



Fachbereiche Chemie und Biotechnologie
Studiengang Angewandte Chemie

Bachelorarbeit

Untersuchung der Dispergierbarkeit von Carbon
Nanotubes in Polymerlösungen zur Herstellung von
Membranen



Von
Judith Therese Awa Abodo
(999035)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Ich habe keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwandt. Wörtliche wie inhaltliche Zitate habe ich vollständig als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde betreut von:

1.Prüfer Prof. Lauth

2.Prüfer Dipl. Phys. Kerstin Lorenz

Abkürzung

CNTs: Carbon Nano Tube

SWNT: Single Walls Nano Tube

MWNT: Multi Walls Nano Tube

IR: Infra Rot

EDX: Energy Dispersive x ray

PDMS: Poly-Dimethyl-siloxane

DLC: Diamond like Carbon

CVD: Chemical Vapor deposition

Inhalt

Einleitung.....	5
Zielsetzung/Aufgabenstellung.....	7
Theoretische Grundlagen.....	7
Membranen.....	7
Geschichte und Struktur.....	9
Eigenschaft von CNTs.....	9
Herstellung von CNTs.....	10
Anwendung von CNTs.....	11
Kohlenstoff und seine Struktur.....	11
Mechanismus der Permeation	14
Methoden.....	17
Methode zum Dispergieren: Ultraschall.....	17
Lichtmikroskopie zur Untersuchung der Dispersionsgüte.....	18
Methode zur Untersuchung der funktionalisierte CNTs.....	18
IR Spektroskopie	18
XPS/EDX.....	18
Material	19
Ergebnisse.....	22
Membranherstellung.....	22
Membranherstellung aus Pebax.....	22
Membranherstellung aus Boltorn	23
24Membranherstellung aus Pebax und Boltorn.....	24
Membranherstellung aus PDMS.....	26
Dispergieren	27
Dispergieren in Pebax.....	27
Dispergieren in Boltorn	35
Dispergieren in PDMS.....	36
Beurteilung der Dispersionsgüte mit Lichtmikroskopie	39
Funktionalisierung von CNTs.....	41
IR Spektroskopie Ergebnisse.....	44

EDX/XPS Ergebnisse.....	48
Zusammenfassung.....	50

Einleitung

Die Auftrennung von Gasgemischen erfolgt häufig durch Kryodestillation, d.h. Destillation verflüssigter Gase. Dabei ist ein hoher Energieaufwand notwendig, um die Gas zu verflüssigen. Energiesparender sind Verfahren wie Adsorption oder Absorption, die aber durch die notwendigen Regenerationsschritte nicht oder nur unter großem apparativen Aufwand kontinuierlich betrieben werden können. Membranverfahren bieten dabei eine innovative, anpassbare und energetisch günstige Methode zur Gasseparation. Neben der günstigen Energiebilanz ist der modulare Aufbau ein wichtiger Vorteil dieses Verfahrens.

Bei der Verwendung von Membran unterscheidet man häufig nicht nur nach dem Einsatzgebiet, sondern auch nach dem Membranmaterial und dem damit verbundenen Transport und Materialeigenschaften.

In der Gasseparation kommen häufig Polymermembranen zum Einsatz. Polymere Membranmaterialien sind mechanisch stabil und kostengünstig, und können bei Raumtemperatur eingesetzt werden. Nachteilig sind ihr im Vergleich zu anorganischen Werkstoffen geringerer Fluss und häufig auch eine geringere Selektivität.

Um die positiven Eigenschaften der beiden Materialklassen miteinander zu verbinden, wird schon seit längerer Zeit an der Entwicklung von sogenannten Mixed Matrix Membranen geforscht und gearbeitet. In den Anfangszeiten wurden dabei häufig Zeolithe eingesetzt. Dabei traten vielfältige Herausforderungen zutage. Beispielsweise waren die Zeolithpartikel waren groß, dass die Membranen deutlich dicker wurden, als Membranen ohne Partikel, so dass sich der positive Effekt durch die größere Membrandicke wieder aufhebt. Ein anderes Problem mit dieser Klasse von Füllkörpern ist die teilweise ungenügende Einbindung der Zeolithe in die Polymermembran, so dass unselektive Fehlstellen entstehen.

Abhilfe gegen diese beiden Probleme können durch die Verwendung von Nanopartikeln weitgehend umgangen werden, allerdings steht man dabei vor neuen Herausforderungen. Eine wichtige Herausforderung ist die gleichmäßige und gute Dispergierung. Dispergierung bedeutet, dass unlösliche Partikel vereinzelt und dann gleichmäßig und stabil in einer Lösung oder einer anderen

Matrix verteilt werden. Dabei müssen die starken Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Nanopartikeln überwunden werden.

Im Vergleich zu ihrem Durchmesser von nur wenigen Nanometern sind CarbonNanotubes (CNTs) mit bis zu einigen Mikrometern sehr lang. Anschaulich kann man sich CNTs als eine aufgerollte Graphitschicht vorstellen. Die Konformation der Kohlenstoffatome entlang der Aufrollrichtung haben einen großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der CNTs. Durch die durchgängige sp^2 -hybridisierung der C-Atome entstehen anorganische Makromoleküle mit extremer Zugfestigkeit.

Durch ihre speziellen Eigenschaften sind CNTs als Additive für ganz unterschiedliche Anwendungen interessant. So dienen Sie zur mechanischen Stabilisierung von Leichtbaumaterialien und zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Polymeren die in vielfältigen Anwendungen zum Einsatz kommen.

Der Gasfluss durch Polymermembranen hängt maßgeblich von zwei Faktoren ab: Der Löslichkeit der Gase im Polymer und der Diffusionsgeschwindigkeit des Gases im Material. Es gibt Beispiele dafür, dass diese beiden Faktoren durch den Zusatz von wenigen Prozent CNTs in das Membranmaterial positiv beeinflusst werden.

Beim Einsatz von CNTs stellt die Dispergierung den Anwender immer wieder vor große Herausforderungen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Methoden zur Dispergierung und Stabilisierung von CNTs in Polymerlösungen und oligomeren Polymerprimern.

Zielsetzung/Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist es die Dispergierung von kommerziell erhältlichen, stark verknäulten CarbonNanotubes in zwei für die Herstellung von Polymermembranen interessanten Stoffsystemen untersucht. Bei dem ersten Stoffsystem handelt es sich um Lösungen von langkettigenPolyetherblockamiden, beim zweiten um den oligomerenPrecursor bzw. die Katalysatorlösung für die Polydimethylsiloxan-Herstellung (PDMS).

Dispergiert wird in allen Fällen mit Ultraschall, es werden aber unterschiedliche Strategien zur Stabilisierung der Dispersion eingesetzt:

- Umwickeln der CNTs mit längerkettigen Polymeren
- Anlagerung von Oligomeren durch Adsorption
- Funktionalisierung der Oberflächen der CNTs.

Neben der Dispergierung der CNTs sollen auch erste Polymerfilme hergestellt werden.

Theoretische Grundlagen

Membranen

Eine Membran ist eine Interphase zwischen zwei unterschiedliche Phasen. Sie wirkt als selektive Barriere und ermöglicht den Transport von Stoffen.

Es gibt verschiedene **Arten** von Membranen. Man kann Membranen nach Ausgangsmaterialien unterscheiden: Polymere (organische) oder keramische (anorganische) Membranen. Keramische Membranen sind temperaturbeständiger als Polymermembranen.

Eine andere Möglichkeit der Unterscheidung ist die Unterscheidung nach der Größe der zu trennenden Partikel:

- Dialyse für die Blutentgiftung und für die Plasmatrennung (Anwendung in der Medizin) (Porendurchmesser 2nm)
- Umkehrosiose (Reverse Osmosis) für die Gewinnung von ultrasauberem, trinkbarem Wasser (Anwendung in der Wasserreinigung) (Porendurchmesser 5nm)

- Nanofiltration: Anwendung in der Enthärtung und Entfernung von Schwermetallen in der Wasseraufbereitung (Porendurchmesser 10 bis 1 nm)
- Mikrofiltration zur Entfernung von kleiner Partikel, dazu gehört auch die Keimfrei-Filtration (Anwendung in der Lebensmittelindustrien) (Porendurchmesser 50-500 nm)
- Ultrafiltration für manche Konzentration Fraktionierung oder das Abklären Prozesse (Diese Verfahren ist besonders bei der Wasserreinigungsindustrie beliebt) (Porendurchmesser 2-50 nm)
- Gastrennung für Sauerstoff-Herstellung oder zur Reinigung von Biogas (Anwendung in der Chemie- und Pharmaindustrie)

Bei der Umkehrosmose und die Gastrennung ist die Verwendung einer porösen Membran nicht notwendig da bei diesem Prozess können die Moleküle durch ein nicht Poröse Membran durchgehen [3].

CarbonNanotubes

CarbonNanotubes werden hier verwendet um bei höherem Fluss eine bessere Selektivität zu erhalten.

Geschichte und Struktur

Nach der Entdeckung von CNTs in 1991 durch Sumio Iijima haben die CNTs mehr und mehr an Bedeutung gewonnen [4][5]. CNTs sind mikroskopisch kleine Kohlenstoffröhrchen mit einer Vielzahl von Materialeigenschaften. Man kann sie sich als aufgerollte Graphitschicht vorstellen. Aufgrund ihrer spezifischen Charakteristika wie z. B. einer enorm hohen Festigkeit, der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit etc. weisen CNT ein breites Anwendungsspektrum auf, das in seiner Gesamtheit aber noch nicht erschlossen ist.

Die Carbon Nanotubes unterteilen sich in Single Wall Carbon Nanotubes (SWNT) und Multi Wall Carbon Nanotubes (MWNT), also einzelne Röhrchen bzw. ineinander geschachtelte Röhrchen mit unterschiedlichem Durchmesser. Die Kohlenstoff-Röhrchen besitzen einen Durchmesser von 1 bis einigen 100 Nanometern. Man unterscheidet einen inneren Durchmesser und einen äußeren Durchmesser. Damit sind sie etwa 10.000 Mal dünner als ein menschliches Haar; gleichzeitig sind sie aber zwei bis 50 Mikrometer lang. Kommerzielle CNTs sind nicht so ordentlich gerade, deswegen ist das Dispergieren eine Herausforderung.

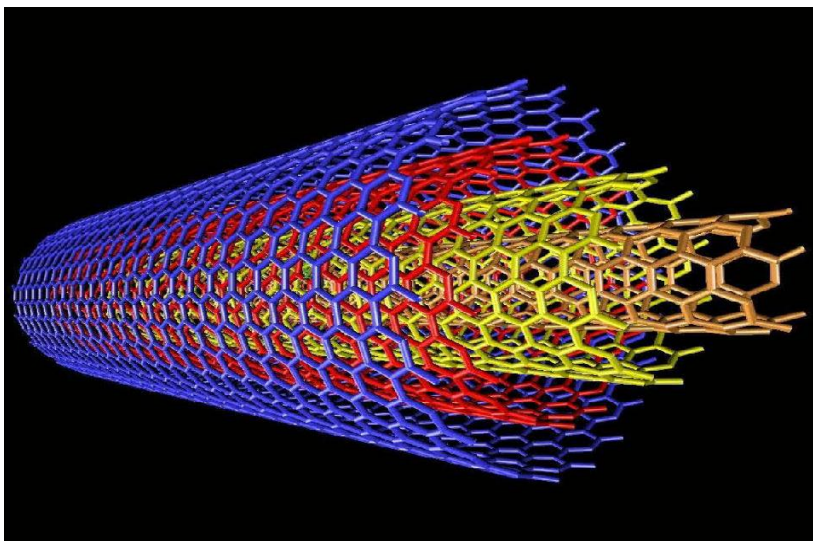


Abbildung Schematische Darstellung der Struktur von CNT Struktur

Eigenschaft von CNTs

CNTs besitzen besonders hohe Absorptionsvermögen und gute Trenneigenschaft, die für eine hohe effiziente Membran wichtig sind. Besonders spektakulär sind die mechanischen Eigenschaften von

CNTs: Bezogen auf ihr Gewicht haben sie eine vielfach höhere spezifische Festigkeit als Stahl und auch als Karbonfasern. CNTs besitzen ein E-Module von etwa 30 GPa[6]. Für Anwendungen im Bereich der Elektronikindustrie sind vor allem die Strombelastbarkeit und die Wärmeleitfähigkeit von CNTs interessant. Mit dieser hohen Steifigkeit ist unsere Membrane sehr stabil, was für die Flussmessungen gut ist. CNTs haben diese Fähigkeit beim hohen Fluss die Selektivität der Membrane zu verbessern.

