

## **2. Deutsch-Griechisches Forschungs- und Innovationsprogramm Aktenzeichen DEUGRINZUS2-334**

**Teilvorhaben: NAMED – Entwicklung Nanotechnologie-basierter  
Membranen der nächsten Generation und ihre Anwendung für  
Entsalzungsmembransysteme mit geringem Energieverbrauch und  
ohne Flüssigkeitsverlust**

**Helmholtz-Zentrum Hereon**



Förderkennzeichen: 03XP0151A

Projektlaufzeit: 01.03.2018 - 31.05.2021

Berichtszeitraum: Abschlußbericht

Projektleiter: Volkan Filiz

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegen bei den Autoren.

Hamburg, 05.01.2022

Autoren: Volkan Filiz und Esra Caliskan

## Abkürzungsverzeichnis

AP	Arbeitspaket
CNTs	Kohlenstoffnanopartikel
GO	Graphenoxid
GPC	Gelpermeationschromatographie
Matrimid®	Kommerzielles Polyimid
MD	Membrandestillation
MMMs	Mixed-Matrix-Membranen
Pebax®	Polyetherblockamid oder PEBA ist ein thermoplastisches Elastomer
PIMs	Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, Polymers of Intrinsic Microporosity
POSS	Silsesquioxanen
Polyactive™	polyethylene glycol terephthalate - polybutylene terephthalate
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SEM / REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
TFTPN	2,3,5,6-tetrafluoro-terephthalonitrile
TTSBI	5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane
XRD	Röntgenbeugung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

# Inhaltsverzeichnis

## Inhalt

Abkürzungsverzeichnis .....	2
Inhaltsverzeichnis .....	3
Allgemeines: .....	5
Aufgabenstellung.....	5
Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen .....	5
Wissenschaftliche und/oder technische Arbeitsziele des Vorhabens .....	6
Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....	7
Planung und Ablauf des Vorhabens .....	8
wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde .....	8
Membranen / Membrandestillation .....	8
Polymere mit intrinsischer Mikroporosität .....	9
Mixed-Matrix-Membranen.....	10
Patentsituation .....	11
Bisherige Arbeiten .....	11
Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	12
Eingehende Darstellung .....	13
Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.....	13
AP 1. Membranentwicklung .....	14
AP2. Charakterisierung der Membranen .....	34
AP3: Hybrid Labor Pilotanlage.....	35
AP4. Machbarkeitsstudie.....	36
Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	37
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	37
Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	37
Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	37
Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.11. ....	37
Abbildungsverzeichnis.....	39
Tabellenverzeichnis .....	40
Erfolgskontrollbericht.....	42
Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen.....	42

Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, erreichte Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen.....	42
Fortschreibung des Verwertungsplans.....	42
Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom ZE oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u. a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten .....	43
Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - z. B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt) .....	43
Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - u. a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z. B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u. a. einzubeziehen.....	43
Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der FE- Ergebnisse.....	43
Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende.....	44
Umsetzungs- und Transferstrategien.....	44
Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende.....	44
Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben .....	45
Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer.....	45
Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung. ....	45
Berichtsblatt .....	46
Document Control Sheet.....	47

b

## Allgemeines:

### Aufgabenstellung

#### Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen

Die sichere Versorgung mit sauberem Wasser ist für ein Leben in Gesundheit und Würde unerlässlich. Das soll weltweit bis zum Jahr 2030 erreicht werden. Auch in Deutschland ist der Schutz des Wassers ein zentrales Anliegen.

Der sichere Zugang zu gesundheitlich unbedenklichem Wasser und eine angemessene Sanitärversorgung sind Menschenrechte und unerlässlich für ein Leben in Gesundheit und Würde. Die Verfügbarkeit von Wasser für andere Nutzungen – insbesondere für die Herstellung und Verarbeitung von Nahrungsmitteln – kann über Wohlstand oder Verelendung entscheiden. Globale Trends wie Bevölkerungswachstum, Urbanisierung und Klimawandel und der damit einhergehende Anstieg der Nachfrage nach Wasser erhöhen den ohnehin bereits hohen Druck auf die globalen Wasserressourcen und die Gewässerökosysteme. Aber auch das Konsumverhalten und die Einstellung zum Umgang mit der knappen Ressource Wasser beeinflussen deren Verfügbarkeit, die regional höchst verschieden ist. Wasser kann daher auch zum Ausgangspunkt sozialer Konflikte oder gar kriegerischer Auseinandersetzungen werden.

Millionen Menschen haben weltweit keinen bzw. nur sehr geringen Zugang zu sauberem Wasser. Mit steigender Weltbevölkerung steigt auch der Bedarf an Trinkwasser. Betroffen sind vor allem Regionen, die jetzt schon an Wassermangel durch den Klimawandel leiden. Deshalb ist die nachhaltige Versorgung mit Trink- und Brauchwasser eine der großen Herausforderungen der nächsten Jahrzehnte. Als ein vielversprechender Lösungsansatz für diese Problematik wird die Entsalzung von Meerwasser zunehmend an Bedeutung gewinnen. Hier gilt es, für die aktuell eingesetzten, sehr energieaufwendigen Technologien zur Wasserenthärtung und speziell zur Wasserentsalzung Alternativen zu entwickeln, die weniger Energie erfordern. So könnten Meerwasserentsalzungsanlagen auch zu einer für wirtschaftlich schwächere Regionen werden.

In dem Projekt „*Entwicklung Nanotechnologie-basierter Membranen der nächsten Generation und ihre Anwendung für Entsalzungsmembransysteme mit geringem Energieverbrauch und ohne Flüssigkeitsverlust*“ (NAMED) soll eine neue Generation von mehrstufigen Entsalzungssystemen entwickelt werden. Dabei stehen die Verbesserung der Entsalzungseffizienz und die Erhöhung der Wasseraufbereitungskapazität im Fokus. In dieser Arbeit werden das Wissen und die Erfahrung des Konsortiums genutzt, um kohlenstoffbasierte Membranen zu entwickeln und zum weiteren testen in eine Labor-Pilot-Hybridentsalzungseinheit zu integrieren.

Das Ziel dieses Projekts NAMED ist die Entwicklung der "nächsten Generation" von Entsalzungsanlagen durch die Kombination innovativer Membranverfahren.

In diesem Sinne ist es zentrales Ziel dieses Teilvorhabens, ein neues Membranmaterial zu entwickeln, das den spezifischen Anforderungen der Membrandestillation (MD) genügt.

Mehrwert der internationalen Zusammenarbeit:

Durch die nationale und internationale Zusammenarbeit sollen neue und bessere Membranen in diesem Projekt entwickelt werden. Neben der Entwicklung von neuen Membranen in Deutschland

wird in Griechenland eine Anlage zum Testen aufgebaut. Durch die gute Zusammenarbeit mit den Partnern aus Griechenland können diese Membranen direkt vor Ort getestet werden. Das Feedback ermöglicht uns wiederum die Membranen weiter zu entwickeln.

Neben der Stärkung des Wissenschaftsstandorts Deutschland wird exklusives Knowhow in Deutschland aufgebaut und im Weiteren wurden die wissenschaftliche Beziehungen zu griechischen Partnern hergestellt. Durch die Vernetzung haben sich weitere Projektanträge ergeben.

### Wissenschaftliche und/oder technische Arbeitsziele des Vorhabens

Bis jetzt wurden nur hochporöse hydrophobe Membranen wie z.B. GORE-TEX® für Membrandestillations-Verfahren verwendet. Neue Ansätze für Membranen und Membranmaterialien sind für die Umsetzung des angestrebten Verfahrens dringend erforderlich und werden daher als Ziel dieses Teilvorhabens definiert. Innerhalb des Projektes sollen die neuen Membranen mit Wastern Macedonia & Thrace Institute of Technology (EMT) und ECOTECH (ECO) zusammen getestet werden. In diesem Teilprojekt wird ein Lösungsansatz die Herstellung von dünnen, dichten Membranen basierend auf Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs) sein (Abb. 1). Diese Polymere weisen sehr hohe Permeabilitäten für verschiedene Gase und Wasserdampf auf und zudem eine hohe chemische und thermische Stabilität bei gleichzeitiger Undurchlässigkeit für flüssiges Wasser. Ein weiterer Ansatz, der innerhalb des Projektes parallel verfolgt werden soll, ist die Membranherstellung durch Verwendung kommerzieller Polymere. Neben verzweigten Polyolefinen (Abb.1) und Polyimiden wie Matrimid® sollen auch Membranen aus Multiblockcopolymeren wie Pebax® und Polyactive® getestet werden. Durch die Verwendung von dichten hydrophoben Membranen auf hydrophoben porösen Trägern kann vor dem Effekt der Membranbenetzung doppelt abgesichert werden. Neben den genannten Methoden soll in diesem Teilvorhaben auch die Herstellung von porösen Membranen aus kommerziellen Polyolefinen durch Phaseninversion verfolgt werden. Polyolefine sind chemisch und thermisch stabile Polymere. Durch die Einbringung von Kohlenstoffnanopartikeln (CNTs) würde die Membran mechanisch stabiler. Angestrebte ist auch eine elektrische Leitfähigkeit der Membran durch CNTs. Durch elektrische Leitfähigkeit und Oberflächenrauigkeit aufgrund der CNTs ist eine Minimierung von Fouling zu erwarten.

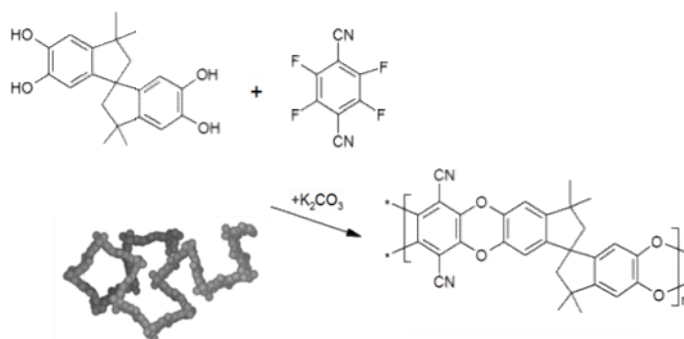


Abbildung 1: Rechts: Reaktionsschema für die Herstellung von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität. PIM-1 ist ein Polykondensationsprodukt aus Dicyanotetrafluorbenzol (DCTB) und 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (TTSBI). Links: Chemische Strukturformel von verzweigten Polyolefinen.

Die entwickelten und hergestellten Membranmaterialien werden am HZG auf Wasserdampfpermeabilität charakterisiert und anschließend den Projektpartnern zur Verfügung gestellt.

Für die Entwicklung neuer hydrophober Membranen für die Meerwasserentsalzung mittels Membrandestillation, mit dem Ziel der Verhinderung von Membranbenetzung, werden folgende Lösungsansätze verfolgt:

- Funktionalisierung von CNTs
- Ein Lösungsansatz befasst sich mit der Herstellung von dünnen dichten hydrophoben Polymermembranen basierend auf Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs) mit funktionalisierten CNTs, welche eine sehr hohe Permeabilität für Wasserdampf aufweisen, aber dennoch für flüssiges Wasser undurchlässig sind. Diese Polymere mit einem großen freien Volumen sollen auf hydrophobe poröse Träger (PVDF, PP, PTFE) aufgebracht werden. Die Synthese von PIMs erfolgt durch Polykondensation unter Bildung von Dibenzodioxaneinheiten nach dem Mechanismus der nukleophilen aromatischen Substitution. PIMs besitzen ein hohes freies Volumen mit einer außergewöhnlich hohen Gaspermeabilität und bilden thermisch und mechanisch stabile Filme. Im Rahmen dieses Projektes sollen neue Monomere mit maßgeschneiderten Eigenschaften synthetisiert werden. PIMs sollen auf der NaCl-haltigen Seite verwendet werden, da diese nicht NaOH-stabil sind.

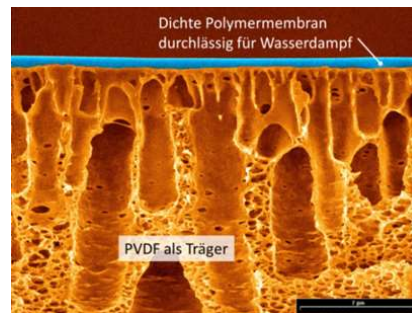


Abbildung 2: REM-Aufnahme einer Kompositmembran. Dünne hydrophobe Membran auf einem porösen Träger. Die Membran ist durchlässig für Wasserdampf aber nicht für Wasser.

- Parallel dazu sollen auch kommerzielle Polymere mit CNTs für Membransynthese verwendet werden. Neben verzweigten Polyolefinen sollen auch Membranen aus Matrimid®, sowie aus Multiblockcopolymeren wie, Pebax® und Polyactive™ entwickelt werden. Vor allem für Prozesse in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie sind diese Polymere von Bedeutung.
- Ein weiterer Lösungsansatz ist die Herstellung von hochporösen hydrophoben Membranen aus verzweigten Polyolefinen über einen Phaseninversionsprozess. Bisher wurden keine verzweigten Polyolefine für die Membrandestillation verwendet.

### Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben wurde mit Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Förderinitiative „2. Deutsch-Griechisches Forschungs- und Innovationsprogramm Aktenzeichen DEUGRINZUS2-334“ gefördert. Das Gesamtfördervolumen des Projektes für Hereon betrug ca. 175.000 Euro

## Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Aufgabenstellung und der zeitliche Verlauf der einzelnen Arbeitspakete und Bearbeitungsphasen wurden in einem mit allen Partnern abgestimmten Antrag festgelegt. Des Weiteren wurden Änderungen in regelmäßig stattfindenden Projekttreffen mit allen beteiligten Partnern besprochen und beschlossen.

## wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

### Membranen / Membrandestillation

Membranen sind dünne selektive Trennschichten die den Stofftransport bzw. die Trennung von Partikeln, Chemikalien oder Gasen ermöglichen. Im besten Fall sind sie vollständig permeabel für eine abzutrennende Komponente und impermeabel für die Weiteren. Membranbasierte Trennverfahren werden bereits seit vielen Jahren untersucht und seit den 70er Jahren hat die Membranforschung immer mehr an Bedeutung gewonnen. Hierzu tragen vor allem ihre universelle Verwendbarkeit, ihr geringer Energiebedarf, ihre hohe Trennleistung sowie schonende Prozessbedingungen bei. Weiterhin kann die Methode im kontinuierlichen Betrieb eingesetzt und einfach mit anderen Trennverfahren kombiniert werden. Trennverfahren durch Membranen sind rein physikalisch und kommen häufig ohne Erhitzen aus. Durch die schonende Trennung können beide Fraktionen (Permeat und Retentat) anschließend verwendet werden. Besonders durch die milden Bedingungen sind Membranprozesse in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie von Bedeutung sowie in der Wasser- und Medizintechnik.

Eine Form der membranbasierten Trennverfahren ist die Membrandestillation (MD). Dieses Verfahren ist seit den 50er Jahren bekannt und ist ein thermisch getriebenes Separationsverfahren. Es werden Ionen, Kolloide, nichtflüchtige Substanzen und Zellen zurückgehalten. Dieses Verfahren dient der Aufkonzentrierung von Lösungen, Reinstwasser-Erzeugung, und Rückgewinnung von Wertstoffen.

