



**Steuerung der Trenneigenschaften polymerer Membranen durch
supramolekulare Komplexbildung mit Cyclodextrinen**

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Marcel Lamers

aus Düsseldorf

Juli 2007

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

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

Referent: Prof. Dr. Claudia Staudt

Koreferent: Prof. Dr. Hans Bettermann

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2007

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Claudia Staudt für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung während meiner Arbeit, sowie die vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen.

Der BASF Aktiengesellschaft danke ich für die fachliche und finanzielle Unterstützung während des Projektes. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr. Gunnar Schornick und Herrn Dr. Christian Weidl, die mich mit ihrem Rat tatkräftig unterstützt haben.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft, die angenehme Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Seidel danke ich für die Untersuchungen der oberflächenmodifizierten Membranen.

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
1.1	Summary	2
2	Einleitung	4
2.1	Cyclodextrine: Gewinnung, Struktur und Eigenschaften	7
2.2	Industrielle Methoden zur Auftrennung von Aromaten/ Aliphaten- und Isomeregemischen	9
3	Ziel der Arbeit	13
4	Theoretische Grundlagen	16
4.1	Transport von Gasen durch eine Membran nach dem Lösungs-Diffusions-Modell	16
4.2	Charakterisierung von Membranen in der Gastrennung	18
4.3	Transport von Flüssigkeiten durch eine Membran nach dem Lösungs-Diffusions-Modell	18
4.4	Charakterisierung von Membranen in der Pervaporation	19
5	Membranherstellung	20
5.1	Oberflächenmodifizierte Membranen	20
5.1.1	Vernetzung des Bulkmaterials	22
5.2	Membranen aus Polyethylenglycoldiacrylaten/ acrylierten Cyclodextrinen	23
5.2.1	Acylierung von Cyclodextrin und Polyethylenglycol	24
5.2.2	Membranherstellung durch photoinitierte Polymerisation	25
5.2.3	Verwendung von Triacrylat	27
6	Charakterisierung von oberflächenmodifizierten Membranen	28
6.1	DSC-Untersuchungen	28
6.2	Iodtest	29
6.3	Fluoreszenzspektroskopie	29
6.4	AFM-Aufnahmen	32
7	Charakterisierung von Membranen aus CD-Ac/ PEG-DA und Triacrylat	34
7.1	IR-Spektren	34

7.2	Zug-Dehnungs-Verhalten	35
8	Apparaturen und Durchführung der Messungen	38
8.1	Aufbau der Gaspermeationsapparatur	38
8.2	Durchführung und Auswertung der Gaspermeationsmessungen	39
8.3	Aufbau der Pervaporationsapparatur	40
8.4	Durchführung und Auswertung der Pervaporationsmessungen	41
9	Experimentelle Untersuchungen	43
9.1	Isomerentrennung: 1-Buten/iso-Buten	43
9.2	Isomerentrennung: p-Xylol/o-Xylol	45
9.3	Aromaten/Aliphaten-Trennung: Toluol/Cyclohexan	48
10	Diskussion der Ergebnisse	57
11	Vergleich mit Literaturdaten und Ausblick	59
12	Präparativer Teil	63
12.1	Acrylierung von α -Cyclodextrin	64
12.2	Acrylierung von β -Cyclodextrin	66
12.3	Acrylierung von Polyethylenglycol	70
12.4	Oberflächenmodifizierung von Membranen aus Polyethylen- co-methacrylsäure	79
13	Literaturverzeichnis	80
14	Anhang	84
14.1	Kalibrierkurven	84
14.2	Tabellen	86

1 Zusammenfassung

Kostengünstige und energieeffiziente Methoden zur Auftrennung von Gemischen aus aromatischen/aliphatischen Komponenten bzw. von Isomergemischen stellen in der Petrochemie eine große Herausforderung dar. Dies gilt insbesondere für Stoffgemische, die azeotrope Gemische bilden oder deren Komponente ähnliche Schmelz- bzw. Siedepunkte aufweisen. Die Trennung dieser Komponenten durch konventionelle Destillation ist mit einem hohen Kosten- und Energieaufwand verbunden. Eine kostengünstigere und energieeffizientere Alternative bilden Membrantrennverfahren.

Ziel dieser Arbeit war es daher, geeignete Membranmaterialien zur Separation solcher Gemische zu entwickeln. Die Eigenschaft der Cyclodextrine mit vielen organischen Substanzen selektive Komplexverbindungen zu bilden, sollte dabei genutzt werden. Die Cyclodextrine wurden als aktive Schicht auf der Membranoberfläche immobilisiert oder direkt ins Membranmaterial einpolymerisiert.

Im ersten Fall wurden zunächst Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (Methacrylsäureanteil: 27,2/35,5 Gew.-%) hergestellt und anschließend die Oberfläche dieser Membranen mit β -Cyclodextrin modifiziert. Die Membranen wurden zur Auftrennung einer p-Xylol/o-Xylol-Mischung in der Pervaporation und einer 1-Buten/iso-Buten-Mischung in der Gaspermeation verwendet. Um die Membranen in der Pervaporation zur Auftrennung der Xylolisomergemische verwenden zu können, war eine vorherige Vernetzung im Bulk notwendig. Die Vernetzung erfolgte ionisch mit Aluminiumacetylacetonat oder kovalent mit einem Diepoxid.

Die Selektivitäten einer p-Xylol/o-Xylol 50:50-Mischung lagen bei diesen Membranen (Feedtemperatur: 60 °C) bei $\alpha = 1,1$ bis $\alpha = 1,4$ und der Gesamtfluss betrug 4 bis 8 $\text{kg} \cdot \mu\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (Methacrylsäureanteil: 27,2/35,5 Gew.-%), die nicht mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifiziert wurden, zeigten allerdings ähnliche Selektivitäten und Gesamtflüsse. Die Oberflächenmodifikation der Membranen durch β -Cyclodextrin brachte demnach keine signifikante Erhöhung der Selektivität oder Veränderung im Gesamtfluss.

Die aus den Gaspermeationsexperimenten (1-Buten/iso-Buten 50:50) erhaltenen Werte für die Selektivität und Permeabilität zeigten ebenfalls, dass auch hier die Oberflächenmodifikation mit β -Cyclodextrin nicht zu einer Verbesserung der Selektivität führt. Die Selektivität einer unmodifizierten Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (Methacrylsäureanteil: 27,2 Gew.-%) lag wie auch bei der oberflächenmodifizierten Membran bei $\alpha = 1,2$. Der Wert für die Gesamtpermeabilität betrug in beiden Fällen 8 barrer.

Neben oberflächenmodifizierten Membranen wurden auch Membranen hergestellt, bei denen die Cyclodextrine direkt in das Membranmaterial einpolymerisiert wurden. Das Einpolymerisieren der Cyclodextrine in das Membranmaterial erfolgte durch eine radikalische Reaktion. Dazu musste zunächst eine Acrylierung des Cyclodextrins durchgeführt werden. Die Membranherstellung erfolgte durch UV-Belichtung. Als Comonomere wurden Polyethylenglycoldiacrylate (PEG-DA) verwendet. Membranen aus PEG-DA/ β -Cyclodextrinacrylat zeigten sowohl bei der Auftrennung von p-/o-Xylol-Gemischen als auch bei der Auftrennung von 1-Buten/iso-Buten-Gemischen geringe Selektivitäten von $\alpha = 0,95$ bzw. $\alpha = 1,2$.

Diese Membranen wurden auch zur Auftrennung von Aromaten/Aliphaten-Gemischen (Toluol/Cyclohexan) verwendet. Sie zeigten bei einer Toluolkonzentration von 10 Gew.-% im Feed und bei einer Feedtemperatur von 60 °C eine Selektivität von $\alpha = 17$ bei einem Gesamtluss von $0,3 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass sowohl die mit Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membranen als auch die Membranen, bei denen das Cyclodextrin in das Membranmaterial einpolymerisiert wurde, zur Auftrennung von Isomerengemischen nicht geeignet sind. Dagegen eignen sich die Membranen aus PEG-DA/ β -Cyclodextrinacrylat zur Auftrennung von Aromaten/Aliphaten-Gemischen, da sie bereits bei einer geringen Aromatenkonzentration im Feed hohe Selektivitäten aufwiesen.

1.1 Summary

The cost and energy efficient separation of aromatic/aliphatic and isomeric mixtures is a great challenge for the petrochemical industry. Especially separation of azeotropic mixtures and mixtures with compounds having close melting or boiling points using conventional distillation is very expensive and energy consuming. For this systems membrane separation processes are an economic and energy saving alternative.

The aim of this study was to find a suitable membrane material for the separation of aromatic/aliphatic and isomeric mixtures. The ability of cyclodextrins to form selective complexes with many organics should be utilized for this. Therefore cyclodextrins were first immobilized on the membrane surface and second involved into the membrane material and examined referring to their separation characteristics.

In the first case membranes of poly(ethylene-co-methacrylic acid) were produced and afterwards treated with β -cyclodextrin for surface modification. The surface modified membrane was used for the separation of a 1-buten/iso-buten (50:50 wt.-%) mixture. For the separation of p-xylene/o-xylene (50:50 wt.-%) mixtures the membrane materials were cross-linked ionically using aluminium acetylacetonate or covalently

using a diepoxide before surface modification. Selectivities between $\alpha = 1,1$ and $\alpha = 1,4$ and total fluxes of 4 and 8 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ were found for p-xylene/o-xylene (50:50 wt.-%) separation. However, not surface modified membranes of poly(ethylene-co-methacrylic acid) showed similar results. Consequently surface modification by β -cyclodextrin does not lead to an enhancement of selectivity or permeability.