Herstellung von CNTs

Bislang gibt es drei grundsätzlich unterschiedliche Verfahren, um Kohlenstoff Nano Röhren herzustellen: die Lichtbogenentladung, die Laserablation sowie die katalytische Zersetzung.

Die Lichtbogenentladung war die Methode, durch die 1991 mehrwandige CarbonNanotubes (MWNT) eine breite Beachtung fanden. Dies Verfahren wird bei einiger Industrie ausgewählt aufgrund des niedrigen Aufwands und die günstigen Kosten die durch diese Verfahren angefordert werden. [7]

1993 wurden die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren entdeckt. Sie können ebenfalls im Lichtbogen hergestellt werden, wenn man Katalysatoren zusetzt. 1996 wurde ein Laserverfahren zur Herstellung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt. Bei dieser Methode wird Graphit mit Hilfe eines Lasers verdampft. Beim Laserverfahren erhält das Produkt eine sehr hohe Reinheit aber ist die Produktionsmenge ist sehr gering, So dass dieses Verfahren für eine industrielle Nutzung nicht relevant ist.

Die dritte Möglichkeit, CNT herzustellen, besteht in der katalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Das ist die wichtigste Methode zur industriellen Herstellung von CNTs .Auf Englisch heißt diese Methode „Chemical Vapor Deposition“ (CVD). Mit diesem Verfahren besteht die Möglichkeit Feststoffe Nano Materialien mit hohe leistungsfähig Eigenschaft und sehr hohe Reinheitsqualität zu erzeugen[7]In einem typischen CVD Prozess strömt ein kohlenstoffhaltiges Gas(Acetylen oder Ethen) durch ein heißes Quarzrohr. Es ist außerdem möglich flüssige oder feste Kohlenstoffquellen, wie Benzen oder Naphthalin zu verwenden. Als Katalysator verwendet man Co(Kobalt), Ni(Nickel) oder Fe(Eisen)[8]. Durch die Wahl von Katalysator Kohlenstoffquelle kann man gezielt beeinflussen, ob MWNT oder SWNT entstehen. Benzol in der Gegenwart von Ni oder Fe führt z.B. zu MWNTs, während Acetylen mit einem Metallocen-Katalysator zu SWNTs führt. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass sich auch weitgehend parallele Kohlenstoffröhren produzieren lassen.

Alle drei Verfahren sind mittlerweile so weit entwickelt, dass gezielt gleichmäßige CNT hergestellt werden können. Die hergestellten Nanoröhrchen, sind nicht rein da z.B. noch Katalysatorreste und Aschen vorhanden sind. Um saubere Partikel zu erzeugen, werden die Die Nanoröhrchen weiter erhitzt und so der Katalysatorrest entfernt[9]

Anwendung von CNTs

- CNTs werden in elektrischem Leichtbau verwendet.
- CNTs werden verwendet in Polymer (Epoxidharze) als additiv aufgrund ihrem leicht Gewicht.
- CNTs werden in Kabel eingesetzt um Kabel gegen Flamme zu schützen.
- CNTs werden in der Automobil- und Luftfahr-Industrie als Leichtbauverbundwerkstoff verwendet.
- CNTs werden in Textilien für die Herstellung von Flammhemmende Textilien eingesetzt
- CNTs werden in Membrane eingesetzt um die Trenneigenschaft der Membrane zu verbessern.
- CNTs werden in Bauindustrie angewendet damit Beton und Brücken eine hohe Stabilität und Elastizität erhalten, CNTs werden in Benzinrohrleitung eingesetzt
- CNTs werden in der Medizin eingesetzt für Krebstherapie: als oberflächen funktionalisierte biokompatibel CNTs, CNTs spielen ein wichtig Rolle bei der Arzneimittels Transport in den Körper von Menschen[10].
- CNTs werden in der Verpackungsindustrie Verwendet um zu vermeiden dass das Material durch hohe antistatische Ladung abbrennt[11]
- CNTs werden für die Herstellung verschiedene Gerät und Anlage für die Umwelttechnik[12]

Kohlenstoff und seine Struktur

Kohlenstoff ist ein Element, das in vielfältigen Strukturen in der Natur vorliegt oder künstlich erzeugt werden kann. Die unterschiedlichen C-C Bindungen führen zu ganz unterschiedlichen Strukturen. So gibt es sowohl geordnete Formen mit einer Kristallstruktur (z.B. Abbildung 2 (a,-f, h) oder in ungeordnete Formen Abbildung 2 (g) , auch amorph genannt.

Die wichtigsten geordneten Verbindungen sind werden im Folgenden kurz beschrieben.

Diamant (Abb. 2 a) Die Kohlenstoff Atome im Diamant liegen sp^3 hybridisiert vor. Aus dieser Bindungsstruktur resultiert die große Härte des Diamanten.

Graphit(Abb. 2 b) besteht aus mehreren Schichten die sich wie Blätter überlappen. Graphit besitzt eine zweidimensionale Struktur die Kohlenstoffatome sind sp^2 hybridisiert [13][14][4,00].

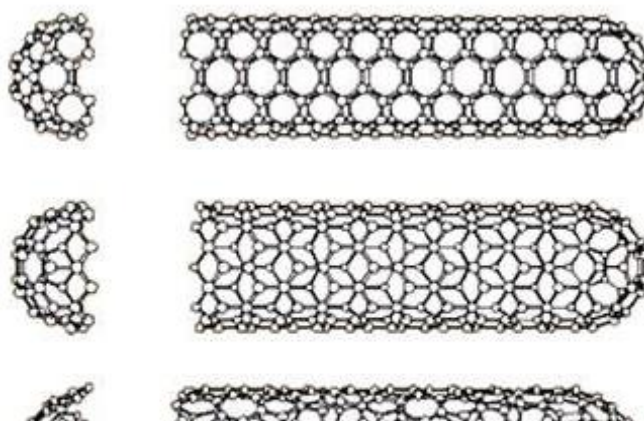
Fullerene (z.B C60, C70) hier wird Kohlenstoff Atome an 3 andere Kohlenstoff Atome in einem Ring Systeme verbunden. Die Fullerene bestehen sich aus einer Kombination von fünf ring Systeme und sechs Ring Systeme. Fullerene wird C60 genannt da sie enthalten 60 Kohlenstoffatome in einen ikosaedersymmetrischen Polyeder (60Ecken, 32 Flächen, 90 Kanten).

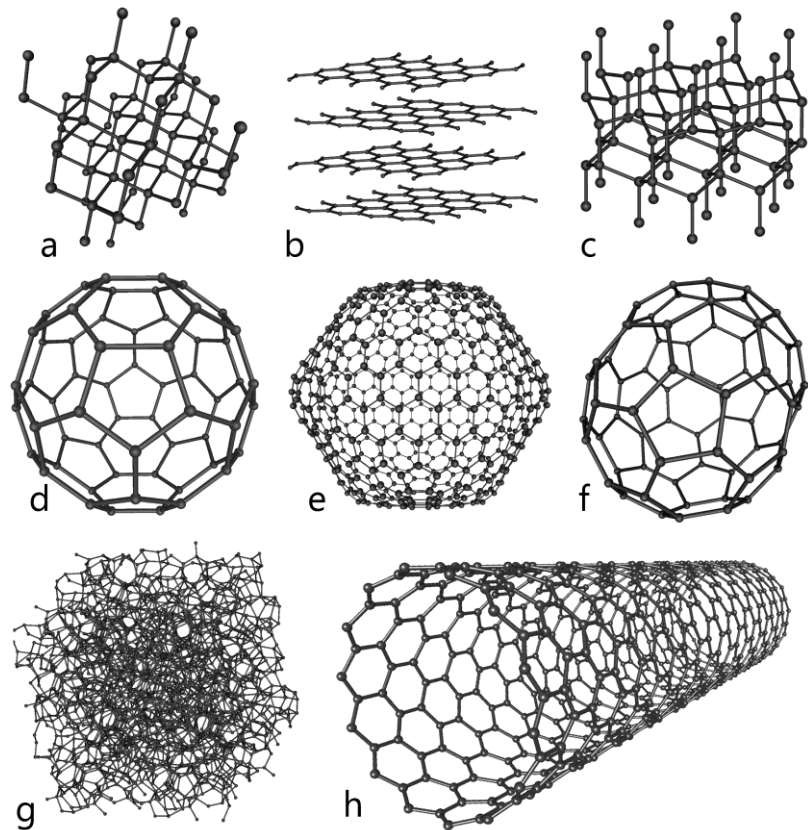
C70 ist ein Fullerene typ .Die ähnlich Struktur wie C60 Fullerene lässt sich im Abbildung 2 Fig. f bestätigen.

Amorpher Kohlenstoff wird noch (DLC)Diamond like Carbon genannt strukturell gesehen wird die Struktur von Diamant und die Struktur von Graphen. Das heißt die sp^2 hybridisierte Kohlenstoff (Von Graphen) Bindung und die sp^3 hybridisiert Bindung von Diamant sind in amorpher Kohlenstoff enthalten. amorpher Kohlenstoff wie Diamant beweist sehr gute mechanische und physische Eigenschaften. Aufgrund seiner Chemischen Inertie ist amorpher Kohlenstoff gegen viele Lösungsmittel beständig. Die Herstellungskosten sind niedrig im Vergleich zu den Diamant Herstellungskosten [16]

CNTs haben auch eine drei Dimensional Struktur aber nur sechs Ecke kein 5 Recke ring Systeme wie im Fullerene. CNTs haben mehr eine unendliche Ausdehnung die sind mehr lang von der Struktur. Die CNTs haben einige Nanometer Durchmesser und zwischen 10 μm bis 100 μm Die Nanoröhrchen bestehen aus die Ebene aus Graphit Struktur.es wird drei prinzipiell Forme bekannt Abbildung 2 hier unterscheidet man die Armchair Struktur von der Zigzag Struktur und von der Helix Struktur. Es gibt auch die einwandige(SWCNTs)Nano Röhrchen und die mehrwandige Nano Röhrchen(MWCNTs)

Abbildung 2 Struktur eingerollte Graphit b: auf die Ebenen kann man die Struktur des Hexagonals.





Abbildung

Abbildung 3 Strukturformen des Kohlenstoff[15][6,1]

Beispiele der verschiedenen Strukturformen des Kohlenstoffs.

a.) Diamant; b.) Graphit; c.) Lonsdaleit (hexagonaler Diamant);

d.) Buckminster-Fulleren (C60); e. C540, f. C70; g.) Amorpher Kohlenstoff, h.) Nanoröhrchen[15][6,1]

Mechanismus der Permeation

Permeation ist ein Prozess das ablauft wenn bei vorlegende treibende Kraft verschiedenen Komponenten eines Gemisches längs dieser Kraft mit unterschiedliche Geschwindigkeit durchgehen. Druck, Konzentrationsgradient, Temperatur Gradient, Elektrische Differenzpotential sind Parameter womit diese Transport Vorgänge beschrieben werden können. Der entscheidende Parameter in der Gaspermeation ist der Druckgradient [19].

In der Regel fließt Gas durch Polymermembrane mittels "Lösung-Diffusion" Verfahren. Die Anwendung von einem Gradienten von Gasdruck(Antriebskraft) zwischen die Retentatseite und die Permeatseite verursacht die drei folgenden Phänomene:

- 1 Absorption des Gasmoleküle durch die Retentatseite an die Oberfläche
- 2 Auflösung und Diffusion des Gas in der Polymerschicht bzw. Polymermatrix
- 3 Desorption des Gas durch die Permeatseite

Einige Parameter haben einen wesentlichen Einfluss auf das "Lösung-Diffusion" Prozess:

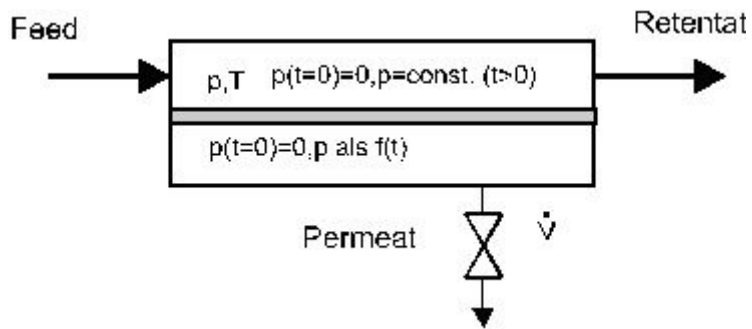
1. Die Kritische Temperatur des Gases
2. Die Differenz Temperatur zwischen Temperatur des Gases und die Temperatur während des Transports
3. Die Molekülgröße des Gases
4. Die Konstitution(Verzweigt, linear) der Polymermembrane
5. Die Morphologie (amorph oder teilkristalline)der Polymermembrane
6. Des Phasenzustand (glasartig oder gummiartig) des Polymers[17]

Die Auflösung-Diffusion Schritt ist der langsamste Schritte und deswegen des kinetisch bestimmenden Schrittes. Die Absorption und Desorption Schritte sind so schnell dass es sich ein Gleichgewicht auf die beiden Seiten des Polymerfilmes einstellt.