Zurzeit werden nur poröse Membranen in der Membrandestillation (MD) verwendet. Die Porengröße, die für MD-Membranen benötigt wird, liegt üblicherweise zwischen etwa 10 nm bis 1 µm. Diese Porengrößen liegen im Bereich der Ultra- und Mikrofiltration und sind im Vergleich zu Porengrößen von dichten Membranen für die Umkehrosmose (Reverse Osmosis (RO)) groß, unter Berücksichtigung, dass bei der MD trotzdem eine theoretisch vollständige Abtrennung von Wasserdampfmolekülen erfolgt. Eine optimale Porengröße muss für jede einzelne Anwendung in Abhängigkeit von der Art der Feedlösung bestimmt werden.

Es ist anzunehmen, dass der Transmembranflux mit steigender Porengröße ebenfalls ansteigt. Dieser Zusammenhang steht jedoch im Konflikt damit, dass sich mit steigender Porengröße die Gefahr der Benetzung der Poren durch die an die Membran angrenzenden Flüssigkeiten erhöht. Um einen hohen Flüssigkeitseindringdruck (Liquid Entry Pressure) der Membran gegenüber der jeweiligen Feedlösung zu erzielen, ist demnach eine möglichst kleine Porengröße von Nöten, die wiederum die Membranpermeabilität herabsetzt. Diesen Aspekten folgend wurden von Lawson et al. [4] zwei zusammenfassende Anforderungen für die Wahl der Porengröße formuliert:

- Die Membranporen müssen groß genug sein, um den erforderlichen Flux zu ermöglichen.



- Die Membranporen müssen klein genug sein, um das Eindringen von Flüssigkeit unter den vorgesehenen Betriebsbedingungen zu verhindern.

Der Bereich der maximalen Porengröße, die eine Benetzung der Membranporen durch die Feedlösung vermeidet, liegt zwischen 0,1 und 0,6  $\mu\text{m}$ . Für Membranen, die für die Membrandestillation angewandt werden, ist jedoch die Porengrößenverteilung der aussagekräftigere Parameter, da keine einheitliche Porengröße existiert, sodass bei der Angabe der Porengröße stets die Rede von einer mittleren Porengröße ist. Wie auch bei anderen Membranprozessen ist die Membrandicke umgekehrt proportional zum Stoff- und auch zum Wärmetransport, weil sie für beide Transportvorgänge einen Widerstand darstellt, der mit der Dicke der Membran ansteigt. Da bei der MD ein hoher

### Polymere mit intrinsischer Mikroporosität

Polymere sind aufgrund ihrer guten Verarbeitbarkeit und der niedrigen Kosten für die Hochskalierung geeignete Materialien für Gastrennmembranen<sup>1</sup>. Bei der Gastrennung gibt es zwei wesentliche Parameter, die die Membranleistung definieren, Permeabilität (P) und Selektivität ( $\alpha = P_A/P_B$ ). Durchlässigkeit ist ein Produkt von Löslichkeit (S) und Diffusivität (D) (Gleichung (1)) nach dem Lösungs-Diffusions-Modell<sup>2</sup>.

$$P = D \times S \quad (1)$$

Der Selektivitätsparameter ist daher eine indirekte Funktion der Löslichkeit und Diffusivität von den Membranen. Die vorgenannten Transportparameter werden direkt vom Zustand beeinflusst und Mikrostruktur des Membranmaterials; Daher ist es entscheidend, sich besonders zu entwickeln maßgeschneiderte Polymere für Gastrennanwendungen<sup>3</sup>. In der Regel werden glasige Polymere verwendet für die Abtrennung von nicht kondensierbaren Gasen und für diese Polymere ein Kompromiss zwischen Durchlässigkeit und Selektivität sind bekannt dafür, dass sie der Verwendung von Polymeren in praktischen Gasen Grenzen setzen Trennung<sup>4</sup>. Im Allgemeinen erfolgt der Gastransport durch miteinander verbundene freie Volumina Elemente, die durch nicht perfekte Packung makromolekularer Ketten amorpher Polymere gebildet werden. Folglich haben Polymermembranen Schwierigkeiten, sowohl eine hohe Permeabilität zu bieten und hohe Selektivität, die meist durch große freie Volumengröße und schmale Größe definiert werden Verteilung<sup>5</sup> bzw.

Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) waren ziemlich berühmt für ihre hohe Permeabilität für viele Gase, die durch das große fraktionierte freie Volumen verursacht wird, dass durch die

<sup>1</sup> Budd, P.M.; McKeown, N.B. Highly permeable polymers for gas separation membranes. *Polym. Chem.* 2010, 1, 63–68.

<sup>2</sup> Wijmans, J.G.; Baker, R.W. The solution-diffusion model: A review. *J. Membr. Sci.* 1995, 107, 1–21.

<sup>3</sup> Xiao, Y.; Zhang, L.; Xu, L.; Chung, T.-S. Molecular design of Tröger's base-based polymers with intrinsic microporosity for gas separation. *J. Membr. Sci.* 2017, 521, 65–72

<sup>4</sup> Park, H.B.; Kamcev, J.; Robeson, L.M.; Elimelech, M.; Freeman, B.D. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science* 2017, 356, eaab0530.

<sup>5</sup> Corrado, T.; Guo, R. Macromolecular design strategies toward tailoring free volume in glassy polymers for high performance gas separation membranes. *Mol. Syst. Des. Eng.* 2020, 5, 22–48.

verdrehten Polymerketten mit den Spiro-Knicken erzeugt wird<sup>6</sup>, insbesondere PIM-1, veröffentlicht im Jahr 2004 von P. Budd und N. McKeown<sup>7</sup>. Seitdem und in vielen Forschungsgruppen weltweit wurde eine Vielzahl neuer Monomere und Comonomere eingesetzt, um die PIM-Familie weiter zu verbessern, die Gaspermeabilitätspeaks weit über die Robeson-Obergrenze<sup>8</sup> von 2008 zu treiben oder allgemein die Selektivität von glasigen Polymere für ausgewählte Gase<sup>9,10,11</sup>. Unsere Gruppe führte erfolgreich Tetrahydroxy-Anthracen-Derivate als PIM-Comonomere ein<sup>12</sup>, die durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinaminen<sup>13</sup> vielfältig variiert werden konnten und vielseitige Substitutionsmöglichkeiten am Stickstoffatom bieten. Das Konzept reicht von Methylgruppen über verschiedene substituierte Aromaten<sup>14</sup> bis hin zu Poly(ethylenglykol)<sup>15</sup> und ist mit relativ einfacher Chemie effektiv anwendbar. Durchlässigkeit bzw. Selektivität der jeweiligen Membranen lag auf oder nur geringfügig unter der Robeson's Upper Bound.

### Mixed-Matrix-Membranen

Gasttrennverfahren gehören zu den wichtigsten Vorgängen in Raffinerien und Gas nahen Industrien. In letzter Zeit werden viele Anstrengungen unternommen, um die Gastrenneigenschaften existierender Polymere zu modifizieren, um ihre Verwendung für umfangreiche industrielle Gastrennanwendungen weiter auszudehnen. Als alternativer Ansatz zur Intensivierung der umfassenden Gastrennleistung der Polymermembranen wurden Mixed-Matrix-Membranen (MMMs), bei denen es sich um organisch-anorganische Hybridmembranen handelt, vorgeschlagen. In diesem Zusammenhang analysieren und überprüfen wir die jüngsten wissenschaftlichen und technologischen Fortschritte bei der Entwicklung von MMMs, einschließlich der aufstrebenden Klasse anorganischer Füllstoffe wie zweidimensionale (2D) Materialien, die im Mittelpunkt vieler

---

<sup>6</sup> Rose, C. G. Bezzu, M. Carta, B. Comesana-Gándara, E. Lasseuquette, M. C. Ferrari, P. Bernardo, G. Clarizia, A. Fuoco, J. C. Jansen, K. E. Hart, T. P. Liyana-Arachchi, C. M. Colina, N. B. McKeown: Polymer ultrapermeability from the inefficient packing of 2D chains; *Nat. Mat.* (2017) 4939.

<sup>7</sup> ] P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Majhseed, N. B. McKeown, K. J. , C. E. Tattershall, D. Wang, Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity; *Adv. Mat.* 16 (2004) 456-459.

<sup>8</sup> L. M. Robeson: The upper bound revisited; *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 390-400.

<sup>9</sup>] Peter M. Budd in "Sustainable Nanoscale Engineering" (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814681-1.00009-6>), Chapter 9: Polymers of Intrinsic Microporosity and Their Potential in Process Intensification, p. 231 - 264, Elsevier 2020.

<sup>10</sup>T. Corrado and R. Guo: Macromolecular design strategies toward tailoring free volume in glassy polymers for high performance gas separation membranes; *MSDE Review* (2019)

<sup>11</sup> N. Alaslai, B. Ghanem, F. Alghunaimi, I. Pinnau: High-performance intrinsically microporous dihydroxylfunctionalized triptycene-based polyimide for natural gas separation; *Polymer* 91 (2016) 128-135.

<sup>12</sup> D. Fritsch, P. Merten, K. Heinrich, M. Lazar, M. Priske: High performance organic solvent nanofiltration membranes: Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (PIMs). *J. Membr. Sci.* 401–402 (2012) 222–231.

<sup>13</sup> ] M. M. Khan, G. Bengtson, S. Neumann, M. M. Rahman, V. Abetz, V. Filiz: Synthesis, characterization and gas permeation properties of anthracene maleimide-based polymers of intrinsic microporosity; *RSC Adv.* 4 (2014) 32148-32160.

<sup>14</sup>G. Bengtson, S. Neumann, V. Filiz: Membranes of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1) Modified by Poly(ethylene glycol); *Membranes* 7 (2017) 28-49.

<sup>15</sup>K. A. Günay, P. Theato, H.-A. Klok: Standing on the Shoulders of Hermann Staudinger: Post-polymerization Modification from Past to Present; *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry* 51 (2013) 1–28.

neuerer Arbeiten zur Gastrennung standen. Der Review diskutiert auch die aktuellen Probleme im Zusammenhang mit den Füllmaterialien und bietet außerdem einen Überblick, um die aufkommenden Herausforderungen für die zukünftige Entwicklung von Hochleistungs-MMMs zu bewältigen<sup>16</sup>.

### Patentsituation

Die Idee, dünne dichte hydrophobe Kompositmembranen für OD zu verwenden, ist zwar nicht durchgängig verbreitet aber bekannt. Sie wurde 1999 patentiert (DE60025256T2). Die im Patent verwendeten Polymere sind Polytrimethylsilylpropin (PTMSP) und Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol (Teflon AF). Gerade PTMSP wurde in der Literatur oft beschrieben, konnte sich aber auf Grund der sehr geringen Langzeitstabilität nicht durchsetzen. Bis auf das eine Patent aus dem Jahr 1999 wurden keine weiteren Veröffentlichungen zu diesem Ansatz publiziert.

### Bisherige Arbeiten

Ein Schwerpunkt am Helmholtz-Zentrum Geesthacht im letzten Jahrzehnt waren die sogenannten Polymere mit intrinsischer Mikroporosität. Sie zeichnen sich durch sehr hohe Gaspermeationsraten bei einer hohen Temperaturstabilität aus. In diesem Projekt sollen erstmals Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (erstmalig im Jahr 2004 beschrieben) als Membran für MD eingesetzt und getestet werden. Eine eigene Literatur- und Patentrecherche ergab keine Arbeiten, welche den Einsatz von PIMs für MD-Verfahren aufweisen. Das Institut besitzt langjährige Erfahrung in der Synthese neuer Monomere mit intrinsischer Mikroporosität. Die Synthese von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität konnte in den letzten Jahren optimiert werden. Es wurden zahlreiche neue Monomere bzw. Polymere synthetisiert und in internationalen Fachzeitschriften publiziert. Das Ziel der Synthese von neuen Monomeren war es, durch funktionelle Gruppen, die Eigenschaften der Polymere zu verbessern. Im Jahr 2014 konnten 10 neue Monomere auf der Basis von Anthracen mit Maleinimid-Derivaten erfolgreich synthetisiert und polymerisiert werden<sup>17</sup>. Die resultierenden Membranen konnten durch Postfunktionalisierungen wie z.B. Vernetzung oder chemische Modifikation hinsichtlich ihrer Leistung deutlich verbessert werden. Die Alterung von PIM-Membranen konnte ebenfalls über eine Quervernetzung durch Nitrene deutlich reduziert werden. Untersuchungen zum freien Volumen und der Alterung von PIM Membranen wurden dieses Jahr publiziert. Die Untersuchungen zur Alterung<sup>18</sup> wurden an neuen Polymeren und Dünnschicht-Kompositmembranen<sup>19</sup> durchgeführt.

### *Bisherige Arbeiten am Helmholtz-Zentrum Geesthacht*

Das Institut für Membranforschung verfügt über langjährige Erfahrung in der Synthese und Charakterisierung von neuen Monomeren und Polymeren für Membrananwendungen. Neben den synthetisierten Polymeren für Anwendungen im Membranbereich hat das Institut auch Erfahrungen in der Verarbeitung von kommerziellen Polymeren sowie die nötige Ausstattung und das

---

<sup>16</sup> De Meis D. Overview on porous inorganic membranes for gas separation. Report No RT-2017-05-ENEA of Ital Natl Agen New Technol 2017. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35571.53287>. Energy and Sustainable Economic Development.

<sup>17</sup> M. M. Khan et al., RSC Adv. ,(2014), 4, 32148

<sup>18</sup> M. M. Khan et al., European Polymer Journal 49 (2013) 4157–4166

<sup>19</sup> T. Koschine et al., JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B: POLYMER PHYSICS (2015), 53, 213–217

Hintergrundwissen in der Charakterisierung der Membraneigenschaften wie Permeabilität und Selektivität. Fortgesetzt wird dies mit der vorhandenen Kompetenz und Infrastruktur technisch einsetzbare Membranen im m2-Maßstab herzustellen und in speziell entwickelte Membranmodule einzubauen. Die so hergestellten Membranmodule werden in HZG eigenen Pilotanlagen oder in Kooperation mit Wissenschaft und Wirtschaft mit synthetischen oder realen Einsatzgemischen untersucht. Unterstützt wird dies durch die Entwicklung von Simulationsmodellen für Membranmodule und deren Einsatz für die Verfahrensauslegung und –optimierung. Ein Beispiel hierfür ist die Untersuchung von PolyActive™ Mehrschichtkompositmembranen für die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen<sup>20</sup>.

Ein weiterer Schwerpunkt am HZG war in den letzten Jahren die Synthese von maßgeschneiderten Blockcopolymeren für isoporöse Ultrafiltrationsmembranen<sup>21</sup>. Zahlreiche neue Membranen mit unterschiedlichen Polymeren<sup>22,23</sup>, wurden hergestellt, patentiert und publiziert.

### Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die im Rahmen dieses Projekts durchgeführte Workshop in Athen hat eine weitere Zusammenarbeit mit Demokritos ergeben. Das Hereon überlässt neue Polymere Demokritos für weitere Anwendungen in der Gasseparation. Es sind viele neue Erkenntnisse in diesem Projekt entstanden und die Ergebnisse sind in diverse neue nationale und internationale Projektanträge mit eingeflossen. Für das Projekt gab es aber keine relevante Zusammenarbeit mit anderen Stellen.