Also for gas separation experiments with 1-buten/iso-buten surface modification showed no advantages in selectivity. For the non-modified membrane of poly(ethylene-co-methacrylic acid) and the modified one the same selectivity of $\alpha = 1,2$ and the same permeability of 8 barrer was found.

Additionally to the surface modified membranes also membranes with cyclodextrins integrated into the membrane material were produced. The integration of cyclodextrin was reached by radical reaction. First the cyclodextrin was acrylated and then polymerized with poly(ethyleneglycoldiacrylate) (PEG-DA) as comonomer. The radical reaction was started by UV radiation. With the received PEG-DA/ β -cyclodextrin membranes low selectivities of $\alpha = 0,95$ and $\alpha = 1,2$ for p-xylene/o-xylene (50:50 wt.-%) and 1-buten/iso-buten (50:50 wt.-%) mixtures were found.

Additionally the PEG-DA/ β -cyclodextrin membrane was tested with an aromatic/aliphatic (toluene/cyclohexane) mixture. With a toluene content of 10 wt.-% in the feed a selectivity of $\alpha = 17$ and a permeability of 0,3 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ was found at 60 °C.

In this study it was found that the cyclodextrin modified membranes as well as the membranes including cyclodextrins in the membrane material are not suitable for separation of isomeric mixtures. Contrary, the produced PEG-DA/ β -cyclodextrin membranes can be utilized for aromatic/aliphatic separation as they show high selectivities already at low aromatic concentrations in the feed.

2 Einleitung

Membranen (lat.: dünnes Häutchen) spielen in der Natur eine entscheidende Rolle. Ohne biologische Membranen, die den Stoff-, Energie- und Informationstransport innerhalb der Zellen bzw. zwischen den Zellen und im Gesamtorganismus regulieren, ist die Existenz von Leben nicht vorstellbar. Die Natur hat diese Vorgänge so optimiert, dass sie gleichzeitig energetisch sparsam und effektiv betrieben werden [1]. Seit Nollet 1748 erste Experimente mit einer Schweineblase durchführte, wurde der Stofftransport durch biologische Membranen untersucht und aufgeklärt. Der Begriff „Membran“ wurde 1987 von der Europäischen Gesellschaft für Membranwissenschaften und –technologie definiert. Danach sind Membranen Trennmedien, die einen selektiven Transport zwischen zwei Phasen ermöglichen [2]. Membrantrennverfahren bieten eine Vielzahl von Vorteilen. Bei der Stofftrennung durch Membranen ist der Energiebedarf wesentlich geringer als bei den konventionellen Trennverfahren wie Destillation, Absorption, Adsorption und Kristallisation. Somit sind Membranverfahren besonders umweltfreundlich. Weitere Vorteile der Membrantrennverfahren sind eine sichere Handhabung, eine hohe Flexibilität und ein geringer Gewichts- und Platzbedarf. In der Biotechnologie und Pharmaindustrie ermöglichen Membranen die Trennung von temperaturempfindlichen Stoffen.

In der Medizintechnik werden hohe Umsätze auf dem Gebiet der Membrantrennverfahren getätigt. Der Absatz an Dialysatoren belief sich 2005 auf ca. 150 Millionen Dialysatoren und das Absatzvolumen betrug weltweit 8 Milliarden US-Dollar. Diese werden zur Blutwäsche von Patienten mit chronischem Nierenversagen benötigt [3]. In den letzten Jahren haben sich die Membrantrennverfahren in vielen Bereichen der industriellen Abwasser- bzw. Prozesswasseraufbereitung und Abluftreinigung etabliert. Sie finden überwiegend in der chemischen Industrie, Lebensmittel, Papier- und Textilindustrie Verwendung [4]. Auch sind Fortschritte im Bereich der Abtrennung von organischen Substanzen aus organischen Gemischen durch die Verwendung von selektiven Membranen erreicht worden. Zusammen mit Aral Aromatics und der technischen Unterstützung der Sulzer Chemtech hat die PolyAN GmbH bereits eine neuartige Membran im Langzeitversuch unter realen Bedingungen getestet, die Aromaten von Aliphaten trennt [5,6]. Während der 10-monatigen Testphase zeigten die Membranen, nach Aussage der PolyAN GmbH, eine „exzellente Performance und Langzeitstabilität“ [5]. Membrantrennverfahren etablieren sich auch zunehmend bei der Trennung von Gasen. Dabei beschränken sie sich schon lange nicht mehr nur auf die Inertgasherstellung mit moderaten Reinheiten aus der Umgebungsluft (Abtrennung von Stickstoff aus der Luft). Membrantrennverfahren erschließen neue Anwendungsgebiete im Bereich der Erdgasbehandlung. Sie werden vorwiegend zur Abtrennung von Kohlendioxid und

Wasser aus dem Erdgas verwendet [4,7]. Ein weiteres besonders kommerziell lukratives Anwendungsgebiet ist die Olefin/Paraffin-Trennung, da diese Gemische ähnliche Siedepunkte aufweisen, wie Ethylen (Siedepunkt: -103 °C) und Ethan (Siedepunkt: $-88,9\text{ °C}$) oder Propylen (Siedepunkt: $-42,2\text{ °C}$) und Propan (Siedepunkt: $-42,8\text{ °C}$). Ethylen mit einem weltweiten Verbrauch von 81,8 Mio. t/Jahr (Stand: 2001) und Propylen mit einem Verbrauch von 48,5 Mio. t/Jahr (Stand: 2001) sind die wichtigsten petrochemischen Grundchemikalien [8].

Die während dieser Arbeit hergestellten Membranen wurden in der Pervaporation und Gaspermeation eingesetzt. In der Pervaporation wird ein flüssiges Gemisch über eine Membran geleitet (s. Abb. 1).

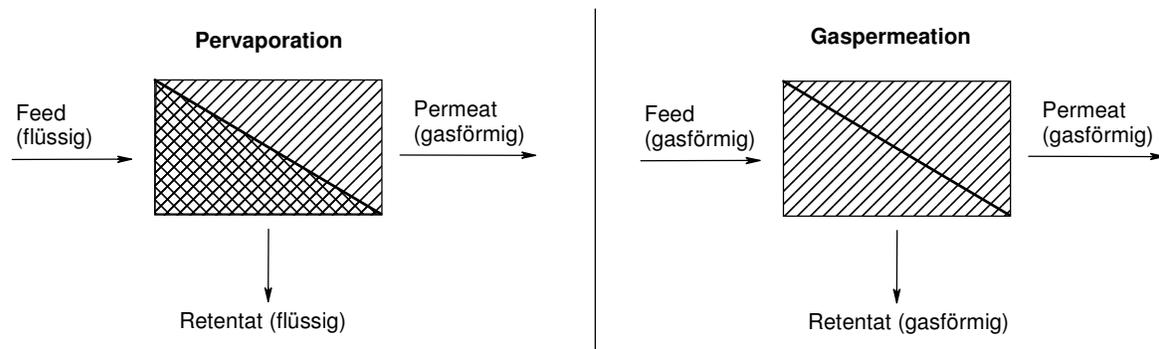


Abb. 1: Prinzip der Pervaporation/Gaspermeation

Pervaporation und Gaspermeation unterscheiden sich dadurch, dass bei der Pervaporation beim Durchtritt durch die Membran ein Phasenübergang von der flüssigen in die gasförmigen Phase erfolgt. Die Energie (Verdampfungsenergie), die diesen Phasenübergang ermöglicht, wird von außen in Form von Wärme zugeführt. Bei der Gaspermeation erfolgt der Durchtritt durch die Membran ohne Phasenübergang. In beiden Fällen ist eine Triebkraft erforderlich, die auf der Differenz der chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten auf der Feed- und Permeatseite beruht. Die Potentialdifferenz kann durch ein Druckgefälle (Δp), einen Temperaturgradienten (ΔT) oder einen Konzentrationsgradienten (Δc) erreicht werden. Tab. 1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Systeme und die Triebkraft für das jeweilige Verfahren.

Tab. 1: Gemische, die durch Membranen getrennt werden können [1]

System	Trennverfahren	treibende Kraft	Membrantyp
Gas/Gas	Gaspermeation	$\Delta p, \Delta c$	dicht, porös
Elektrolyt/Wasser	Umkehrosmose	Δp	dicht, (feinporig)
	Dialyse	Δc	porös
	Elektrodialyse	ΔE	dicht
	Membrandestillation	ΔT	porös
Organisch/Organisch	Pervaporation	$\Delta p, \Delta T, \Delta c$	dicht, porös
Organisch/Wasser	Pervaporation	$\Delta p, \Delta T, \Delta c$	dicht, porös
Makromoleküle/Wasser Kolloide/Wasser	Ultrafiltration	Δp	porös

Man unterscheidet zwischen porösen und dichten Membranen. Je nach Membrantyp kann der Stofftransport durch zwei verschiedene Mechanismen erfolgen [1]. Man spricht in dem einen Fall von einem „Siebmechanismus“ und im anderen Fall von einem „Lösungs-Diffusions-Mechanismus“ (s. Abb. 2).