Um die Permeabilität unserer Membrane zu bestimmen wir werden die **Time Lag Verfahren** verwendet. Mit dieser Methode haben wir die Möglichkeit über den Permeationskoeffizienten hinaus auch die Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Dazu wird eine Permeationskurve bis zum einem Permeationsgleichgewicht aufgenommen. Diese Kurve wird numerisch integriert. Man erhält eine einfache Korrelation aus Fickschen Gesetz und andere Näherungen, man kann dadurch den Diffusionskoeffizienten berechnen. [18]

$$D = \frac{l^2}{6 \cdot L}$$

D: Diffusionskoeffizient
l: Foliendicke
L: Verzögerungszeitpunkt(Lag Time)



Messung der Diffusionskoeffizienten mit der "time lag"-Methode

wenn man die Geradengleichung zwischen den Druck des Gas und die Konzentration an der Oberfläche (Henry'sches Gesetz) die folgende Gleichung gilt:

C: Konzentration des Gases im Polymer.

P: Partialdruck des gelösten Gas

k: Henry Konstante

Die **Selektivität** ist die Fähigkeit eines Films die verschiedene Komponente einem Gasgemisch zu trennen

$$\alpha \left(\frac{A}{B} \right) = \frac{P_A}{P_B}, \text{ für } T, p_F, \Delta p_{F-P}$$

P_A : Permeabilität des Gases A

P_B die Permeabilität des Gases B

Methoden

Methode zum Dispergieren: Ultraschall

Wenn Flüssigkeiten mit hoher Intensität bestrahlt werden, erzeugen die Schallwellen im flüssigen Medium alternierende Hochdruckzyklen (Kompression) und Niederdruckzyklen (Rare Faktion), deren Schwingungsrate von der Frequenz abhängt. Während eines Niederdruckzyklus bilden die hochenergetischen Ultraschallwellen kleine Vakuumbblasen oder Hohlräume in der Flüssigkeit. Erreichen diese Blasen ein Volumen, bei dem sie keine weitere Energie absorbieren können, platzen sie während eines Hochdruckzyklus. Dieses Phänomen wird als Kavitation bezeichnet. Während der Implosion werden lokal sehr hohe Temperaturen und Drücke erreicht. Zudem entstehen durch die Implosion der Kavitationsblasen Flüssigkeitsstrahlen. Die Flüssigkeitsstrahlen, die durch die Ultraschallkavitation entstehen, heben die Bindungskräfte zwischen den CNTs auf und trennen die Tube voneinander. Aufgrund der durch Ultraschall erzeugten Scherkräfte und Mikroturbulenzen kann Ultraschall die Oberflächenbeschichtung und die chemische Reaktion von Nanotubes mit anderen Materialien auch unterstützen [23].

Ein Beispiel von der Ultraschall Methode ist die Anwendung einer Sonotrode. Bei der Anwendung einer Sonotrode gibt es verschiedene Parameter die unsere Dispersion-Prozesse beeinflussen:

1. Dispergierungszeit: je länger es dispergiert wird desto kleiner/kurzer werden die Teilchen/Partikel und gut in der Lösung verteilt [21]. Es gibt eine bestimmte Zeit wo es keine beziehungsweise weniger Änderung bei der dispergierten Lösung gibt.
2. Sonotrode Typ: Es besteht die Möglichkeit verschiedene Sonotrode Typ zu verwenden. Je schmaler die Sonotrode ist desto mehr Energie wird in der Lösung rein gebracht
3. Viskosität der Flüssigkeit: je Viskose unsere Flüssigkeit ist desto weniger zerkleinert und verteilt sind die Teilchen.
4. je höher der Puls und die Amplitude ist desto mehr Energie wird in der Lösung rein gebracht und desto schneller läuft das Prozesse

Die CNTs Dispersion bzw. Verteilung hängt von:

5. CNTs type: sind die Baytubes oder Short Tube? Short Tube lassen sich einfach zerkleinert und dispergieren. Sind die Tube Funktionalisierte oder nicht. Die nicht funktionalisierte Zeigen eine besser Dispersion in Polar Polymer Matrix.
6. Medium/Polymer Matrix: in welcher Medium werden die CNTs dispergiert? Wasser? Ethanol oder Pebax ? Bolton? PDMS? je gut die CNTs mit Polymer Matrix Wechsel wirken kann desto besser ist

die Dispersion. Die Polymer Matrix sollte ähnlich Chemische Struktur (im Sinn der Polarität) wie die CNTs Pulver (auch unpolar). Dann können sich die CNTs besser in Polymer Matrix einbetten.

7. Dispergierungszeit: Je länger es dispergiert wurde, desto besser ist die Dispersion. Alle Lösungen werden bei Maximal Impuls und Amplitude Dispergiert bei einer Optimalen Dauer von 3 Stunden. Merkmal: Nach einer bestimmten Dispergierung Zeit ändern sich die Lösung fast nicht mehr. Wenn man eine Dispersion bei Raum Temperatur steht lässt nach 3 Tage Die Partikel setzen sich wieder am Bodensatz des Behälters. Also einige Dispersionen sind Zeit instabile.

Lichtmikroskopie zur Untersuchung der Dispersionsgüte

Hier wird die verschiedene hergestellte und dispergierte Lösung durch Bild von Lichts Mikroskopie vergrößert und die Verteilung und das Zerkleinert werden besser beobachtet 50,100,200,400 mal Vergrößerung. Vorher wird eine Glühlampe angemacht und paar Tropfen der Lösung auf den Objekt Träger zugegeben und verteilt.

Methode zur Untersuchung der funktionalisierte CNTs

IR Spektroskopie und XPS/EDX werden hier verwendet um die Oberflächen von funktionalisierten CNTs besser zu beobachten

IR Spektroskopie

Bei IR Spektroskopie die Spektralbereich liegt zwischen 400 und 4000 $1/\text{cm}$. Viele Funktionelle Gruppen besitzen charakteristische Absorption Frequenz bzw. Wellen Länge: ca. 1700 $1/\text{cm}$ für CO an der Carbonylverbindung; ca. 3000 $1/\text{cm}$ für OH Gruppe. zur Messung der Probe wird ein Kalium Bromide Pulver verwendet.

XPS/EDX

Ein Stoff wird mit Röntgenstrahlung ausgesetzt. Man kann 2 verschiedene Wechselwirkungen beweisen: Röntgenstrahlung werden absorbiert und reflektiert(mittels Röntgen Fluoreszenz).Die Photoelektron wird über die Bindungsenergie analysiert Bei bestimmte Element hat man bestimmte

Bindungsenergie. Diese Methode dient zur Elementzusammensetzung Analyse .von Oberflächen und Nanomaterialien. Photoelektronen, die aus der Probenoberfläche mit Röntgenelektron emittiert werden .Mit diesem Verfahren chemischen Bindung und Oxydation zustände sind gut unterscheidbar. Es gibt eine Übereinstimmung zwischen diese Bindungsenergie und das entsprechende Atome das diese Bindungsenergie abgibt. Als Ergebnis kann man Spektren erhalten. Diese Spektren charakterisieren das Element. Die Fläche unter den Peaks ermögliche die Berechnung die Elementar Konzentration.

Mit XPS muss man im Vakuum arbeiten(10^{-9} mbar).Man kann Messung durchführen mit bis zu 5 nm Schicht Dicke Man kann alle Materialien/Stoffe analysieren(Isolator und halb Leitende).Mit XPS kann man alle Element der PSE erkennen Außer Hydrogene und Helium[22]

Material

CNTs: Baytubeswird von der Firma Bayer Material Science hergestellt.Baytubes ist ein schwarzes agglomeriertes Pulver.

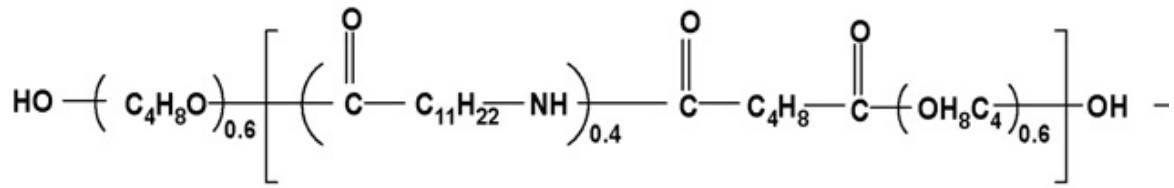
SWCNTs: Single Walls Carbon Nano Tube

Eigenschaften von SWCNTS

Aussehen: Schwarze Pulver, Durchmesser (nm) <2, Sauberkeit: höher als 90%,Aschgehalt kleiner als 3%,Amorphe Kohlestoff Gehalt kleiner als 5%

Pebax: Pebax ist ein Polymer (Polyether Block Amide)Dieses polymer wird durch die Polykondensation von ein Polyamide(6 zum Beispiel) und ein Alkohol hergestellt. Chemische Struktur: $\text{HO} - (\text{CO} - \text{PA} - \text{CO} - \text{O} - \text{PE} - \text{O})_n - \text{H}$. Die Polyether Anteil hat eine Affinität mit natürlichen Gas wie Kohlenmonoxide Durch die Block Amide Seite erhält die Membrane eine Gewisse mechanische Stabilität.

Eigenschaften von Pebax sind in Tabelle 1 eingegeben:



PEBAX-1657

Chemische Formel von Pebax

Table 1

Specifications of PEBA 2533 polymer

Polymer PEBA 2533

Polymer density (g/cm³) 1.01

Film density (g/cm³) 0.8553

Hardness, shore D 25

Strength at break (MPa) 29

Elongation at break (%) 790

Glass Temperatur (°C) -65

Boltorn

Hier kann man die chemische Struktur von **Boltorn** erkennen

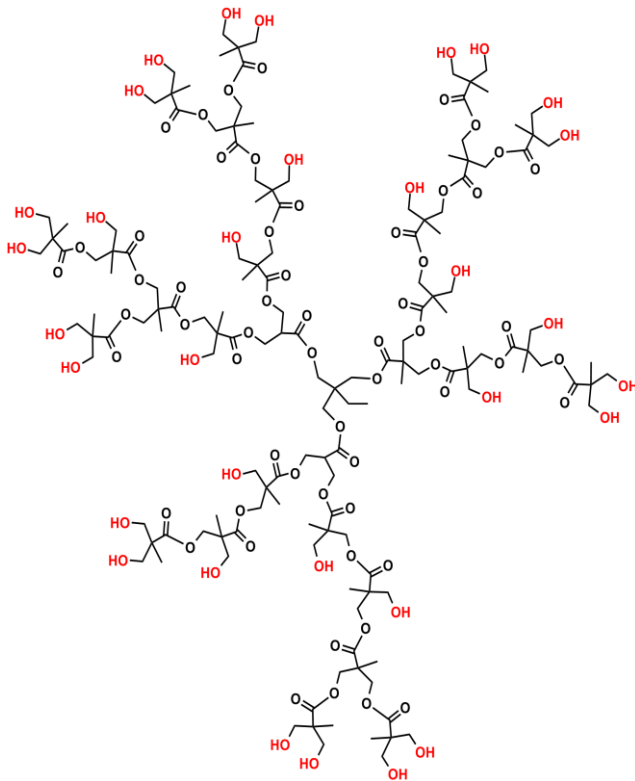
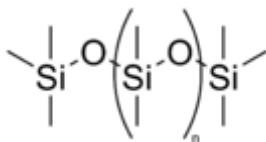


Abbildung 4 chemische Struktur von Boltorn (polymer Factory)

vom Aussehen Boltorn sieht wie weiße Granulat aus. Boltorn ist bei vielen polaren Lösungsmitteln löslich.