Bestimmte Charakterisierungsmöglichkeiten wurden an der Universität Hamburg (Festkörper NMR) und im Institut für Werkstofforschung (XPS) durchgeführt. Diese Techniken

---

<sup>20</sup> T. Brinkmann et al., Journal of Membrane Science 489 (2015) 237–247

<sup>21</sup> Rangou et al., Journal of Membrane Science 451, 266-275 (2014)

<sup>22</sup> J.Hahn et al., Macromolecular Materials and Engineering 298, 1315-1321 (2013)

<sup>23</sup> A Jung et al., Macromolecular Materials and Engineering 297, 790-798 (2012)

## Eingehende Darstellung

Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Im Rahmen der Förderperiode wurden die wesentlichen Ziele des Projekts im Teilvorhaben erreicht. Die untenstehende Tabelle 1 gibt einen ersten Überblick über die Meilensteine der einzelnen Arbeitspakete.

Tabelle 1: Übersicht über die Meilensteine

Meilenstein	Monat	Objectives	Status
M1 <sub>Abbruchkriterium</sub> Funktionalisierung von CNTs	12	Hierbei handelt es sich um einen Meilenstein mit einem Abbruchkriterium. Dieser ist bewusst nach 12 Monaten gewählt. Das HZG erhofft sich durch die neuen Kohlenstoffpartikel (erstmalig mit Plasma vorbehandelt) einen sehr hohen Grad an Funktionalisierung und somit eine sehr gute Dispergierbarkeit. Ohne eine gute Funktionalisierung wäre die Membranherstellung (Agglomeration der Partikel, dies führt zu einer Leistungsminderung der Membran) schwierig und alle weiteren Schritte würden keinen Sinn mehr machen.	Erreicht
M2 Synthese von neuen Polymeren für Dünnschicht Kompositmembranen	19	Es sollen 8 neue Monomere bzw. Polymere synthetisiert werden mit verbesserten hydrophoben Eigenschaften.	Erreicht*
M3 <sub>Abbruchkriterium</sub> Membranherstellung	24	Hierbei handelt es sich auch um einen Meilenstein mit einem Abbruchkriterium. Nach	Erreicht

		<p>24 Monaten soll die erste Dünnschicht-Kompositmembran aus Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität zusammen mit funktionalisierten Kohlenstoffnanopartikeln hergestellt werden. Die Größe sollte 5m<sup>2</sup> und größer sein, damit die anderen Partner diese Membran in einer Pilotanlage testen können.</p>	
--	--	---	--

\*Es wurden am Ende sogar 10 unterschiedliche Monomere synthetisiert.

#### AP 1. Membranentwicklung

Die Hauptaktivitäten vom Hereon sind im Arbeitspaket 1. In enger Zusammenarbeit mit FutureCarbon steht die Entwicklung von neuen Membranen für die Meerwasserentsalzung mittels Membrandestillation im Vordergrund. Neue Membranmaterialien sollen entwickelt und charakterisiert werden. Diese werden auf ihre Einsatztauglichkeit mithilfe von Labortestzellen untersucht. Als Standardmembran bzw. Vergleichsmembran soll eine poröse PTFE-Membran dienen. Die notwendigen Arbeiten für die Entwicklung einer neuen und geeigneten Membran für die Meerwasserentsalzung mittels Membrandestillation sind in mehrere untergegliederte Arbeitspakete aufgeteilt.

#### *Entwicklung von integral asymmetrischen Membranen mit verzweigten Polyolefinen*

Für die Herstellung von porösen Membranen aus kommerziellen Polyolefinen über einen Phaseninversionsprozess müssen das Lösungsmittel für das Polymer und Fällbad evaluiert werden. Eine thermisch induzierte Phaseninversion ist bei diesem Polymertyp ebenfalls möglich. Auch hierfür sind die geeigneten Lösungsmittel für das Polymer, die eine günstige Ausbildung der Porenstruktur bewirken, zu ermitteln. Die Phaseninversionsbedingungen, wie Temperaturen und deren Gradienten, sind festzulegen. Polyolefine zeichnen sich durch chemische und thermische Stabilität aus. Die dispergierten Kohlenstoffnanopartikel würden in einem kompatiblen Lösungsmittel von FC zur Verfügung gestellt werden. Hierbei ist die Absprache über Lösungsmittel und Konzentration mit FC sehr wichtig, da die Viskosität der Lösung Einfluss auf die Membraneigenschaften hat. Die Viskositäten von den Lösungen müssten alle am Hereon vorherbestimmt werden.

Membranen aus Polyolefinen sind für EMT und ECO interessant, da diese ohne weitere Schwierigkeiten in eine Pilotanlage bzw. Modul eingebaut werden können. Polyolefine wie TPX® (4-methylpentene) verhalten sich chemisch und physikalisch wie Polypropylen. Das HZG würde versuchen alle neuen Polymere auf Vlies aus Polypropylen zu beschichten.

### *Entwicklung von Graphen basierten Membranen*

Die Entwicklung von reinen Graphen basierten Membranen erfolgte am Eastern Macedonia & Thrace Institute of Technology und ECOTECH. Das Hereon unterstützte diese Arbeiten und hat auch an der Funktionalisierung von Graphen und Graphenoxid gearbeitet. Besonders die Strukturaufklärung stand im Vordergrund.

Erste vielversprechende Ergebnisse wurden in einer sehr guten internationalen Fachzeitschrift (MDPI Nanomaterials) publiziert. Bei dieser Veröffentlichung handelt es sich um eine Open Access Zeitschrift. Im ersten Jahr wurde die Arbeit ca. 125 zitiert.

Im Ultraschallverfahren hergestelltes Graphen wurde von FutureCarbon erhalten und mittels Hummers' method funktionalisiert. Das Ziel war einzelne Lagen Graphenoxid (GO) zu erhalten. Bei dieser oxidativen Methode entstehen auch weitere funktionelle Gruppen (Hydroxyl-, Carboxyl-, Epoxidgruppen) auf der Oberfläche. Im Weiteren wurde herausgefunden, dass sich auch Lactone bilden können. In Abbildung 3 ist die Methode dargestellt, im ersten Schritt erfolgt eine Interkalation und dabei findet eine Oxidation statt und am Ende erfolgt die Exfoliation mit den Sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche. Hierzu mussten die Bedingungen optimiert werden um möglichst viele einzelne Graphenoxid-sheets zu erhalten und zusätzlich sollte die dichte der funktionellen Gruppen möglichst hoch sein.

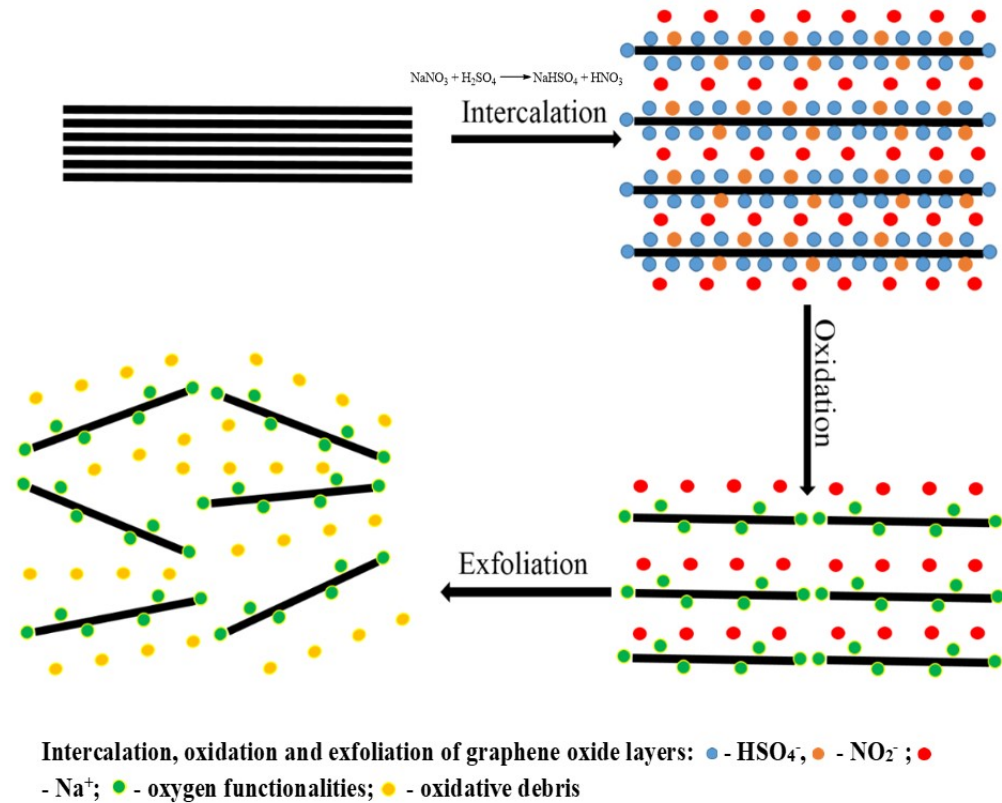


Abbildung 3: Funktionalisierung von Graphen mittels Hummers' method.

In Abbildung 4 sind die funktionellen Gruppen dargestellt. Dabei entstehen auch defekte während der Oxidation.

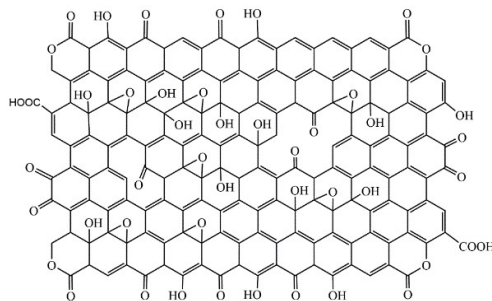


Abbildung 4: Funktionalisiertes Graphenoxid mit defekten.

Es konnte durch verschiedene Charakterisierungsmethoden und viel Aufwand eine Struktur vorgeschlagen werden. Die Strukturanalyse erfolgte mit folgenden Methoden:

- Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR),



- ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis),
- X-ray photoemission spectroscopy (XPS),
- energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX),
- Raman spectroscopy,
- solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy (SSNMR),
- standardized Boehm potentiometric titration analysis,
- elemental analysis,
- X-ray diffraction (XRD),
- thermogravimetric analysis (TGA),
- scanning electron microscopy (SEM)
- transmission electron microscopy (TEM)

Es gab zu diesen Arbeiten auch einen Meilenstein:

#### M1<sub>Abbruchkriterium</sub> Funktionalisierung von CNTs:

Hierbei handelt es sich um einen Meilenstein mit einem Abbruchkriterium. Dieser ist bewusst nach 12 Monaten gewählt. Das Hereon erhoffte sich durch die neuen Kohlenstoffpartikel (erstmalig mit Plasma vorbehandelt) einen sehr hohen Grad an Funktionalisierung und somit eine sehr gute Dispergierbarkeit. Ohne eine gute Funktionalisierung wäre die Membranherstellung (Agglomeration der Partikel, dies führt zu einer Leistungsminderung der Membran) schwierig und alle weiteren Schritte würden keinen Sinn mehr machen.

Dieser Meilenstein wurde erreicht. Hereon kann die Kohlenstoffpartikel funktionalisieren und gut dispergieren.

GO wurde mit unterschiedlichen Verbindungen funktionalisiert und die ersten Membranen konnten auch schon hergestellt und charakterisiert werden. Das Ziel der weiteren Funktionalisierung war die Dispergierbarkeit zu verbessern und die Selektivitäten zu erhöhen. In Abbildung 5 sind die unterschiedlichen Funktionalisierungen gezeigt.

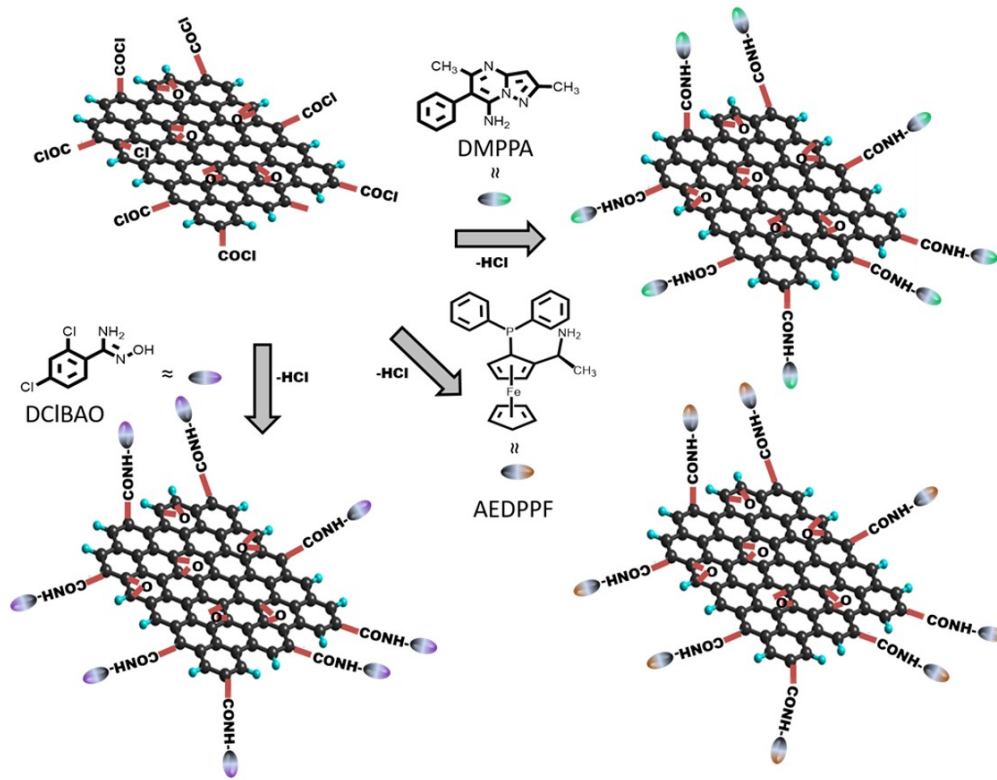


Abbildung 5: Unterschiedliche Funktionalisierungen des GOs.

Es wurden Membranen hergestellt und mittels Druckanstiegsanlage die Permeabilitäten von verschiedenen Gasen gemessen. In der Abbildung 6 sind die Permeabilitäten verschiedener Gase von funktionalisiertem GO als Funktion des GO-Gehalts gezeigt.

