durch Vorwärtsosmose,<sup>160</sup> wurden mit LbL-Membranen zuletzt große Fortschritte erzielt. Der Transfer der LbL-Technologie auf die Gastrennmembranen wird jedoch dadurch vereitelt, dass LbL-Filme, in wässriger Umgebung noch stark gequollen, in trockener Umgebung zur Ausbildung von Mikrodefekten neigen.<sup>161</sup>

Ein Lösungsansatz zur Vermeidung dieser Defekte besteht bspw. in der Einstellung stark voneinander abweichender pH-Werte der Polyelektrolytlösungen mit dem Ziel, eine Struktur aus ineinander verschränkten und verknäulten Polyelektrolytschichten zu realisieren, die auch in trockener Umgebung defektfrei bleibt.<sup>161</sup>

Der Ansatz dieser Arbeit ist die Verwendung von Zwischenlagen anionisch oberflächenfunktionalisierter Gasbarrieren-Nanopartikel, um der Defektbildung im trockenen Zustand entgegenzuwirken (Schema 19).



**Schema 19:** Verwendete Materialien zur elektrostatischen *Layer-by-Layer* Nanokompositsynthese.

In einer Machbarkeitsstudie wurden exfoliertes Graphenoxid (GO) und Carboxy-dekorierte Siliziumnanopartikel (Si-COOH) ( $d \approx 50$  nm) als Zwischenlagen verwendet. Polyelektrolytlösungen- und

Nanopartikeldispersionen ( $2 \text{ mg mL}^{-1}$ ) in deionisiertem Wasser wurden im Ultraschallbad vorbereitet. Mit  $0,1 \text{ M}$  NaOH- und HCl-Lösungen wurde jeweils ein pH-Wert von 7 eingestellt, um sowohl beide Polyelektrolytarten, als auch die Oberflächen-Carboxygruppen beider Nanopartikelarten zu ionisieren.

Asymmetrisch-poröse Substratfilme aus Poly(acrylnitril) (PAN) wurden mittels Phaseninversion (Abschnitt 5.2.2) aus N-Methylpyrrolidon und Wasser gewonnen. Quervernetzte PDMS-Vollfilme wurden von Wacker Chemie zur Verfügung gestellt. Beide Filme wurden einer Oberflächenaktivierung mittels basischer Partialhydrolyse in wässriger NaOH-Lösung unterzogen (Abschnitt 5.2.3). Zur Beschichtung wurde das Dipcoating-Verfahren eingesetzt, mit einer jeweiligen Verweilzeit des Substrats von 5 min in der PE-Lösung. Bei jedem Wechsel zwischen PE-Lösungen wurde der Substratfilm gründlich mit deionisiertem Wasser abgespült, um überschüssige, lose assoziierte Polyelektrolyte zu entfernen. Dipcoats wurden mit der Sequenz „(PAH/PSS)<sub>2</sub> (PAH/X)<sub>2</sub> (PAH/PSS)<sub>2</sub>“ durchgeführt, wobei „X“ für die jeweilige Nanopartikelart steht.

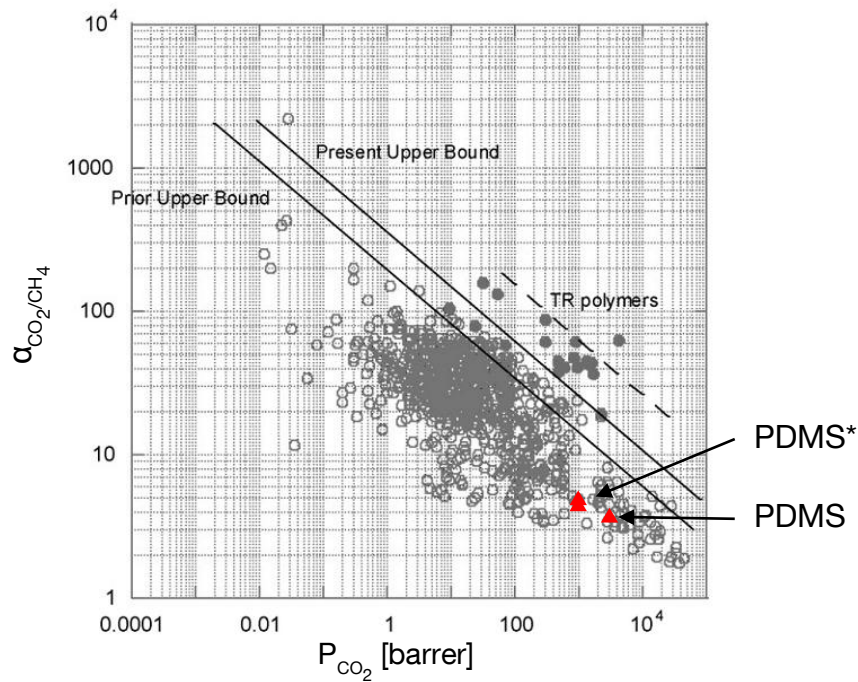
Die partiell hydrolysierten PAN-Membranen wurden, im feuchten Zustand noch flexibel, im trockenen Zustand brüchig und neigten zur Rissbildung. Beschichtete wie unbeschichtete PAN-Membranproben wiesen dementsprechend keine Gasbarriereigenschaften und damit auch keine CO<sub>2</sub>-Selektivität auf. Die GTR-Werte der beschichteten PDMS-Membranen konnten bestimmt werden (Tabelle 19).

**Tabelle 19:** Reingasselektivitäten ( $\alpha_{CO_2/CH_4}$ ) und Kontaktwinkel mit Wasser ( $\theta$ ) von unbehandeltem, sowie elektrostatisch LbL-beschichtetem PDMS-Vollfilm.

Probe	$\alpha_{CO_2/CH_4}$ [-]	$\theta$ [°]
PDMS	3,75 <sup>162</sup>	98 ± 1
PDMS-(PAH/PSS) <sub>2</sub> (PAH/GO) <sub>2</sub> (PAH/PSS) <sub>2</sub>	4,93	76 ± 1
PDMS-(PAH/PSS) <sub>2</sub> (PAH/Si-COO) <sub>2</sub> (PAH/PSS) <sub>2</sub>	4,33	76 ± 1

Anhand der deutlich verringerten Kontaktwinkel ist erkennbar, dass in beiden Fällen eine, zumindest partielle, Oberflächenfunktionalisierung stattgefunden hat. Mit bloßem Auge war eine ebenmäßige Färbung der zuvor transparenten PDMS-Vollfilme entsprechend der Nanopartikelösungen erkennbar. Die nur marginale Steigerung der CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Reingasselektivität durch die Oberflächenbehandlung bei gleichzeitiger Absenkung der CO<sub>2</sub>-Permeabilität zeigt jedoch an, dass die Beschichtung, ebenso wie vergleichbare Literatursysteme, zwar zustande gekommen ist, in trockener Umgebung aber Defekte ausgebildet hat. Abbildung 14 verdeutlicht den Effekt der Oberflächenbehandlung auf die CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Trennleistung.





**Abbildung 14:** Einordnung der CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Trennleistung unbehandelter und elektrostatisch LbL-beschichteter PDMS-Filme in den 2008 *Robeson Plot*.<sup>2</sup>

Um das Potenzial der elektrostatischen LbL-Selbstorganisation für CO<sub>2</sub>-Gastrennmembranen zu nutzen, ist ein Screening der experimentellen Parameter (PE-Konzentrationen, pH-Werte, Zwischentrocknung etc.) mit einer schnellen Dichtigkeitsprüfung der resultierenden Membranen notwendig. Die kovalente Nach-Vernetzung der eingesetzten PEs, bspw. thermisch oder durch UV-Bestrahlung, ist eine weitere Möglichkeit, der Defektbildung vorzubeugen.

### 3.5.2. Chemische Gasphasenabscheidung

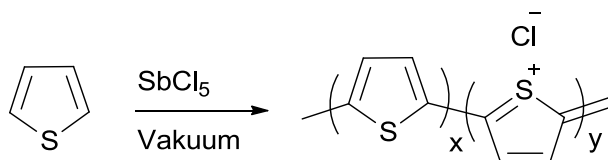
Durchgängig  $\pi$ -konjugierte Polymere besitzen interessante optische und elektronische Eigenschaften, die im Hinblick auf eine Vielzahl von Anwendungen (Festkörper-Laser, org. Solarzellen, etc.) erforscht werden.<sup>163-165</sup> In dieser Arbeit steht ihre Eigenschaft im Vordergrund, durch oxidative Grenzflächenpolymerisation ultradünne, thermisch und chemisch robuste Filme auszubilden.<sup>166</sup>

Poly(thiophen) ist – in der unsubstituierten Form – intrinsisch unlöslich und temperaturstabil. Hwang *et al.* haben von der Ausbildung kurzer

Poly(CO<sub>2</sub>)-Ketten, unter initialer Nutzung des freien Elektronenpaares von Thiophen-Funktionen, unter einem CO<sub>2</sub>-Druck um 15 bar berichtet.<sup>167</sup> Im Membrankontext ist diese vorteilhafte Wechselwirkung mit CO<sub>2</sub> bislang noch nicht genutzt worden.

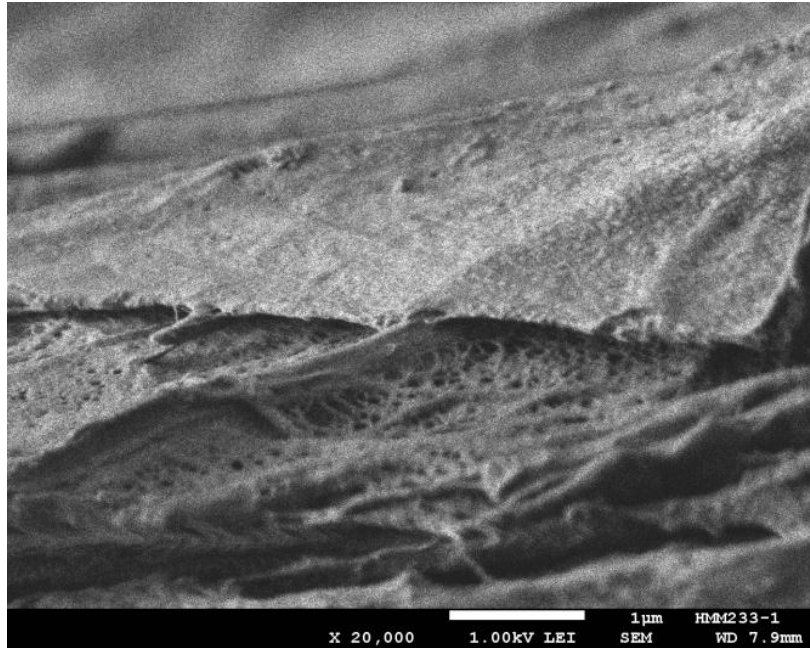
Eine Poly(thiophen)-Beschichtung auf einer porösen Poly(propylen) (PP)-Stützmembran wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift mittels „oxidative Chemical Vapor Deposition“ (oCVD) im Hochvakuum dargestellt (Abschnitt 5.2.1.2).<sup>166</sup> Eine Beschichtungssequenz bestand dabei aus Bedampfung mit dem Oxidationsmittel Antimonpentachlorid (SbCl<sub>5</sub>), anschließendem Spülen mit Argon, erneuter Evakuierung auf 0,1 mbar, Bedampfung mit Thiophen, Spülen mit Argon und erneuter Evakuierung.

Bereits während des ersten Evakuierungszyklus trat eine deutliche, homogene Rotfärbung der zuvor weißen PP-Stützmembran auf, die sich mit den darauffolgenden Bedampfungssequenzen verstärkte. Die Rotfärbung weist auf eine gleichzeitige Chlorid-Dotierung während der oCVD hin.



**Schema 20:** Oxidative Polymerisation und Chlorid-Dotierung von Thiophen mit Antimonpentachlorid (SbCl<sub>5</sub>).

Eine REM-Aufnahme des Querschnitts zeigt eine homogene Poly(thiophen)-Deckschicht mit einer Stärke von < 40 nm (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** REM-Bruchkantenaufnahme einer Poly(thiophen)-beschichteten PP-Stützmembran.

GTR-Messungen zeigten jedoch keine wesentliche Änderung der Permeabilitätseigenschaften des PP-Substrats mit Poly(thiophen)-Schicht, was auf eine unvollständige Bedeckung, bzw. auf anschließende Rissbildung hinweist. Somit kommt diese nur als Zwischenschicht zur Post-Funktionalisierung mit einem dichteren Material in Betracht. Dennoch zeigt sie deutlich das Potenzial der oCVD zur Synthese von Gastrennmembranen auf.