PDMS

Polydimethylsiloxan wird von der Firma Down Corning hergestellt. Es besteht sich aus zwei Teil: Teil A und Teil B. die beide Teil sind sehr viskös. Hier kann man die chemische Struktur von PDMS beobachten.



Chemische Struktur von PDMS

Ethanol: Ethanol ist ein gutes Lösungsmittel, von der chemischen Formel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ist Ethanol ein Polar Protische Lösungsmittel. Er mischt sich gut in Wasser da Wasser auch Polar ist. Ethanol siedet bei 78°C . Ethanol als Lösungsmittel lässt sich gut entfernen. Ethanol ist eine der wichtigsten Komponente bei der Lösung Polymerisation von Bolton und Pebax

Wasser: wird hier als Lösungsmittel verwendet. Nur bei einer gewissen Zusammensetzung an Wasser/Ethanol Gemischt kann sich Pebax oder Boltorn lösen. Hier wird genau entionisiertes Wasser verwendet, da es enthält keine Komponente, die unsere Experimente stark beeinflussen können.

Hexan: Hexan wird hier als Lösungsmittel verwendet bei der Bearbeitung von PDMS. Da PDMS wie der Hersteller das anbietet, eine ganz hohe Viskosität hat. Die Verdünnung von PDMS Teil A oder B erfolgt in Hexan. Hexan ist ein unpolares Lösungsmittel und siedet bei 68 °C.

Ergebnisse

Membranherstellung

Um Membranen herzustellen, wird ein Castingknife (Fig. a) verwendet und die polymere Lösung wird damit auf die Glasplatte verteilt. Die Trocknung der Membran dauert 2 bis 3 Tage im Vakuumschrank



und dann wird die Membran von der Glasplatte abgezogen.

Fig. a Casting knife zur Membranherstellung

Membranherstellung aus Pebax

Zur Herstellung einer Membran aus Pebax muss zunächst eine Polymerlösung hergestellt werden. Pebax 1567 löst sich in einem Lösungsmittelgemisch aus 70 Gewichtsprozent Ethanol und 30 Gewichtsprozent destilliertem Wasser bei 80°C.

Zur Herstellung der Polymerlösung wird zunächst eine vorher berechnete Menge Polymergranulat in einen Dreihalskolben eingewogen. Danach wird die entsprechende Menge Lösungsmittel abgewogen und zu dem Polymergranulat in den Dreihalskolben hinzugefügt. Der Dreihalskolben wird mit einem Thermometer und einem Rückflusskühler versehen, der dritte Hals ist für die Entnahme der Lösung vorgesehen.

Das Gemisch wird unter ständigem Rühren in einem Ölbad auf einem Magnetrührer zum Sieden gebracht. Nachdem die Lösung für mindestens 18 Stunden unter Rückfluss gekocht wurde, ist das gesamte Polymergranulat gelöst und die Polymerlösung kann weiterverarbeitet werden.

Um Staubpartikel, ungelöste Polymerbestandteile oder andere Verunreinigungen zu entfernen wird die Lösung durch einen Spritzenvorsatzfilter mit einem 50 µm Filter gedrückt.

Die Herstellung der Membranen erfolgt auf zwei unterschiedliche Weisen:

- Gießen von Filmen in Petrischalen:

Dazu wird ein Teil der Polymerlösung nach der Filtration direkt in eine saubere Petrischale gegeben. Die Petrischale wird im Abzug auf eine mit Hilfe einer Wasserwaage ausgerichtete Glasplatte gestellt. Das Lösungsmittel verdampft langsam bei Raumtemperatur.

- Casten von Filmen auf Glasplatten:

Eine Glasplatte wird von Staubpartikeln befreit und mit Hilfe einer Wasserwaage ausgerichtet. Danach gibt man auf den oberen Bereich der Glasplatte einen Streifen Polymerlösung, der mit einem sogenannten Casting-Knife nach unten gezogen wird. So entsteht ein gleichmäßiger, dünner Film auf der Glasplatte, der anschließend bei Raumtemperatur getrocknet wird.

Nachdem die Filme getrocknet sind, werden sie von dem jeweiligen Untergrund abgezogen und noch für einige Tage bei 30°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Nach derselben Anleitung können auch Membranen aus einem Gemisch aus Pebax und Boltorn hergestellt werden. Dabei müssen allerdings die Mischbarkeit von Pebax und Boltorn sowie die Löslichkeitsgrenze des Polymergemisches beachtet werden.

Membranherstellung aus Boltorn

0,5g Boltorn werden in 50g Lösungsmittel(Ethanol/ Wasser 70:30)eingesetzt unter Rückfluss Kühler über Nacht gekocht. Diese Lösung wird in Petrischale gegossen und auf Glasplatte verteilt. Boltorn löst sich nicht gut in Lösungsmittel und braucht mehr Zeit als Pebax um sich zu lösen. Bei dieser Konzentration Trotz der schlecht Lösigkeit von Boltorn erhält man ein gut und stabil Film der sich von Glasplatte leicht entfernen lässt.

25 Membranherstellung aus Pebax und Bolton

Pebax/Bolton.

Es sollte hier unterschiedliche Membrane mit unterschiedlicher Konzentration an Bolton hergestellt werden. Diese Mischung haben wir PEBOX genannt.

Für die Herstellung von Pebax Membrane werden Pebax Monomer Granulate in einer 30:70 Gemischt aus Ethanol und Wasser in einer drei Hals Kolben unter Rückfluss Kühler über Nacht gekocht beziehungsweise aufgelöst gesucht wird die optimal Konzentration bei der die Lösung eine gewisse Viskosität erhält damit die hergestellte Filme eine gute physische und mechanische Stabilität erhält. Die über Nacht gekochte Lösung wird abfiltriert, gesucht wird eine Klümpchenfrei homogene Lösung. Die abfiltrierte Lösung wird auf einer sauberen getrockneten fuselfreien Glasplatte oder auf einer Petrischale ausgegossen/verteilt. Die Glasplatte/Petrischale wird im Vakuumtrocknet Schrank während 3 Tage bei einer Temperatur von 50°C getrocknet. Durch diesen Trocknungsprozess wird das Lösungsmittel Gemischt (Ethanol /Wasser) abgedampft. Nach der Trocknung werden die Filme vorsichtig von der Glasplatte/Petrischale abgezogen, gut beschriftet und aufgeräumt. Falls der gebildete Film sich nicht in normale Bedingung von der Glasplatte abzieht lässt wir die abgetrocknete beschichtete Glasplatte in ein Wasserbad eintauchen. Nach einigen Minuten löst sich der Polymerfilm von der Glasplatte. Pebax kommt ins Wahl für die Membrane Herstellung da sie 2 Seite besitzt: die Polyamid Seite die ermöglicht die mechanische Stabilität des Film und die Block Ether Seite die sehr gut wechselt wirken kann mit der zu messende Gas während den Pemeation Messungen.

Für die Herstellung von Bolton Membrane statt Pebax Monomere werden Bolton Monomer Granulat verwendet und aufgelöst in 30:70 Gemischt Wasser und Ethanol und über Nacht gekocht. Von diesem Versuch ist es zu erfahren dass reine Bolton gekaufte Granulat schwer in Lösungsmittelgemischt zu lösen sind. Deswegen Bolton Granulat werden mit Pebax gemischt und von dieser Lösung Filme wird hergestellt. Danach wird den Einfluss oder die Änderung der Trenneigenschaften der hergestellten Pebax/Bolton Membrane untersucht. Bei einer gewissen Konzentration an Bolton erhält die Membrane einen bestimmten Fluss. Bolton und Pebax werden unter Lösungspolymerisation hergestellt.

PeBo5

Beim diesen Versuche wird es erst eine große Menge an Pebax Lösung hergestellt (200g): Es wird in einer 250ml Kolben 25 g Pebax und 200g Lösungsmittel eingewogen. Nach 24 Stunde konnte man schöne Filme herstellen und 40g von dieser Lösung werden eingewogen und in einer kleinen Kolbe mit 0,101 Bolton gemischt.

Ergebnis: Die Lösung hat sich verfestigt, vermutlich war die Konzentration an Bolton oder Pebax zu hoch. Außerdem hat die Lagerzeit diese Ergebnis beeinflussen. Mit einer langen Lagerzeit verfestigt sich die Lösung was natürliche schlecht für die weitere Verarbeitung ist.

Lösung: Es wird ein klein Menge an Lösung vorzubereiten 50g Lösungsmittel, 5g Pebax und 0,0101 g Boltorn gemischt Die Menge an Lösungsmittel erhöht wird und danach erhitzt und gekocht unter Rückfluss. Nach 24 Stunden Konnte ich sehr gute Film/Membrane auf Glasplatte und auf Petrischale herstellen.

Beobachtungen: Die Hergestellten Filme waren sehr dünne und labile.

PeBo6

Für PeBo 6 Es wird 0.2233g Boltorn 40g Lösungsmittel und 5 g Pebax eingesetzt Ergebnis: Die Lösung war sehr viskös ich konnte keine vernünftigen Filme damit herstellen. Lösung: Es wird dazu 20g Lösungsmittel mehr dazu gegeben und weiter erhitzt nach 3 Stunden hat sich das polymer vollständig gelöst. Filme werden auf Glasplatte hergestellt. Die Filme haben ein Muster aber man sieht nicht so viel Pünktchen das heißt das polymer hat sich wirklich gut gelöst.

Die Lösung Pebo 6 hat keine stabile filme gegeben auf der Glasplatte, auf Petrischale Die Filme waren gut Stabil

PeBo 7

Es wird 0,337g Boltorn H30, 5g Pebax, 55 g Lösungsmittel. Da ich die Menge an Boltorn erhöht habe, Damit die Lösung nicht fest wird Es wird 5 g Lösungsmittel rein gegossen. Bei dieser Einstellung das Prozess hat gut funktioniert .Die Lösung war weder viskös noch zu viel Flüssig aber es gab noch klein Partikel die sich nicht gut gelöst haben Die Lösung wird weiter erhitzt unter Rückfluss kühler.

Die Lösung Pebo 7 hat keine stabile filme gegeben auf der Glasplatte, auf Petrischale Die Filme waren gut Stabil

Pebo8

Es wurde erst 0,435 Bolton ,5g Pebax, 50 g Lösungsmittel eingesetzt, die Lösung sieht nicht so gut aus es gab so ungelöst Polymer Partikel und dadurch keine gut Filme. Die Menge an Lösungsmittel auf

60 g erhöht wurde. Die Konzentration scheint gut zu sein. Nach Trocknung des Filme auf Vakuumschrank hat man Pünktchen beobachtet deswegen wird eine neue Lösung Pebo 8.2 eingesetzt

Bei diesem Versuch die Konzentration an Bolton wird langsam erhöht. Um den Einfluss von einer Höhe Konzentration zu erkennen und um die Verhältnisse Konzentration bei der Boltorn/Pebax sich gut löst und ob man durch diese Lösung ein stabile filme erhält.

Membranherstellung aus PDMS

Für die Herstellung von PDMS-Filmen wird Momentive RTV 615 verwendet. Das PDMS wird in zwei Komponenten geliefert:

- Part A – Basis: Vorpolymerisiertes Dimethylsiloxan
- Part B: Crosslinker

Zur Herstellung des PDMS-Films werden Part A und Part B zunächst nach Herstellerangaben im Verhältnis 10:1 gut vermischt. Um die Viskosität herunterzusetzen, wurde die Mischung in einigen Fällen mit etwas Hexan verdünnt.

Die PDMS-Mischung wird nun auf Teflonschalen gefüllt. Durch das Mischen und Umfüllen werden Gasblasen in die relativ hochviskose Mischung eingebracht. Um einen homogenen Film zu erhalten, müssen diese Blasen entfernt werden. Dazu stellt man die PDMS-Rohlinge für einige Zeit in den Vakuumschrank und wartet bis keine Blasen mehr aufsteigen.