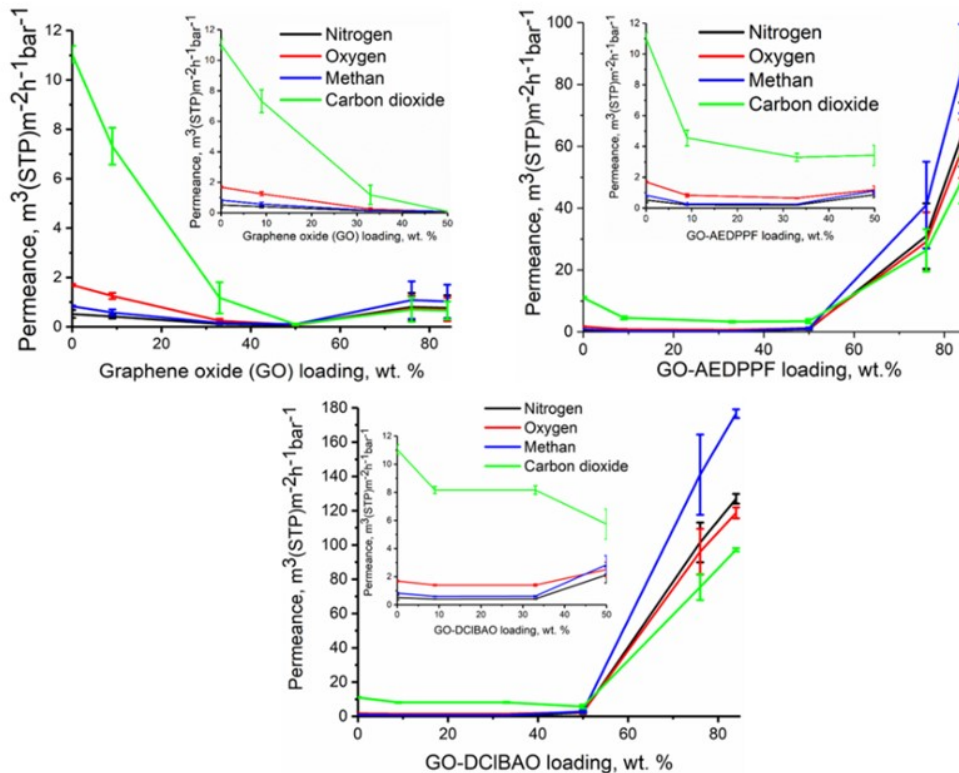


Abbildung 6: Permeabilitäten verschiedener Gase von funktionalisierten GO als Funktion des GO-Gehalts.

### Herstellung von sehr hydrophoben und dichten von Dünnschicht-Kompositmembranen

In diesem Arbeitspaket steht die Synthesen von neuen Monomeren und Polymeren für dünne dichte Polymermembranen im Vordergrund. Auf der Basis von Anthracen soll über eine Diels-Alder Reaktion mit Fluorhaltigen-Maleimiden funktionalisiert werden. Die Synthese von Fluorhaltigen-Maleimiden erfolgt über die Reaktion von Maleimid mit unterschiedlich fluorierten Aromaten. Um eine hohe Wasserdampfpermeabilität zu erhalten sollen auch Monomere mit z.B. tert. Butylgruppen synthetisiert werden. Durch sperrige Gruppen wird das freie Volumen erhöht und somit sollte die Permeabilität gesteigert werden. Die Charakterisierung der Monomere und Polymere erfolgt über:

- $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR (Kernspinresonanzspektroskopie)
- GPC (Gel-Permeations-Chromatographie)
- DSC und Hochdruck DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie)
- TGA (Thermogravimetrische Analyse)
- FTIR (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer)

Das Ziel in der Synthese sind hohe Molmassen von Monomeren zu generieren, um auch mechanisch stabile Membranen zu erhalten. Die neuen Monomere sollen mit 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan copolymerisiert werden. Hierdurch sollte die Löslichkeit der Polymere für spätere Beschichtungsversuche verbessert werden.

Für eine weitere Quervernetzung müssen auch Monomere mit Doppelbindungen bzw. mit vernetzbaren funktionellen Gruppen synthetisiert werden.

Bestimmung der Permeabilität wird mittels Time-Lag- und Druckanstiegsmethode von Polymerfilmen bzw. Membranen durchgeführt. Zusätzlich soll die Wasserdampfpermeabilität bestimmt werden.

Für die Herstellung von Kompositmembranen müssen die Polymere als dünne Filme beschichtet werden. Hierbei sollen die Polymere auf hydrophobe poröse Träger (PVDF, PP, PTFE) aufgebracht werden. Dies hat den Vorteil, dass im Falle eines Defektes auf der Membranoberfläche der Prozess nicht gefährdet ist. Der hydrophobe poröse Träger kann dabei als Membran fungieren. Verschiedene Lösungsmittelsysteme müssen für die neuen Polymere evaluiert werden. Eventuell ist eine Vorbehandlung des Trägers notwendig für eine optimale Beschichtung.

Bei der Auswahl der Monomere ist die Dispergierbarkeit von Kohlenstoffnanopartikeln zu beachten. Die Membranen sollen mit und ohne Kohlenstoffpartikel hergestellt und charakterisiert werden. Durch die Kohlenstoffpartikel sollte sich die Oberflächenstruktur verändern und die Membran sollte rauer sein, Dies könnte zu einer Reduktion des Foulings führen

Polyolefinmembranen sollen auch als Kompositmembranen hergestellt werden. Wie bereits beschrieben muss auch hierbei das richtige Lösungsmittel evaluiert werden. Die Polymere sollen auf poröse Träger über eine Beschichtung aufgebracht werden.

Es konnten zahlreiche neue Monomere und Polymere synthetisiert und charakterisiert werden. Ein erstes Ziel der Verwendung verschieden substituierter Maleimide bestand darin, den Effekt der aliphatischen Gruppe auf die Gas- und Wasserdampf Permeationseigenschaften zu untersuchen. Der lineare aliphatische Ketteneffekt (-methyl, -ethyl und propyl), sterischer Gruppeneffekt (-isopropyl und tertbutyl) und der aryl-/aromatischer Gruppeneffekt (-cyclohexyl und -benzyl) sind die Hauptthemen, die untersucht worden sind, ob ein Trend vorliegt für die Gas- und Wassertransportdaten. In einem früheren Forschungsartikel haben Khan et al. die verschiedenen aromatischen Substituenteneffekte auf die Gastrenneigenschaften untersucht. Nach unserem Kenntnisstand fehlt es an Literatur zu aliphatischen kettensubstituierten Anthracen-Maleimiden beim Wasserdampftransport. Es wurde angenommen, dass die Einführung der Maleimidgruppe in das Comonomer die Polarität des Polymers erhöht und anschließend die Wasserdampfdurchlässigkeit verbessert. In Abbildung 1 ist die Syntheseroute für die neuen Monomere beschrieben.

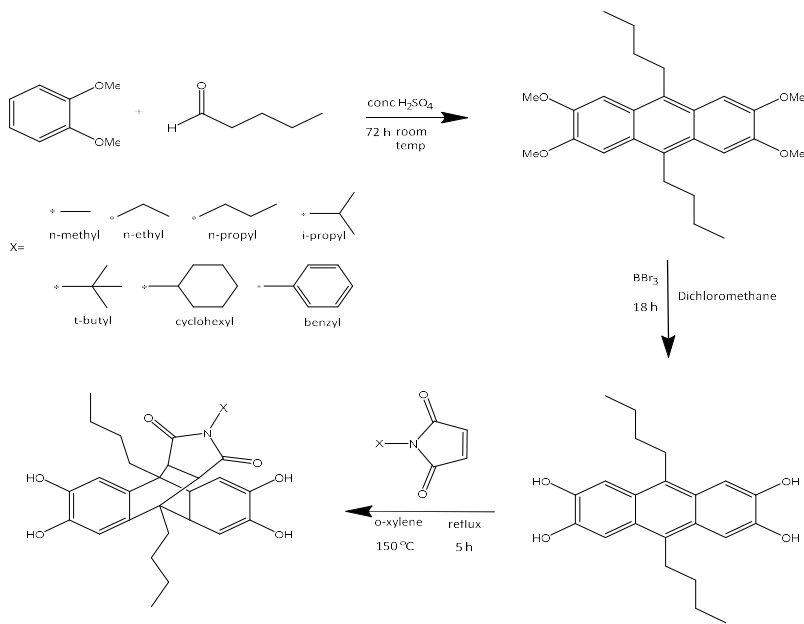


Abbildung 7: Syntheseroute der neuen Monomere.

Diese wurden u. a. mittels  $^1\text{H}$ -Kernspinresonanzspektroskopie charakterisiert, in Abbildung 4 ist das Spektrum für das *n*-Methyl Comonomer zu sehen.

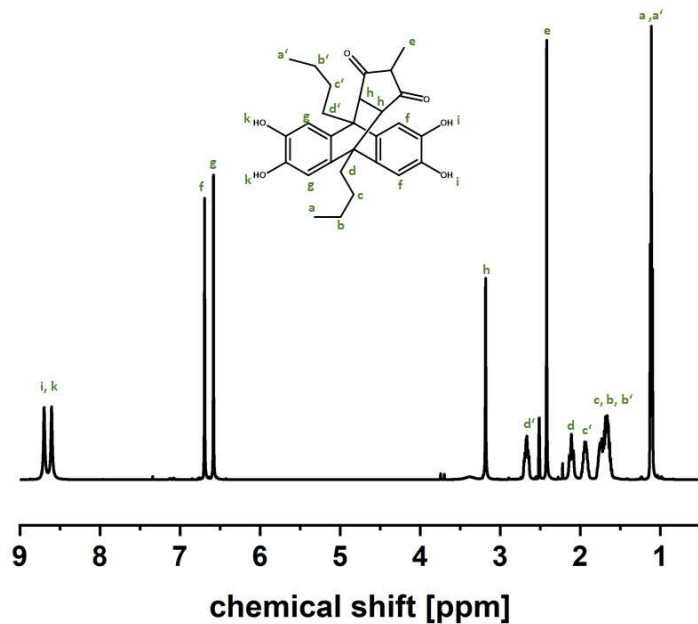


Abbildung 8:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des *n*-Methyl Monomers.

Das Spektrum zeigt zwei Singulets bei einer chemischen Verschiebung von 8,69 und 8,61 ppm (Hydroxylprotonen) und zwei Singulets bei 6,67 und 6,59 ppm, diese entsprechen den aromatischen Protonen. Die Signalaufspaltung ist auf die asymmetrische Struktur des Monomers zurückzuführen, die bei der Bildung einer „dachartigen Struktur“ und dem Kippen dieser Gruppe nach einer Seite des Anthracen-Rückgrats entsteht. Die beiden charakteristischen Protonen, die nach einer erfolgreichen Diels-Alder-Reaktion erscheinen und der Bildung der „dachartigen Struktur“ sind bei 3,18 ppm vorhanden, wohingegen ein scharfes Singulett bei 2,41 ppm erscheint, das den aliphatischen

Protonen des *N*-Methyl-Substituenten zugeordnet wird. Die Protonen der Butylgruppen Protonen liegen im Bereich von 2,74 bis 1,09 ppm. Die anderen Comonomere zeigen ähnliche Spektren bezüglich der Rückgrat-Protonen (aromatische, Hydroxyl-, Butyl- und Maleinimid-Gruppen verbunden mit dem Anthracen Rückgrat). Die Restspektren zeigen, dass sich Variationen und Signale in Abhängigkeit von der Größe des Substituenten (Abbildung 5).

Abbildung 4 ist exemplarisch für eine Verbindung. Alle neuen Monomere und Polymere wurden vollständig charakterisiert. Die gesamten Daten wurden in einem Special Issue publiziert<sup>24</sup>.

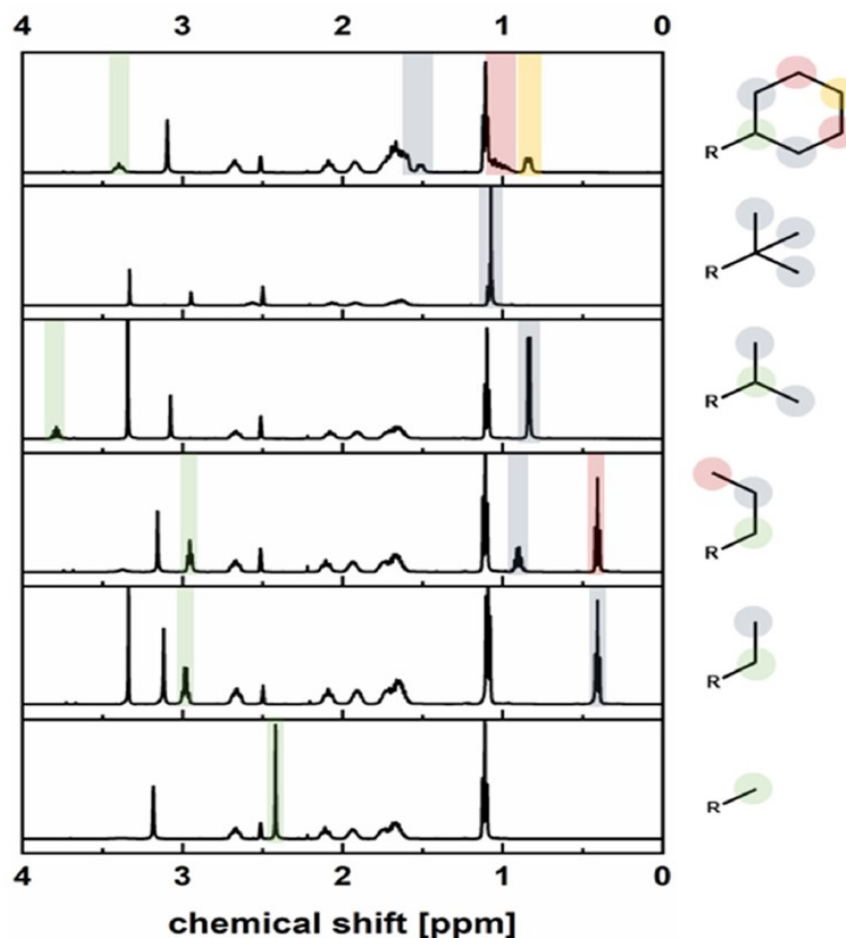


Abbildung 9: <sup>1</sup>H-NMR Spektren der anderen Monomere.

TGA wurde durchgeführt, um die Zersetzungstemperatur der Comonomere zu bestimmen, da die Polymerisation bei 150 °C stattfindet und Retro-Diels-Alder-Reaktion für aromatische Substituenten stattfinden können<sup>25</sup>. Die TG-FTIR-Analyse wurde in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 800 °C durchgeführt. Abbildung 6 zeigt, dass das Methylcomonomer bis ca. 250°C stabil bleibt und der Abbau des Monomers in zwei deutlich sichtbaren Schritten erfolgt. Um die frühen Abbauprodukte zu

<sup>24</sup> Esra Caliskan et al. MDPI Polymers 2022, 14, 119 Open Access

<sup>25</sup> MKhan, M.; Bengtson, G.; Neumann, S.; Rahman, M.M.; Abetz, V.; Filiz, V. Synthesis, characterization and gas permeation properties of anthracene maleimide-based polymers of intrinsic microporosity. RSC Adv. 2014, 4, 32148–32160.

identifizieren, wurden Gasphasen-FTIR-Spektren bei 265 °C und 300 °C aufgenommen. Die Gasphasenspektren zeigen FTIR-Banden bei 2953 cm<sup>-1</sup> bezogen auf die CH-Streckschwingung der Methylgruppe, 1737 cm<sup>-1</sup> wegen der C=O-Streckung und 697 cm<sup>-1</sup> bezogen auf die HC=CH-Biegeschwingung von Methylmaleinimid, die in sehr gute Übereinstimmung mit einem Gasphasenspektrum, gesammelt aus einer TG-FTIR-Messung von reinem *N*-Methylmaleinimid und bestätigt das Auftreten einer Retro-Diels-Alder-Reaktion, wie sie für aromatische Substituenten beschrieben wurde. Darüber hinaus zeigt das extrahierte Spektrum, das für die bei 300 °C entnommene Probe erhalten wurde, das Auftreten von *n*-Butan. Aus diesen Ergebnissen können wir schließen, dass die Zersetzung der Maleinimidgruppe vor der Zersetzung des Comonomer-Rückgrats stattfindet. Außer dem Methyl-Comonomer zeigen auch Ethyl- und *t*-Butyl-Comonomer das gleiche Verhalten bezüglich der niedrigeren Retro-Diels-Alder-Temperatur. Andererseits überlappt die Zersetzung der Comonomer-Rückgrate von Propyl-, *i*-Propyl-, Cyclohexyl- und Phenyl-Comonomeren mit der der Retro-Diels-Alder-Reaktion.