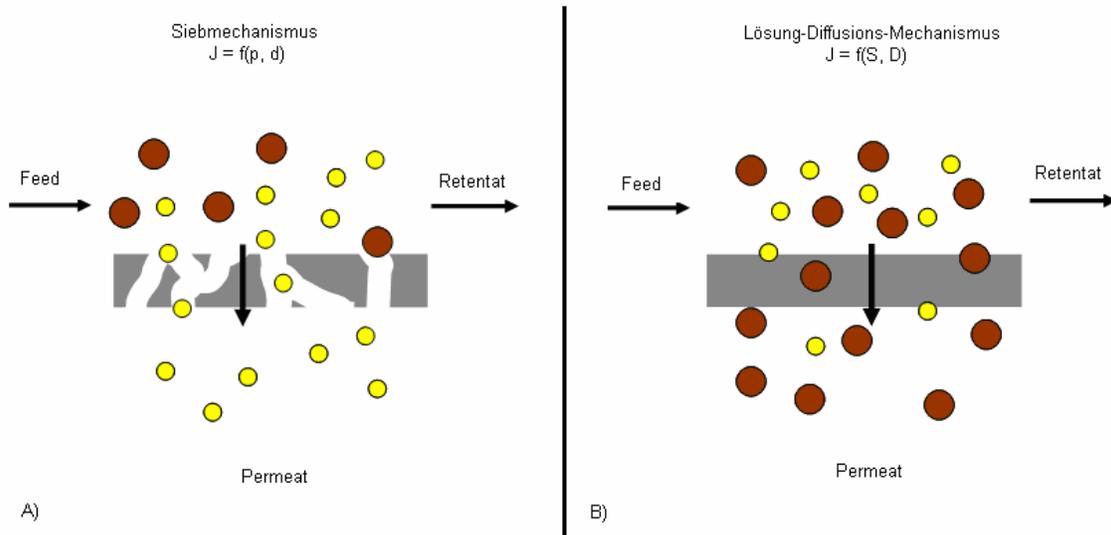


Abb. 2: Schematische Darstellung einer porösen Membran A) und einer dichten Membran B)

Beim Siebmechanismus hängt der Stofffluss (J) vom Porendurchmesser (d) und von dem Druck (p) auf der Feedseite und Permeatseite und von der Größe der aufzutrennenden Teilchen ab. Beim Lösungs-Diffusions-Mechanismus ist der Stofffluss von der Löslichkeit (S) und Diffusion (D) der zu trennenden Komponente im Membranmaterial abhängig (s. Kapitel 4).

Poröse Membranen besitzen Öffnungen (Porendurchmesser ≥ 2 nm), die größer sind als der Platzbedarf, den die membranbildenden Polymermoleküle benötigen. Die Trennung erfolgt durch die unterschiedlichen Größen der Komponenten. Zur Herstellung von porösen Membranen wird eine Vielzahl von Materialien verwendet. Aus anorganischen Materialien, wie Metallen (z.B. Wolfram, Silber oder Palladium), Silikat, Graphit oder Aluminiumoxid können durch Sintern Membranen mit einem

Porendurchmesser von 0,2 bis 5 μm hergestellt werden [1]. Auch können chemisch modifizierte Biopolymere, wie beispielsweise Regeneratcellulose zur Herstellung von porösen Membranen verwendet werden. Poröse Membranen werden zur Grob-, Mikro-, Ultrafiltration oder Dialyse eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich dichte Membranen hergestellt und untersucht. Der Mechanismus für den Transport einer Komponente durch eine dichte Membran wird in Kapitel 4 behandelt. Man verwendet zur Herstellung von dichten Membranen ebenfalls Biopolymere wie Cellulose oder Celluloseester sowie synthetische Polymere, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Polypropylen, Polyacrylnitril oder Polyimide. Viele der heute kommerziell erhältlichen Membranen werden hauptsächlich aus Polyvinylalkohol hergestellt [9]. Diese hydrophilen Membranen werden zur Entwässerung von Alkoholen (Ethanol, Isopropanol) verwendet. Um die chemische, thermische und mechanische Stabilität dieser Membranen zu verbessern, werden diese meist chemisch vernetzt oder es werden Polymerblends hergestellt. Eine weitere Möglichkeit die mechanische Stabilität zu verbessern ist die Herstellung von Kompositmembranen. Man beschichtet dabei ein anorganisches oder organisches, hochporöses und chemisch widerstandsfähiges Trägermaterial (z.B. Zeolithe, Polyacrylnitril) mit den Membranpolymeren [1]. Auch die Form der Membranen kann sehr unterschiedlich sein. Man verwendet Flachmembranen, als freitragende Filme oder als Komposite, oder Hohlfasermembranen. Flachmembranen sind für Laborzwecke am besten geeignet, da sie einfach herzustellen sind. Als freitragende Filme besitzen sie zumeist eine Dicke von 20 bis 100 μm . Während des Projektes wurden ausschließlich freitragende Filme hergestellt. Die Membranen wurden zur Abtrennung von Mischungen organischer Komponenten in der Pervaporation (Toluol/Cyclohexan und p-/o-Xylol) und in der Gaspermeation (1-Buten/iso-Buten) verwendet.

2.1 Cyclodextrine: Gewinnung, Struktur und Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit sollten unter Verwendung von Cyclodextrinen Membranen hergestellt werden. Daher beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Darstellung und den Eigenschaften von Cyclodextrinen. Diese wurden 1891 von Villiers isoliert und 1903 von Scharfingher als cyclische Oligosaccharide charakterisiert [10]. Sie werden auch nach dem Stärkebestandteil „Amylose“ Cycloamylosen oder nach ihrem Entdecker Scharfingher-Dextrine genannt.

Cyclodextrine werden durch den enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen. Die Enzyme CGTasen „schneiden“ die Stücke aus der helikal gewundenen Struktur der Stärke heraus. Man erhält ein Gemisch aus Cyclodextrinen mit einer

unterschiedlichen Anzahl von Glucoseeinheiten. Das α -Cyclodextrin besitzt sechs, das β -Cyclodextrin sieben und das γ -Cyclodextrin acht Glucoseeinheiten. Bei der enzymatischen Gewinnung aus Stärke wird vorwiegend das β -Cyclodextrin gebildet. Ringe, die aus weniger als sechs Glucoseeinheiten bestehen, können aus sterischen Gründen nicht gebildet werden. Höhere Homologe mit neun bis 17 Glucoseeinheiten (δ -, ϵ - bis μ -) sind bekannt, allerdings großtechnisch nicht herstellbar.

Die Glucoseeinheiten sind, wie auch bei den Stärkebestandteilen der Amylose und des Amylopektins, α -1,4-glykosidisch verknüpft. Dabei ordnen sich die Glucoseeinheiten in der Sesselkonformation so an, dass die Hydroxymethylengruppen alle nach unten stehen (s. Abb. 3: Mitte).

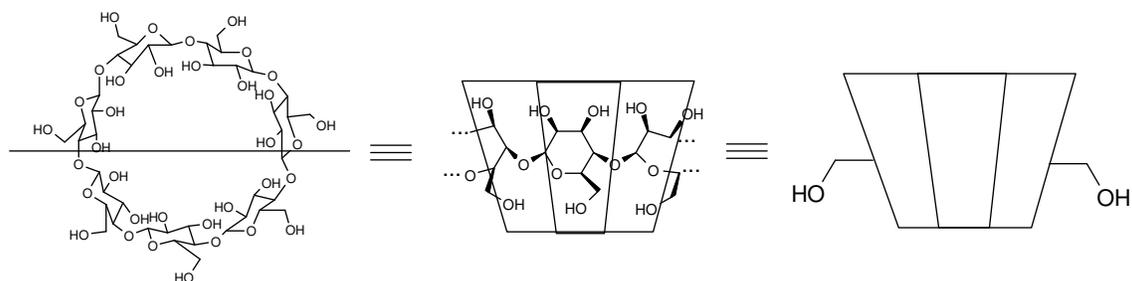


Abb. 3: Molekularer Aufbau des Cyclodextrins

Im mittleren Bereich des Moleküls liegen die Kohlenstoffatome und die Sauerstoffatome der α -1,4-glykosidischen Bindung zwischen den Glucoseeinheiten. Die Kohlenstoffatome 2 und 3 befinden sich mit ihren sekundären Hydroxylgruppen im oberen Teil. Da die primären Hydroxylgruppen, die frei rotieren können, nach unten stehen, verringert sich der effektive Innendurchmesser des Moleküls. Daher wird die Form in vielen Veröffentlichungen schematisch als Konus dargestellt.

Die Hydroxylgruppen des Cyclodextrins besitzen gegenüber nucleophilen Reagenzien eine unterschiedliche Reaktivität. Die höchste Reaktivität weist die Hydroxylgruppe der 6-Position auf, da sie die größte Nucleophilie und Basizität besitzt. Die Hydroxylgruppe auf der 2-Position besitzt dagegen die größte Acidität. Die niedrigste Reaktivität besitzt die Hydroxylgruppe der 3-Position [11]. Die Selektivität einer Reaktion hängt demnach vor allem von dem eingesetzten Reagenz ab. Auch das verwendete Lösungsmittel kann die Selektivität der Reaktion beeinflussen. So reagieren elektrophile Reagenzien, die vom Cyclodextrin nicht komplexiert werden, in schwach basischen Lösungsmitteln wie Pyridin oder DMF selektiv an der 6-Position. Bei der Verwendung von stark basischen Lösungsmitteln reagiert ein nichtkomplexierendes Reagenz auf Grund der höheren Acidität vorwiegend mit der Hydroxylgruppe der 3-Position [11,12]. In der vereinfachten Abbildung (Abb. 3: rechts) sind auf Grund ihrer hohen Reaktivität nur 2 der insgesamt

6 (α -Cyclodextrin) bzw. 7 (β -Cyclodextrin) Hydroxylgruppen an der Position 6 angeben.