Das verwendete RTV 615 kann bei theoretisch bei Raumtemperatur vernetzt werden, allerdings dauert dieser Vorgang dann ca. eine Woche. Durch Erhöhen der Temperatur kann man das Vernetzen deutlich beschleunigen. So dauert der Vernetzungsvorgang bei 65°C etwa 4 Stunden und bei 100°C nur noch eine Stunde. Als sinnvoll hat sich das Vernetzen im Wärmeschrank bei 80°C für mindestens 6 Stunden herausgestellt, so hat man sichergestellt, dass die Filme weitestgehend vernetzt sind.

Es werden verschiedene Filme mit und ohne Verdünnung mit Hexan, sowie mit unterschiedlich hohem CNT-Gehalt hergestellt.

Reine Membranen werden verglichen mit CNTs Membrane um die Einflüsse von CNTs besser zu erkennen können

Dispergieren

Dispergieren in Pebax

Allgemeine dispergierte Lösung

Ein Menge Ethanol und ein Menge deionisiertes Wasser werden vermischt

X g Polymer (Bolton oder Pebax) hinzugefügt

Über Nacht bei 78 °C unter Rückfluss eine Polymerlösung wird hergestellt

Die Lösung am Nächsten Tag wird durch den Spritzenvorsatzfilter in eine Schottflasche filtriert.

Die abgewogenen CNTs werden auf einen wäge Schiffchen aus Alufolie abgewogen und mit dem Wäge Schiffchen in die mit der Lösung gefüllte Schottflasche gehalten(mit einer Pipette vorsichtig die CNTs mit etwas Polymerlösung von dem Wäge Schiffchen spülen.

Eine klassische Methode zur Nanotubes Polymermembrane ist die Mischung von einer Dispersion mit einer Polymer Lösung und dann Trocknung bzw. Entfernung vom Lösungsmittel.

Die Dispergieren ist stark vom Medium (wo die Nanotubes dispergieren werden)abhängig

Lösung 1	Zyklus	Amplitude[%]	Dauer[stunde]
	<u>0,4</u>	<u>70</u>	<u>1</u>
	<u>0,8</u>	<u>70</u>	<u>1</u>
	<u>0,7</u>	<u>80</u>	<u>1</u>

Lösung1:0,5 gPebax auf 50 g Lösungsmittel(15g Wasser und 35 g Ethanol),0,084g CNTs



Figure 1a Bild vor Anfang des Dispergierens



Figureb Bild nach einer Stunde Dispergieren

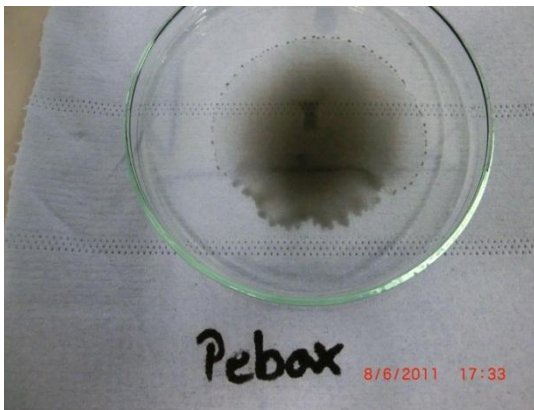


Figure 1c Bild nach zwei Stunden Dispergieren

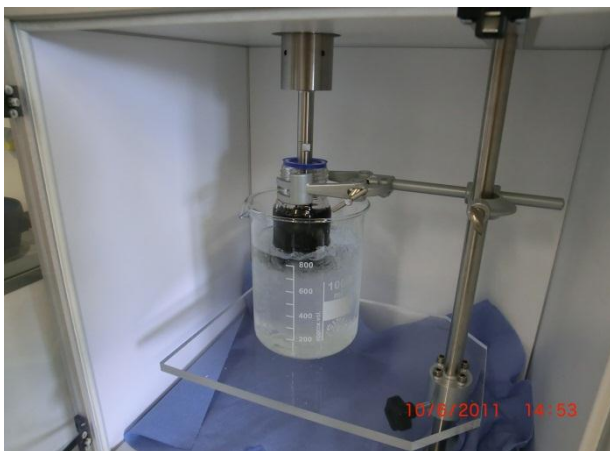
Kommentar/Ergebnisse

Allgemein versuchen wir CNTs in unserer Polymerlösung zu dispergieren, CNTs sich am Anfang auf den Boden der Kolben lagern. Und wenn wir versuchen die CNTs bei der Raumtemperatur ohne Ultraschall zu verteilen die Lösung bleibt hell mit großen Partikeln an CNTs. Eine Stunde nachdem die Energie in der Lösung rein gebracht wurde ist die Lösung stark schwarz geworden mit kleinen Partikel

am Kolbe Wand. Je länger es dispergiert wurde desto besser wird die Dispersion je nachdem welche Konzentration und welche Lösungsmittel wir verwendet. Am Ende des Dispergieren haben wir nochmal die Lösung mit CNTs im Petrischale verteilt um die Ergebnisse besser zu beurteilen: die Lösung ist homogene einfarbige schwarz mit weniger oder sehr geringer klein Partikel in der Lösung. Für diese Einstellung(Polymertyp, Menge an Lösungsmittel, Menge an polymere, Menge an CNTs) das Dispergieren hat gut funktioniert.

Lösung 3	Amplitude	Dauer
	<u>70</u>	<u>1</u>
	<u>70</u>	<u>1</u>
	<u>80</u>	<u>1</u>

Lösung 3: 2,4gPebax auf 80 g Lösungsmittel(30% Wasser/ 70% Ethanol);0,084 g CNTs



Figurea Bild nach einer Stunde Dispergieren



Figure 2b Bild nach 3 Stunden Dispergieren

Bild nach 3 Stunden Dispergieren

Kommentar/Ergebnisse

Bei dieser Einstellung(2,4gPebax auf 80 g Lösungsmittel(30% Wasser/ 70% Ethanol);0,084 g CNTs) hat man auch eine sehr gute schwarze homogene Lösung. wir haben eine gute Dispersion Lösung gehabt.

Lösung 4	Amplitude	Zyklus	Dauer
	100	1	3

Lösung 4: 2,4gPebax auf 80 g Lösungsmittel(30% Wasser/ 70% Ethanol);0,16 g CNTs

Bild nach 1,5 Stunde Dispergieren



Figurea Bild vor dem Dispergieren



Figure3b Bild nach 1,5 Stunde Dispergieren

Kommentar/Ergebnisse



Figure 3c

Die Lösung CNT4 war nicht optimal. Man kann durch dieses obere Bild beobachten dass, die Partikeln hängen oder haben sich am Sonotrode geklebt. CNTs haben sich nicht komplett in der Lösung verteilt. Das ist der Zeichnung von einer Schlecht Dispergierbarkeit.

Die Dispergierte Lösung verwendet man für die Lösung 5,6 und 7 Sie besteht aus 5g Pebax und 100g Lösungsmittel(30% Wasser/ 70% Ethanol)

Lösung 5: 20 g Dispergierte Lösung **0,03 g (Baytubes) CNTs**mit Sonotrode **S7**

Lösung 6: 20 g Dispergierte Lösung **0,03 g (Short SWNT) CNTs**mit Sonotrode **S7**

Lösung 7: 12 g Dispergierte Lösung,8 g Lösungsmittel **0,03 g (Short SWNT) CNTs**mit Sonotrode **S7**

CNT5



Figurea CNT 5 nach 30 Minuten Dispergieren



Figure 4b CNT 5 nach 2,5 Stunde Dispergieren

Die Lösung von CNTs nach 2,5 Stunden Dispergieren ist dunklere als CNT5 nach 30 Minuten Dispergieren die Partikel sind gut In der Lösung dispergiert

CNT6



Figurea CNT6 Am Anfang des Dispergieren



Figure 5b CNT6 nach 1 Stunde Dispergieren



Figure 5c CNT6 nach 2 stunde Dispergieren

CNT7



Figurea Lösung CNT7 nach einer Stunde Dispergieren



Figure 6b Nach 2 Stunde Dispersion

Hinweise: Die Stabilität der Lösung und die gute Dispergierbarkeit sind Zeitabhängig das heißt mit der Zeit paar Partikel an CNTs setzen sich wieder auf den Boden des Behälters. Und die Lösung wird weniger flüssig was auch ein gutes Zeichen für eine gute Dispergierbarkeit ist.

Allgemein wenn Die CNTs in Polymerlösung eingesetzt werden es gibt für fast alle CNT-Lösung immer kleine Partikel an CNTs oder an Polymer Klümpchen die unsere zukünftige Membrane beeinflussen. Eine mögliche Erklärung dafür ist die unterschiedliche Charakter Strukturen oder Eigenschaften zwischen Karbon Nanoröhrchen und Pebax: Man kann beobachtet dass Pebax stark polar ist und CNTs unpolar sind. Um bessere Lösungen bzw. bessere Membrane zu erhalten CNTs werden funktionalisiertdamit sie polarer werden.

Dispergieren in Boltorn

Lösung 2	Zyklus	Amplitude	Dauer
	<u>0,4</u>	<u>70</u>	<u>1</u>
	<u>0,8</u>	<u>70</u>	<u>1</u>
	<u>0,7</u>	<u>80</u>	<u>1</u>

Lösung 2: Unsere Lösung 2 besteht sich aus 0,5 g **Bolton** auf 50g Lösungsmittel (15g Wasser und 35 g Ethanol), 0,084g CNTs



Figurea Bild vor dem Dispergieren



Figure 7b Bild nach 1 stunde



Figure 7c Bild nach 2 stunde

Kommentar/Ergebnisse

Nach zwei Stunden erhält man eine dunkel schwarze Lösung die nicht homogene ist:Man kann der Einfluss von Boltorn erkennen.

Vergleich der Lösung 1 und 2

mit Fig3 können wir besser die Ergebnisse vergleichen. Das Dispergieren funktioniert besser in reine Pebax Lösung und ist sehr schlecht bei einer Reine Bolton Lösung. Anders gesagt lassen sich CNTs besser dispergieren in einer Pebax Lösung als in einer Boltorn Lösung.



Figure 7d Vergleichen der Lösung 1 und 2 nach dem Dispergieren

Dispergieren in PDMS

Die Anwendung von PDMS Membrane hat eine große Bedeutung .Aufgrund die chemische Struktur des PDMS existiert eine Wechselwirkung zwischen PDMS und einige übliche Gas. Durch die

Einsetzung von CNTs in PDMS erhalten wir einen Mixed Matrix Membrane. Mixed Matrix Membrane(MMs) sind Polymere Membrane wo Nano Materialien eingebettet wurde. Solche Membrane sind sehr gute geeignet für Die Gas Trennung. Und es wurde nachgewiesen, CNTs erhöhen steigern die Permeabilität des Gas in die Membrane.[16,1]

Unser verwendetes PDMS(polydimethylsiloxane) wurde von der amerikanischen Firma Down Corning hergestellt. besteht aus einer Teil A und einen Teil B es wurde erst 4 Verschiedenen Versuch durchgeführt um das Verhalten von verschiedene CNTs im Teil A besser zu vergleichen können.

Mischung1:**Teil A**(20 g)PDMS+1%(0,02g) **funktionalisierte CNTs**, 1g Hexan(Lösungsmittel) 4 stunde Dispersion

Mischung2:**Teil A**(20g)PDMS+1%(0,02g) **Baytubes CNTs**, 1g Hexan 4 stunde Dispersion

Mischung3:**Teil A**(20g)PDMS+1%(0,02g) **SWCNTs** ,1g Hexan 4 stunde Dispersion

Mischung4:**Teil A**(20g)PDMS+0,02 g**Aktive Kohle**

Jede Einzelne Dispergierte Lösung wird danach im Vakuumschrank mit Teil B Zusammengeführt

T1:2g PDMS **Teil Bohne** Hexan +0,02 g **Baytubes CNTs**

T2:2g PDMS **Teil B mit** Hexan +0,02 g **Baytubes CNTs**

T3:2g PDMS **Teil Bohne** Hexan +0,02 g Baytubes

T4:2g PDMS **Teil B mit** Hexan +0,02 g **SWCNTs**

T5:2g PDMS **Teil B ohne** Hexan +0,02 g **funktionalisierte CNTs**

T6:2g PDMS **Teil Bohne** Hexan +0,02 g **Aktive Kohle**

es wird noch einer Licht Mikroskopie durchgeführt um die Verteilung des Partikels nach dem Dispergieren zu beurteilen.