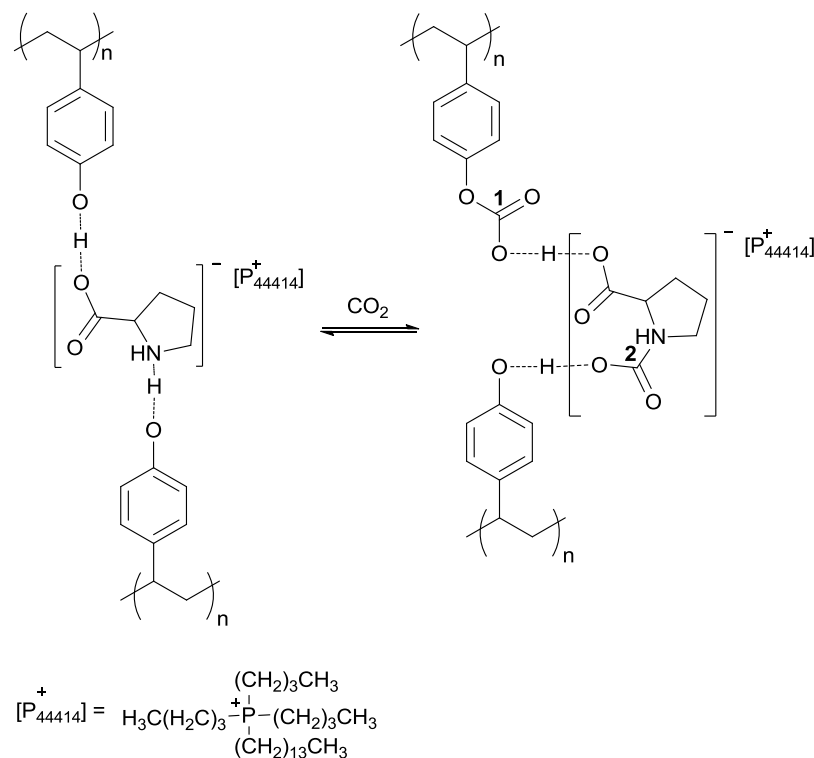
### 3.6. Polymer / IL Komposit

Die trennaktive Schicht einer FT-Membran muss, neben einer chemischen Transportfunktion, auch gute Gasbarriereigenschaften für Leichtgase aufweisen (Abschnitt 2.3.4). Um den in dieser Hinsicht erfolgreichen Hydrogeleffekt der von Ho *et al.* entwickelten PVA-basierten Membranen<sup>3</sup> in einem wasserfreien System zu simulieren, wurde ein unpolar-protisches Polymer, Poly(methyl methacrylat-co-4-vinylphenol), mit Tributyltetradecylphosphonium Prolinat ([P<sub>44414</sub>][Pro]) aufgequollen.

Das entstehende Gemisch ließ sich, aus methanolischer Lösung, sowohl zu freistehenden, transparenten Filmen als auch zu stabilen Coatings auf PDMS-Trägern verarbeiten – das Ausgangspolymer allein war dazu zu brüchig. Dabei trat auch bei einem  $[P_{44414}][\text{Pro}]$ -Gehalt von 80 gew.% keine Leckage der IL auf.

DSC-Messungen zeigen, erwartungsgemäß, sinkende Glasübergangstemperaturen mit steigendem  $[P_{44414}][\text{Prolinat}]$ -Anteil (Tabelle 20). Eine deutliche Verbreiterung der Glasübergänge deutet auf einen steigenden Vernetzungsgrad des Polymers hin,<sup>48</sup> was durch die quervernetzende Wirkung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen mit  $[P_{44414}][\text{Prolinat}]$  erklärt werden kann (Schema 21). Diese begünstigen gleichzeitig die Immobilisierung der IL im Polymer.

ATR-IR-Spektren des Gemischs zeigen O-H- und N-H Schwingungsbanden bei  $\nu > 2.500 \text{ cm}^{-1}$ , die jedoch ebenso von der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung des Prolinat-Ions herrühren können.



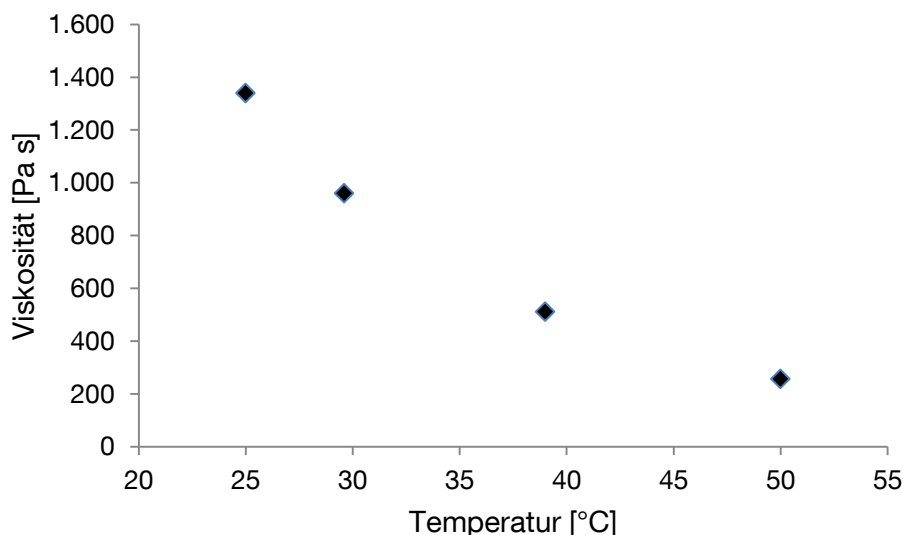
**Schema 21:** Wasserstoffbrückenbildung und  $\text{CO}_2$ -Reaktivität von Poly(MMA-co-VphOH) /  $[P_{44414}][\text{Pro}]$ .

Die Abwesenheit eines IL-spezifischen Phasenübergangs in den DSC-Thermogrammen spricht für die Homogenität der IL/Polymer-Mischung.

**Tabelle 20:** Gewichtsanteil, Mengenverhältnis zwischen Amino- und Phenolgruppen und Glasübergangstemperaturen verschiedener  $[P_{44414}][Pro]$  / Poly(MMA-co-VphOH) Mischungen.

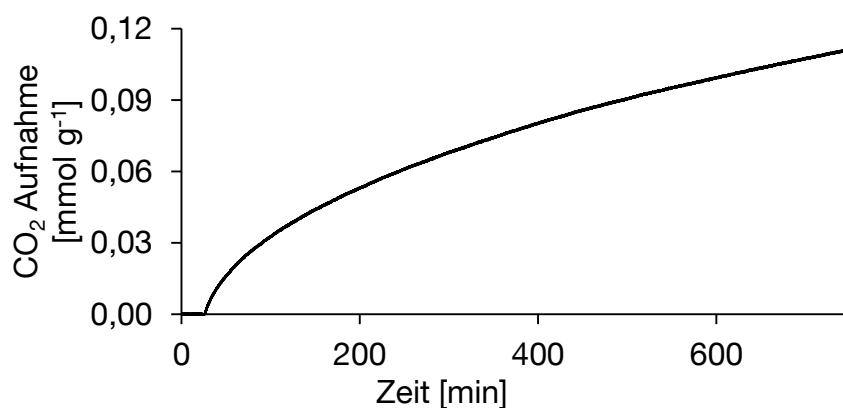
$w_{[P_{44414}][Pro]}$ [%]	$n_{Pro}/n_{PhOH}$ [-]	$T_g$ [°C]
-	-	111,5
20	0,107	91,8
40	0,286	40,9
60	0,643	-5,2
80	1,715	-25
100	$\infty$	-49,2

Die Viskosität der IL (Abbildung 16) stieg bereits bei Zugabe von wenigen gew.% Poly(MMA-co-VphOH) über den Messbereich des eingesetzten Viskosimeters an, was ebenfalls als Hinweis auf starke IL-Polymer-Wechselwirkungen gewertet werden kann.



**Abbildung 16:** Viskosität von Tributyltetradecylphosphonium Prolinat ( $[P_{44414}][Pro]$ ).

Die  $CO_2$ -Aufnahme des Materials über die Zeit wurde gravimetrisch bestimmt (Abbildung 17). Die auch nach über 10 h unvollendete Absorption weist auf eine *Dual-Mode*-Sorption mit sehr niedriger  $CO_2$ -Diffusivität hin. Im Hinblick auf die  $CO_2$ -Permeabilität ist diese Beobachtung ambivalent: Sie zeigt einerseits auf eine gute Besetzung der freien Polymer-Volumenfraktion durch IL, die die unspezifische Gasdiffusion einschränken sollte. Andererseits spiegelt sie auch eine niedrige Mobilität der  $CO_2$ -Trägerspezies, bzw. ein langsames „ $CO_2$ -Hopping“, wider.



**Abbildung 17:**  $CO_2$ -Aufnahme eines 1:1-Gemischs von  $[P_{44414}][Pro]$  und Poly(MMA-co-VPhOH) bei 35 °C und 1 bar  $CO_2$ -Druck.

Die Permeabilitätswerte von Polymer / IL-Kompositmembranen mit unterschiedlichem IL-Anteil (Tabelle 21) bei 15 °C und 1 bar Transmembrandruck zeigen den erwünschten, positiven Effekt der IL-Beladung.

**Tabelle 21:** CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Permeabilitätswerte verschiedener [P<sub>44414</sub>][Pro] / Poly(MMA-co-VPhOH) Komposite

$w_{[P_{44414}][Pro]}$ [%]	$GTR_{CO_2}$ [L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ]	$GTR_{CH_4}$ [L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ]	$\alpha_{CO_2/CH_4}$ [-]
10	236	55	4,28
20	288	40	7,20

Die Selektivitätswerte bewegen sich insgesamt jedoch auf einem im Literaturvergleich niedrigen Niveau (Vgl. Abbildung 14). Um den Effekt zu maximieren, ist ein sehr hoher IL-Anteil anzustreben, der eine mit einer Flüssigphase vergleichbare Gaspermeabilität bei gleichzeitiger mechanischer Stabilität bewirkt. Durch kovalente Quervernetzung des Polymers, ähnlich den Hydrogelsystemen, könnte die mechanische Stabilität auch bei sehr hohen IL-Anteilen bewahrt werden.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

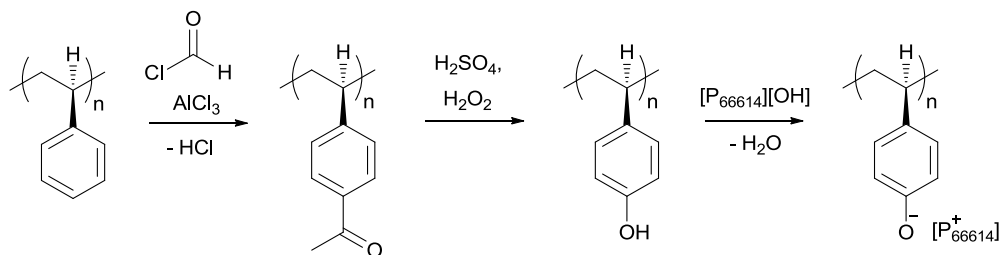
Neue Polyelektrolyte auf Basis von Poly(4-vinylphenolaten) wurden mittels einer einfachen und quantitativen Anionentausch-Methode synthetisiert. Die erhaltenen Materialien zeigten eine mit Polymeren bisher unerreichte, reversible CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität, und konnten zu defektfreien, homogenen Filmen verarbeitet werden. Beides sind wichtige Voraussetzung zur Verwendung in CO<sub>2</sub>-selektiven Verbundmembranen. Mittels ATR-IR und <sup>13</sup>C-MAS-NMR Spektroskopie wurde belegt, dass die Phenolatgruppen mit CO<sub>2</sub> reversibel zu Phenol-Carbonaten reagieren. Die Gleichgewichtskonstante dieser Assoziationsreaktion, eine wesentliche Stellgröße der Membrantrennleistung, wurde durch Hinzufügen von aktivierenden Methoxy-Gruppen am Aromaten gesteigert. Durch Copolymerisation mit Oligo(ethylene glycol) methacrylat wurde die mechanische Beständigkeit der Beschichtungen verbessert. Mit dünnen Polyelektrolyt-Filmen beschichtete TPSE-Stützmembranen wiesen hohe CO<sub>2</sub>-Durchflussraten und ideale CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Selektivitäten von bis zu  $\alpha_{CO_2/N_2} = 67,7$  auf. Die Ergebnisse der Phenol-Modifikation und Copolymerisation deuten darauf hin, dass Poly(4-vinylphenolat)-basierte Membranen sehr gut an verschiedene Prozessbedingungen und Anwendungen angepasst werden können.