Die Stellung der Hydroxylgruppen an den Rändern führt zur Ausbildung eines hydrophoben Innenraums sowie eines hydrophilen Außenraums [10,13-15]. Tab. 2 zeigt die entsprechenden Hohlraumdurchmesser und Außendurchmesser von α -, β - und γ -Cyclodextrin.

Tab. 2: Molekulare Größen der Cyclodextrine [10]

	Molekulargewicht [g/mol]	Hohlraumdurchmesser [Å]	Außendurchmesser [Å]
α -Cyclodextrin	972	4,7-5,3	13,7
β -Cyclodextrin	1135	6,0-6,5	15,3
γ -Cyclodextrin	1297	7,5-8,3	16,9

Eine besondere Eigenschaft der Cyclodextrine ist die Bildung von Komplexen mit anderen Molekülen. Man spricht in diesem Fall von einer Wirt-Gast-Beziehung. Um mit einem Cyclodextrin einen Komplex zu bilden, muss das Gastmolekül mehrere Voraussetzungen erfüllen: Es muss mit seiner Größe und Geometrie in den Hohlraum des Cyclodextrins passen, zudem sind van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast und die Gegenwart einer geringen Wassermenge notwendig [10]. Die treibende Kraft für die Komplexbildung ist der Austausch der Wassermoleküle gegen hydrophobe Moleküle. Die Komplexbildung mit dem unpolaren Gastmolekül führt zu einem Absinken der Ringspannung. Das Cyclodextrin nimmt im Komplex eine energetisch günstigere Konformation ein. Die Eigenschaft der Cyclodextrine zur Komplexbildung mit organischen Substanzen sollte zur Stofftrennung mit Membranen genutzt werden, indem das Cyclodextrin zur Membranherstellung verwendet wird und so eine Komponente bevorzugt komplexiert und vorwiegend durch die Membran transportiert wird.

2.2 Industrielle Methoden zur Auftrennung von Aromaten/ Aliphaten- und Isomerengemischen

Technisch interessant ist die Abtrennung von aromatischen Verbindungen wie Benzol, Toluol und Xylolisomeren aus Aromaten/Aliphaten-Gemischen. Die so genannten BTX-Aromaten bilden den Grundstock für eine Vielzahl von chemischen Produkten [16]. Dabei stellt das Benzol mit einem Verbrauch von 28,6 Millionen t/Jahr (Stand: 2001) die wichtigste Grundchemikalie dar [8]. Es dient als Ausgangsverbindung für viele technische Produkte, wie beispielsweise Polystyrol, α -

Methylstyrol, ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer) oder Nylon. Mit einem Verbrauch von 25,1 Millionen t/Jahr (Stand: 2001) stehen die Xylole an zweiter Stelle dieser wichtigen Grundchemikalien. Von den Xylolisomeren (para-, ortho-, meta-) wächst vor allem der Verbrauch an p-Xylol. Dieses wird überwiegend zur Herstellung von Polyestern verwendet. Ein großer Teil des Toluols und der schwereren aromatischen Verbindungen werden in Benzol und Xylol umgewandelt [17]. Die Abtrennung der Aromaten aus den Gemischen ist nicht durch eine einfache Destillation zu erreichen. Eine große Zahl der Komponenten besitzt nahe beieinander liegende Siedepunkte und bildet teilweise Azeotrope. Die nachfolgende Tab. 3 zeigt die heute verwendeten Verfahren zur Abtrennung der verschiedenen Komponenten.

Tab. 3: Prozesse zur Auftrennung von Aromaten [18]

Gemisch	Trennproblem	Prozess
Hoher Aromatenanteil (> 90 %)	Trennung von BTX-Aromaten aus der Benzin-Fraktion	Azeotropdestillation
Mittlerer Aromatenanteil (65-90 %)	Trennung von BTX-Aromaten aus der Benzin-Fraktion	Extraktivdestillation
Niedriger Aromatenanteil (20-65 %)	Trennung von BTX-Aromaten aus der Reformatfraktion	Flüssig-Flüssig-Extraktion
Vorheriges Abtrennen des o-Xylols und Ethylbenzols durch Destillation von der C ₈ -Aromatenfraktion	Trennung von p-Xylol aus einem m-/p-Xylol-Gemisch	Kristallisation
Kontinuierliche, reversible und selektive Adsorption	Trennung von p-Xylol von der C ₈ -Aromatenfraktion	Adsorption an Feststoffen

Membrantrennverfahren sind besonders bei der Auftrennung von Gemischen mit mittlerer und niedriger Aromatenkonzentration interessant und sollen das Verfahren der Extraktivdestillation und der Flüssig-Flüssig-Extraktion ersetzen bzw. ergänzen.

Bei der **Extraktivdestillation** wird zum Aromaten/Aliphaten-Gemisch ein hochsiedendes Lösungsmittel (N-Methylpyrrolidon oder N-Formylmorpholin) hinzu gegeben [18]. Das Lösungsmittel besitzt eine hohe Affinität zu den aromatischen Komponenten. Dadurch wird der Dampfdruck dieser Komponenten stärker als der der aliphatischen Komponenten erniedrigt. Durch die Zugabe von Lösungsmittel sind hohe Volumenströme erforderlich. Ein weiterer Nachteil ist, dass dieses Verfahren erst bei einem Aromatenanteil von 65 bis 90 % wirtschaftlich ist.

Ähnlich verhält es sich bei der **Flüssig-Flüssig-Extraktion**, das am weitesten verbreitete Verfahren zur Auftrennung von Aromaten-/Aliphaten-Gemischen. Hierbei wird ein polares Lösungsmittelgemisch in das obere Ende der Extraktionskolonne gegeben. Das Lösungsmittelgemisch besitzt eine hohe Affinität zu den aromatischen Komponenten, so dass sich eine Mischung aus dem Lösungsmittel und den aromatischen Komponenten bildet, die sich am Boden der Extraktionskolonne absetzt und im Gegensatz zur Extraktivdestillation ein Zweiphasensystem bildet. Auch hier erfordert das Verfahren hohe Volumenströme. Es ist nur bei einem Aromatenanteil von über 20 % wirtschaftlich.

Neben der Abtrennung von Aromaten aus Aromaten/Aliphaten-Gemischen ist großtechnisch auch die Auftrennung von Xylolisomeren von großer Bedeutung, da in der Industrie in erster Linie Bedarf an p-Xylol besteht. Die Auftrennung der Xylolisomeren ist auf Grund der nahe beieinander liegenden Siedepunkte (s. Tab. 4) schwierig.

Tab. 4: Siede- und Schmelzpunkt der Xylolisomere [19]

Xylolisomer	Siedepunkt [°C]	Schmelzpunkt [°C]
p-Xylol	138,37	13,263
m-Xylol	139,12	-47,872
o-Xylol	144,41	-25,182

Daher wird im so genannten Kristallisationsverfahren der unterschiedliche Schmelzpunkt dieser Komponenten zur Separation ausgenutzt. Der Prozess ist allerdings mit einem hohen Energieaufwand verbunden und ist deshalb sehr kostenintensiv. Die im Rahmen des Projektes hergestellten Membranen wurden zur Auftrennung von binären Gemischen aus p- und o-Xylol untersucht.

Neben der Trennung von Xylolisomeren ist auch die Auftrennung von Butenisomeren mit einem aufwändigen Verfahren verbunden. Butene spielen ebenfalls als Grundchemikalie eine wichtige Rolle, da sie Ausgangsverbindungen vieler chemischer Produkte sind. Daher wurden die während der Arbeit hergestellten Membranen auch auf die Trenneigenschaften hinsichtlich 1-Buten/iso-Buten-Isomeren untersucht. Die Butene, wie 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und iso-Buten sind überwiegend aus Crackprozessen der Petroleumfraktion und als natürliches Gas zugänglich [19]. Die Butene sind nicht durch eine einfache Fraktionierung voneinander trennbar. Vor allem 1-Buten und iso-Buten besitzen nahezu die gleichen physikalischen Eigenschaften wie Siedepunkt oder Dampfdruck (s. Tab.5).

Tab. 5: Siedepunkt und Dampfdruck von 1-Buten/iso-Buten [19]

Komponente	Siedepunkt bei 1,013 bar [°C]	Dampfdruck, bei 25 °C [kPa]
1-Buten	-6,90	300
iso-Buten	-6,26	300

Diese Komponenten werden bisher durch technisch aufwändige Verfahren wie der Extraktion mit Schwefelsäure oder durch selektive Adsorption voneinander getrennt.