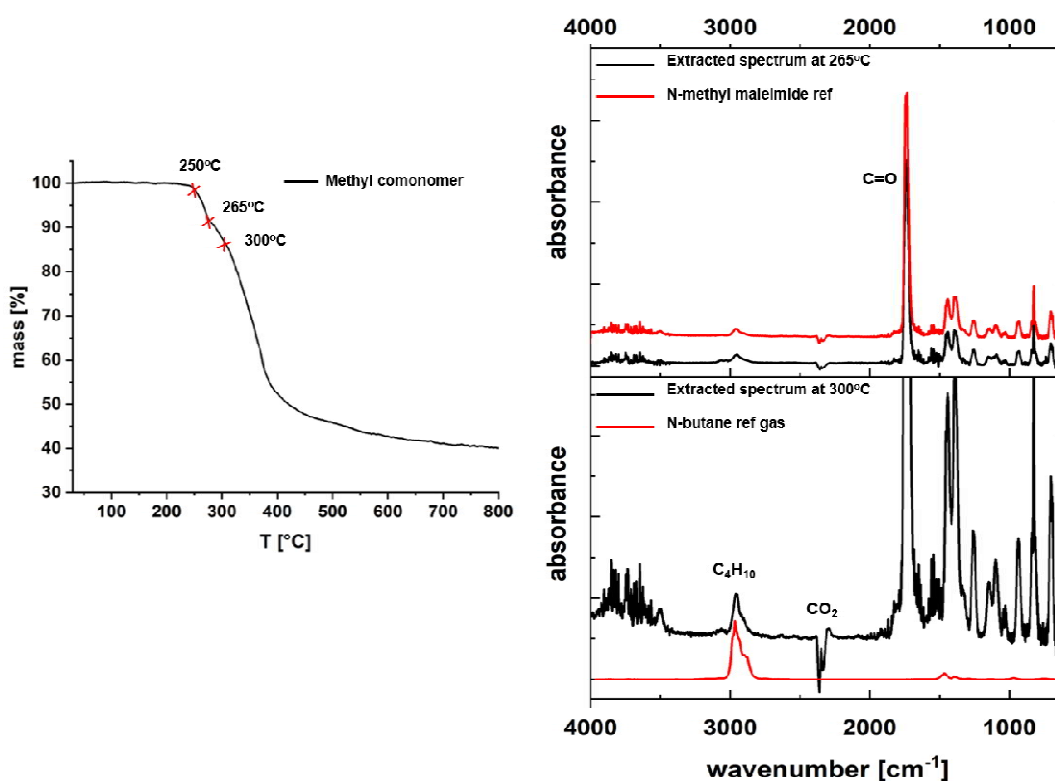


Abbildung 10: TG-FTIR Spektrum auf das Methyl-Comonomer

Mit den neuen Monomeren wurden unterschiedliche Polymere synthetisiert. Homopolymere und Copolymere wurden durch Polykondensation von Comonomeren mit TFTPn und Comonomeren: TTSBI (Molverhältnis 50:50) mit TFTPn durch Zugabe von überschüssigem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base unter Verwendung eines ähnlichen Verfahrens der PIM-1-Synthese mit geringfügiger Modifikation synthetisiert. In dieser Studie wurden DMAc und DEB verwendet, im Gegensatz zur Verwendung von Toluol oder DMF, wie sie in früheren Studien verwendet wurden, um die Löslichkeit zu verbessern, solange die Polymerketten wachsen und das Molekulargewicht zunimmt. Die Zugabe von DEB erfolgte nach Beobachtung unter der Bedingung, dass die Viskosität hoch ist und folglich das Mischen der Reaktion behindert. In Bezug auf die Copolymersynthese findet die DEB-Addition statt, während dies für die Homopolymersynthese nicht unbedingt erforderlich ist. Diese Diskrepanz könnte mit unterschiedlichen Viskositäten von Homopolymer- und Copolymerlösungen zusammenhängen.

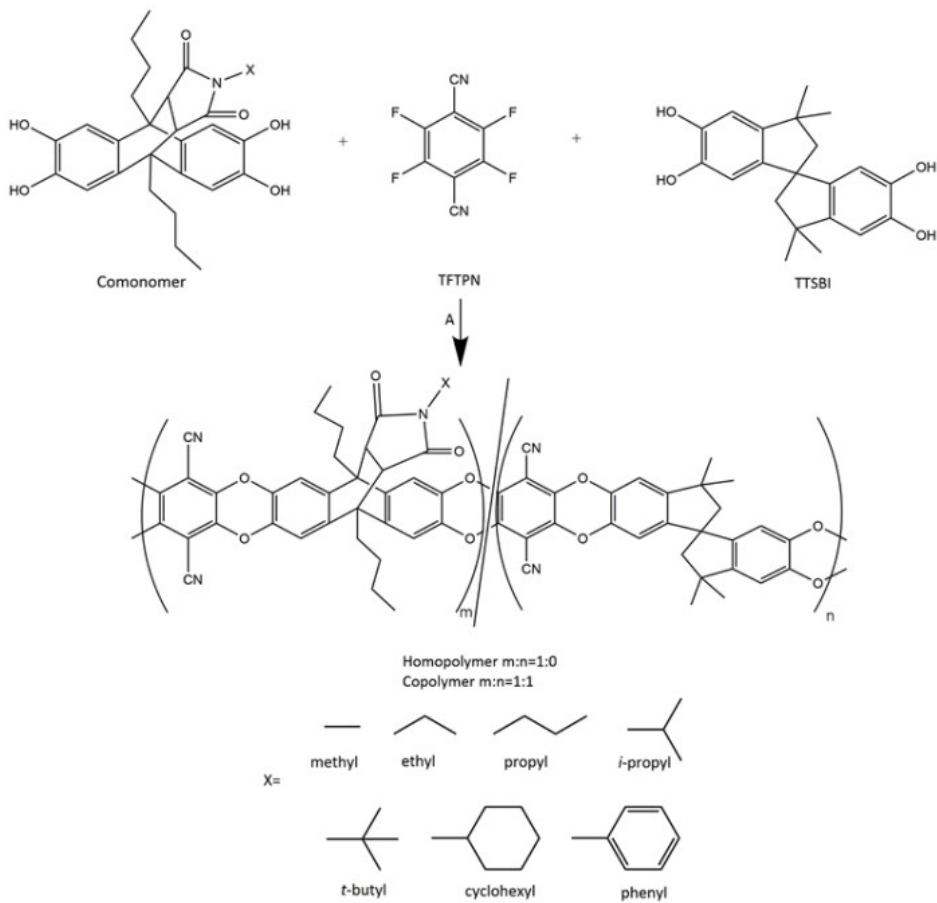


Abbildung 11: Synthese von Homo- und Copolymeren, A: Synthesekonditionen DMAc, DEB (for copoly-mer),  $K_2CO_3$ , 150 °C, 30-60 min.

Alle Homo- und Copolymere wurden hinsichtlich ihrer Molmassen und Dispersität durch Gelpermeationschromatographie (GPC) und ihre Zusammensetzungen durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie (Tabelle 1) charakterisiert.

Tabelle 2: Molekulargewicht, die Bestimmung erfolgte mittels GPC und  $^1H$ -NMR



	M <sub>w</sub> (kg/mol) *	D	Comonomer amount (%) **
methyl-100	45.9	4.35	-
methyl-50	85.5	4.24	49
ethyl-100	52.9	3.53	-
ethyl-50	68.5	3.49	50
propyl-100	38.2	3.72	-
propyl-50	75.1	3.75	49
<i>i</i> -propyl-100	61.3	3.73	-
<i>i</i> -propyl-50	98.0	4.32	48
<i>t</i> -butyl-100	78.4	3.67	-
<i>t</i> -butyl-50	97.1	5.27	48
cyclohexyl-100	45.7	3.51	-
cyclohexyl-50	63.5	3.44	48
phenyl-100	78.3	3.43	-
phenyl-50	76.3	3.86	47

Abbildung 12 zeigt <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Methyl-50 und Methyl-100 im Vergleich zu PIM-1. Der bei 6,45 ppm für PIM-1- und Methyl-50-Spektren beobachtete Peak stammt von den aromatischen Protonen von TTSBI. Das charakteristische Signal des Comonomers, das dem dachförmigen Maleinimid-Proton entspricht, wird bei 3,25 ppm gesehen, was die Stabilität der Comonomeren während der Polymerisationsbedingungen anzeigt. Die Integration der zugeordneten Peaks von Methyl-50 bewies, dass die Zusammensetzung des Copolymers (Methylcomonomer/TTSBI) erwartungsgemäß nahezu äquimolar ist. Tabelle S1 zeigt die gesamten Berechnungen der Polymerzusammensetzung basierend auf den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

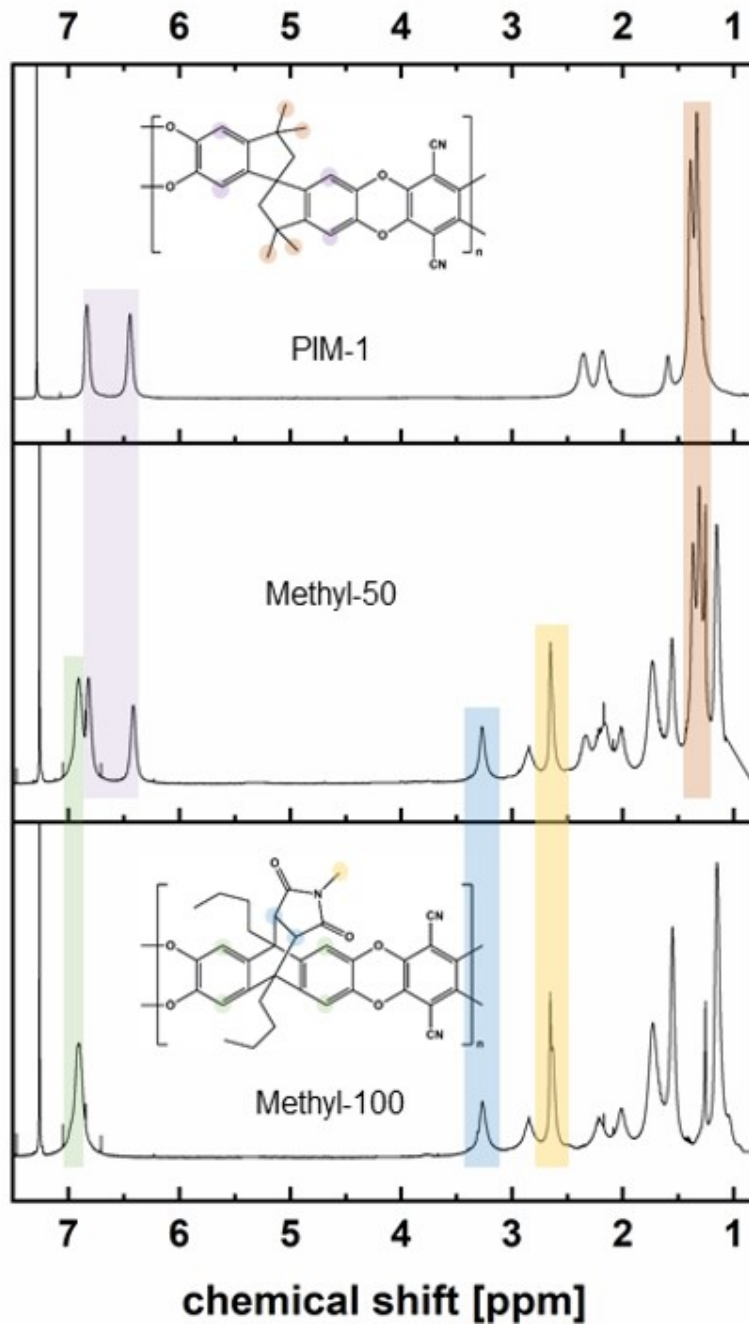


Abbildung 12:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von PIM-1, Methyl-50 und Methyl-100.

Es wurden ebenfalls alle Monomere und Copolymere thermogravimetrisch untersucht. In der Abbildung 9 sind die Kurven dargestellt.

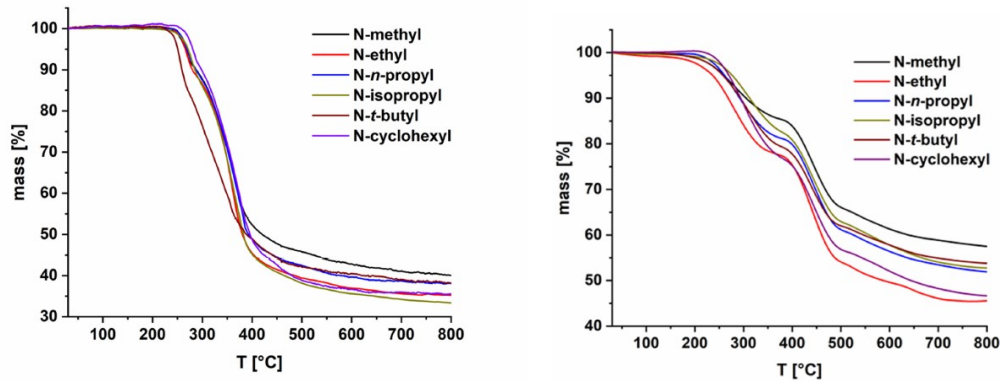


Abbildung 13: TGA Kurven der Comonomere und Homopolymere.

Eine TG-FTIR-Analyse wurde durchgeführt, um die Retro-Diels-Alder-Temperatur von Homopolymeren zu bestimmen. TGA-Kurven für alle Homopolymere zeigen zwei unterschiedliche Temperaturen am Beginn der Zersetzung (Abbildung 9). Wie aus Abbildung 10 ersichtlich ist, liegt die Onset-Temperatur des ersten Zersetzungsschrittes von Methyl-100 ungefähr bei 220 °C. Es entsteht durch das Aufbrechen der Maleimideinheit und die zweite Zersetzung bei etwa 400 °C entspricht dem Zerfall des Polymerrückgrats. Die Gasentwicklungsanalyse wurde bei 305 °C durchgeführt und das extrahierte Spektrum wurde mit dem Referenz-N-Methylmaleimid-Gasphasenspektrum verglichen. Außerdem zeigten Peakhöhenprofile der Carbonylbande bei 1730  $\text{cm}^{-1}$  und freigesetzter Gase ( $\text{CO}_2$  und *n*-Butan), dass ähnlich wie bei den Monomeren die Retro-Diels-Alder-Reaktion bei den Polymeren vor der Butylgruppe abläuft auch abbau. Darüber hinaus wurde kein  $\text{CO}_2$  unter 350 °C nachgewiesen, diese Schlussfolgerungen: (1) der Peak entwickelte sich um 300 °C, was bedeutet, dass nur Retro-Diels-Alder teilnimmt und kein weiterer Abbau durch Maleimid oder Gruppenzerfall erfolgt; (2) die sich über 400 °C entwickelnden Peaks entsprechen  $\text{CO}_2$  (2350  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (2900  $\text{cm}^{-1}$ ), die durch den Abbau des Polymerrückgrats verursacht werden. Diese Merkmale weisen darauf hin, dass die Retro-Diels-Alder-Reaktion bei niedrigeren Temperaturen abläuft als die Zersetzung der Polymerrückgratkette und sie nicht mit der Butanfreisetzung überlappt, die mit der Zersetzung des Polymerrückgrats korreliert.