Eine Stärke von Phenolat als CO<sub>2</sub>-Trägerfunktion, gegenüber den in der Literatur üblichen Aminen, ist die Unabhängigkeit des Reaktionsmechanismus von Wasser (Abschnitt 3.1.1.3). Dennoch ist zu erwarten, dass Feuchtigkeit auch die Trennleistung der Poly(4-vinylphenolat)-Membranen, über HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bildung und kompetitive Sorption, beeinflusst (Abschnitt 2.3.3). Neben dem bisher betrachteten Reingasfall sollte zudem auch der Mischgasfall untersucht werden, um CO<sub>2</sub>-induzierte Plastifikationseffekte auf die Selektivität zu bewerten (Abschnitt 2.2.2). Die Charakterisierung unter möglichst anwendungsnahen Bedingungen (Mischgase und Feuchtigkeit),



idealerweise unter Dauerlast im *Steady State*, ist deshalb ein wichtiger nächster Schritt, der aktuell durch den Membranmodulbau (Fraunhofer IGB) und den Testanlagenbau (Linde AG) ermöglicht wird.

Auf dem Weg zu einem dichter gepackten selektiven Membranmaterial wurde versucht, 4-Vinylphenol stereoregulär zu polymerisieren (Abschnitt 3.2.4). Jedoch konnte auch unter den mildest-möglichen Reaktionsbedingungen kein signifikanter stereoregulärer Anteil realisiert werden, da die über den +M-Effekt des Sauerstoffatoms aktivierten Monomere zur unkontrollierten, ataktischen Polymerisation neigen. Die Post-Polymerisations-Funktionalisierung von iso- oder syndiotaktischem Poly(styrol) mit Hydroxyfunktionen, bspw. mittels Friedel-Crafts-Acylierung, wäre ein aussichtsreicher Alternativweg.

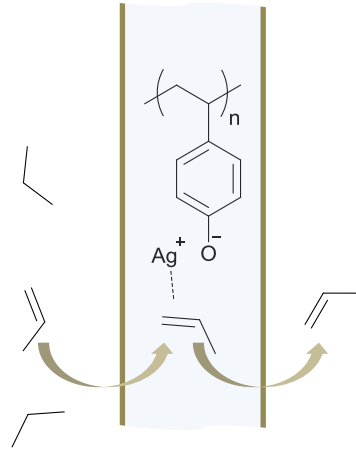


**Schema 22:** Hydroxy-Funktionalisierung und anschließende Deprotonierung von stereoregulärem Poly(styrol) mittels Friedel-Crafts-Acylierung.

Die Beladung eines Phenolhaltigen Polymers mit einer CO<sub>2</sub>-reaktiven Ionischen Flüssigkeit führte, unter Bewahrung der mechanischen Stabilität, zu einer deutlichen Erhöhung der CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Selektivität - jedoch auf einem insgesamt niedrigen Niveau. Eine quervernetzte phenolhaltige Polymermatrix könnte einen hohen IL-Anteil mechanisch stabilisieren und zu einer signifikanten Steigerung der CO<sub>2</sub>-Trennleistung führen.

Die CO<sub>2</sub>-Abscheidung ist nur eine unter mehreren denkbaren Anwendungen von mit nukleophilen Anionen funktionalisierten Polymermembranen. Die elektrostatische Immobilisierung von Edelmetallkationen im Poly(4-vinylphenolat), zur chemisch erleichterten

Olefin-Paraffin-Trennung (Schema 23), ist eine Möglichkeit, das Materialkonzept auf ein anderes Anwendungsfeld zu übertragen.



**Schema 23:** Denkbare Anwendung des Membranmaterials zur Immobilisierung Olefin-selektiver Edelmetallkationen.

Die Potenziale zweier neuer Methoden zur Synthese ultradünner  $\text{CO}_2$ -Trennmembranen, der chemischen Gasphasenabscheidung und der elektrostatischen *Layer-by-Layer*-Selbstorganisation, wurden aufgezeigt. Weitere Screening-Arbeit ist erforderlich, um geeignete Stoffsysteme und Reaktionsparameter zur reproduzierbaren und defektfreien Beschichtung zu ermitteln.

## 5. Experimentaltteil

### 5.1. Materialien und Methoden

Sofern nicht anderweitig erwähnt, wurden alle Chemikalien im höchsten verfügbaren Reinheitsgrad von Sigma-Aldrich oder ABCR erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Tributyltetradecylphosphonium Chlorid ( $[P_{44414}][Cl]$ ) wurde von der Firma Cytec zur Verfügung gestellt.

Isopropanol und Benzol zur frei radikalischen Polymerisation wurden mit mindestens zwei *freeze pump thaw*-Zyklen entgast. Die zur metallorganischen Polymerisationskatalyse verwendeten Lösungsmittel wurden einem Solvent-Purification-System 800 der Firma Braun entnommen und über aktiviertem Molsieb (3 Å) gelagert. Käuflich erworbene Monomere wurden vor Verwendung bei  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar und 50 °C destilliert und über Calciumhydrid gelagert.

Metallorganisch katalysierte Polymerisationsreaktionen wurden unter Standard-Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Die verwendeten Kolben und Schlenkrohre wurden dreifach unter Hochvakuum ausgeheizt und mit Argon geflutet. Metallorganische Feststoffe wurden in Gloveboxatmosphäre aufbewahrt. Als Kühlmedien wurden Eisbäder (0 °C) und Isopropanol/Trockeneisbäder (-25 °C bzw. -78 °C) verwendet. Alle Polymere und ionische Flüssigkeiten wurden nach der Synthese für mindestens 24 h im Hochvakuum getrocknet, um Lösungsmittelreste und andere volatile Komponenten zu entfernen.

### Kernspinresonanzspektroskopie ( $^1H$ , $^{31}P$ , $^{13}C$ -MAS)

$^1H$  and  $^{31}P$  NMR Spektren wurden auf einem Bruker ARX-500 oder einem Bruker AVIII-300 Spektrometer bei 300 K bzw. 430 K aufgezeichnet, Tetramethylsilan und 85 gew.% Phosphorsäure dienen jeweils als Referenz.  $^{13}C$  MAS NMR Spektren wurden auf einem Bruker ARX-125 Spektrometer mit mindestens 20.000 Scans aufgezeichnet.

## **Thermoanalytische Methoden**

Dekompositionstemperaturen von Polymeren wurden auf einem TGA-Q5000 Gerät der Firma TA-Instruments unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gemessen. Glasübergangstemperaturen und andere Phasenübergänge wurden mit einem DSC-Q2000 Gerät, ebenfalls von der Firma TA-Instruments, bestimmt. Dabei wurden mindestens zwei Messzyklen mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K min<sup>-1</sup> in einem Temperaturbereich von mindestens -100 bis +150 °C durchgeführt.

## **Absorptionsmessungen**

Absorptionsmessungen wurden gravimetrisch mit einem Labsys evo®-Apparat der Firma Setaram im Fluss-Modus durchgeführt. Ca. 20 mg Probe wurden in einen Aluminium- oder Platinumtiegel gefüllt und in die Messzelle eingehängt. Diese wurde für 2 h bei 120 °C evakuiert und zum Ende der Evakuationsphase auf 35 °C abgekühlt. Zur Einleitung der Adsorptionsphase wurde die Messzelle für 5 min mit 200 mL min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> gespült und anschließend für 12 h bei 35 °C und 1 bar mit 16 mL min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> kontinuierlich durchströmt. Das Probengewicht wurde mit einer Auflösung von 1 s<sup>-1</sup> über den gesamten Verlauf des Experiments aufgezeichnet. Zur Korrektur von Auf- und Abtriebseffekten wurde vom Ergebnisdatensatz der Datensatz einer Blankmessung mit identischem Experimentverlauf subtrahiert.

## **Infrarotspektroskopie**

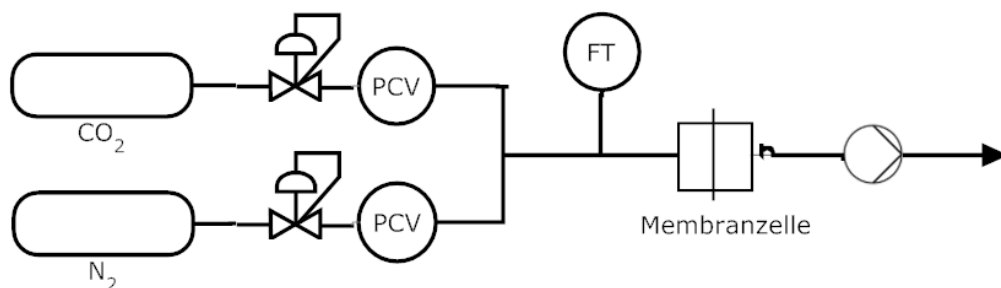
Attenuated Total Reflectance-Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie (ATR-FTIR) wurde mit einem Vertex 70 Spektrometer der Firma Bruker auf einer Platinum-ATR Bühne durchgeführt. Zur ATR-FTIR-Charakterisierung der CO<sub>2</sub>-Sorption wurden etwa 50 mg Probenmaterial in eine Harrick Praying Mantis Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT-IR) Zelle gegeben und für 2 h bei 120 °C im Hochvakuum evakuiert. Nach Abkühlung auf 35 °C wurde eine Probe entnommen und unverzüglich ein ATR-IR Spektrum gemessen.

Anschließend wurde die DRIFT-Zelle erneut evakuiert und über Nacht bei 35 °C unter 1 bar CO<sub>2</sub>-Druck gesetzt, bevor erneut eine Probe entnommen und unmittelbar ein Spektrum aufgenommen wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren wurde ein Blankspektrum subtrahiert und eine Standardabweichungs (SNV)-Normierung durchgeführt.

### Permeabilität

Gaspermeabilitäten wurden mit Hilfe eines kommerziellen GDP-C Apparats der Firma Brugger bestimmt, der zur Temperaturkontrolle an einen Thermostaten angeschlossen wurde. Zur Messung wurde eine Membranprobe zwischen zwei selbstklebenden Aluminiumfolien mit einer kreisförmigen Stanzung von 1 cm Durchmesser eingeklebt und in die Testkammer eingespannt. Die Kammer wurde auf Retentat- und Permeatseite für mindestens 10 Minuten unter Hochvakuum gesetzt, bevor die Retentatseite für 120 s mit 200 mL min<sup>-1</sup> Messgas geflutet und auf einen Druck von 1 bar stabilisiert wurde. Vor einem Wechsel des Messgases durchlief der Aufbau zwei Spülungs- und Evakuationszyklen. Der Druckanstieg auf der Permeatseite wurde mit einer Frequenz von 1 s<sup>-1</sup> aufgezeichnet. Die Dicke der Membranbeschichtungen wurde mit einem Mitutoyo MDC-25 PJ Micrometer bestimmt.

Zur schnellen Defektkontrolle von Membranproben wurde zusätzlich eine selbst gebaute Membranzelle eingesetzt. Die Verschaltung ist in Schema 24 dargestellt.



**Schema 24:** Messaufbau zur schnellen Defektkontrolle von Membranproben.

### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Homogenität und Defektfreiheit der Polymerbeschichtungen wurde stichprobenartig mit einem JEOL-JSM 7500F Elektronenscanmikroskop kontrolliert.

### **Flash-Chromatographie**

Für die Flash-Chromatographie wurde eine IntelliFlash 310 der Firma Varian verwendet. Die UV/Vis-Sensoren zur Detektion der Fraktionen wurden auf 280 nm eingestellt.

### **Reaktionsmikrowelle**

Als Reaktionsmikrowelle diente eine „Discover“ der Firma CEM.

### **Zentrifuge**

Zur fest-flüssig-Trennung feiner Suspensionen wurde eine Universal 32 R Zentrifuge der Firma Hettich verwendet, typischerweise wurde für 4-6 Minuten bei  $9000 \text{ U min}^{-1}$  zentrifugiert.

### **Phaseninversion**

Als Phaseninversion wird die Entmischung einer anfangs homogenen Polymerlösung durch Kontakt mit einem Nicht-Lösungsmittel bezeichnet. Beim Ausfallen des Polymers bildet sich dabei eine anisotropisch-poröse Struktur aus. Eine Voraussetzung ist die Mischbarkeit von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel. In dieser Arbeit kamen (DMF), Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidon (NMP) oder N-Ethylpyrrolidon (NEP) als Lösungsmittel und Wasser als Nichtlösungsmittel zum Einsatz.

### **Dichtebestimmung**

Die Dichtewerte der von Materialien zur Berechnung von  $v_m$  wurden mittels einer Flotationsmethode abgeschätzt: Mit einer ATR-IR-Pressen wurde ein Pressling von ca. 100 mg Polymer vorbereitet und in ein

Dimethylsulfoxid (DMSO)-Bad eingetaucht. Nachdem der Pressling an die Oberfläche des DMSO-Bads trieb, wurde unter vorsichtigem Rühren Toluol zugetropft. Sobald der Pressling wieder in das Bad einsank und im Lösungsmittelgemisch suspendiert blieb, wurde seine Dichte entsprechend der Dichte des Lösungsmittelgemischs eingeschätzt.

## 5.2. Synthese

Der Syntheseteil dieser Arbeit gliedert sich in die Darstellung der trennaktiven Substanzen, der Trägermembranen und der Zusammenführung beider Schichten zur Kompositmembran.