3 Ziel der Arbeit

Cyclodextrine, zyklische Oligomere aus α -1,4-verknüpften Glucopyranoseeinheiten, bilden mit vielen Molekülen selektive Einschlussverbindungen. Die Stabilität des gebildeten Komplexes ist maßgeblich vom Hohlraumdurchmesser des entsprechenden Cyclodextrins (α , β , γ , ...) und vom Durchmesser des Gastmoleküls abhängig. Die Eigenschaft der Cyclodextrine, mit verschiedenen Gastmolekülen stabile Komplexe zu bilden, kann zur Stofftrennung genutzt werden. Zum Beispiel können Cyclodextrine bzw. deren Derivate als stationäre Phase in der Gaschromatographie und HPLC zur Isomerentrennung eingesetzt werden [20]. Es wurden auch bereits Cyclodextrine zur Herstellung von Membranen verwendet und unter anderem auf ihre Eignung zur Abtrennung von Aromaten/Aliphaten-Gemischen und Isomerengemischen untersucht. Touil et al. stellten mit α - und β -Cyclodextrin vernetzte Membranen aus Polyvinylalkohol her und verwendeten diese zur Auftrennung von Xylolisomeren [21,22]. Die Trennung von Benzol/Cyclohexan-Gemischen wurde von Lue et al. mit Polyurethanmembranen durchgeführt. Durch den Einbau von Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin ins Membranmaterial wurde eine Erhöhung der Aromatenselektivität festgestellt [23]. Peng et al. und Kusumocayho et al. mischten die Cyclodextrine direkt in das Membranpolymer ein. Als Membranpolymere wurden Polyvinylalkohol (PVA) bzw. Polyacrylsäure (PAS) verwendet [24,25]. Durch das Einmischen des Cyclodextrins erfolgte keine kovalente Bindung des Cyclodextrins an das Membranpolymer. Das hat den Nachteil, dass das Cyclodextrin im Laufe der Messung heraus gewaschen wird. Die Membranen aus PVA bzw. PAS wurden ebenfalls zur Auftrennung von Xylolisomerengemischen und Aromaten/Aliphaten-Gemischen verwendet. Die Trenneigenschaften werden in Kapitel 11 beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Membranmaterialien hergestellt werden, in denen die Cyclodextrine kovalent an die Membranoberfläche gebunden bzw. in das Membranpolymer einpolymerisiert sind, so dass die Cyclodextrine während der Messungen nicht heraus gewaschen werden können. Nach der Herstellung der Membranen sollte untersucht werden, ob sich diese Membranen zur Auftrennung von Aromaten/Aliphaten-Gemischen (Toluol/Cyclohexan) bzw. Isomerengemischen (p-/o-Xylol und 1-Buten/iso-Buten) eignen.

Das Einbinden der Cyclodextrine sollte dabei auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen:

- Immobilisierung von Cyclodextrinen an der Membranoberfläche
- direkte Einpolymerisation der Cyclodextrine in das Membranmaterial

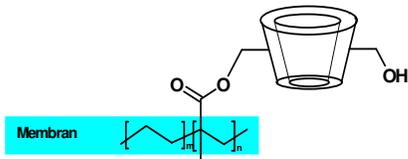


Abb. 5: Immobilisierung von Cyclodextrin an der Membranoberfläche

Durch die Oberflächenmodifizierung mit Cyclodextrin sollte das Sorptionsverhalten der abzutrennenden Komponente an der Membranoberfläche beeinflusst werden. So sollte beispielsweise bei einem Feedgemisch bestehend aus p-Xylol/o-Xylol das p-Xylol bevorzugt an der Membranoberfläche adsorbiert werden, so dass diese Komponente mit einer hohen Selektivität abgetrennt werden kann.

Die zweite Möglichkeit ist, die Cyclodextrine während der Membranherstellung in das Polymer einzupolymerisieren (s. Abb. 6). Dazu ist eine vorherige Funktionalisierung des Cyclodextrins erforderlich (s. Kapitel 5.2.1).

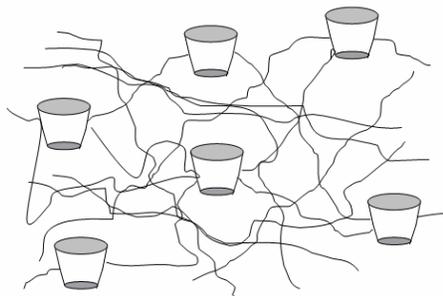


Abb. 6: In das Membranmaterial eingepolymerisierte Cyclodextrine (schematische Darstellung)

4 Theoretische Grundlagen

Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit dem Transport von Gasen durch Membranen. Der Mechanismus des Stofftransportes nach dem Lösungs-Diffusions-Modell und die Größen, die zur Charakterisierung von Membranen erforderlich sind, werden beschrieben.

4.1 Transport von Gasen durch eine Membran nach dem Lösungs-Diffusions-Modell

Das Lösungs-Diffusions-Modell ist von Graham für den Transport von Gasen durch Membranen entwickelt worden und ist die einfachste Beschreibung dieser Vorgänge [35]. Die Membran wird dabei als dicht angenommen. Unter der Voraussetzung, dass zwischen dem Gas und der Grenzfläche der Membran ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, erfolgt der Transport nach diesem Modell in drei Schritten. Im ersten Schritt erfolgt die Sorption des Gases in das Membranmaterial. Unter der Voraussetzung einer geringen Löslichkeit des Gases im Membranmaterial, kann das Gleichgewicht zwischen dem Gasdruck in der Gasphase und der Konzentration des Gases in der Membranphase durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden:

$$p_i^F = H_c \cdot c_i^F \quad (\text{Gl. 1})$$

H_c ist der Henry'sche Koeffizient [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{bar}/\text{cm}^3$]; STP = **S**tandard **T**emperature and **P**ressure: 1,013 bar, 293 K], c_i^F [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$] ist die Konzentration des Gases i in der Membrangrenzfläche auf der Feedseite und p_i^F ist der Partialdruck des Gases auf der Feedseite.

Im zweiten Schritt erfolgt die Diffusion des Gases durch die Membran. Der Transport durch die Membran kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{Gl. 2})$$

J_i entspricht der Diffusionsrate [$\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2\text{s})$] des permeierenden Gases i unter steady-state-Bedingungen, D_i ist der Diffusionskoeffizient [cm^2/s] und dc_i/dx beschreibt den Konzentrationsgradienten des Gases i senkrecht zur Membranfläche. Der dritte Schritt des Transportes durch eine Membran, die Desorption des Gases auf der Permeatseite, kann ebenfalls mit dem Henry'schen Gesetz beschrieben werden:

$$c_i^P \cdot H_c = p_i^P \quad (\text{Gl. 3})$$

Dabei ist die Gleichgewichtskonzentration des Gases i eine Funktion der Löslichkeit S_i und des Partialdruckes:

$$c_i = S_i(p, c) \cdot p_i \quad (\text{Gl. 4})$$

In Gl. 4 kann der Löslichkeitskoeffizient S_i [$\text{cm}^3 / (\text{cm}^3 \text{ bar})$] eine Funktion des Druckes (p) oder der Konzentration (c) sein. Bei einer geringen Löslichkeit des Gases i im Membranmaterial gilt:

$$c_i = S_i \cdot p_i \quad (\text{Gl. 5})$$

Und der Löslichkeitskoeffizient S_i lässt sich durch das Henry'sche Gesetz beschreiben:

$$S_i = H_c^{-1} \quad (\text{Gl. 6})$$

Unter Verwendung der Gl. 2 und Gl. 5 ergibt sich

$$J_i = -D_i \cdot S_i \cdot \frac{dp_i}{dx} \quad (\text{Gl. 7})$$

und nach der Integration über die Dicke δ der Membran unter der Annahme, dass

$$P_i \equiv D_i \cdot S_i \quad (\text{Gl. 8})$$

ergibt sich

$$J_i = P_i (p_i^F - p_i^P) \quad (\text{Gl. 9})$$

bzw.

$$P_i = \frac{J_i \cdot \delta}{(p_i^F - p_i^P)} \quad (\text{Gl. 10})$$

Man bezeichnet das Produkt aus dem Koeffizienten für die Diffusion und der Löslichkeit als Permeabilität P_i . Sie wird häufig in „barrer“ angegeben:

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$$

Das Lösungsmittel-Diffusions-Modell beschreibt den Transportvorgang eines Gases durch eine Membran für ein ideales System. Auf Faktoren wie Temperatur-, Konzentrations- und Druckabhängigkeit geht das Modell nicht weiter ein .

4.2 Charakterisierung von Membranen in der Gastrennung

Die Selektivität ist ein Maß für die Qualität der Trennung einer Membran. Man unterscheidet zwischen der idealen (α_{id}) und der tatsächlichen Selektivität (α). Die ideale Selektivität erhält man durch Reingaspermeationsmessungen. Sie berechnet sich aus den Quotienten der Permeabilitäten der reinen Gase i und j. Wenn das Gas i die bevorzugt permeierende Komponente darstellt, gilt:

$$\alpha_{id} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i \cdot S_i}{D_j \cdot S_j} \quad (\text{Gl. 11})$$

Das Verhältnis zwischen D_i/D_j wird als Diffusionsselektivität und das Verhältnis S_i/S_j als Löslichkeitsselektivität bezeichnet. Die Verhältnisse geben den jeweiligen Anteil der Diffusion und der Löslichkeit an der Gesamtselektivität wieder.

Bei einem Gasgemisch können die einzelnen Komponenten miteinander wechselwirken, deshalb liegen die idealen Selektivitäten immer höher als die Selektivitäten, die durch die Mischgasexperimente bestimmt werden. Die Selektivität berechnet sich aus dem prozentualen Verhältnis (x^P/x^F) der Komponenten im Permeat und Feed:

$$\alpha = \frac{x_i^P / x_j^P}{x_i^F / x_j^F} \quad (\text{Gl. 12})$$

4.3 Transport von Flüssigkeiten durch eine Membran nach dem Lösungs-Diffusions-Modell

Das Lösungs-Diffusions-Modell lässt sich auch auf den Transport von Flüssigkeiten durch eine Membran anwenden. Der Transport der Flüssigkeiten erfolgt ebenfalls in den drei Schritten Sorption, Diffusion und Desorption. Diese Vorstellung geht auf eine Arbeit von Binning aus dem Jahr 1961 zurück [36]. Ist die Lösung im Kontakt mit der Membran, so erfolgt im ersten Schritt das Quellen der Membran. Dabei wird das Lösungsmolekül mit der niedrigsten Lösungsenergie in der Membranphase bevorzugt gelöst. Der Transport (Diffusion) hängt dabei von der Art des Polymers

(gummiartig, glasartig), der Größe und Art der Komponenten und den Wechselwirkungen untereinander und mit dem Polymer ab.