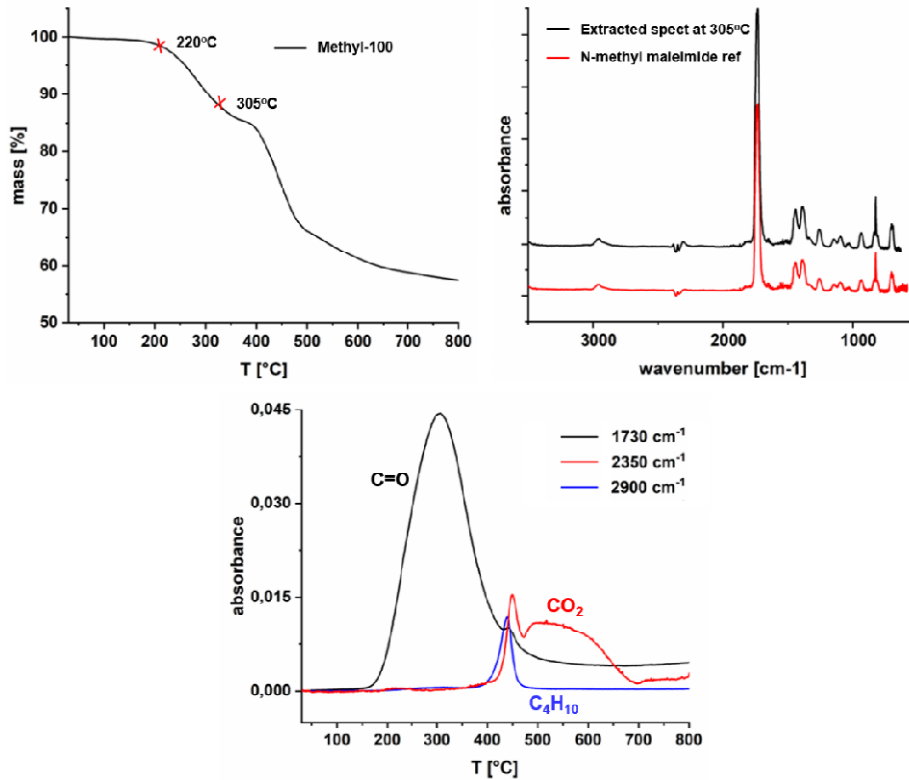


Abbildung 14: TG-FTIR Spektrum von dem Homopolymer Methyl-100.

Die Polymerfilme bzw. die Membranen waren nach der Wärmebehandlung immer noch transparent und flexibel.

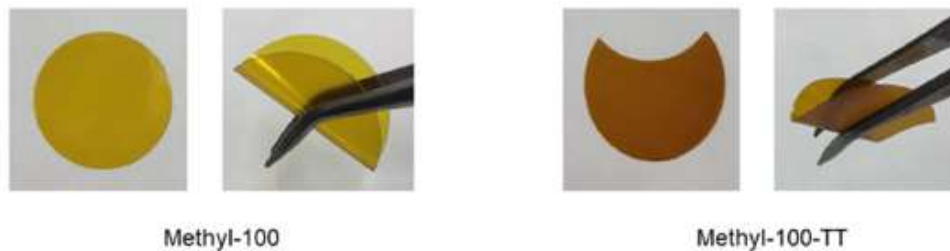


Abbildung 15: Optische Aufnahmen der Filme, links vor der Temperaturbehandlung und rechts nach dem Erhitzen.

Es wurden sogar weitere Kompositmembranen hergestellt. Bis jetzt wurden nur hochporöse hydrophobe Membranen wie z.B. Gore-Tex® für Membrandestillations-Verfahren verwendet. In diesem Teilprojekt war ein Lösungsansatz für die Herstellung von dünnen, dichten Membranen basierend auf Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs). Diese Polymere weisen sehr hohe Permeabilitäten für verschiedene Gase und Wasserdampf auf und zudem eine hohe chemische und thermische Stabilität bei gleichzeitiger Undurchlässigkeit für flüssiges Wasser. Um die Leistung der Membranen weiter zu steigern wurden unterschiedliche Silsesquioxanes (POSS) eingesetzt. In der Abbildung 16 ist die chemische Strukturformel von POSS gezeigt

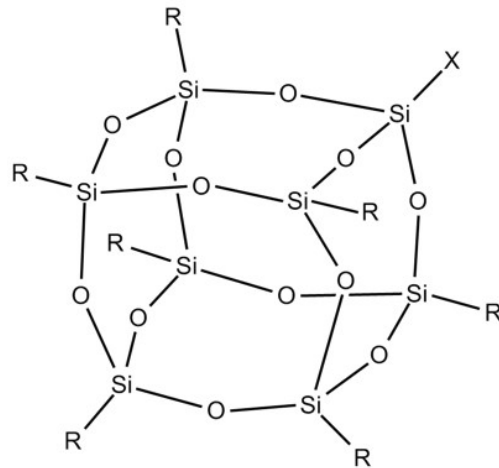


Abbildung 16: Chemische Strukturformel von Silsesquioxanen (POSS)

Es konnten unterschiedliche POSS in PIMs dispergiert werden. In Abbildung 17 sind die drei unterschiedlichen POSS Strukturen abgebildet.

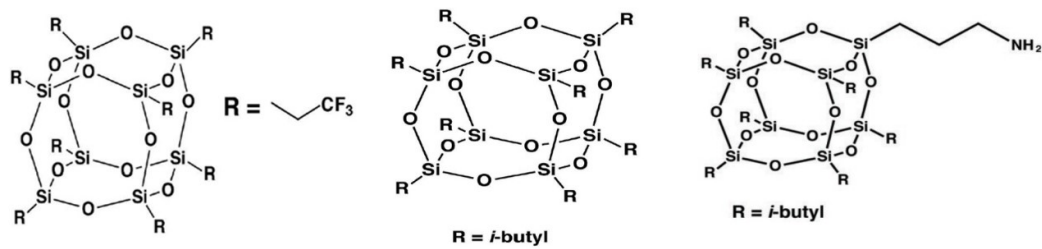


Abbildung 17: Unterschiedliche Füllstoffe für PIMs für die Membran Destillation.

Insbesondere das Trifluoropropyl POSS (FPOSS) erzielte sehr gute Ergebnisse. Es wurden verschiedene Membranen mit unterschiedlichen FPOSS Konzentrationen hergestellt und für die Membranherstellung wichtige Parameter wie Dichte und Viskosität bestimmt.

Tabelle 3: Dichte und Viskosität von FPOSS in PIM.

	Viscosity (mPa.s)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
PIM-1	0,666	0,891
PIM-1/FPOSS 3 %	0,669	0,891
PIM-1/FPOSS 5 %	0,671	0,891
PIM-1/FPOSS 10 %	0,697	0,892
PIM-1/FPOSS 20 %	0,720	0,893

Das Ziel die Oberfläche hydrophober zu gestalten konnte ebenfalls erreicht werden. In Abbildung 18 ist der Kontaktwinkel der unterschiedlichen Membranen dargestellt.

PIM-1	PIM-1/FPOSS 3%	PIM-1/FPOSS 5%	PIM-1/FPOSS 10%	PIM-1/FPOSS 20%
68.21°	66.42°	70.07°	74.97°	77,89°

- Increasing the hydrophobicity of PIM-1 by blending with trifluoropropyl POSS filler

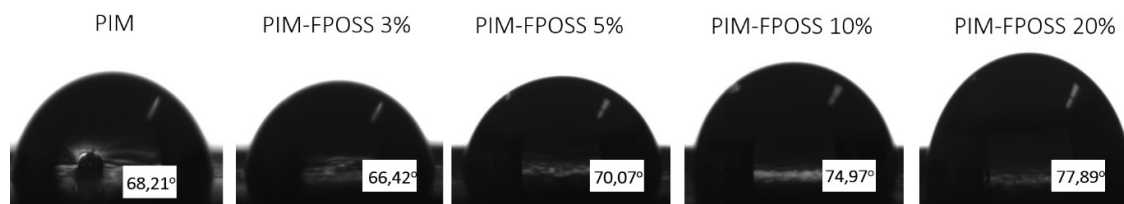


Abbildung 18: Mit dem Gehalt von FPOSS steigt der Kontaktwinkel und die Membran wird hydrophober.

Im Anschluss wurden die Durchlässigkeiten und die Selektivitäten für die verschiedenen Gase und Wasserdampf bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 4: Charakterisierung der Membranen auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.

Membranes	Permeance ( $\text{m}^3(\text{STP})\text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ )						Selectivity ( $\alpha$ )		
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>
PIM-1 (1wt. %)	5,17 ± 0,591	0,43 ± 0,096	1,93 ± 0,513	7,12 ± 1,070	0,58 ± 0,120	51,10 ± 3,361	4,47	7,18	9,88
PIM-1/FPOSS 3 wt %	5,78 ± 1,204	0,52 ± 0,127	1,91 ± 0,535	8,09 ± 1,950	0,72 ± 0,165	54,80 ± 6,426	3,65	6,77	9,47
PIM-1/FPOSS 5 wt %	7,58 ± 1,087	0,54 ± 0,093	2,20 ± 0,413	9,93 ± 1,931	0,76 ± 0,140	60,30 ± 2,636	4,07	6,07	7,95
PIM-1/FPOSS 10 wt %	8,52 ± 1,382	0,61 ± 0,208	2,61 ± 0,778	11,10 ± 2,492	0,83 ± 0,296	72,30 ± 4,847	4,26	6,54	8,48
PIM-1/FPOSS 20 wt %	10,88 ± 2,449	0,70 ± 0,108	3,09 ± 0,615	11,86 ± 2,781	0,70 ± 0,168	77,86 ± 7,099	4,38	6,56	7,16

M2 Synthese von neuen Polymeren für Dünnschicht Kompositmembranen:

Es sollten 8 neue Monomere bzw. Polymere synthetisiert werden mit verbesserten hydrophoben Eigenschaften. Für die Membrandestillation sollten neue hydrophobe Monomere synthetisiert und anschließend polymerisiert werden.

Dieser Meilenstein wurde erreicht. Es wurden neue Membranen hergestellt teilweise aus neuen Monomeren aber auch mit unterschiedlich funktionalisierten Silsesquioxanen (POSS). Durch Fluorhaltiges POSS konnte die Membran hydrophober gemacht werden bei gleichzeitig erhöhtem Wasserdampf durchfluss.

## Membranen aus Kohlenstoffnanoröhren und Graphenoxid

In diesen Unterarbeitspunkt stand die Funktionalisierung von Graphen und das Verstehen der Oberflächenchemie im Vordergrund. Es konnten vielversprechende Membranen hergestellt und charakterisiert werden. Bis jetzt wurden nur hochporöse hydrophobe Membranen wie z.B. Gore-Tex® für Membrandestillations-Verfahren verwendet. Im Rahmen dieses Projekts konnte das Graphenoxid für eine bessere dispergierbarkeit mit einem Initiator für eine kontrolliert radikalische Polymerisation funktionalisieren (ATRP, Atom Transfer Radical Polymerization)(Abbildung 19).

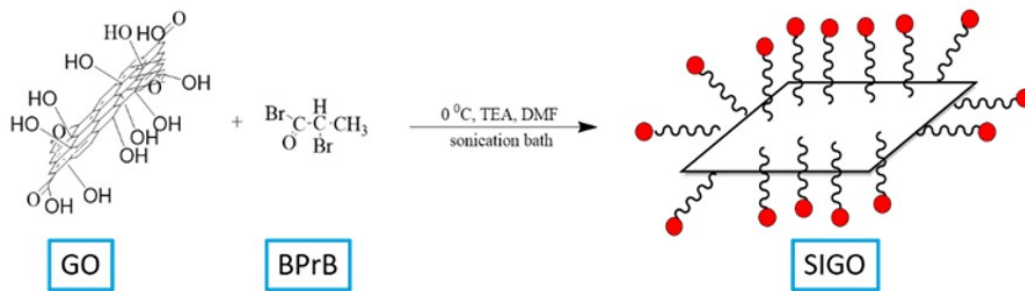


Abbildung 19: Graphenoxid konnte erfolgreich mit bromopropionyl bromide über die Hydroxylgruppe funktionalisiert werden.

Die Modifikation eines anorganischen Füllstoffs mit Polymeren gilt als „elegantester Weg“, die Kompatibilität mit einer organischen Matrix zu verbessern. Eine Verbesserung der Materialeigenschaften in besonderem Maße lässt sich erzielen, wenn der anorganische Füllstoff möglichst homogen in einer polymeren Matrix vorliegt und beide Komponenten miteinander verknüpft sind. Eine sehr gut untersuchte Methode zur chemischen Oberflächenmodifikation mit Polymeren ist die „grafting from“-Technik. In diesem Fall ist die Substratoberfläche zunächst mit einem geeigneten Makroinitiator zu modifizieren. Dann kann eine Polymerisationsreaktion ausgehend von der Oberfläche initiiert werden. Während des Synthesevorgangs sind kleine, mobile Monomereinheiten den wachsenden Kettenenden zuzuführen. Die „grafting from“-Technik bietet eine relativ gute Möglichkeit, Pfropfdichten und Kettenlängen zu variieren. In diesem Fall wurde ein Monomer ausgewählt, welches sich noch in einem weiteren Schritt funktionalisieren lässt (Abbildung 20).

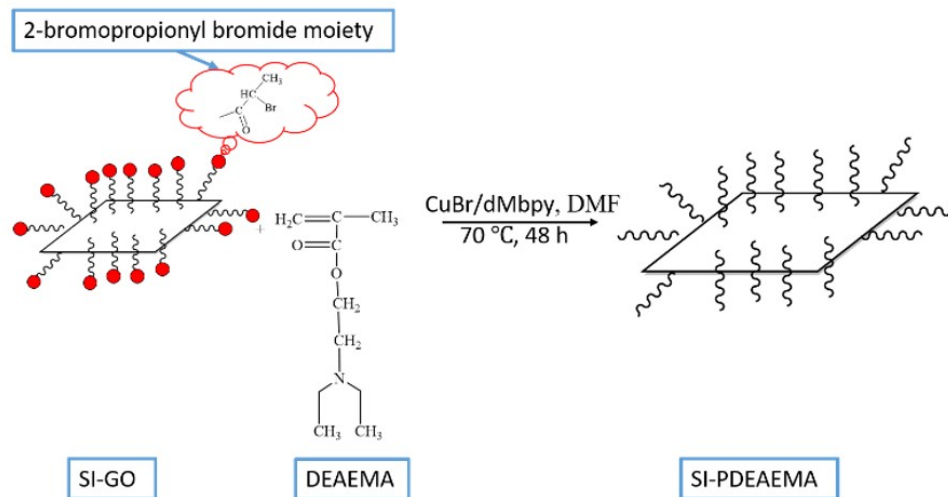


Abbildung 20: : Nach der Funktionalisierung konnte durch eine kontrolliert radikalische Polymerisation des 2-diethylaminoethyl methacrylate Monomers Polymerketten auf das Graphenoxid aufgebracht werden.