### 5.2.1. Trennaktive Schicht

#### 5.2.1.1. *Monomere*

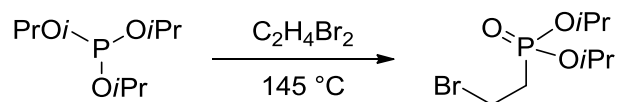
4-Vinylphenol und 2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol wurden gemäß einer Literaturvorschrift<sup>130</sup> ausgehend von den korrespondierenden Benzaldehyden mit einer Knoevenagel-Reaktion dargestellt. In einem typischen Ansatz wurden 5,68 g Syringealdehyd (32,8 mmol, 1 Äq.), 13,66 g Malonsäure (132,1 mmol, 4 Äq.) und 11,16 g Piperidin (132,1 mmol, 4 Äq.) in einen 100 mL Rundkolben gegeben. Das Gemisch wurde für 8 Minuten in einem 200 W-Mikrowellenreaktor refluxiert. Nach Abkühlung wurde das Produktgemisch in Eiswasser gegeben, mit 3 x 40 mL Ethylacetat extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Lösungsmittelrückstände wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit einem Flash-Chromatographen gereinigt (2:1 Hexan / Ethylacetat). 2,92 g (16,2 mmol, 49%) einer dunkelroten, viskosen Flüssigkeit wurden erhalten.

**4-Vinylphenol:** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7,34 – 7,21 (2H, m), 6,87 – 6,72 (2H, m), 6,65 (1H, dd), 5,58 (1H, dd), 5,04 (1H, dd).

**2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol:** 300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>)  $\delta$  (ppm) = 6,71 (2H, s), 6,62 (1H, dd), 5,61 (1H, dd), 5,07 (1H, dd), 3,84 (6H, s).

Diisopropylvinylphosphonat (DIVP) wurde entsprechend einer Literaturvorschrift synthetisiert: <sup>168</sup>

### 1. Stufe: Diisopropyl-2-bromethylphosphonat

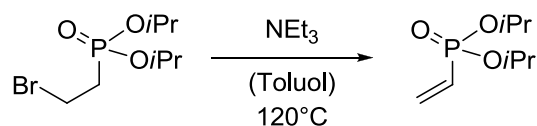


In einem 1 L Rundkolben mit aufgesetzter Vigreux-Kolonne und Destillationsbrücke werden 250 mL Triisopropylphosphit (1 mol, 1 Äq.) und 350 mL 1,2-Dibromethan (4 mol, 4 eq) unter kräftigem Rühren auf 145 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Ende der Destillation von entstehendem 2-Propylbromid wird das Reaktionsgemisch weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, auf Raumtemperatur gekühlt und über Nacht gerührt. Leicht flüchtige Bestandteile werden am Rotationsverdampfer bei 40 °C (20 mbar) entfernt. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation wird restliches 2-Propylbromid (b.p. 59 °C), überschüssiges Dibromethan (b.p. 39 °C bei 20 mbar) und schließlich Diisopropyl-2-bromethylphosphonat (b.p. 70 °C bei 0,15 mbar) erhalten (0,8 mol, 80%).

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>): 1,25 (d, 12H, CH<sub>3</sub>), 2,16-2,34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-P), 3,40 (q, 2H, CH<sub>2</sub>-Br), 4,60 (sex, 2H, CH-O).

<sup>31</sup>P-NMR: (CDCl<sub>3</sub>): 23,29.

### 2. Stufe: DIVP



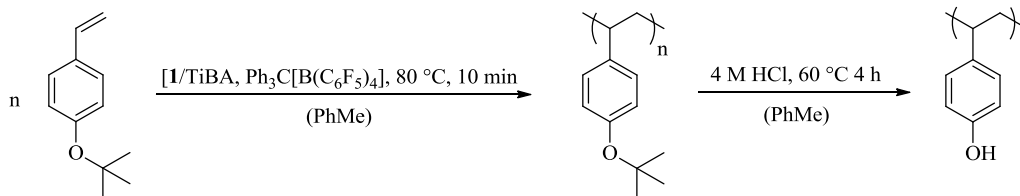
In einem 1 L Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wird Diisopropyl-2-bromethylphosphonat mit einem 10%-igen Überschuss an Triethylamin in Toluol gelöst (Konzentration ca. 1 mol L<sup>-1</sup>) und das erhaltene Gemisch unter kräftigem Rühren für 6 Stunden refluxiert (120 °C Ölbadtemperatur), auf Raumtemperatur gekühlt und über Nacht





GPC (2b):  $\overline{M}_n = 3,48 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\overline{M}_w = 4,98 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\text{PDI} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2,35$

Isotaktisches Poly(4-vinylphenol) sollte, unter anderem (), mit *rac*-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(1-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> 1, TiBA und Trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borat synthetisiert werden.



**Schema 25:** Polymerisation von 4-*tert*-Butoxystyrol mit *rac*-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(1-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> 1, TiBA und Ph<sub>3</sub>C[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>].

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 4,58 mg *rac*-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(1-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> (7,50 μmol, 1 Äq.) abgewogen und in 10 mL trockenem Toluol gelöst. Die Lösung wurde mit 2 mL (2 mmol, 267 Äq.) einer 1 M TiBA Lösung in Toluol versetzt.

In einen weiteren ausgeheizten Schlenkkolben wurden 5 mL (26,6 mmol, 2,1·10<sup>3</sup> Äq.) des Monomers und 8 mL (8 mmol, 800 Äq.) der TiBA-Lösung gegeben. Zum Schutz vor Licht wurde der Kolben mit Aluminiumfolie umwickelt. Um den Katalysator zu aktivieren wird die Lösung eine halbe Stunde bei 60 °C erhitzt.

In einem weiterem ausgeheiztem Kolben wurden 15 mL trockenes Toluol, 5 mL trockenes 4-*tert*-Butoxystyrol (4,68 g, 26,6 mmol) und 8 mL 1 M TiBA-Lösung (8 mmol, 1,070 Äq.) gegeben.

Anschließend wurden 3,46 mg Trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borat (3,75 μmol, 0,50 Äq.) in 1 mL Toluol zur Katalysatorlösung gegeben. Beide Lösungen wurden vereinigt und unter Schutz vor Licht für 20 min auf 60 °C erhitzt.

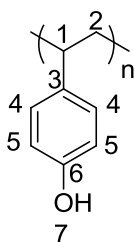
Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zur Deaktivierung des Katalysators eine Lösung aus 30 mL MeOH und 1 mL konz. Salzsäure zugetropft, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Anschließend wird das

Polymer mit einem Büchnertrichter von der Lösung abgetrennt. Es wurden 3 g (64%) Poly(4-*tert*-Butoxystyrol) erhalten.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2.924 (w), 1.612 (w), 1508 (s), 1.447 (w), 1.364 (m), 1.235 (s), 1.161 (s), 897 (s), 832 (s).

2,00 g des erhaltenen Poly(4-*tert*-Butoxystyrol) wurden mit 30 mL Toluol und 10 mL 4 M Salzsäure (30 mmol, 7,02 Äq.) versetzt und für 4 Stunden unter Rückfluss auf 60 °C erhitzt. Der entstandene hellbraune Feststoff wurde mit einem Büchnertrichter abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Dabei wurden 605 mg Poly(4-Vinylphenol) (88%) erhalten.

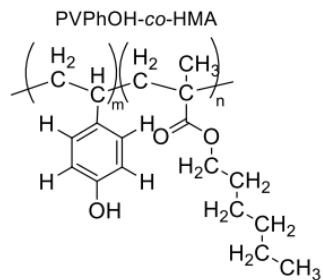
**IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3366 (br, m), 2925 (w), 1612 (w), 1511 (s), 1447 (w), 1364 (m), 1234 (s), 1161 (m), 829 (s).



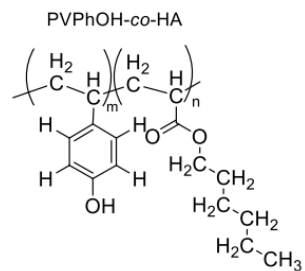
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 9,24-8,79 (m, 1H, H7), 6,91-5,96 (m, 4H, H4, und H5), 2,29-0,74 (m, 3H, H1 und H2).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 154,98 (s, C6), 128,54-127,70 (m, C3), 115,22-114,35 (m, C4 und C5), 29,44 (s, C1), 22,67 (s, C2).

Poly(4-vinylphenol-co-hexylmethacrylat)

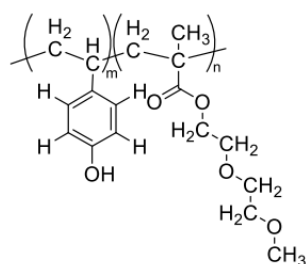


Poly(4-vinylphenol-co-hexylacrylat)



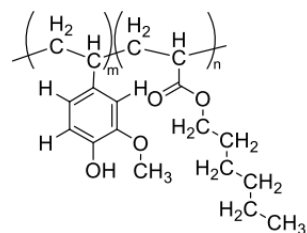
Poly(4-vinylphenol-co-di(ethylenglycol)methylethermethacrylat)

PVPhOH-co-PEGMA



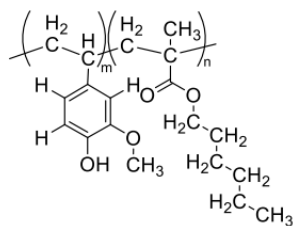
Poly(2-methoxy-4-vinylphenol-co-hexylacrylat)

PMVPhOH-co-HA



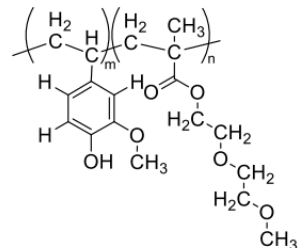
Poly(2-methoxy-4-vinylphenol-co-hexylmethacrylat)

PMVPhOH-co-HMA



Poly(2-methoxy-4-vinylphenol-co-di(ethylenglycol)methylethermethacrylat)

PMVPhOH-co-PEGMA



**Schema 26:** Synthetisierte Copolymere zur Verbesserung der Filmbildungseigenschaften von Poly(4-vinylphenol).

**Tabelle 22:** Übersicht über eingesetzte Monommengen und Ausbeute der Copolymerisationsreaktionen.

Monomere	Masse [mg], Volumen <sup>[a]</sup> [ml]	Ausbeute [%]
4-Vinylphenol Hexylacrylat (98 %)	174 231, 0,26	73 (≅ 293 mg)
4-Vinylphenol DEGMEMMA (95 %)	156 257, 0,25	90 (≅ 360 mg)
4-Vinylphenol	165	71 (≅ 283 mg)

Hexylmethacrylat (98 %)	239, 0,28	
2-Methoxy-4-vinylphenol ( $\geq 98$ %)	181,6, 0,16	60 ( $\cong$ 238 mg)
DEGMEMA (95 %)	234, 0,23	
2-Methoxy-4-vinylphenol ( $\geq 98$ %)	360, 0,32	56 <sup>[b]</sup> ( $\cong$ 405 mg)
Hexylacrylat (98 %)	374, 0,41	
2-Methoxy-4-vinylphenol ( $\geq 98$ %)	191	32 <sup>[c]</sup> ( $\cong$ 128 mg)
Hexylmethacrylat (98 %)	217, 0,25	

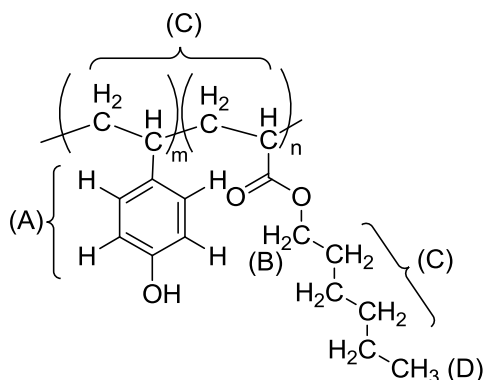
[a] wenn Edukt flüssig.

[b] in 3 ml Ethanol polymerisiert, Ansatzgröße 720 mg.

[c] zweimal mit Pentan umgefällt und über Nacht bei 70 °C am Hochvakuum getrocknet.

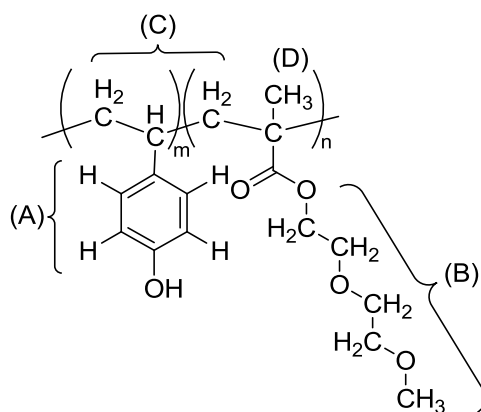
### Poly(4-vinylphenol-co-hexylacrylat)

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7,00 – 6,30 (br, 4H, Ar-H, H-A), 4,13 – 3,54 (br, 2H, -OCH<sub>2</sub>, H-B), 2,39 – 1,13 (br, 14H, -OCH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH-CH<sub>2</sub>-, H-C), 0,94 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>, H-D).