Für die Polymerisation von PDMS werden Teil A und Teil B(ohne CNTs) gemischt, es wird einer Tabelle vom Hersteller(Down Corning) gegeben

Temperature[°C]	Zeit[Stunde]
25	144

65	4
100	1
125	0,75
150	0,35

Die Werte werden in Excel Tabelle eingetragen und ein Diagramm widerstellt. Die Überlegung ist wie viel Zeit braucht man wenn man PDMS bei 50°C Polymerisieren möchte. Nach einer linear Näherung und Rechnung hat man die werte 56,6 Stunden. Es wird prinzipiell einen Versuch durchgeführt mit 2 Proben:

- 1.15 g Teil A, 1,5 g Teil B
- 2.15 g Teil A,1,5 g Teil B,075 g Hexan

Die Proben werden erst mal gut entgasen bei Raumtemperatur im Vakuumschrank.es gab mehr Blasen bei der Lösung ohne Hexan. Nach der Entgasung werden die Proben im Trockenschrank bei 50°C für die Polymerisation gestellt

Beurteilung der Dispersionsgüte mit Lichtmikroskopie

Mit Lichtmikroskopie wird die Verteilung von CNTs beobachtet und interpretiert

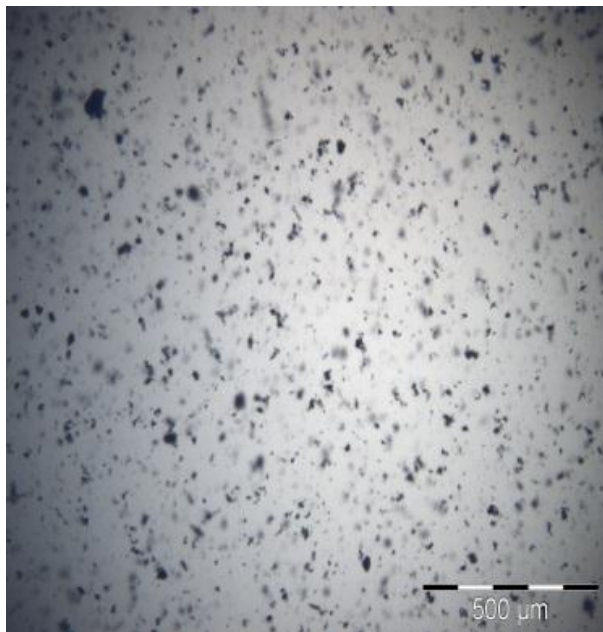


Abbildung4

Hier hat man 0,02 g **SWCNTs** in 2 g Teil **B** während 3 Stunde dispergiert. hier sind die Partikel klein geworden und besser verteilt.

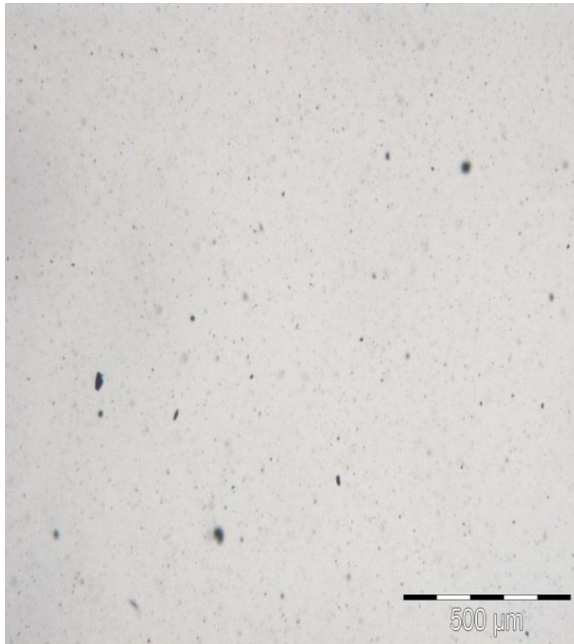


Abbildung 5: 0,02 g Baytubes in 20g PDMS Part A (3 Stunden dispergiert)

In Abbildung 5 sieht man eine gleichmäßige Dispergierung (Verteilung) mit wenigen größeren Agglomeraten. Hier hat man 0,02 g **Baytubes** in 20g TeilA(PDMS) während 3 Stunde dispergiert. Wir haben hier einige große Partikel sonst gleichmäßige verteilt

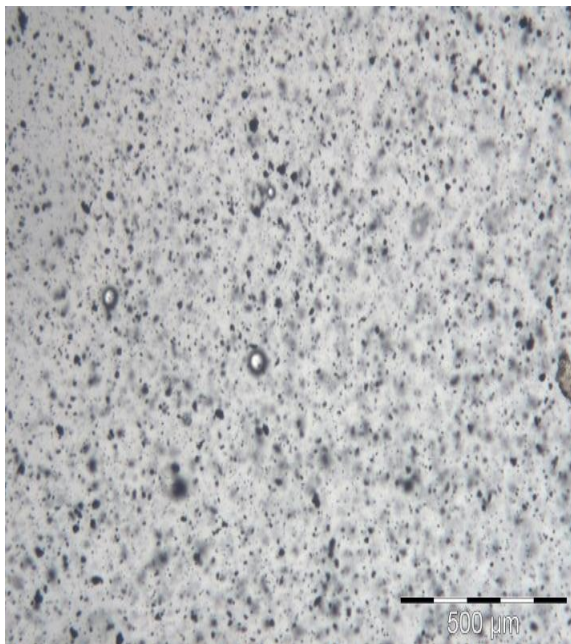


Abbildung 6 0,02 g SWCNTs in 20 g Teil A(3 stunden dispergiert)

Hier hat man 0,02 g **SWCNTs** in 20 g Teil **A** während 3 Stunde dispergiert. hier sind die Partikel klein geworden und besser verteilt.

Von diesen Bilder aus der Lichts Mikroskopie können wir folgende Aussage daraus schließen: SWCNTs lassen sich gut in Teil B und sehr gut in Teil A dispergieren. während Baytubes sich nicht so gut in PDMS(Part A) dispergiert lassen

Funktionalisierung von CNTS

Problematik: CNTs besitzen speziell Benetzung Eigenschaften. Diese Benetzung Eigenschaften stammen von Ihrer Struktur aus. Durch die Funktionalisierung werden Funktionale Gruppen an Fehlstellen in CNTs angehängt. Die Funktionalisierung vereinfacht die Benetzung von CNTs in der Polymer Matrix während dem Dispergieren. Es gibt verschiedene Art und Weise CNTs zu funktionalisieren. Eine einfachste Methode ist die Ansäuerung von CNTS in Salpetersäure. Das Ansäuern

ist ein Oxydation-Prozess am Kohlestoff Atome des CNTs. Durch Oxydationsmittel wie HNO₃, H₂SO₄, H₂O₂, KMnO₄ kann man eine Oxydation an CNTs durchführen. Man hat beobachtet, dass durch diese Oxydation verschiedene Funktional Gruppe wie Carboxyliert(-COOH), Carbonyl(-C=O) und Hydroxyd Gruppe(-OH) sich an der Oberfläche von CNTS bilden[25]¹. Der Carboxyliert Gruppe steigt mit steigender Salpetersäure Konzentration. Die Funktionalisierung ermöglicht eine Hohe chemische Reaktivität von CNTs. Diese Hohe Reaktivität von CNTs führt zu einer bessere Dispergierbarkeit von CNTs in Polymerlösung bzw. Lösungsmittel. Eine Gleichmäßige Verteilung(gute Dispersion)ist notwendig um eine gute CNTS-Polymermembrane herzustellen.

Normalerweise sind CNTs in wässrige Lösungsmittel unlösbar um diese Verhalten zu ändern spielt die Funktionalisierung eine wichtige Rolle. Wobei die Funktionalisierung die Bindung von Funktionell Gruppe an die CNTs Oberfläche. Die Funktionalisierung von CNTs wird auch in die biomedizinische Anwendung durchgeführt damit die CNTs biologische verträglich werden können. Die Funktionalisierung des CNTs ist ein Weg eine homogene Dispersion von CNTS in aufgelöst Polymer zu

1

erhalten Die Anlagerung des Funktionell Gruppens an die Oberfläche garantiert die hydrophile Eigenschaft von CNTs.

Chemikalien und Methode

Für die Durchführung diese Experimente wird es Baytubes von Bayer verwendet, mit 65% Salpeter Säure produziert bei der Firma Merck. Entionisiertes Wasser wird gebraucht um die CNTs zu waschen und bei der Verdünnung von Salpetersäure oder die Herstellung einer Natrium Hydroxyde Lösung. Natriumhydroxide von der Firma Lanxess war sehr hilfreich bei der Neutralisierung nach der Säure Behandlung.

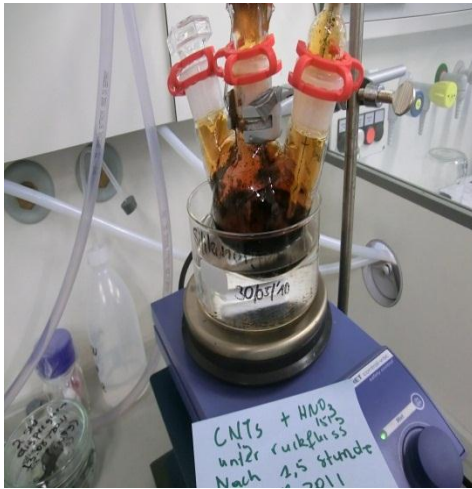
Experimental

- Dispergierung von CNTs in 20% HNO₃ Lösung mit Ultra Bad während 2 Stunden
- CNTs werden in einem Filter Glass mit Destilliertem. Wasser gewischt
- CNTS werden währen 24 Stunden im offen(100°C) getrocknet

CNTs/Salpetersäure werden unter Ruckfluss kühler für einer halbe stunden gekocht.

Hier kann man die Reaktion Zwischen CNTs und Salpetersäure nach 1,5 Stunden gut beobachtet.

Während der Reaktion kann man Gasentwicklung beobachtet es handelt sich um unter andere auch CO₂[25]



und dann noch mal mit destilliertem. Wasser gewaschen, abgesaugt.

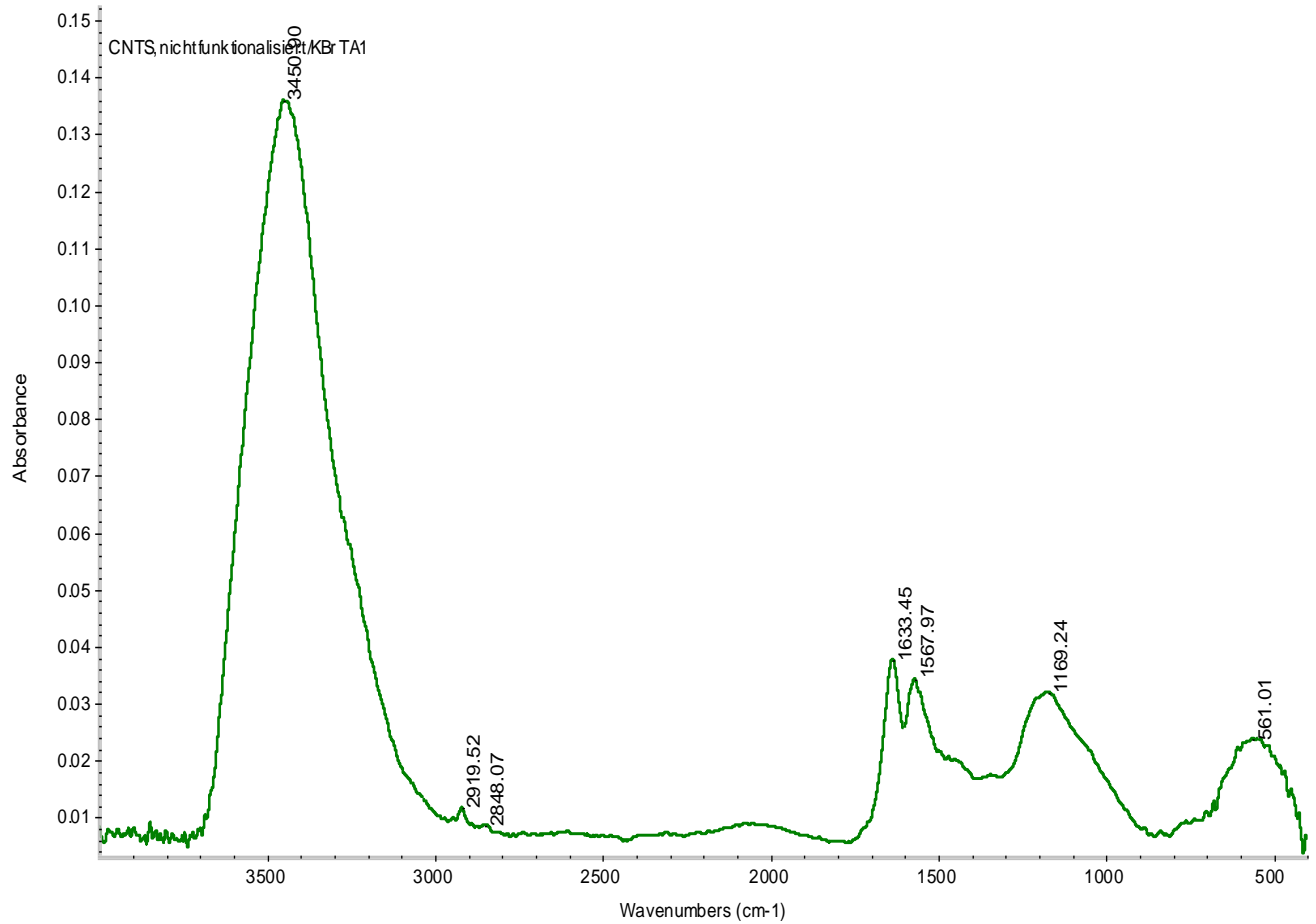
- CNTs werden für 24 Stunden im Ofen getrocknet.