Das funktionalisierte Graphenoxid mit poly(2-diethylaminoethyl) methacrylate wurde vor der Membranherstellung charakterisiert. Zur Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen wurde mittels Größenausschusschromatographie (GPC) bestimmt.

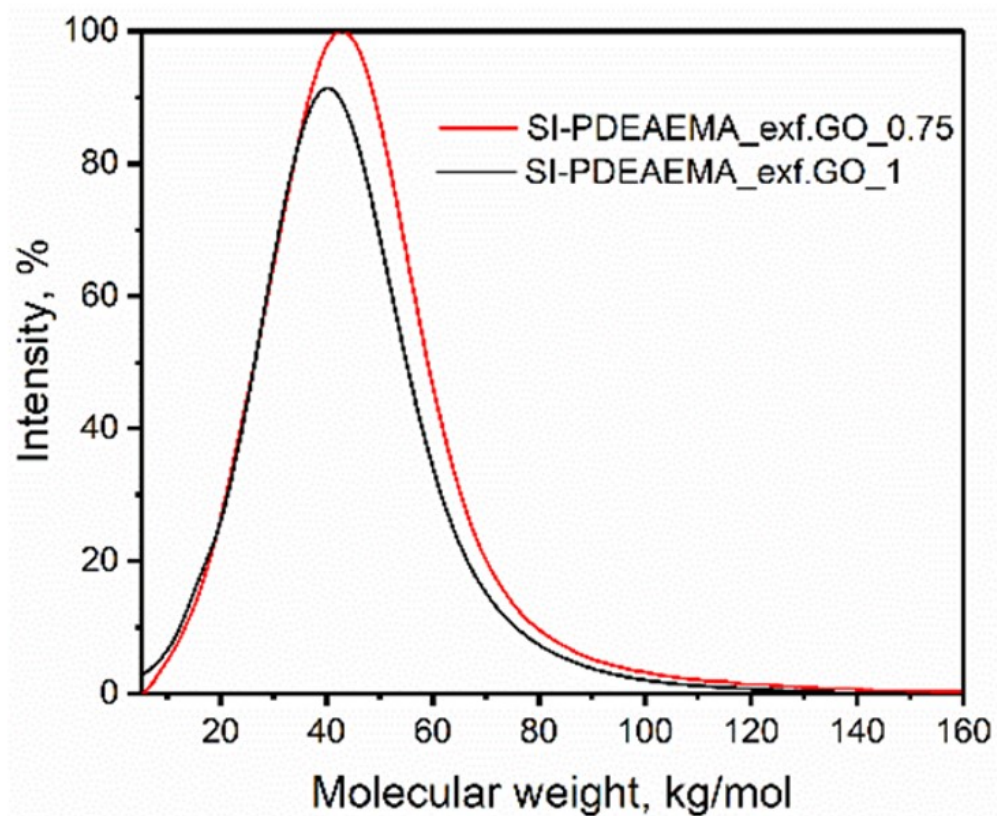


Abbildung 21: GPC-Chromatogramm von zwei unterschiedlich funktionalisierten Graphenoxid mit unterschiedlichen poly(2-diethylaminoethyl) methacrylaten.



Des Weiteren wurden die hergestellten Kohlenstoffpartikel kernspinresonanzspektroskopisch (Abbildung 22) charakterisiert (NMR).

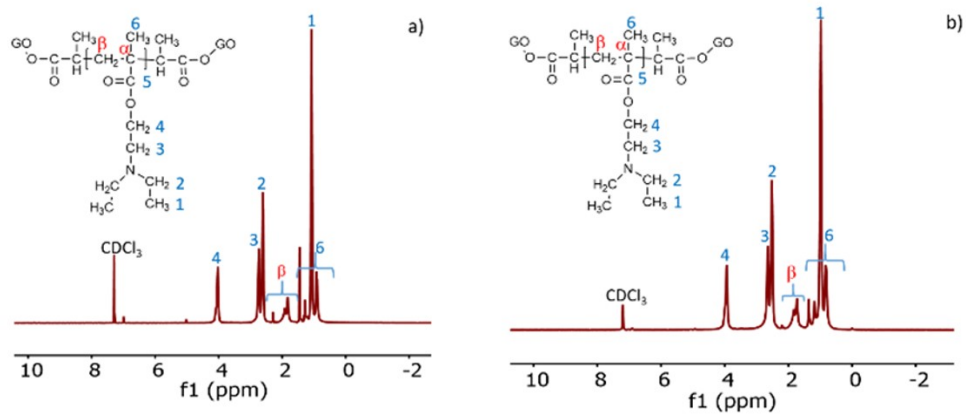


Abbildung 22: NMR-Spektren von zwei unterschiedlich funktionalisierten Graphenoxid mit zwei unterschiedlichen Molmassen poly(2-diethylaminoethyl) methacrylaten.

unterschiedlichen Molmassen poly(2-diethylaminoethyl) methacrylaten.

Die Funktionalisierung von Graphenoxid mit poly(2-diethylaminoethyl) methacrylaten wurde erstmals hier am HZG durchgeführt. Es gibt zurzeit keine bekannte wissenschaftliche Publikation zu diesem Thema. Es wurden noch weitere Charakterisierungen (u.a. <sup>13</sup>C-NMR, thermogravimetrische Analysen (TGA), Kontaktwinkel, Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FT-IR)) durchgeführt und protokolliert. Es wurden auch Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen von den neuen Partikeln und Membranen gemacht (Abbildung 23).

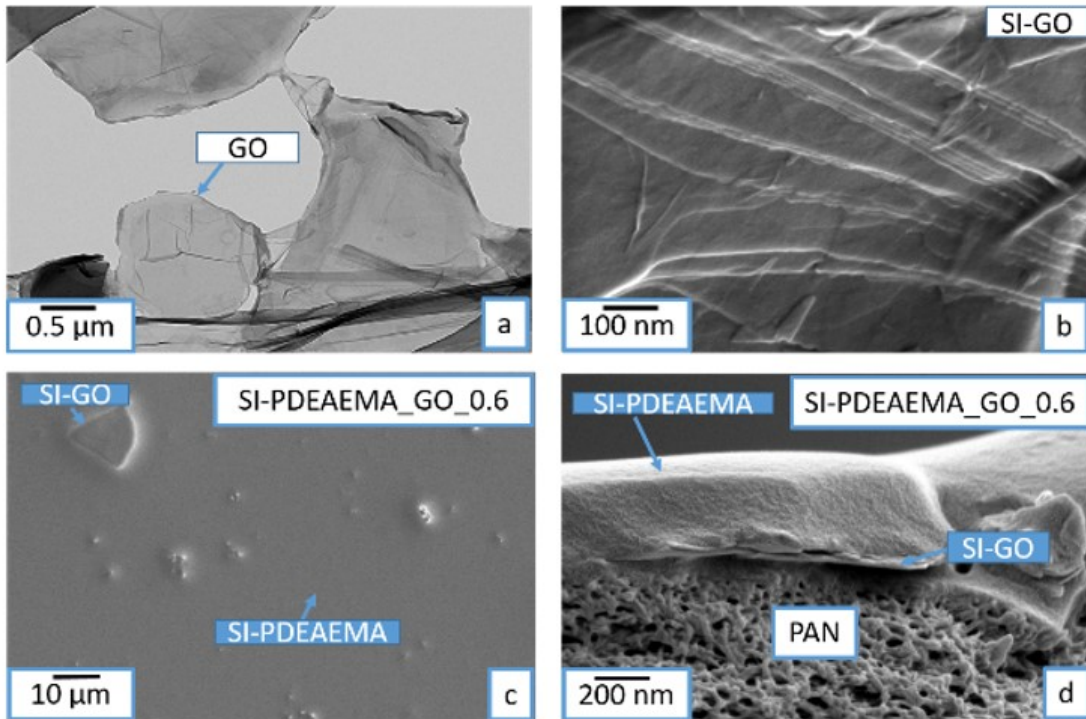


Abbildung 23: REM-Aufnahmen der hergestellten Partikel.

Durch eine weitere Funktionalisierung konnte die Permeabilität deutlich gesteigert werden. Das Stickstoff-Atom im Monomer konnte quaternisiert werden, dies hat zur Folge, dass die Membran hydrophiler wird und die Permeabilität steigt. Diese Ergebnisse sind sehr vielversprechend und wurden in einer Internationalen Fachzeitschrift zur Publikation eingereicht.

#### Auswahl der geeignetsten Membranen

Die Membranen wurden verglichen und die geeignetsten (hohe Wasserdampfpermeabilität) wurden für weitere Versuche verwendet.

#### AP2. Charakterisierung der Membranen

Durch Time-Lag Messungen von dicken Filmen wurden die Pemeabilität und Selektivität für verschiedene Gase von den neuen Polymermembranen bestimmt. Kompositmembranen wurden an der Druckanstiegsanlage charakterisiert. Die Wasserdampfpermeabilität kann durch die beiden Methoden nicht bestimmt werden. Daher ist der Aufbau eines Teststandes dringend erforderlich. Neben der Synthese und Entwicklung von neuen Membranen war ein wesentlicher Punkt der Aufbau einer Testanlage zur Bestimmung der Wasserdampfpermeabilität für Membranen für die

Membrandestillation sein. Es wurde eine alte Testanlage umgebaut und erweitert. Hierdurch konnten auch Wasserdampfpermeabilitäten bestimmt werden. Diese wurden mit Werten aus der Literatur verglichen. Hierbei zeigte sich, dass die neuen Membranen sehr gute Werte haben. Sogar die Selektivitäten für andere Gase waren besser. In Tabelle 4 sind die Werte gezeigt.

Tabelle 5: Wasserdampfpermeabilitäten von Dünne­membranen und zum Vergleich Werte aus der Literatur

Membrane code	Selectivity					Ref.
	H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/ CO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	
Poly(methyl methacrylate)	–	–	3.9	13.9		[39]
Poly(ethyl methacrylate) <sup>b)</sup>		33.0	4.8	20.5	–	[40]
Cross-linked poly(ethylene glycol diacrylate)	–	7.5	2.5	50.0		[41]
Poly(ethylene glycol) dimethacrylate	–	9.4	2.9	59.0	–	[42]
Poly(acrylic acid)	–	–	0.93	0.93	–	[43]
Poly(tertiary-butyl methacrylate)	–	75.0	5.6	13.0	–	[44]
Poly(2-ethoxyethyl methacrylate)	–	–	3.6	21.4	–	[45]
Poly(2-(2-ethoxyethoxy) ethyl methacrylate)	–	–	3.2	37.0	–	[45]
SI-PDEAEMA_GO_0.6	1937	10.0	3.0	21.5	90	
SI-PDEAEMA_GO_0.8	1148	7.5	2.3	14.0	82	
SI-PDEAEMA_exf.GO_0.75	1682	9.0	3.0	20.0	84	This work
SI-PDEAEMA_exf.GO_1	3158	12.0	4.0	28.0	113	

<sup>a)</sup>Selectivity at water vapor activity 90% obtained during the experiment; <sup>b)</sup>Experiments have been done at 25 °C.

### AP3: Hybrid Labor Pilotanlage

Die Hybrid Labor Pilotanlage wurde beim griechischen Partner aufgebaut. Das Hereon hat Membranen und Daten geliefert.

### Entwurf einer Labor Hybrid

Durch die Auswahl des geeigneten Membran/Kohlenstoffnanopartikelsystems wurde die Auslegung der Anlage beeinflusst. In diesem Arbeitspaket war das Hereon beratend tätig.

### Bau einer Labor Hybrid Entsalzungsanlage

Durch die Auswahl des geeigneten Membran/Kohlenstoffnanopartikelsystems wurde die Auslegung der Anlage beeinflusst. In diesem Arbeitspaket war das Hereon beratend tätig. In diesem Arbeitspaket lag die Hauptaktivität bei dem akademischen Partner aus Griechenland (ECO).

#### AP4. Machbarkeitsstudie

In diesem Teil des Arbeitspakets ist das Hereon mit 2 Personen Monaten vertreten. Das Institut für Membranforschung verfügt über langjährige Erfahrung um Membranen auf dem Markt überführen. Durch Literaturrecherche soll der Benchmark bestimmt und mit anderen Membranen verglichen werden.

##### *Machbarkeitsstudie der Membranen für den Markt*

Diese Arbeiten sind ausschließlich in Griechenland erfolgt. Es wurde gezeigt, dass ein großer bedarf an Membranen für die MD besteht. Gerade in Länder wo es einen Überschuss an Wärme gibt, ist MD eine sehr gute Möglichkeit für die Meerwasserentsalzung.

## Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

- Publikationen
- Patente
- Folge Projekte

## Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Der Verlauf der Arbeit im Projekt folgte der im Projektantrag formulierten Planung. Alle im Arbeitsplan formulierten Aufgaben wurden bearbeitet, es waren keine zusätzlichen Ressourcen für das Projekt nötig.

## Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Siehe unten.

Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Nicht bekannt

Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.11.

**FULL PAPER**



## **SI-ATRP Polymer-Functionalized Graphene Oxide for Water Vapor Separation**




*Elvin Aliyev, Sergey Shishatskiy, Clarissa Abetz, Young Joo Lee, Silvio Neumann, Thomas Emmeler, and Volkan Filiz\**

Adv. Mater. Interfaces 2020, 7, 2000443

DOI: 10.1002/admi.202000443

Article

## Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris




Elvin Aliyev <sup>1</sup>, Volkan Filiz <sup>1,\*</sup>, Muntazim M. Khan <sup>1</sup>, Young Joo Lee <sup>2</sup>, Clarissa Abetz <sup>1</sup> and Volker Abetz <sup>1,3</sup>

Nanomaterials 2019, 9, 1180

DOI:10.3390/nano9081180

Article

## Investigation of the Side Chain Effect on Gas and Water Vapor Transport Properties of Anthracene-Maleimide Based Polymers of Intrinsic Microporosity

Esra Caliskan <sup>1</sup>, Sergey Shishatskiy <sup>1</sup>, Silvio Neumann <sup>1</sup>, Volker Abetz <sup>1,2</sup> and Volkan Filiz <sup>1,\*</sup>

Polymers 2022, 14, 119.

<https://doi.org/10.3390/polym14010119>

## Cost profile of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) in lab scale: Window of Opportunity theory, Trends in synthesis and Characterizations

¶

¶

¶

Despina A. Gkika<sup>1,\*</sup>, Volkan Filiz<sup>2</sup>, S. Rangou<sup>2</sup>, George Z. Kyzas<sup>1</sup>, Athanasios C. Mitropoulos<sup>1</sup>¶

¶

Wird in kürze eingereicht.