4.4 Charakterisierung von Membranen in der Pervaporation

Die Trenneigenschaften einer Membran werden durch ihre Permeabilität und ihre Selektivität beschrieben. Der Fluss (Massefluss) durch eine Membran berechnet sich aus der Masse der permeierenden Substanz, der Fläche der Membran, der Messzeit und, um eine Vergleichbarkeit der Membranen zu erreichen, aus der Schichtdicke der Membran.

$$J = \frac{m \cdot \delta}{A \cdot t} \quad (\text{Gl. 13})$$

J	Fluss ($\text{kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
m	Masse der permeierenden Komponente (kg)
A	Membranfläche (m^2)
t	Zeit (h)
δ	Membrandicke (μm)

Der Fluss besitzt damit die Einheit $\text{kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Die Selektivität α einer Membran berechnet sich, wie auch bei der Gaspermeation, aus dem prozentualen Verhältnis der einzelnen Komponenten im Feed und Permeat (s. Gleichung 12).

5 Membranherstellung

Cyclodextrine sollten zur Herstellung von Membranen verwendet werden, um deren Eigenschaft Komplexe mit organischen Substanzen zu bilden zur Stofftrennung zu nutzen.

Zunächst wird die Herstellung von Membranen beschrieben, an deren Oberfläche β -Cyclodextrine als aktive Schicht immobilisiert wurden. Durch diese Oberflächenmodifizierung sollten die Trenneigenschaften der Membranen hinsichtlich der Trennung von p-/o-Xylol (50:50 Gew.-%) in der Pervaporation und von 1-Buten/iso-Buten (50:50 Gew.-%) in der Gaspermeation beeinflusst bzw. gesteuert werden. Als Membranmaterialien wurde Poly(ethylen-co-methacrylsäure) mit einem Anteil an Methacrylsäure von 27,2 und 35,5 Gew.-% eingesetzt. Um eine chemische Stabilität gegenüber den p-/o-Xylogemischen zu erreichen, war eine vorhergehende Vernetzung des Membranmaterials (Vernetzung im Bulk) erforderlich. Die Vernetzung wurde sowohl ionisch mit Aluminiumacetylacetonat als auch kovalent mit dem Diepoxid Epikote[®] E828 durchgeführt. Zur Charakterisierung der Membranen wurde neben der Bestimmung der Glasübergangstemperatur die Eigenschaft der Cyclodextrine zur Bildung von Einschlussverbindungen genutzt.

Zudem wurden Membranen hergestellt, bei denen α - und β -Cyclodextrine durch eine photoinitierte radikalische Reaktion einpolymerisiert wurden. Es wird zunächst die Herstellung der einzelnen zur Polymerisation verwendeten Monomere beschrieben. Zur Membranherstellung ist eine Acrylierung des (α,β)-Cyclodextrins, sowie der als Comonomer verwendeten Polyethylenglycole (PEG) erforderlich. Um den Einfluss der Cyclodextrine auf die Selektivität vergleichen zu können, wurde statt des Cyclodextrinacrylats (CD-Ac) zusätzlich ein Triacrylat als Vernetzer eingesetzt. Die Charakterisierung des Membranmaterials erfolgte mittels DSC-Untersuchungen, IR-Spektroskopie und der Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Modul).

5.1 Oberflächenmodifizierte Membranen

Nach dem Lösungs-Diffusions-Modell erfolgt der Transport eines Moleküls durch die Membran in drei Schritten: Sorption, Diffusion und Desorption. Um das Sorptionsverhalten und somit die Trenneigenschaften einer Membran zu beeinflussen, sind β -Cyclodextrine auf der Membranoberfläche (s. Abb. 7) immobilisiert worden. Hierzu wurde von der BASF Aktiengesellschaft Poly(ethylen-co-methacrylsäure) mit einem Methacrylsäureanteil von 27,2 und 35,5 Gew.-% zur Verfügung gestellt.

Das molare Verhältnis von Ethylen zu Methacrylsäure entspricht bei einem Anteil der Methacrylsäure von 27,2 Gew.-% ca. $m:n=8:1$. Bei einem Anteil der Methacrylsäure von 35,5 % liegt das molare Verhältnis bei $m:n=5:1$.

Vor der Oberflächenmodifizierung mit β -Cyclodextrin erfolgte zunächst die Herstellung der Membranen. Dazu wurde die Poly(ethylen-co-methacrylsäure) zuerst in THF gelöst und die Polymerlösung ausgegossen. Nach dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhielt man eine Membran. Diese Membran konnte anschließend mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifiziert werden. Dazu war eine vorherige Aktivierung der Säuregruppen notwendig, indem diese in das entsprechende Säurechlorid umgesetzt wurden (s. Abb. 7).

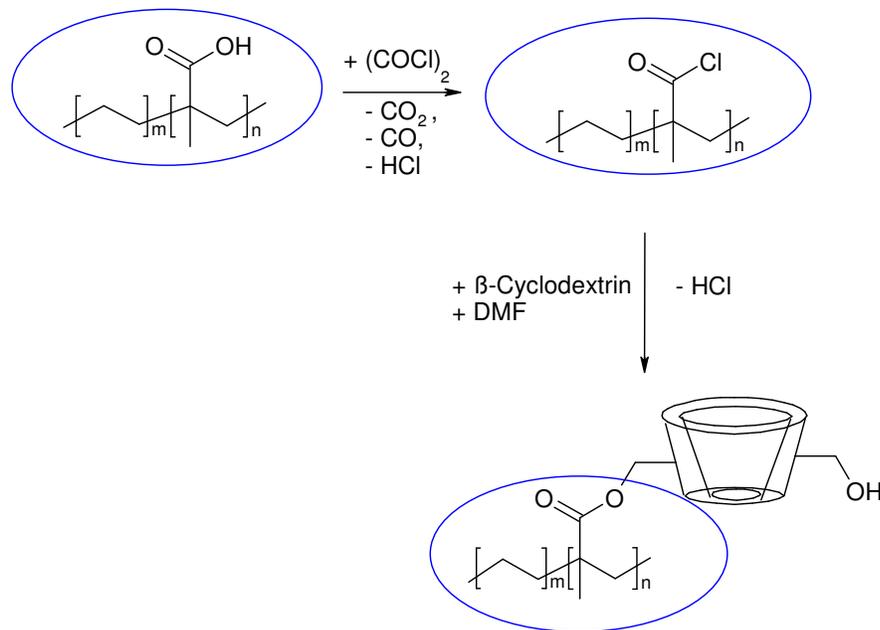


Abb. 7: Prinzip der Immobilisierung von β -Cyclodextrin an der Membranoberfläche

Die praktische Durchführung der Oberflächenmodifizierung mit β -Cyclodextrin erfolgte in drei Schritten (s. Abb. 8). Die Membran wurde zunächst in eine Lösung von Oxalylchlorid und DMF in n-Hexan eingelegt. n-Hexan wurde verwendet, da die Membran in diesem Lösungsmittel nur wenig quillt und somit nicht beim Entfernen aus der Lösung zerstört wird. Danach überführte man die Membran in eine Lösung aus β -Cyclodextrin, Pyridin und Toluol in n-Hexan. Da das β -Cyclodextrin in n-Hexan unlöslich ist, wurde dieses in Toluol gelöst. Bei der Zugabe zur Lösung fiel das β -Cyclodextrin teilweise wieder aus.

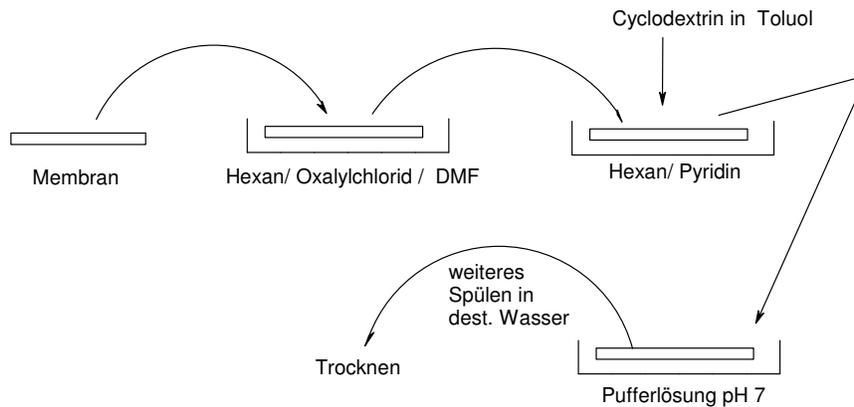


Abb. 8: Schematische Darstellung der Immobilisierung von β -Cyclodextrinen an der Membranoberfläche

Zur Entfernung des an der Oberfläche adsorbierten β -Cyclodextrins wurde die Membran erst in einer Pufferlösung (pH = 7) und dann mit destilliertem Wasser gewaschen. Zuletzt wurde die Membran im Vakuum (20 mbar) getrocknet.

5.1.1 Vernetzung des Bulkmaterials

Die bei einer Feedtemperatur von 25 °C durchgeführten Pervaporationsexperimente mit den im letzten Absatz beschriebenen oberflächenmodifizierten Membranen haben gezeigt, dass die Membranen gegenüber dem Xylolisomerengemisch nur eine geringe chemische Stabilität aufweisen. Teilweise wurde eine völlige Auflösung des Membranmaterials beobachtet. Daher war eine vorherige Vernetzung des Bulkmaterials erforderlich. Die Vernetzung erfolgte ionisch mit Aluminiumacetylacetonat bzw. kovalent mit Epikote[®] E828 (s. Tab. 6).