Das Waschprozess ist Zeitaufwendig da die CNTs sollten gewaschen werden bis das pH neutral ist (pH=7). dafür wird eine Lauge verwendet um Salpetersäure zu neutralisieren und dadurch das Waschprozess zu beschleunigen. hier kann man das Montage beobachten (Wasserstrahlpumpe, Schlauch, Filtertiegel...). Nach der Lauge Behandlung und dem Waschprozess werden die CNTs im Vakuum Trockenschrank bei 80°C über 48 Stunden getrocknet.



Die Funktionalisierung wird mit verschiedenen Methoden geprüft.

IR Spektroskopie Ergebnisse

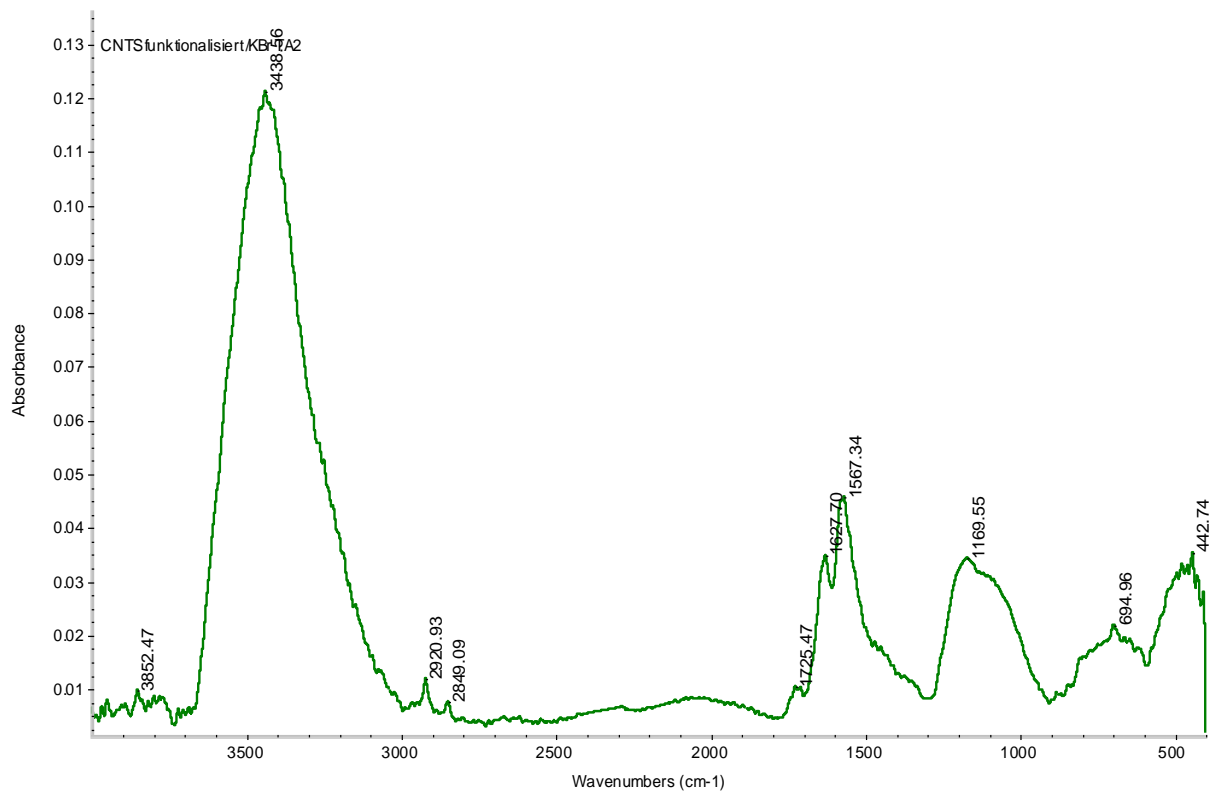


Auswertung

Nicht Funktionalisierte

Wellenzahl[1/cm]	Bindung
561,01	$\nu(\text{C-Br})$
1633,45	C=C
2848,07	C-H

2919,52	C-H
3450,10	v(R-OH)assoz.,symmetrical stretching von Wasser



Auswertung

Wellenzahl	Bindung
442,74	v(C-Br)
694,96	woop(R-O-H)assoz.OH Wagging in Assoziaten
1169,65	$\rho(\text{CH}_3)$ Pendel Schwingung rocking(R-CH ₃)
1567,34	δ_s (scissoring) von Wasser
1627,70	C=C
1725,47	v (C=O), v_{as}(COOH) assoz.
2849,09	C-H

2920,93	C-H
3438,56	O-H

Interpretation

Wir beobachten hier das es 2 Bände existieren in funktionalisierte CNTs die wir überhaupt nicht in nicht funktionalisierte CNTs beobachtet. Bei der Wellen Länge 694,96 1/cm verstärkt sich die Anwesenheit von Wasser: Beide Probe enthalten das Wasser und Funktionalisierte Probe enthalten mehr Wasser. Eine mögliche Erklärung dafür ist, die Probe waren nicht genug getrocknet bevor die IR Spektroskopie durchgeführt wurde. Und funktionalisierte enthalten mehr Wasser da, nach der Salpetersäure Behandlung die CNTs wurden mehr Mals mit Wasser gewaschen aber trotzdem im Trockenschrank bei einer Temperatur von 100°C während mehrere Tage getrocknet.

Der wichtige Peak taucht hier bei einer Wellen Länge von 1725,47 1/cm auf. Diese Peaks Zeigt uns dass, die Funktionalisierung wirklich stattgefunden hat. Wir bestätigen diese Funktionalisierung bei der Anwesenheit von COOH Bindung. Dieser Peak existiert aber nicht in dem normalen Baytubes (also nicht funktionalisierte)

Die C-Br Verbindung entsteht obwohl es wurde nicht weder in Baytubes (nicht funktionalisierte) noch in funktionalisierte Baytubes vorhanden. Diese Aussage lässt sich begründen dadurch dass, bei der Verarbeitung während der Probe Messung bzw. Verarbeitung in IR Spektroskopie KBr als Trägermaterial oder Matrix verwendet wurde. Deswegen enthält man auch C-Br Verbindung

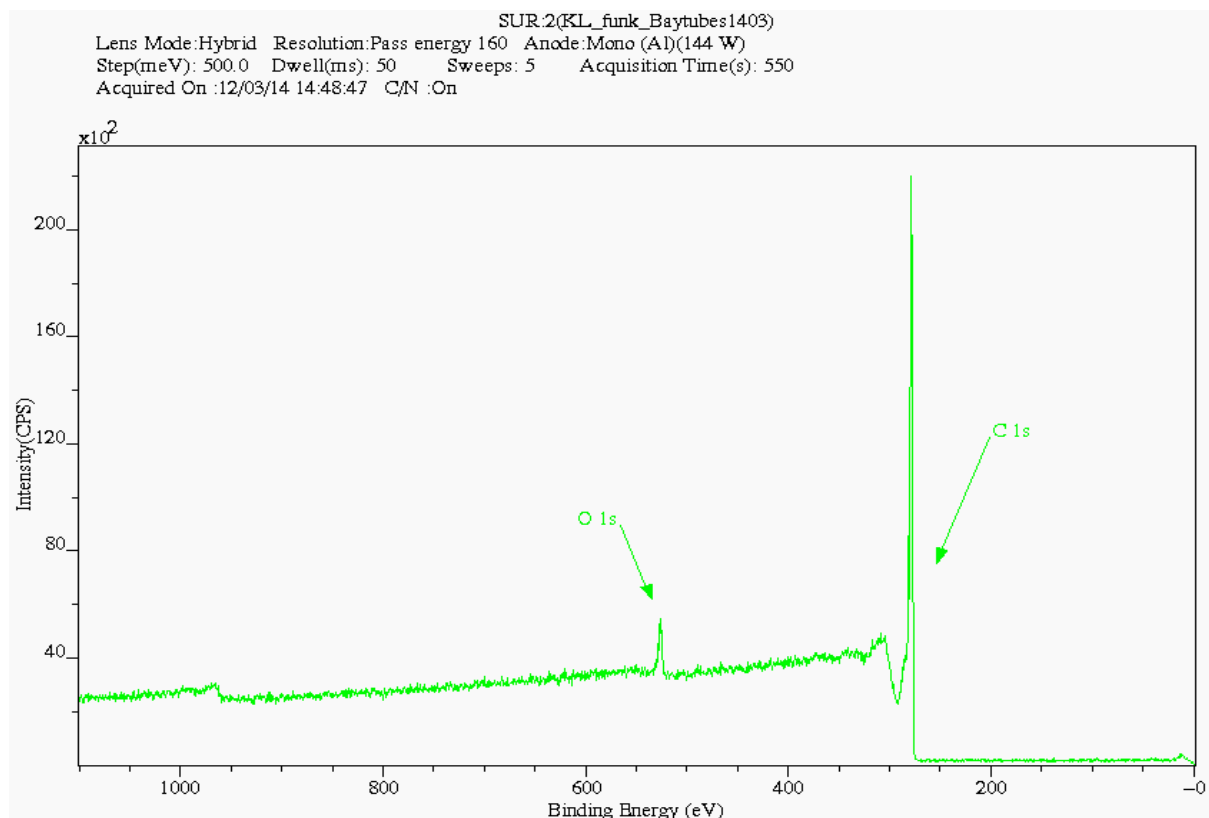
Die Anwesenheit von alle andere Verbindung ist nicht überraschend: $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{R-HC=CH-R}')$ da Baytubes(CNTs) bestehen sich chemisch gesehen aus Kohlenstoff .Wasserstoff kommt aus Wasser beziehungsweise Luftfeuchtigkeit trotz des trocknen Prozess im zur Verfügung stehenden Vakuumschrank(extrem hohe Temperaturen können nicht damit erreichen werden).Es ist wichtig zu betonen das die CNTs sich grundsätzlich nur aus Kohlenstoff Atome bestehen. Eine mögliche Erklärung für die Anwesenheit von so vielem Wasserstoff Atome ist die Feuchtigkeit(H_2O /Wasser),die entweder aus Gerät Systeme auskomme oder Von nicht gut genug getrocknete CNTs.

Es ist Wichtig zu betonen dass IR Spektroskopie allein reicht nicht um Vollständige Aussage über die chemische und Molekular Inhalt/Zusammensetzung von CNTs zu treffen. Die Elementar Analytik hilft dabei die Informationen aus IR Spektroskopie zu bestätigen. Die Idee kam auch NMR Messungen durchzuführen: Das Probleme ist CNTs sind schwer in irgendwelche Lösungsmittel zu lösen, Das

geeignete Lösungsmittel zu finden für flüssigem NMR ist eine Herausforderung. Für Feststoffe NMR sind die CNTs Halb Leiter(gute elektrische und Leitfähigkeit Eigenschaften) und bei Feststoffe NMR Systeme gerät könnte es zu Implosion führen.