Drei Weitere Publikationen sind in Vorbereitung:

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Rechts:Reaktionsschema für die Herstellung von Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität. PIM-1 ist ein Polykondensationsprodukt aus Dicyanotetrafluorbenzol (DCTB) und 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (TTSBI). Links: Chemische Strukturformel von verzweigten Polyolefinen. ....	6
Abbildung 2: REM-Aufnahme einer Kompositmembran. Dünne hydrophobe Membran auf einem porösen Träger. Die Membran ist durchlässig für Wasserdampf aber nicht für Wasser.....	7
Abbildung 3: Funktionalisierung von Graphen mittels Hummers' method. ....	16
Abbildung 4: Funktionalisiertes Graphenoxid mit defekten. ....	16
Abbildung 5: Unterschiedliche Funktionalisierungen des GOs. ....	18
Abbildung 6: Permeabilitäten verschiedener Gase von funktionalisierten GO als Funktion des GO-Gehalts.....	19
Abbildung 7: Syntheseroute der neuen Monomere. ....	21
Abbildung 8: : $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des n-Methyl Monomers.....	21
Abbildung 9: $^1\text{H-NMR}$ Spektren der anderen Monomere. ....	22
Abbildung 10: TG-FTIR Spektrum auf das Methyl-Comonomer.....	23
Abbildung 11: Synthese von Homo- und Copolymeren, A: Synthesekonditionen DMAc, DEB (for copoly-mer), $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 150 °C, 30-60 min. ....	24
Abbildung 12: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von PIM-1, Methyl-50 und Methyl-100.....	26
Abbildung 13: TGA Kurven der Comonomere und Homopolymere. ....	27
Abbildung 14: TG-FTIR Spektrum von dem Homopolymer Methyl-100. ....	28
Abbildung 15: Optische Aufnahmen der Filme, links vor der Temperaturbehandlung und rechts nach dem erhitzen. ....	28
Abbildung 16: Chemische Strukturformel von Silsesquioxanen (POSS).....	29
Abbildung 17: Unterschiedliche Füllstoffe für PIMs für die Membran Destillation.....	29
Abbildung 18: Mit dem Gehalt von FPOSS steigt der Kontaktwinkel und die Membran wird hydrophober.....	30
Abbildung 19: Graphenoxid konnte erfolgreich mit bromopropionyl bromide über die Hydroxylgruppe funktionalisiert werden. ....	31
Abbildung 20: : Nach der Funktionalisierung konnte durch eine kontrolliert radikalische Polymerisation des 2-diethylaminoethyl methacrylate Monomers Polymerketten auf das Graphenoxid aufgebracht werden. ....	32
Abbildung 21: GPC-Chromatogramm von zwei unterschiedlich funktionalisierten Graphenoxid mit unterschiedlichen poly(2-diethylaminoethyl) methacrylaten. ....	32
Abbildung 22: NMR-Spektren von zwei unterschiedlich funktionalisierten Graphenoxid mit zwei unterschiedlichen Molmassen poly(2-diethylaminoethyl) methacrylaten. ....	33
Abbildung 23: REM-Aufnahmen der hergestellten Partikel.....	34

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die Meilensteine .....	13
Tabelle 2: Molekulargewicht, die Bestimmung erfolgte mittels GPC und <sup>1</sup> H-NMR .....	24
Tabelle 3: Dichte und Viskosität von FPOSS in PIM.....	29
Tabelle 4: Charakterisierung der Membranen auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.....	30
Tabelle 5: Wasserdampfpermeabilitäten von Dünnenmembranen und zum Vergleich Werte aus der Literatur.....	35





## Erfolgskontrollbericht

### Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Die Fähigkeit der Membrandestillation für die Meerwasserentsalzung wurde ausführlich beschrieben. Diese Methode eignet sich nicht nur für die Entsalzung. In allen chemischen und pharmazeutischen Prozessen ist die Aufbereitung von großer Bedeutung. Durch diese Methode kann ein Beitrag zur Wasser Knappheit geleistet werden.

Die Arbeiten für die Funktionalisierung von Graphenoxid und die Synthese von neuen Polymeren wurde eindrucksvoll belegt.

Die Ergebnisse des Projektes stellen mehr als eine sehr solide Basis für die weitere Entwicklung der Produktions- und Upscaling-Techniken zur Herstellung großflächiger Anlagen zur Herstellung z. B von Wasserstoff dar. Diese Membranen werden u.a. in einem BMBF Projekt H2Mare eingesetzt. Dabei soll Meerwasser auf gereinigt werden um in weiteren Schritten Wasserstoff herzustellen (Meerwasserelektrolyse)<sup>26</sup>.

### Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, erreichte Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen

Die Funktionalisierung von Graphen zu Graphenoxid konnte im Rahmen dieser Arbeit sehr gut untersucht werden. Es wurden z. B. über die Entstehung von Lactamen in der Literatur diskutiert. Wir konnten dieses Zeigen und die Ergebnisse<sup>27</sup> wurden auch publiziert: Das Paper wurde in kürzester Zeit über 130-mal zitiert.

Die neuen Membranen wurden auch für die Trennung von weiteren Gaspaaren untersucht. Einige neue Polymere zeigen da sehr interessante Eigenschaften.

### Fortschreibung des Verwertungsplans

Dieser neue Ansatz muss noch weiter untersucht werden. Das nächste Ziel muss sein, eine Pilotanlage unter realen Bedingungen in einem industriellen Prozess zu testen. Durch die bisher erschienenen Publikationen konnte schon auf die Idee aufmerksam gemacht werden.

---

<sup>26</sup> <https://www.wasserstoff-leitprojekte.de/leitprojekte/h2mare>

<sup>27</sup> Elvin Aliyev et al., Nanomaterials 2019, 9(8), 1180

Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom ZE oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u. a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten

Es wird zurzeit überprüft ob eine Patentanmeldung möglich ist. Die Idee, dünne dichte hydrophobe Kompositmembranen für OD zu verwenden, ist zwar nicht durchgängig verbreitet aber bekannt. Sie wurde 1999 patentiert (DE60025256T2). Die im Patent verwendeten Polymere sind Polytrimethylsilylpropin (PTMSP) und Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol (Teflon AF). Gerade PTMSP wurde in der Literatur oft beschrieben, konnte sich aber auf Grund der sehr geringen Langzeitstabilität nicht durchsetzen. Bis auf das eine Patent aus dem Jahr 1999 wurden keine weiteren Veröffentlichungen zu diesem Ansatz publiziert. Eine eigene Literatur- und Patentrecherche ergab keine Arbeiten, welche den Einsatz von PIMs für MD-Verfahren aufweisen.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - z. B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt)

Es sind diverse Industrie Unternehmen aus Deutschland an der Entsalzung von Industrieabwässern interessiert. Die Methode ist energetisch sehr günstig und dadurch finanziell von großem Interesse. Bisher scheiterte das Verfahren an der Leistung der Membranen. Mit den neu entwickelten Membranen wird das gesamte Verfahren Konkurrenzfähig.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - u. a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z. B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u. a. einzubeziehen

Vor Allem die im Projekt geknüpften Netzwerke sind von zentraler Bedeutung. Zurzeit werden die weiteren Möglichkeiten speziell zur weiteren Zusammenarbeit mit den beiden Partnern aus Griechenland überprüft. Es wurde sogar zwei EU Anträge eingereicht.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der FE-Ergebnisse

Zurzeit sind weitere nationale und internationale Projekte beantrag bzw. in Planung. Die geplanten Arbeitspakete sind:

- Pilotanlagen zur Meerwasserentsalzung mit neuen Membranverfahren

- Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus fossilen Kraftwerken
- Trennung von Propan/Propen und Ethan/Ethen mit Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität
- Postfunktionalisierung von Membranoberflächen um Fouling zu reduzieren

### Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Die im Rahmen dieses Vorhabens zu entwickelnde Membran stellt einen völlig neuen Ansatz für die Membrandestillation dar. Es soll keine hoch poröse hydrophobe Membran verwendet werden, sondern eine dichte Membran die hochpermeabel für Wasserdampf, flüssiges Wasser jedoch nicht passieren lässt. Der Einsatz der neu entwickelten Membranen soll für verschiedene Membranverfahren untersucht werden. Durch die verwendeten Kohlenstoffnanopartikeln von FutureCarbon wurden die Membraneigenschaften verbessert werden. Der Fokus lag auf der Membrandestillation die aufgrund von Leistungsverlusten der Membran nicht oder nicht zufriedenstellend in die industrielle Anwendung überführt werden konnte. Patentfähige Ergebnisse des Projekts und Ideen sollen vor einer Publikation geschützt werden. Zurzeit wir noch über ein Patent von den neuen Membranen nachgedacht. Das Patentieren von Ergebnissen hat für die Partner und das Helmholtz-Zentrum Geesthacht große strategische Bedeutung für weitere Projekte aus Wirtschaft und Wissenschaft sowie für Auftragsforschung für die Industrie. Erteilte Patente können von interessierten Firmen unter marktüblichen Bedingungen lizenziert und genutzt werden.

### Umsetzungs- und Transferstrategien

Im Teilvorhaben werden die Forschungsergebnisse vom Hereon für die Weiterentwicklung von Polymermembranen genutzt. Die entwickelten Membranen sollen auch in der Gasseparation von verschiedenen Gasen getestet werden. Von großer wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Bedeutung sind Gasgemische wie Kohlendioxid/Stickstoff, Kohlendioxid/Wasserstoff und Kohlendioxid/Methan.

Das Ziel ist in den nächsten Jahren Vertreter aus der Industrie anzusprechen und die Ergebnisse vorzustellen.

### Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Das Institut für Membranforschung besitzt langjährige Erfahrung in der Synthese und Charakterisierung von neuen Monomeren und Polymeren insbesondere in der Herstellung von Flachmembranen für die Trennaufgaben in der Gas- und Flüssigphase. In der Vergangenheit konnten auch erfolgreich Kohlenstoffnanopartikel funktionalisiert und in Polymermatrices dispergiert werden. Auf dem Gebiet der Polymere mit intrinsischer Mikroporosität wurden in den letzten Jahren zahlreiche Ergebnisse erzielt. Das Projekt hat dem Institut für Membranforschung ermöglicht, seine Expertise auf dem Gebiet der Synthese für Membrananwendungen weiter auszubauen. Es sollen Synergien aus der langjährigen Erfahrung von Hereon in der Entwicklung und Herstellung von Flachmembranen und Charakterisierung genutzt werden.

Im Rahmen dieses Vorhabens zu entwickelnde Membran für die Meerwasserentsalzung mittels Membrandestillation stellt einen völlig neuen Ansatz dar. Durch die Entwicklung neuer Membranmaterialien sind vor allem Bereiche adressiert worden, für die bisherige Membrandestillations-Verfahren nicht bzw. nicht zufriedenstellend eingesetzt werden konnten.

Für eine Anwendung technischen Anlagen ist der TRL momentan noch zu niedrig und weitere Arbeiten sind nötig.

### Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Das Projekt war ein voller Erfolg, lediglich der Ansatz integral asymmetrische Membranen aus TPX™ herzustellen konnte nicht umgesetzt werden. Es gab vielversprechende erste Ergebnisse, wir glauben, dass es möglich sein sollte in Zukunft solche Membranen herzustellen. Die Ziele im Antrag waren sehr hoch gesteckt und am Ende hat leider die Zeit gefehlt.

### Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die bisherigen und zukünftigen Ergebnisse werden künftigen Nutzern in Workshops und Konferenzen zugänglich gemacht. Konkrete neue Präsentationsmöglichkeiten sind aufgrund der aktuellen Corona-Situation eingeschränkt, werden aber, sobald die Situation es wieder erlaubt, wiederaufgenommen.

Des Weiteren wird ein neuer Antrag gestellt werden, die Ergebnisse sind vielversprechend und es war aus unserer Sicht ein sehr erfolgreiches Projekt.

### Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung.

Sowohl die Kosten als auch die Zeitplanung/Resultate lagen im angestrebten Bereich. Die hauptsächlichen Meilensteine wurden erreicht. **Error! Reference source not found.** gibt einen Überblick über die erreichten Meilensteine.

2021 erfolgte die kostenneutrale Verlängerung des Projektes. Durch die Kosten-Neutralität entstanden dem Zuwendungsgeber keine weiteren Kosten.

Aufgrund von Covid-19 Maßnahmen war das Arbeiten im Laboratorium gerade Anfang 2020 sehr schwierig. Die fehlende Zeit wurde sehr gut aufgeholt.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3 Entwicklung Nanotechnologie-basierter Membranen der nächsten Generation und ihre Anwendung für Entsalzungsmembransysteme mit geringem Energieverbrauch und ohne Flüssigkeitsverlust. Titel		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  Filiz, Volkan  Caliskan, Esra	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.08.2020	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation Bericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Helmholtz-Zentrum hereon (vormals Helmholtz-Zentrum Geesthacht)  Institut für Membranforschung  Max-Planck-Strasse 1  21502 Geesthacht  Germany	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 03SF0479A	
	11. Seitenzahl (incl. Berichtsblatt) 48	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	13. Literaturangaben 27	
	14. Tabellen 5	
	15. Abbildungen 23	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projekträger PTJ, Jülich, Januar 2022		
18. Kurzfassung  In dem Projekt (NAMED) soll eine neue Generation von mehrstufigen Entsalzungssystemen entwickelt werden. Dabei stehen die Verbesserung der Entsalzungseffizienz und die Erhöhung der Wasseraufbereitungskapazität im Fokus. In diesem Sinne ist es zentrales Ziel dieses Teilvorhabens, ein neues Membranmaterial zu entwickeln, das den spezifischen Anforderungen der Membrandestillation (MD) genügt. Eine der wichtigsten Voraussetzungen für einen funktionierenden MD-Prozess ist ein Membranmaterial, das nicht von den Prozessflüssigkeiten benetzt wird, sodass an den Membranporen eine Phasengrenzfläche entstehen kann und die Poren ausschließlich dampf- und niemals flüssigkeitsgefüllt sind. Eine Umsetzung des Verfahrens scheitert bisher daran, dass die Hydrophoben Eigenschaften der zur Verfügung stehenden Membranmaterialien aufgrund organischer Verunreinigungen mit der Zeit nachlassen.		
19. Schlagwörter  Membranen, Meerwasser Entsalzung, Membrandestillation, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität		
20. Verlag	21. Preis	

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report	
Development of NAnotechnology-enabled "next-generation" MEMbranes and their applications in low-energy, zero liquid discharge Desalination membrane systems		
4. author(s) (family name, first name(s))  Filiz, Volkan  Caliskan, Esra	5. end of project  31.08.2020	6. publication date
	7. form of publication  Report	
	8. performing organization(s) (name, address)  Helmholtz-Zentrum hereon (vormals Helmholtz-Zentrum Geesthacht)  Institut für Membranforschung  Max-Planck-Strasse 1  21502 Geestacht  Germany	
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	9. originator's report no.	10. reference no.
	11. no. of pages  48	
	13. no. of references  27	14. no. of tables  5
15. no. of figures  23		
16. supplementary notes		
17. presented at (title, place, date)  Projekträger PTJ, Jülich, January 2022		
18. abstract  In the project (NAMED), a new generation of multi-stage desalination systems is to be developed. The focus is on improving desalination efficiency and increasing water treatment capacity. In this sense, the central goal of this sub-project is to develop a new membrane material that meets the specific requirements of membrane distillation (MD). One of the most important prerequisites for a functioning MD process is a membrane material that is not wetted by the process liquids, so that a phase interface can develop at the membrane pores and the pores are exclusively filled with vapor and never with liquid. Implementation of the method has so far failed because the hydrophobic properties of the available membrane materials decrease over time due to organic contamination.		
19. keywords  Membranes, seawater desalination, membrane distillation, polymers with intrinsic microporosity		

20. publisher

21. price