Tab. 6: Verwendete Vernetzerreagenzien

Substanz	Struktur	Molmasse	Bezugsquelle
Aluminiumacetylacetonat		324,31	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Reinheit: $\geq 98\%$)
Epikote [®] E828		340,41	Hanf & Nelles Düsseldorf

Bei der Vernetzung des Bulkmaterials musste ein Kompromiss zwischen der Stabilität der Membran und der für die anschließende Immobilisierung des β -

Cyclodextrins benötigten Verfügbarkeit der Säuregruppe des Polymers geschlossen werden. Die Zugabe der Vernetzer entsprach der Konzentration, die zu einer theoretischen Vernetzung von 0,1 bzw. 0,15 Äquivalenten der Säuregruppen des Polymers führt. Bei diesem Vernetzungsgrad wiesen die Membranen eine hinreichende Stabilität gegenüber Xylolisomergemischen auf.

Um das Bulkmaterial ionisch mit Aluminiumacetylacetonat zu vernetzen, wurde die Poly(ethylen-co-methacrylsäure) zusammen mit der entsprechenden Menge an Aluminiumacetylacetonat in THF gelöst. Nach dem Ausgießen der Lösung auf eine mit einem Glas- oder Metallring begrenzte silanisierte Folie, ließ man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur langsam abdampfen. Danach wurde die Folie auf 100 bis 110 °C im Vakuum (20 mbar) erwärmt. Dabei erfolgte die Zersetzung des Aluminiumacetylacetonats (s. Abb. 9) und die Vernetzung des Membranmaterials.

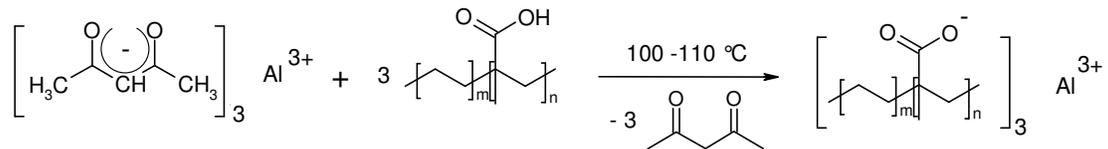


Abb. 9: Vernetzung mit Aluminiumacetylacetonat [37]

Um das Bulkmaterial mit dem Diepoxid Epikote[®] E828 zu vernetzen, wurde die entsprechende Menge an Vernetzer nach dem Lösen des Membranpolymers in THF zugegeben. Nach der Membranherstellung erfolgte ebenfalls die Vernetzung des Membranmaterials durch Erwärmen im Vakuum (20 mbar) bei 100 bis 110 °C.

5.2 Membranen aus Polyethylenglycoldiacrylaten/acrylierten Cyclodextrinen

Neben β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membranen wurden auch Membranen hergestellt, bei denen Cyclodextrine direkt in das Membranmaterial einpolymerisiert wurden. Die nächsten Kapitel beschreiben die erforderliche Funktionalisierung der Cyclodextrine bzw. der Comonomere, die Membranherstellung sowie die Charakterisierung des Membranmaterials.

5.2.1 Acrylierung von Cyclodextrin und Polyethylenglycol

Um Cyclodextrine in das Membranmaterial einpolymerisieren zu können war eine vorherige Funktionalisierung erforderlich. Dazu wurde eine Acrylierung des Cyclodextrins durch enzymatisch-katalysierte Umesterung von Methylacrylat mit Lipase 435 versucht (s. Abb. 10) [38,39]. Nach dieser Methode sollte selektiv die Umsetzung der Hydroxylgruppe der 6-Position erreicht werden. Allerdings konnte nach dieser Methode keine Acrylierung des Cyclodextrins beobachtet werden. Daher wurden acrylierte Cyclodextrine durch die Umsetzung mit Acrylsäurechlorid hergestellt (s. Abb. 10) [40]. Die Reaktion wurde in DMF durchgeführt.

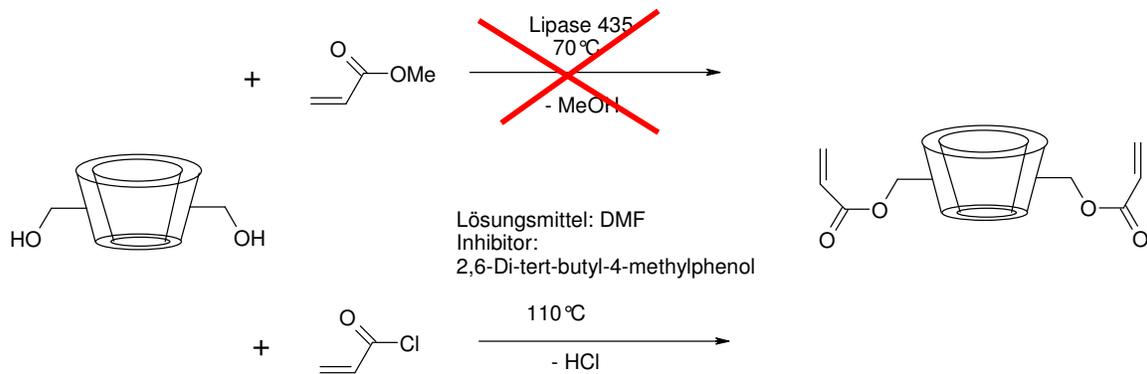


Abb. 10: Acrylierung von Cyclodextrin

Durch Zugabe einer halbäquimolaren Menge an Acrylsäurechlorid, bezogen auf alle Hydroxylgruppen des Cyclodextrins, erreicht man sowohl beim α -, als auch beim β -Cyclodextrin eine mittlere Acrylierung von 40 % aller Hydroxylgruppen. Daraus ergibt sich für das acrylierte β -Cyclodextrin (durchschnittlich 8 Acrylatgruppen) eine mittlere Molmasse $M_w \sim 1600$ g/mol und für das α -Cyclodextrin (durchschnittlich 6 Acrylatgruppen) $M_w \sim 1300$ g/mol.

Die aus acrylierten Cyclodextrinen hergestellten Membranen waren für die Verwendung in der Pervaporation und Gaspermeation zu spröde, daher musste auf die Verwendung eines Comonomers zurückgegriffen werden. Als Comonomere wurden Polyethylenglycoldiacrylate (PEG-DA) verwendet. Die Herstellung von freitragenden Filmen war nur unter Verwendung von Polyethylenglycoldiacrylaten mit einem Molgewicht größer als 10000 bzw. aus Mischungen mit niedermolekularen Polyethylenglycoldiacrylaten möglich.

Polyethylenglycoldiacrylate mit einem mittleren Molgewicht von 4000, 10000, 20000 und 35000 konnten durch eine enzymatisch katalysierte Umesterung von α -Methylmethacrylsäure hergestellt werden.

5.2.2 Membranherstellung durch photoinitierte Polymerisation

In der Literatur wird die Herstellung von freitragenden Filmen als Membranen durch Polyadditions- (z. B. Polyurethane) und Polykondensationsreaktionen (z. B. Polyester) beschrieben [23,41]. Auch werden Filme durch die Reaktion von Cyclodextrinderivaten mit PVA, Cellulose bzw. Cellulosederivaten und durch radikalische Copolymerisation von Cyclodextrinderivaten mit Vinylacetat und Methacrylaten hergestellt [42].

Während der Arbeit erfolgte die Copolymerisation ebenfalls durch eine radikalische Reaktion. Es konnten freitragende Filme mit Schichtdicken von 40 bis 70 μm hergestellt werden. Die Membranherstellung erfolgte durch eine photoinitierte Polymerisation unter Verwendung des Photoinitiators Ciba Irgacure[®] 500. Zunächst wurden die Polyethylenglycoldiacrylate, das Cyclodextrinacrylat und der Photoinitiator (2 Gew.-%) in Dichlormethan gelöst. Danach wurde die Lösung in eine Aluminiumschale ausgegossen und das Lösungsmittel im Trockenschrank bei 80 °C abgedampft. Die Polymerisation erfolgte durch Belichtung unter der UV-Lampe des Typs UV-A-Spot (Dr. Höhnle AG). Es handelt sich bei dem verwendeten UV-Strahler um eine Quecksilberhochdrucklampe, die überwiegend im UV-A-Bereich (315-420 nm) emittiert. Die Anregung des Photoinitiators, die zur Radikalbildung führt, erfolgt in diesem Spektralbereich. Die UV-Lampe besitzt zusätzlich Anteile im UV-B- sowie im UV-C-Bereich. Die Bestrahlungsdauer betrug bei den Membranen aus PEG-DA/Cyclodextrin jeweils 30 Sekunden. Zur besseren Reproduzierbarkeit der Membranherstellung wurde später eine UV-Box verwendet, da so die Strahlungsintensitäten und die Belichtungsdauer exakt reproduziert werden können. Die Strahlungsintensitäten wurden mit einem UV-Puk (UV-3c-T ComPort) der Firma UV-Design bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass beim Einsatz der UV-Box niedrigere Strahlungsintensitäten gemessen wurden als bei den Anfangsversuchen (s. Tab. 7).

Tabelle 7: Strahlungsintensitäten

Wellenlängenbereich	Strahlungsintensität [mW/cm ²] (vor Fertigstellung der UV-Box)	Strahlungsintensität [mW/cm ²] (UV-Box) Entfernung der Lampe zum Objekt: 48 cm
UV-A	43	27
UV-B	25	9
UV-C	4	3

Membranherstellung

Nach der Belichtung wurden die Membranen für 12 h bei 90 °C im Vakuum (20 mbar) getrocknet.