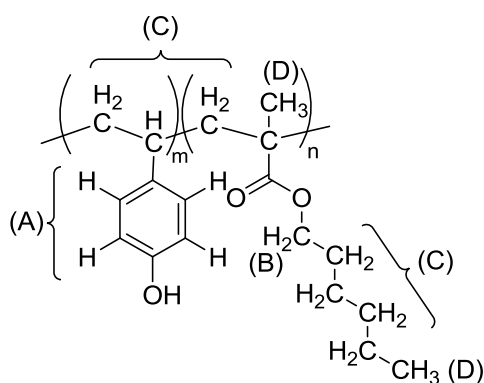
### Poly(4-vinylphenol-co-DEGMEMA)

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7,02 – 6,38 (br, 4H, Ar-H, H-A), 4,16 – 3,33 (br, 11H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, H-B), 2,75 – 1,19 (br, 5H, -CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-, H-C), 1,11 – 0,42 (br, 3H, -CH<sub>3</sub>, H-D).



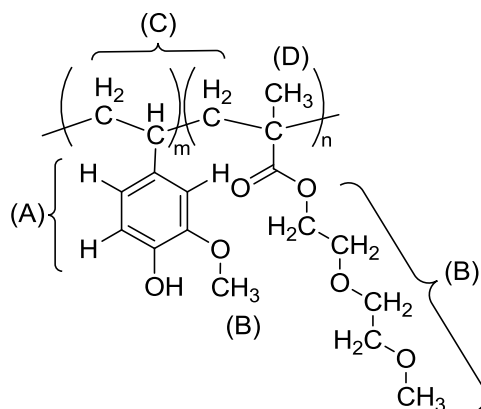
### Poly(4-vinylphenol-co-hexylmethacrylat)

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  (ppm) = 7,02 – 6,31 (br, 4H, Ar-H, H-A), 4,11 – 3,68 (br, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ , H-B), 2,76 – 1,20 (br, 13H,  $-\text{OCH}_2-$  ( $\text{CH}_2$ ) $_4$ - $\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ , H-C), 1,13 – 0,39 (br, 6H,  $-\text{CH}_3$ , H-D).



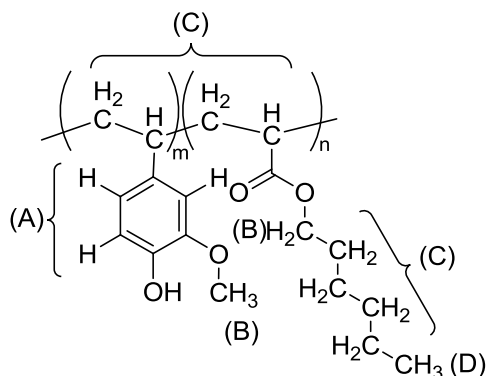
### Poly(2-methoxy-4-vinylphenol-co-DEGMEMA)

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  (ppm) = 6,93 – 5,98 (br, 3H, Ar-H, H-A), 4,21 – 3,44 (br, 14H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ , Ar-O- $\text{CH}_3$ , H-B), 2,79 – 1,21 (br, 5H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ , H-C), 1,19 – 0,36 (br, 3H,  $-\text{CH}_3$ , H-D).



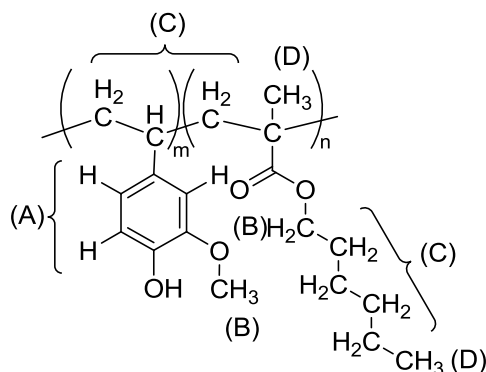
**Poly(2-methoxy-4-vinylphenol-co-hexylacrylat)**

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  (ppm) = 6,79 – 5,94 (br, 3H, Ar-H, H-A), 4,10 – 3,48 (br, 5H,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OCH}_2-$ , H-B), 2,43 – 1,11 (br, 14H,  $-\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CHCH}_2-$ , H-C), 0,92 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ , H-D).



**Poly(2-methoxy-4-vinylphenol-co-hexylmethacrylat)**

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  (ppm) = 6,86 – 5,94 (br, 3H, Ar-H, H-A), 3,91 – 3,48 (br, 5H,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OCH}_2-$ , H-B), 2,74 – 1,09 (br, 13H,  $-\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHCH}_2-$ , H-C), 1,09 – 0,33 (br, 6H,  $-\text{CH}_3$ , H-D).



**Poly(2-methoxy-4-vinylphenol) (1b):** (250 MHz, MeOH- $d_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 6,88 – 5,80 (3H, m), 3,84 – 3,45 (3H, m), 2,40 – 0,81 (3H, m).

**Poly(2,6-dimethoxy-4-vinylphenol) (1c):** (300 MHz, MeOH- $d_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,68 (3H, m), 3,65 (6H, m), 5,95 (3H, m).

**Poly(2,6-dimethoxy-4-vinylphenol-co-di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) (2c):** ( $^1\text{H}$ , 300 MHz, MeOH- $d_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,33 (8H, br), 3,64 (17H, br), 6,24 (2H, br).

### 5.2.1.3. *Poly(elektrolyte)*

Analog zu einer Literaturvorschrift<sup>127</sup> wurden Tetraalkylphosphonium hydroxid-Lösungen mit Hilfe eines OH<sup>-</sup>-Anionentauscherharzes, Amberlyst 26®. ausgehend von den entsprechenden Phosphoniumhaliden vorbereitet und zu einer äquimolaren Menge (im Bezug auf enthaltene Phenolgruppen) Polymer gegeben. In einer typischen Prozedur wurde eine bekannte Menge [P<sub>66614</sub>][Cl] in MeOH gelöst und auf eine frisch regenerierte und mit MeOH vorgespülte Ionentauschersäule gegeben. Es wurde mit MeOH nachgespült, bis das Eluent ein pH-Indikatorpapier nicht mehr verfärbte. Vor der weiteren Verwendung wurden Halidreste im Eluent mit Hilfe eines qualitativen Silbernitrattests ausgeschlossen. Im Fall von [P<sub>4441</sub>][CO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>] wurde kein Anionentausch durchgeführt. 1 Äq. Poly(4-vinylphenol), im Bezug auf die Zahl der Phenolgruppen, wurde hinzugefügt. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel abrotiert und das Produkt für mindestens 24 h bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet, um einen bräunlichen Feststoff zu erhalten. Die vollständige Deprotonierung der Phenolgruppen wurde mittels ATR-IR Spektroskopie anhand des Verschwindens der O-H Schwingungsbande bestätigt.

**Tributylmethylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>4441</sub>][1a]):** (<sup>31</sup>P, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>): δ (ppm) = 33,13 (1P, s)

**Tetrabutylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>4444</sub>][1a]):** (<sup>1</sup>H, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 6,70 – 6,25 (4H, br), 2,29 – 2,15 (8H, m), 1,68 – 1,14 (19H, m), 0,96 (12H, m), (<sup>31</sup>P, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>): δ (ppm) = 33,14 (1P, s)

**Tributyltetradecylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>44414</sub>][1a]):** (<sup>1</sup>H, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 6,70 – 6,25 (4H, br), 2,29 – 2,15 (8H, m), 1,68 – 1,14 (39H, m), 0,96 (12H, m), (<sup>31</sup>P, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 33,14.



**Trihexyltetradecylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>66614</sub>][1a]):** (<sup>1</sup>H, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 6,70 – 6,25 (4H, br), 2,29 – 2,15 (8H, m), 1,68 – 1,23 (48H, m), 0,96 (12H, m), (<sup>31</sup>P, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 33,13, (<sup>13</sup>C CPMAS-NMR 4mm rotor, 12 kHz, 35400 scans) δ (ppm) = 15,1, 23,8, 30,8, 33,0, 40,0, 49,7, ~119,0, ~120,0, ~132,0.

**Trihexyltetradecylphosphonium Poly(4-vinylphenolat)-CO<sub>2</sub> ([P<sub>66614</sub>][1a]-CO<sub>2</sub>):** (<sup>13</sup>C CPMAS-NMR 4mm rotor, 12 kHz, 45800 scans) δ (ppm) = 15,1, 23,8, 30,8, 33,0, 40,0, ~117,0, ~127,0, ~133, 158,6, 162,2.

**Trihexyltetradecylphosphonium Poly(2-methoxy-4-vinylphenolat) ([P<sub>66614</sub>][1b]):** (<sup>1</sup>H, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 6,70 – 6,25 (3H, br), 3,81 (3H, m), 2,29 – 2,15 (8H, m), 1,68 – 1,23 (48H, m), 0,96 (12H, m), (<sup>31</sup>P, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 33,15.

**Trihexyltetradecylphosphonium Poly(2,6-dimethoxy-4-vinylphenolat) ([P<sub>66614</sub>][1c]):** (<sup>1</sup>H, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>): δ (ppm) = 5,99 (2H, br), 3,71 (6H, m), 2,29 – 2,15 (8H, m), 1,68 – 1,23 (48H, m), 0,96 (12H, m), (<sup>31</sup>P, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 300K): δ (ppm) = 56,72, 34,62.

**Trihexyltetradecylphosphonium Poly(4-vinylphenolat co-di(ethylene glycol) methyl ether methacrylat) ([P<sub>66614</sub>][2a]):** (<sup>1</sup>H, 250 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 7,02 – 6,38 (4H, br), 4,16 – 3,33 (11H, br), 2,75 – 1,19 (5H, br), 2,29 – 2,15 (8H, m), 1,68 – 1,23 (48H, m), 1,11 – 0,42 (3H, br), 0,96 (m, 12H), (<sup>31</sup>P, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 33,13.

**Trihexyltetradecylphosphonium Poly(2-methoxy-4-vinylphenolat-co-di(ethylene glycol) methyl ether methacrylat) ([P<sub>66614</sub>][2b]):** (<sup>1</sup>H, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>): δ (ppm) = 6,70 – 6,25 (3H, br), 4,16 – 3,33 (11H, br), 3,81 (3H, m), 2,75 – 1,19 (5H, br), 2,29 – 2,15 (8H, m), 1,68 – 1,23 (48H, m), 1,11 – 0,42 (3H, br), 0,96 (m, 12H), (<sup>31</sup>P, 360 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) δ (ppm) = 33,15

**Trihexyltetradecylphosphonium Poly(2,6-dimethoxy-4-vinylphenolat co-di(ethylene glycol) methyl ether methacrylat) ([P<sub>66614</sub>][2c]):** (<sup>1</sup>H, 360 MHz,

MeOH-d4):  $\delta$  (ppm) = 5,99 (2H, m), 3,71 (6H, m), 4,16 – 3,33 (11H, br), 2,75 – 1,19 (5H, br), 2,29 – 2,15 (8H, m), 1,68 – 1,23 (48H, m), 1,11 – 0,42 (3H, br), 0,96 (m, 12H), ( $^{31}\text{P}$ , 360 MHz, MeOH-d4):  $\delta$  (ppm) = 56,72, 34,62.

**Poly(4-vinylphenol):** (ATR-IR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3.050-3.600 broad, 3.020, 2.820, 1.600, 1.510, 1.450, 1.380, 1.230, 1.170, 1.130, 1.040, 830, 720.

**Trihexyltetradecylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>66614</sub>][1a]):** (ATR-IR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1.930, 1.900, 1.840, 1.600, 1.450, 1.230, 1.170, 1.040, 830, 720.

**Trihexyltetradecylphosphonium Poly(4-vinylphenolat) ([P<sub>66614</sub>][1a]-CO<sub>2</sub>):** (ATR-IR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1.930, 1.900, 1.840, 1.600, 1.510, 1.450, 1.230, 1.170, 1.040, 830, 720

#### **Tributyltetradecylphosphonium Prolinat**

In einem Schlenkkolben wurde L-Prolinat in MeOH gelöst und 1 Äq. Tributyltetradecylphosphonium Hydroxid ([P<sub>44414</sub>][OH]) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel sowie alle flüchtigen Stoffe bei 60 °C im Hochvakuum für mindestens 5 h entfernt.

#### **Poly(vinylphosphonsäure)**

Alle Metallkomplexe zur Polymerisationskatalyse von Diisopropylvinylphosphonat (DIVP) wurden entsprechend von Literaturvorschriften synthetisiert.<sup>154,168</sup>

Die Polymerisationsreaktion wurde unter Standard-Schlenkbedingungen in Toluol bei 50 °C unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von 0,625  $\text{mg mL}^{-1}$  durchgeführt. Durch Zugabe von DIVP wurde die Polymerisation gestartet und durch Zugabe einer geringen Menge MeOH abgebrochen. Die Produktlösung wurde zu Hexan gegeben. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abdekantiert und über Nacht bei 70°C im Hochvakuum getrocknet. Poly(DIVP) wurde im Keramikofen mit

einer Heizrate von 20 °C min<sup>-1</sup> auf 350 °C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur konstant gehalten. Nach Abkühlung wurde Poly(vinylphosphonsäure) als grauer Feststoff erhalten.