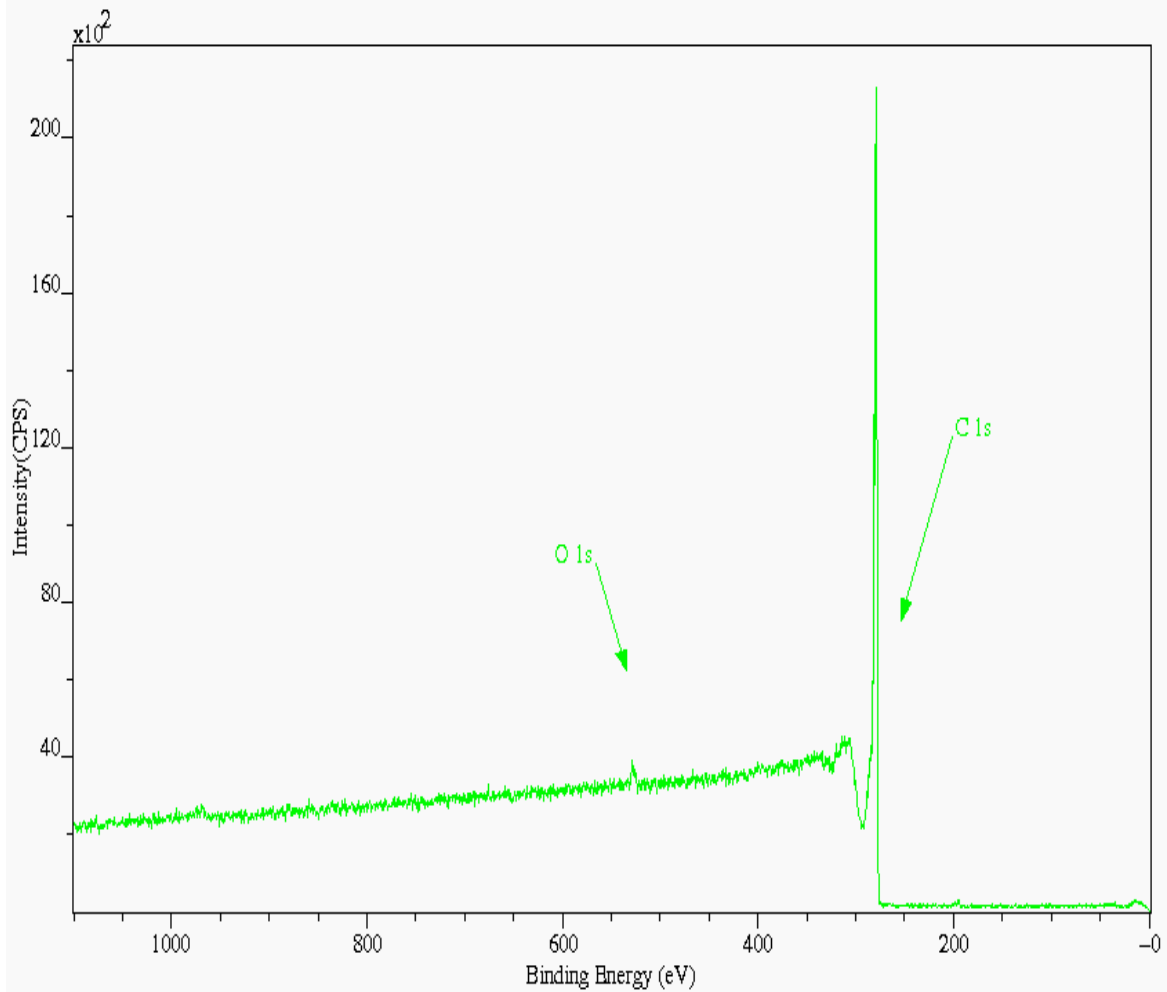
EDX/XPS Ergebnisse

Hier wird die Zusammensetzung von Normal Baytubes und von funktionalisiertem Baytubes untersucht



<u>Peak</u>	<u>Position</u> <u>BE(eV)</u>	<u>FWHM</u> <u>(eV)</u>	<u>Raw Area</u> <u>(CPS)</u>	<u>RSF</u>	<u>AtomicMass</u>	<u>AtomicConc</u> <u>%</u>	<u>MassConc</u> <u>%</u>
<u>O 1s</u>	<u>526.000</u>	<u>3.428</u>	<u>7031.0</u>	<u>0.780</u>	<u>15.999</u>	<u>2.79</u>	<u>3.69</u>
<u>C 1s</u>	<u>279.000</u>	<u>2.888</u>	<u>83044.0</u>	<u>0.278</u>	<u>12.011</u>	<u>97.21</u>	<u>96.31</u>

SUR.2(KL_n_Baytubes1403)
 Lens Mode:Hybrid Resolution:Pass energy 160 Anode:Mono (Al)(144 W)
 Step(meV): 500.0 Dwell(ms): 50 Sweeps: 5 Acquisition Time(s): 550
 Acquired On :12/03/14 14:10:13 C/N :On



<u>Peak</u>	<u>Position</u> Be(ev)	<u>FWHM</u> (eV)	<u>Raw Area</u> (CPS)	<u>RSF</u>	<u>AtomicMass</u>	<u>AtomicConc.%</u>	<u>MassConc</u> %
<u>O 1s</u>	<u>529.000</u>	<u>3.210</u>	<u>3405.0</u>	<u>0.780</u>	<u>15.999</u>	<u>1.43</u>	<u>1.90</u>
<u>C 1s</u>	<u>280.000</u>	<u>2.850</u>	<u>79436.0</u>	<u>0.278</u>	<u>12.011</u>	<u>98.57</u>	<u>98.10</u>

Hier kann man deutlich beobachten dass bei funktionalisierte Baytubes der Sauerstoffanteil ist höher als bei normales Baytubes ist. Ein Nachweis dass die Funktionalisierung wirklich stattgefunden hat.

Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Membranen mit unterschiedlichen Konzentrationen von Pebax/Boltorn hergestellt. In diesen Experimenten konnte beobachtet werden, dass sich Lösungen mit geringen Konzentrationen an Bolton in Ethanol besser lösen als Lösungen mit höheren Konzentrationen an Boltorn und als Ergebnisse erhält man eine gute Membran.

Bei maximaler Puls- und Amplitudenleistung entsteht eine bessere Dispersion. Bei dieser Leistung dauert es ca. 3 Stunden, um eine gut dispergierte Lösung zu erhalten. Bei mehr als 3 Stunden Dispergierdauer wird die Lösung nicht besser dispergiert. Eine Herausforderung ist die dauerhafte Stabilisierung der Dispergierungen. Nach einigen Tagen setzen sich die CNTs teilweise auf dem Boden des Gefäßes ab.

CNTs lassen sich besser in Pebax- als in Boltornlösungen dispergieren. Das legt die Vermutung nahe, dass ein Umwickeln der CNTs mit langen Polymerketten besser funktioniert, als die Anlagerung von kugelförmigen Polymerpartikeln als Abstandhalter. Außerdem lassen sich CNTs besser in Pebax dispergieren als in PDMS (Teil A oder Teil B).

Mit Lichtmikroskopie wird die Dispersionsgüte beurteilt: Durch die Bilder wird direkt beobachtet, ob eine gleichmäßige Verteilung (Bsp. 0,2 g SWCNTs in Part A) entsteht oder nicht.

Da Pebax und das verwendete Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Wasser sehr polar sind, ist die Funktionalisierung von CNTs eine gute Möglichkeit, um die CNTs besser in die Polymermatrix einzumischen. Die Funktionalisierung wurde mit Salpetersäure durchgeführt. Die Funktionalisierung wird durch IR-Spektroskopie überprüft. Die gleiche Menge an funktionalisierten CNTs wird in einer Pebax-Matrix eingebettet. Die funktionalisierten CNTs lassen sich besser in Pebax-Lösung dispergieren.

Dispergieren mit funktionalisierten CNTs

Es wurden verschiedene Tests bzw. Messungen mit funktionalisierten CNTs durchgeführt (CNTs in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (70:30), CNTs in 2% Pebax-Lösungsmittel, CNTs in 10% Pebax/Lösungsmittel), um das Verhalten von funktionalisierten CNTs im Vergleich zu klassischen Baytubes besser zu beobachten, zu erklären, zu vergleichen können. Die CNTs dispergieren sich besser in Pebax-Lösung. Nach einer halben Stunde Zeit ist schon die Lösung schwarz dunkel. Vergleich: funktionalisierte CNTs mit nicht funktionalisierten CNTs. Die Anlagerungszeit ist sehr kurz bei funktionalisierten CNTs als bei nicht funktionalisierten CNTs. Die funktionalisierten CNTs lösen sich nach einer kurzen Dispersionszeit auch in polarem Lösungsmittel, aber die Lösung ist nicht über eine längere Zeit stabil. Die CNTs setzen sich wieder am Boden des Gefäßes ab. Das heißt, man braucht

weniger Zeit (Im Vergleich zu Normal Baytubes) damit die funktionalisierte CNTs sich in das Polymer Matrix einbinden

Dispergieren mit PDMS

Gleiche Menge an CNTs werden in Teil A und in Teil B dispergieren. Von dieser Untersuchung ist es zu beobachten dass CNTs sich besser in Teil B dispergiert lassen. In Teil A sieht man nur große Partikel in einer leichten viskösen Lösung. Die Zugabe von Hexan als Lösungsmittel verringert die Viskosität des Teils B und verbessert das Dispergierungsprozess.

Literaturverzeichnis

1. Keim, W., *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*. 2006.
 2. Ulbricht, M. *Advanced functional polymer membranes* 2006.
 3. R van Reis, A. Z. C. O., **2001**.
 4. Harris, P. J. F., **2004**.
 5. Iijima and T. Ichihashi: *Nature*, **1993**.
 6. J.-P. Salvetat, A. J. K., J.-M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stöckli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N.A. Burnham and L. Forro, *Advanced materials*, 1999, 161-165 **1999**.
 7. Leif Brand, M. G., Andreas Hoffknecht, Volker Wagner, Axel Zweck, (*Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH*) S.23 2006-2007
- 2006-2007.**
8. Mauthner, K., **2011**.
 9. Ren, Z. F. e. a., *Science* 282 (5391)
- 1998.**
10. Li, Y.-L., Kinloch, I. A. und Windle, A. H., *Science* 304, 276-278 **2004**.
 11. Liu, Z., Tabakman, S., Welsher, K. und Dai, H., *Imaging and Drug Delivery, Nano Res.* 2(2), 85-120
- 2009.**
12. Mathias rehahn, M. E., Andreas Eippert, Ingo Alig, Jörg Metzger, Manfred Stamm, Helmut Meyer, Dieter Kuhn, Karl Heinz Haas, *Nr. Band 15 der Schriftenreihe der Aktionslinie Hessen-Nanotech des Hessischen Ministeriums f. Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung*
- 2009.**
13. Krüger, A., **2007**.
 14. Michel Wautelet, B. H., **2008**.
 15. Sabine Greßler, R. F., Myrtill Simkó, , **2011**.
 16. J Robertson, C. U., **2002**.
 17. Kim, T. H., Koros, W.J., Husk, G.R., O'Brien, K.C., *J. Membr. Sci.* 37 (1988) 45-62
- 1988.**
18. Olivier Dufaud, E. F., Louis Marie Vincent, **2000**.
 19. Dyck, A., **2002**.
 20. Lockwood, J. H. E. A. G. Z. G. Z. a. F., **2003**, 24 (1).
 21. Datsyuk, L., **2011**.
 22. Blain, V., **2005**.

23. Ultraschall", H. U. T. D. v. C. m.
24. F. Avile´s*, J. V. C.-R. g., L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, **2009**,47 (13), 2970-2975
25. Tawfik A, S., *Applied Surface Science* **2011**,257 (17), 7746-7751.
26. Sangil Kim, T. W. P., Eva Marand **2006**.
27. Buschhorn, S. T.; Wichmann, M. H. G.; Sumfleth, J.; Schulte, K.; Pegel, S.; Kasaliwal, G. R.; Villmow, T.; Krause, B.; Gödel, A.; Pötschke, P., *Chemie Ingenieur Technik* **2011**,83 (6), 767-781.