### **Polyallylamin hydrochlorid (PAH)**

PAH wurde gemäß einer Literaturvorschrift unter Schlenk-Bedingungen dargestellt.<sup>169</sup> In einem 500 mL Schlenkkolben wurden 112 mL (1 mol) 85 gew.% Phosphorsäure vorgelegt und im Eisbad gekühlt. 37,6 mL (28,6 g, 0,5 mol) Allylamin wurde unter Rühren langsam zugetropft. Als Radikalinitiator wurde 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin) dihydrochlorid in 6 mL DI-H<sub>2</sub>O gelöst und zugegeben. Anschließend wurde die Lösung mit 2 *freeze pump thaw*-Zyklen entgast. Die Polymerisation wurde bei 50 °C für mindestens 40 h durchgeführt. Anschließend wurde zur entstandenen hochviskosen Lösung unter Rühren ein Überschuss konzentrierter HCl gegeben. Durch Ausfällen in einem Überschuss MeOH wurde ein weißer Feststoff erhalten, der gründlich mit MeOH gewaschen und schließlich über Nacht im Hochvakuum bei 60 °C getrocknet wurde.

**NMR:** <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): d [ppm] = 7,65 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 2,94 (s, 2H, C3-H), 1,92 (s, 1H, C2-H), 1,39 (s, 2H, C1-H).

**GPC:**  $\overline{M}_n = 9,179 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\overline{M}_w = 1,039 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\text{PDI} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1,251$

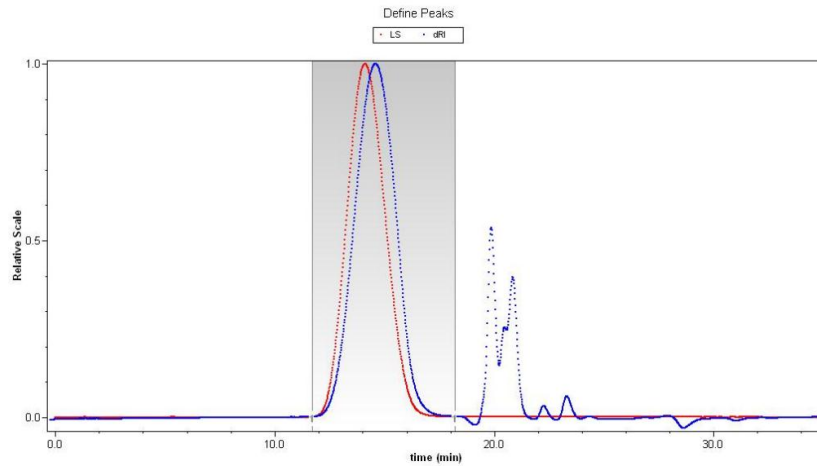


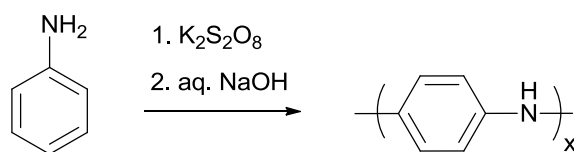
Abbildung 18: Gelpermeationschromatographiekurve von Poly(allylamin hydrochlorid).

### Poly(thiophen)

Poly(thiophen) wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift mittels „oxidative Chemical Vapor Deposition“ (oCVD) im Hochvakuum dargestellt.<sup>166</sup> In einem typischen Experiment wurde ein Membransubstrat in einem Dreihalskolben vorgelegt, der über Neoprenschräuche mit zwei Schlenkcolben verbunden war. In diesen wurde bei Thiophen bzw. Antimonpentachlorid ( $\text{SbCl}_5$ ) vorgelegt. Der Aufbau wurde gründlich mit Argon gespült und auf 0,1 mbar evakuiert. Eine Bedampfungssequenz bestand aus der Bedampfung mit  $\text{SbCl}_5$  für 3 min, anschließendem Spülen mit Argon, erneuter Evakuierung auf 0,1 mbar, der Bedampfung mit Thiophen für 3 min, Spülen mit Argon und erneuter Evakuierung.

### Poly(anilin) / Poly(p-phenylendiamin)

Poly(anilin) und Poly(p-phenylendiamin) wurden gemäß einer Literaturvorschrift mittels Grenzflächenpolymerisation dargestellt.<sup>170</sup>



**Tabelle 23:** Glas ( $T_g$ )- und Schmelzübergänge ( $T_m$ ) der in dieser Arbeit synthetisierten Poly(4-vinylphenole) 1a-2c und Tetraalkylphosphonium Poly(4-vinylphenolate) [P<sub>xxxx</sub>][1a]-[P<sub>xxxx</sub>][2c].

Substanz	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]
1a	169,08	-
1b	97,41	-
1c	75,40	-
2a	57,70	-
2b	44,70	-
2c	46,07	-
[P <sub>66614</sub> ][1a]	-64,47	31,43
[P <sub>44414</sub> ][1a]	-69,95	30,18
[P <sub>4441</sub> ][1a]	-83,35	-
[P <sub>4444</sub> ][1a]	-75,54	-
[P <sub>66614</sub> ][1b]	-61,22	21,15
[P <sub>66614</sub> ][1c]	-57,88	13,04
[P <sub>66614</sub> ][2a]	-30,03	-
[P <sub>66614</sub> ][2b]	-30,08	-
[P <sub>66614</sub> ][2c]	-50,20	-

**Tabelle 24:** Mittels Lösungsmittelflotation approximierte Dichte der Tetraalkylphosphonium Poly(vinylphenolate) [P<sub>xxx</sub>][1a]-[2c]

Substanz	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]
[P <sub>44414</sub> ][1a]	0,98±0,020
[P <sub>4441</sub> ][1a]	0.99±0,04†
[P <sub>4444</sub> ][1a]	1,00±0,018
[P <sub>66614</sub> ][1a]	1,02±0,015
[P <sub>66614</sub> ][1b]	1,00±0,04†
[P <sub>66614</sub> ][1c]	0,98±0,05†
[P <sub>66614</sub> ][2a]	0,97±0,005
[P <sub>66614</sub> ][2b]	0,99±0,020
[P <sub>66614</sub> ][2c]	1,00±0,05†

Substance	Count per Effective Repeating Unit										Volume Calculation										FFV	CO2-Solubility [wt%]	CO2-Solubility [V(STP)/V]	CO2-Solubility [V(STP)/V]
	C	H	O	P	Nb	Ra	Rna	$\Sigma V_{\text{Bondi}}$ [Å <sup>3</sup> ]	$V_{\text{Bondi}}$ [-]	$5.92 \cdot \text{Nb}$ [-]	$14.7 \cdot \text{Ra}$ [-]	$3.8 \cdot \text{Rna}$ [-]	$V_{\text{VDW}}$ [Å <sup>3</sup> ]	$V_{\text{O}}$ [Å <sup>3</sup> ]	$M_{\text{ru}}$ [u]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$V$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V$ [Å <sup>3</sup> /molecule]						
[P4444][1a]	21	27	1	1	1	59	1	0	666,74	349,28	14,7	0	302,8	393,6	326,4	0,99	1,010	547,5	0,28	1,1	5,5			
[P4444][1a]	24	33	1	1	66	1	0	771,91	390,72	14,7	0	366,5	476,4	368,5	0,99	1,010	618,1	0,23	0,6	3				
[P4444][1a]	34	53	1	1	96	1	0	1122,47	568,32	14,7	0	539,5	701,3	508,8	0,98	1,020	862,1	0,19	2,7	13,4				
[P66614][1a]	40	75	1	1	114	1	0	1405,19	674,88	14,7	0	715,6	930,3	603,0	1,02	0,980	981,7	0,05	2,3	11,8				
[P66614][1b]	41	77	2	1	118	1	0	1454,96	698,56	14,7	0	741,7	964,2	633,0	1	1,000	1051,2	0,08	1,7	8,6				
[P66614][1c]	42	79	3	1	122	1	0	1504,72	722,24	14,7	0	767,8	998,1	663,1	0,98	1,020	1123,5	0,11	0,7	3,5				
[P66614][2a]	49	91	5	1	144	1	0	1765,06	852,48	14,7	0	897,9	1167,2	791,2	0,97	1,031	1354,5	0,14	2,6	12,7				
[P66614][2b]	50	93	6	1	148	1	0	1814,83	876,16	14,7	0	924,0	1201,2	821,2	0,99	1,010	1377,5	0,13	2	10,0				
[P66614][2c]	51	95	7	1	152	1	0	1864,59	899,84	14,7	0	950,1	1235,1	851,3	1	1,000	1413,6	0,13	3,4	17,2				
Poly(DEGMEMA)	9	16	4	0	30	0	0	359,87	177,6	0	0	182,3	236,9	188,2	1,02	0,980	306,4	0,23	0	0,0				

	C	H	O	P
Bondi radii [Å] [Bondi, 1964]	1,7	1,2	1,52	1,8
VDW Volume [Å <sup>3</sup> ]	20,6	7,2	14,7	24,4
Atom mass [unit]	12,01	1	16	31
$V_{\text{CO2 STP}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	505,1			
Na	6E+23			

conversion factors	
Å <sup>3</sup> to cm <sup>3</sup>	1E-24
unit to gram	2E-24

### 5.2.2. Stützmembranen

Flache Stützmembranen aus Thermoplastischem Silikon Elastomer (TPSE), Poly(dimethylsiloxan)-block-Poly(harnstoff), wurden von der Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt. Sie wurden durch Rakeln aus einer 20 gew.% Lösung in THF mit anschließender Trocknung synthetisiert.

Quervernetzte PDMS-Vollfilme wurden, ebenfalls von der Wacker Chemie AG, durch Rakeln einer Mischung aus Vinyl- und Si-H-funktionalisierten PDMS-Ölen und einem Hydrosilylierungskatalysator mit anschließendem Tempern für 10 min bei 80 °C hergestellt.

Trägermembranen aus Poly(acrylnitril) (PAN) und Poly(etherimid) (PEI) wurden wie folgt hergestellt: 18 g Polymer und 2 g Lithiumchlorid (LiCl) wurden über Nacht unter Rühren in 80 g NMP gelöst. Zur Entfernung von Luftbläschen wurde der Kolben mit der Lösung für 10 Minuten einem Ultraschallbad ausgesetzt. Die hochviskose Polymerlösung wurde auf eine Glasplatte gegeben und mit einem Edelstahlraket (Raketelhöhe 100 µm) zu einem Film gezogen. Die Glasplatte mit dem Film wurde zur Phaseninversion in ein deionisiertes Wasserbad gegeben. Nach wenigen Minuten wurde der, nun weiße, Polymerfilm abgelöst, gründlich mit deionisiertem Wasser gewaschen und für mindestens 24 h getrocknet. Im Fall von PEI-Trägermembranen wurde auf LiCl als Porenbildner verzichtet.

Hohlfasermembranen wurden vom Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik aus 20-40 gew.% TPSE-Lösung in N-Ethylpyrrolidon gesponnen und in einem Wasserbad ausgefällt. Als Additive zum Einstellen der Viskosität und des Fällungsverhaltens kamen Poly(ethylenglykol) und Poly(vinylpyrrolidon) zum Einsatz.

### 5.2.3. Mehrschicht-Verbundmembranen

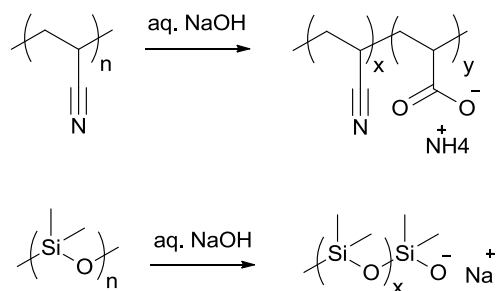
Die Erhöhung der Oberflächenenergie der Trägermembran vor der Aufbringung der selektiven Schicht trägt zur Vermeidung von



Beschichtungsdefekten bei. Zur Erhöhung der Ladungsdichte an der Oberfläche ist sie für die elektrostatische *Layer-by-Layer*-Beschichtung vorteilhaft. Beim Rakeln unterstützt die Oberflächenaktivierung die Spreitung von polaren Lösungsmitteln. In dieser Arbeit kamen zur Oberflächenaktivierung die Behandlung mit Sauerstoffplasma sowie die partielle basische Hydrolyse von Polyacrylnitril (PAN) und Polydimethylsiloxan (PDMS)-Trägerfilmen zum Einsatz.

Bei der Corona-Plasma-Behandlung wird das zu beschichtende Material vorübergehend mit einem „Vorhang“ aus ionisierter Luft in Kontakt gebracht, die mit hochfrequenter elektrischer Spannung erzeugt wurde. Dies sorgt für eine temporäre Verdichtung ionischer und reaktiver Funktionen an der Festkörperoberfläche.

Partielle Hydrolyse in wässriger NaOH-Lösung:



**Schema 27:** Partielle basische Hydrolyse von PAN und PDMS zur Oberflächenaktivierung im LbL-Verfahren.

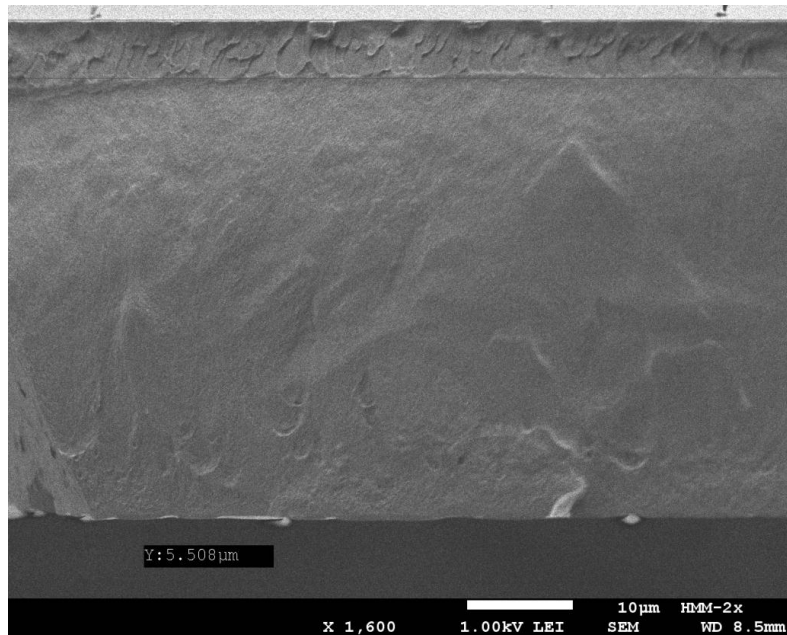
Zur Erhöhung der Oberflächenladungsdichte wurden PAN- und PDMS-Filme für 45 min bei 40 °C in wässrige 1,5 M NaOH-Lösung eingelegt. Zu Beginn wurden im Ultraschallbad Luftbläschen von der Filmoberfläche entfernt.

### Stichprobenartige Ermittlung der Schichtdicke

**Tabelle 25:** Stichprobenartig per REM ermittelte Beschichtungsstärke der PDMS-Verbundmembranen aus [P<sub>66614</sub>][1a]-[2c].

Polyelektrolyt	d [µm]

[P <sub>66614</sub> ][1a]	5,15
[P <sub>66614</sub> ][1b]	4,40
[P <sub>66614</sub> ][1c]	3,98
[P <sub>66614</sub> ][2a]	3,69
[P <sub>66614</sub> ][2b]	5,51
[P <sub>66614</sub> ][2c]	8,85



**Abbildung 19:** Querschnitts-REM-Aufnahme einer PDMS/[P<sub>66614</sub>][2b]-Verbundmembran.

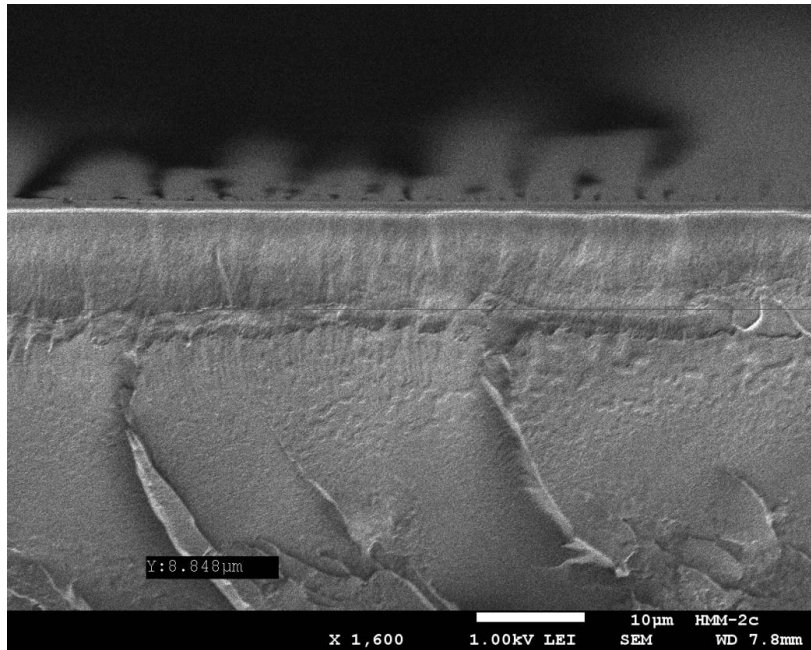


Abbildung 20: Querschnitts-REM-Aufnahme einer PDMS/[P<sub>66614</sub>][2c]-Verbundmembran.

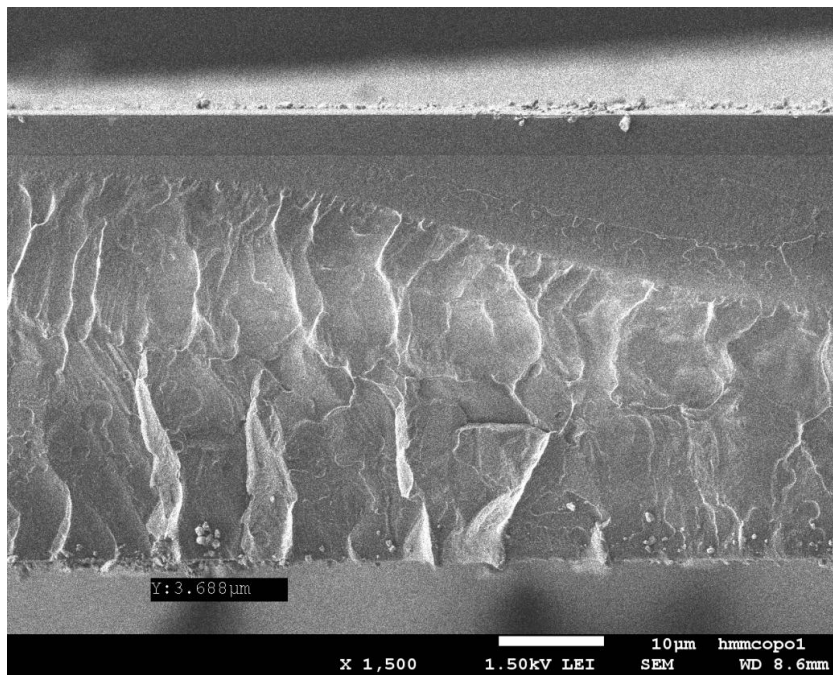


Abbildung 21: Querschnitts-REM-Aufnahme einer PDMS/[P<sub>66614</sub>][2a]-Verbundmembran.

## Literaturverzeichnis

- (1) Scholes, C. A.; Kentish, S. E.; Stevens, G. W. *Recent Patents on Chemical Engineering* **2008**, *1*, 52.
- (2) Robeson, L. M. *Journal of Membrane Science* **2008**, *320*, 390.
- (3) Zou, J.; Ho, W. S. W. *Journal of Membrane Science* **2006**, *286*, 310.
- (4) Schnoor, J. L. *Environmental science & technology* **2007**, *41*, 1503.
- (5) Ipcc In *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Field, C. B., Barros, V. R., Dokken, D. J., Mach, K. J., Mastrandrea, M. D., Bilir, T. E., Chatterjee, M., Ebi, K. L., Estrada, Y. O., Genova, R. C., Girma, B., Kissel, E. S., Levy, A. N., MacCracken, S., Mastrandrea, P. R., White, L. L., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom, and New York, NY, USA, 2014, p 1.
- (6) Hall-Spencer, J. M.; Rodolfo-Metalpa, R.; Martin, S.; Ransome, E.; Fine, M.; Turner, S. M.; Rowley, S. J.; Tedesco, D.; Buia, M. C. *Nature* **2008**, *454*, 96.
- (7) Rockstrom, J.; Steffen, W.; Noone, K.; Persson, A.; Chapin, F. S., 3rd; Lambin, E. F.; Lenton, T. M.; Scheffer, M.; Folke, C.; Schellnhuber, H. J.; Nykvist, B.; de Wit, C. A.; Hughes, T.; van der Leeuw, S.; Rodhe, H.; Sorlin, S.; Snyder, P. K.; Costanza, R.; Svedin, U.; Falkenmark, M.; Karlberg, L.; Corell, R. W.; Fabry, V. J.; Hansen, J.; Walker, B.; Liverman, D.; Richardson, K.; Crutzen, P.; Foley, J. A. *Nature* **2009**, *461*, 472.
- (8) Union, K. d. E., Ed. 2014.
- (9) Technology, M. I. o. *The Future of Coal – Options for a Carbon Constrained World*, Massachusetts Institute of Technology (MIT), 2007.
- (10) Okabe, K.; Kodama, S.; Mano, H.; Fujioka, Y. *Energy Procedia* **2009**, *1*, 1281.
- (11) Baker, R. W.; Lokhandwala, K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 2109.
- (12) van Foreest, F. *Perspectives for biogas in Europe*, 2012.
- (13) Normung, D. I. f.; Normung, D. I. f., Ed.; Beuth Verlag: 2008.
- (14) EIA, U. *US Energy Information Administration, Washington, DC* **2013**.
- (15) Kai Man Kerry Yu, I. C., Joseph Gabriel, and Shik Chi Edman Tsang *ChemSusChem* **2008**, *893*.
- (16) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. *Angewandte Chemie* **2010**, *49*, 6058.
- (17) Chowdhury, P.; Bikkina, C.; Gumma, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 6616.
- (18) Poll, J. D.; Wolniewicz, L. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *68*, 3053.
- (19) Orcutt, R. H. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 605.
- (20) Couling, V. W.; Ntombela, S. S. *Chemical Physics Letters* **2014**, *614*, 41.
- (21) UMSICHT, F. 2012.
- (22) Gangarapu, S.; Marcelis, A. T.; Zuilhof, H. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2013**, *14*, 3936.
- (23) Strazisar, B. R.; Anderson, R. R.; White, C. M. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 1034.
- (24) Merkel, T. C.; Lin, H.; Wei, X.; Baker, R. *Journal of Membrane Science* **2010**, *359*, 126.
- (25) Robeson, L. M. *Journal of Membrane Science* **1991**, *62*, 165.
- (26) Scholz, M.; Alders, M.; Lohaus, T.; Wessling, M. *Journal of Membrane Science* **2015**, *474*, 1.
- (27) MICRODYN-NADIR; img\_113\_7.jpg, Ed. 2015.
- (28) Inc., C. M. T.; Module-Autopsy-587x250.jpg, Ed.; CMT Membrane Technologies Inc.: 2012.
- (29) IGB, F.; Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik.
- (30) Du, N.; Park, H. B.; Robertson, G. P.; Dal-Cin, M. M.; Visser, T.; Scoles, L.; Guiver, M. D. *Nature materials* **2011**, *10*, 372.

- (31) Kim, H. W.; Yoon, H. W.; Yoon, S.-M.; Yoo, B. M.; Ahn, B. K.; Cho, Y. H.; Shin, H. J.; Yang, H.; Paik, U.; Kwon, S.; Choi, J.-Y.; Park, H. B. *Science* **2013**, *342*, 91.
- (32) Ordonez, M. J. C.; Balkus Jr, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H. *Journal of Membrane Science* **2010**, *361*, 28.
- (33) Horn, N. R.; Paul, D. *Polymer* **2011**, *52*, 5587.
- (34) Tang, J.; Shen, Y.; Radosz, M.; Sun, W. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 9113.
- (35) Kanehashi, S.; Nagai, K. *Journal of Membrane Science* **2005**, *253*, 117.
- (36) Guo, J.; Barbari, T. A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5700.
- (37) Michaels, A. S.; Vieth, W. R.; Barrie, J. A. *Journal of Applied Physics* **1963**, *34*, 1.
- (38) Zhao, Y.; Winston Ho, W. S. *Journal of Membrane Science* **2012**, *415–416*, 132.
- (39) Schultz, J. S.; Goddard, J. D.; Suchdeo, S. R. *AIChE Journal* **1974**, *20*, 417.
- (40) Turnbull, D.; Cohen, M. H. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 3038.
- (41) Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 3701.
- (42) Recio, R.; Lozano, Á. E.; Prádanos, P.; Marcos, Á.; Tejerina, F.; Hernández, A. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 1039.
- (43) Zhao, Y. H.; Abraham, M. H.; Zissimos, A. M. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 7368.
- (44) Rowe, B. W.; Robeson, L. M.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. *Journal of Membrane Science* **2010**, *360*, 58.
- (45) Persson, K. M.; Gekas, V.; Trägårdh, G. *Journal of Membrane Science* **1995**, *100*, 155.
- (46) Mohr, J. M.; Paul, D. R.; Mlsna, T. E.; Lagow, R. J. *Journal of Membrane Science* **1991**, *55*, 131.
- (47) Bara, J. E.; Hatakeyama, E. S.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19*, 1415.
- (48) Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*; Springer, 2014.
- (49) Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
- (50) Baugh, L. S.; Canich, J. A. *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts*; CRC Press: Boca Raton, 2007.
- (51) W. Kaminsky; K. Kuelper; H. Brintzinger; Wild, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 507.
- (52) Coates, G. W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- (53) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- (54) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143.
- (55) Gene, R.; R, W. E.; R, W. C.; Google Patents: 1969.
- (56) Sidney, L.; Srinivasa, S.; Google Patents: 1964.
- (57) Elfert, K.; Wolf, G. D.; Bentz, F.; Kunzel, H. E.; Google Patents: 1980.
- (58) H, H.; Google Patents: 1974.
- (59) Harris, J. E.; Berger, A.; Chopdekar, V. M.; Matzner, M.; Spanswick, J.; Google Patents: 1987.
- (60) Hayes, R. A.; Google Patents: 1991.
- (61) Herbert, H. H.; W, R. J.; Google Patents: 1975.
- (62) Manos, P.; Google Patents: 1987.
- (63) Steady, H.; Laccetti, A. J.; Google Patents: 1988.
- (64) Herbert, H. H.; William, R. J.; Google Patents: 1971.
- (65) Anada, J. N.; Feay, D. C.; Bales, S. E.; Jeanes, T. O.; Google Patents: 1989.
- (66) Beck, H. N.; Sanders, E. S.; G, G. L. I. I.; Google Patents: 1990.
- (67) Jeanes, T. O.; Google Patents: 1990.
- (68) Sanders, E. S.; Overman, D. C.; Google Patents: 1995.
- (69) Sanders, E. S.; Wan, H. S.; Beck, H. N.; Google Patents: 1990.
- (70) Chen, N.; Tien, C. F.; Patton, S. M.; Google Patents: 1993.
- (71) Tien, C. F.; Surnamer, A. D.; Google Patents: 1991.
- (72) Hachisuka, H.; Nitto Denko Corp., Japan . 1999, p 9 pp.
- (73) Illing, G.; Google Patents: 2001.
- (74) Koros, W. J.; Walker, D. R. B.; Google Patents: 1993.



- (75) Bikson, B.; Coplan, M. J.; Gotz, G.; Google Patents: 1985.
- (76) Chiao, C. C.; Google Patents: 1988.
- (77) Chiao, C. C.; Google Patents: 1989.
- (78) Coplan, M. J.; Park, C. H.; Williams, S. C.; Google Patents: 1983.
- (79) Kawakami, J. H.; Bikson, B.; Gotz, G.; Ozcayir, Y.; Google Patents: 1991.
- (80) Quentin, J. P.; Google Patents: 1977.
- (81) Rose, J. B.; Google Patents: 1981.
- (82) Rose, J. B.; Google Patents: 1981.
- (83) Hayes, R. A.; Google Patents: 1987.
- (84) Kohn, R. S.; Coleman, M. R.; Chung, T. S.; Google Patents: 1991.
- (85) Chung, T. S.; Chng, M.; Shao, L.; Google Patents: 2004.
- (86) Lee, Y. M.; Park, H. B.; Lee, C. H.; Google Patents: 2004.
- (87) Macheras, J. T.; Google Patents: 1997.
- (88) Maeda, M.; Google Patents: 1999.
- (89) Simmons, J. W.; Google Patents: 2003.
- (90) Langsam, M.; Google Patents: 1999.
- (91) Dabou, X. S.; Kaldis, S. P.; Kapantaidakis, G. C.; Sakellaropoulos, G. P.; Google Patents: 1998.
- (92) Ekiner, O.; Simmons, J.; Google Patents: 2006.
- (93) Shreiber, E. H.; Eardley, E. P.; Srinivasan, V.; Van Hassel, B. A.; Shah, M. M.; Praxair Technology, Inc., USA . 2002, p 20 pp.
- (94) Ku, A. Y. C.; Molaison, J. L.; Ramaswamy, V.; Ruud, J. A.; Schick, L. A.; Google Patents: 2007.
- (95) Zimmerman, C. M.; Singh, A.; Koros, W. J. *Journal of membrane science* **1997**, *137*, 145.
- (96) Hasse, D.; Kulkarni, S.; Corbin, D.; Patel, A.; Google Patents: 2003.
- (97) Sterzel, H. J. D.; Sanner, A. D.; Google Patents: 1988.
- (98) Rojey, A.; Deschamps, A.; Grehier, A.; Robert, E.; Google Patents: 1990.
- (99) Kulkarni, S. S.; Hasse, D. J.; Corbin, D. R.; Patel, A. N.; L'Air Liquide - Societe Anonyme a Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procedes Georges Claude, Fr. . 2003, p 12 pp.
- (100) Scholander, P. F. *Science* **1960**, *131*, 585.
- (101) Wittenberg, J. B. *The Journal of biological chemistry* **1966**, *241*, 104.
- (102) Tosteson, D. C.; Cook, P.; Andreoli, T.; Tieffenberg, M. *The Journal of general physiology* **1967**, *50*, 2513.
- (103) Shemyakin, M. M.; Ovchinnikov, Y. A.; Ivanov, V. T.; Antonov, V. K.; Vinogradova, E. I.; Shkrob, A. M.; Malenkov, G. G.; Evstratov, A. V.; Laine, I. A.; Melnik, E. I.; Ryabova, I. D. *The Journal of membrane biology* **1969**, *1*, 402.
- (104) Reinhard, D. L.; Robb, W. L.; Google Patents: 1967.
- (105) Google Patents: 2002.
- (106) Zhao, Y.; Winston Ho, W. *Journal of Membrane Science* **2012**, *415*, 132.
- (107) Ho, W. S. W.; The Ohio State University Research Foundation, USA . 2006, p 29 pp.
- (108) Sartori, G.; Savage, D. W. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1983**, *22*, 239.
- (109) Gin, D. L.; Noble, R. D. *Science* **2011**, *332*, 674.
- (110) Carlisle, T. K.; Wiesenauer, E. F.; Nicodemus, G. D.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *52*, 1023.
- (111) Wang, M.; Janout, V.; Regen, S. L. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 3576.
- (112) Kasahara, S.; Kamio, E.; Ishigami, T.; Matsuyama, H. *Journal of Membrane Science* **2012**, *415–416*, 168.
- (113) Wang, Y.; Janout, V.; Regen, S. L. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1285.
- (114) Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5300.
- (115) Sharma, P.; Park, S. D.; Baek, I. H.; Park, K. T.; Yoon, Y., II; Jeong, S. K. *Fuel Processing Technology* **2012**, *100*, 55.
- (116) Wu, C.; Senftle, T. P.; Schneider, W. F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 13163.

- (117) Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 1208.
- (118) Goodrich, B. F.; de la Fuente, J. C.; Gurkan, B. E.; Lopez, Z. K.; Price, E. A.; Huang, Y.; Brennecke, J. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 9140.
- (119) Wang, C.; Luo, H.; Li, H.; Zhu, X.; Yu, B.; Dai, S. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 2153.
- (120) Close, J. J.; Farmer, K.; Moganty, S. S.; Baltus, R. E. *Journal of Membrane Science* **2012**, *390*, 201.
- (121) Scovazzo, P. *Journal of Membrane Science* **2009**, *343*, 199.
- (122) Carlisle, T. K.; Nicodemus, G. D.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Journal of Membrane Science* **2012**, *397*, 24.
- (123) Sumon, K. Z.; Henni, A. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *310*, 39.
- (124) Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2006**, *35*, 1475.
- (125) Carvalho, P. J.; Álvarez, V. H.; Marrucho, I. M.; Aznar, M.; Coutinho, J. A. P. *The Journal of Supercritical Fluids* **2010**, *52*, 258.
- (126) McEwen, W. E.; Kumli, K. F.; Blade-Font, A.; Zanger, M.; VanderWerf, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 2378.
- (127) Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2398.
- (128) Ramdin, M.; de Loos, T. W.; Vlugt, T. J. H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 8149.
- (129) Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer handbook*; Wiley New York, 1999; Vol. 89.
- (130) Bernini, R.; Mincione, E.; Barontini, M.; Provenzano, G.; Setti, L. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9663.
- (131) Neyertz, S.; Brown, D. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2433.
- (132) Masterson, D. S.; Porter, N. A. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 3693.
- (133) Fabris, M.; Lucchini, V.; Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 12273.
- (134) Merkel, T. C.; Freeman, B. D.; Spontak, R. J.; He, Z.; Pinnau, I.; Meakin, P.; Hill, A. J. *Science* **2002**, *296*, 519.
- (135) Thran, A.; Kroll, G.; Faupel, F. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, *37*, 3344.
- (136) Bara, J. E.; Gabriel, C. J.; Lessmann, S.; Carlisle, T. K.; Finotello, A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 5380.
- (137) Sileika, T. S.; Barrett, D. G.; Zhang, R.; Lau, K. H. A.; Messersmith, P. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 10766.
- (138) Sheehan, M. T.; Shah, B. N.; Google Patents: 1989.
- (139) Kishimura, S.; Katsuyama, A.; Sasago, M.; Google Patents: 2002.
- (140) Lindert, A.; Cormier, G. J.; Pierce, J. R.; Google Patents: 1994.
- (141) Simons, K.; Nijmeijer, K.; Bara, J. E.; Noble, R. D.; Wessling, M. *Journal of Membrane Science* **2010**, *360*, 202.
- (142) Horn, N. R.; Paul, D. R. *Polymer* **2011**, *52*, 5587.
- (143) Bos, A.; Pünt, I. G. M.; Wessling, M.; Strathmann, H. *Journal of Membrane Science* **1999**, *155*, 67.
- (144) Weinberg, M. G.; Google Patents: 1993.
- (145) Kricheldorf, H. R.; Nuyken, O.; Swift, G. *Handbook of Polymer Synthesis*; CRC Press: New York, 2004.
- (146) Hsieh, H.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; CRC Press: New York, 1996.
- (147) Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- (148) Russell, K. E.; Tobolsky, A. V. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 5052.
- (149) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*; Oxford University Press: New York, 2001.
- (150) Kawabe, M.; Murata, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3157.

- (151) Katritzky, A. R.; Topsom, R. D. *J. Chem. Ed.* **1971**, *48*, 427.
- (152) Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter: Berlin, 1995.
- (153) Nakabayashi, M.; Okabe, K.; Mishima, T.; Mano, H.; Haraya, K. C. O. N. I. O. M.; Google Patents: 1995.
- (154) Salzinger, S.; Seemann, U. B.; Plikhta, A.; Rieger, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5920.
- (155) Bingöl, B.; Meyer, W. H.; Wagner, M.; Wegner, G. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1719.
- (156) Decher, G.; Hong, J.-D. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1991**, *46*, 321.
- (157) Decher, G.; Hong, J. D. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1991**, *95*, 1430.
- (158) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. *Thin solid films* **1992**, *210*, 831.
- (159) Park, J.; Park, J.; Kim, S. H.; Cho, J.; Bang, J. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 2085.
- (160) Duong, P. H. H.; Zuo, J.; Chung, T.-S. *Journal of Membrane Science* **2013**, *427*, 411.
- (161) Kim, D.; Tzeng, P.; Barnett, K. J.; Yang, Y.-H.; Wilhite, B. A.; Grunlan, J. C. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 746.
- (162) Berean, K.; Ou, J. Z.; Nour, M.; Latham, K.; McSweeney, C.; Paull, D.; Halim, A.; Kentish, S.; Doherty, C. M.; Hill, A. J.; Kalantar-zadeh, K. *Separation and Purification Technology* **2014**, *122*, 96.
- (163) Hide, F.; Diaz-Garcia, M. A.; Schwartz, B. J.; Andersson, M. R.; Pei, Q.; Heeger, A. J. *Science (Washington, D. C.)* **1996**, *273*, 1833.
- (164) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15.
- (165) Clarke, T. M.; Durrant, J. R. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *110*, 6736.
- (166) Nejati, S.; Minford, T. E.; Smolin, Y. Y.; Lau, K. K. S. *ACS Nano* **2014**, *8*, 5413.
- (167) Hwang, C.-C.; Tour, J. J.; Kittrell, C.; Espinal, L.; Alemany, L. B.; Tour, J. M. *Nat Commun* **2014**, *5*.
- (168) Seemann, U. B.; Dengler, J. E.; Rieger, B. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 3489.
- (169) Harada, S.; Hasegawa, S.; Google Patents: 1985.
- (170) Haldorai, Y.; Lyoo, W.; Shim, J.-J. *Colloid Polym Sci* **2009**, *287*, 1273.