Folgende Membranen wurden für die Isomerentrennung und Aromaten-/Aliphaten-Trennung hergestellt (s. Tab. 8)

Tab. 8: Zusammensetzung der Membranen, die durch photoinitierte Polymerisation hergestellt wurden und zur Isomerentrennung bzw. Aromaten/Aliphaten-Trennung eingesetzt wurden.

Zusammensetzung	Molverhältnis der Komponenten	Membranen	Bestrahlungsdauer [s]
PEG-DA 10000/ β -CD-Ac	1:3	M4, M5	30
PEG-DA 10000/ PEG-DA 4000/ β -CD-Ac	1:4.12	M14	30
PEG-DA 10000/ PEG-DA 4000/ β -CD-Ac	1:3:6	M3, M13, M15, M16, M17, M18, M19, M20*	30
PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Ac	1:3:6	M21*, M22*, M23*	30
PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat	1:3:6	M24*	60
PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat	1:3:9	M25*	60
PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat/Me- β -CD	1:3:6:2	M26*	60
PEG-DA 35000/PEG-DA 20000/ β -CD-Ac	1:2:21	M27*	30
PEG-DA 35000/PEG-DA 20000/ α -CD-Ac	1:2:21	M28*	30
PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Ac	1:3:3	M29*	30
PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Ac	1:3:3	M30*	30

* in der UV-Box belichtet

Um den Einfluss des α -/ β -CD-Acrylats auf die Trenneigenschaften einer Membran hinsichtlich der Aromaten/Aliphaten-Trennung (Toluol/Cyclohexan) zu untersuchen, wurden auch Membranen hergestellt, bei denen das α -/ β -CD-Acrylat durch einen Vernetzer (Triacrylat) ersetzt wurde. Das nächste Kapitel beschreibt die Besonderheiten, die bei der Herstellung von Membranen aus PEG-DA/Triacrylat zu beachten sind.

5.2.3 Verwendung von Triacrylat

Beim Triacrylat ($M_w \sim 1000$) handelt es sich um ein Polyethylenglycoltriacrylat (s. Abb. 11). Bis auf die längere Belichtungszeit von 60 statt 30 Sekunden erfolgte die Herstellung der Membranen analog zur Herstellung der Membranen mit Cyclodextrinacrylat als Vernetzer. Bei gleichem Abstand zur UV-Lampe, wie bei der Herstellung der Membranen aus PEG-DA/Cyclodextrinacrylat, reichte eine Belichtungszeit von 30 Sekunden zur Filmbildung nicht aus.

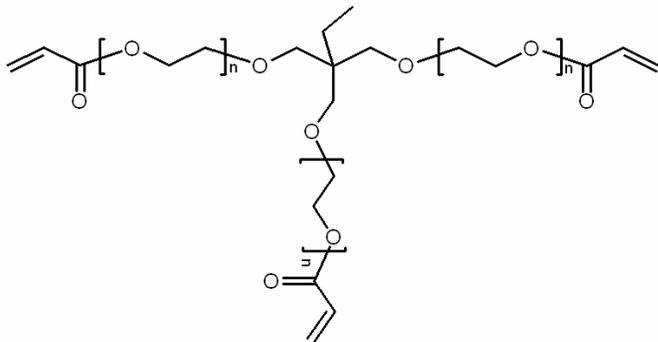


Abb. 11: Triacrylat

Es wurden Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat mit einem Molverhältnis 1:3:6 und 1:3:9 hergestellt. Bei höherer Konzentration an Triacrylat trat häufig Phasenseparation auf oder die Membranen waren zu spröde. Um den Einfluss des β -Cyclodextrins auf die Trenneigenschaften dieser Membranen zu untersuchen wurde Methoxy- β -Cyclodextrin (Me- β -CD) in eine Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (1:3:6) eingemischt. Es musste auf das methylierte β -Cyclodextrin zurückgegriffen werden, da das β -Cyclodextrin eine zu geringe Löslichkeit im Monomerenmischung aufwies. Diese Membranen wurden nur zur Aromaten/Aliphaten-Trennung verwendet.

6 Charakterisierung von oberflächenmodifizierten Membranen

Zunächst wurde untersucht, ob die Oberflächenmodifikation einen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur (T_g) der Polymere hat. Daraufhin wurde der Erfolg der Oberflächenmodifizierung anhand verschiedener Methoden untersucht.

Cyclodextrine sind in der Lage, mit diversen Substanzen Einschlussverbindungen einzugehen, welche zum Beweis einer Oberflächenmodifikation genutzt werden können. Eine Untersuchung war der Iodtest [43]. Cyclodextrine bilden mit Iod Einschlussverbindungen und anhand der daraus resultierenden Färbung der Membranen kann eine qualitative Oberflächenmodifizierung nachgewiesen werden. Cyclodextrine bilden ebenfalls mit organischen Farbstoffen Einschlussverbindungen [44]. Anschließende Fluoreszenzuntersuchungen können zeigen, wie sich die Cyclodextrine an der Membranoberfläche verteilen.

Eine direkte Untersuchung der Membranoberfläche wurde durch AFM durchgeführt.

6.1 DSC-Untersuchungen

Die mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (Anteil der Methacrylsäure: 27,2 Gew.-%) wurden mittels DSC untersucht. Um den Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Glasübergangstemperatur zu untersuchen, wurde von einer vorhergehenden Vernetzung des Bulkmaterials abgesehen. Die Messungen wurden mit zwei verschiedenen Proben oberflächenmodifizierter Membranen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tab. 9: Ergebnisse der DSC-Messungen

Membrantyp	T_g [°C]	mp [°C]
β -Cyclodextrin oberflächenmodifiziert	45/49	85/86
Vergleichsmembran	40/42	77/81

Die DSC-Untersuchungen zeigten, dass durch eine Oberflächenmodifizierung mit β -Cyclodextrin sowohl die Glasübergangstemperatur als auch der Schmelzbereich des Membranpolymers geringfügig erhöht wird. Dies weist auf eine Vernetzungsreaktion an der Membranoberfläche hin. Zusätzlich zeigten Lösungsversuche, dass oberflächenmodifizierte Membranen nicht mehr vollständig in THF löslich sind.

6.2 Iodtest

Durch den Iodtest kann die Oberflächenmodifikation mit Cyclodextrinen qualitativ nachgewiesen werden. Cyclodextrine bilden unter anderem mit Iod oder Iodiden (I_3^- , I_5^-) Wirt-Gast-Beziehungen [45,46]. Dazu gibt man eine geringe Menge an Iod in einen Exsikkator und bringt die mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierte Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%) ein. Zum Vergleich wurde zusätzlich eine unmodifizierte Membran (Blindprobe) aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%) hinzu gegeben. Um eine Verfärbung durch an der Oberfläche adsorbiertes β -Cyclodextrin auszuschließen, wurde die Blindprobe vorher in eine Lösung von β -Cyclodextrin in n-Hexan/Toluol eingelegt, gespült und getrocknet. Verbleiben die Membranstücke etwa 1-2 Stunden im Exsikkator, verfärbt sich die β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierte Membran deutlich braun, während die Blindprobe nur eine geringe Verfärbung aufweist (s. Abb. 12).

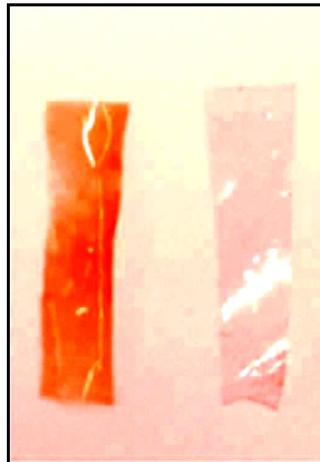


Abb. 12: nach 1-2 Stunden aus dem Exsikkator entfernte Membranstücke. Links: mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierte Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%). Rechts: Blindprobe aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%).

6.3 Fluoreszenzspektroskopie

Die Untersuchungen der oberflächenmodifizierten Membranen wurden mittels Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt, wobei man die Eigenschaft des Cyclodextrins, andere organische Verbindungen, wie Fluoreszenzfarbstoffe zu komplexieren, nutzt [44,47,48]. Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%) wurde in THF gelöst und auf einen Objektträger aufgebracht. Nach dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bildete das Copolymer auf dem Objektträger eine dünne (ca. 10 μ m) Membran. Diese wurde dann nach der Aktivierung über das Säurechlorid mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifiziert (s. Kapitel 13.4). Damit sich

die Membran während der Modifikation nicht vom Objektträger ablöst, wurde diese mittels eines Rahmens fixiert (s. Abb. 13).

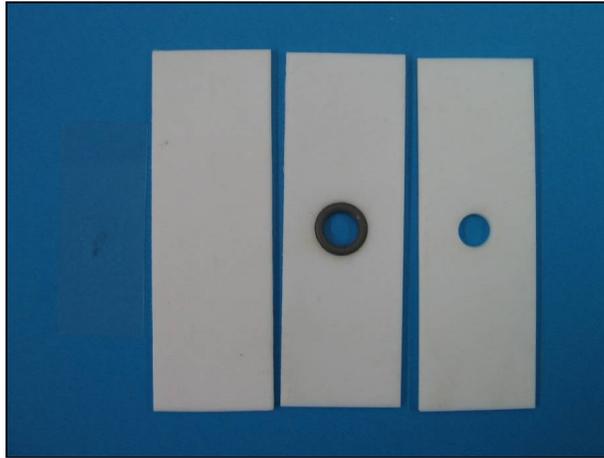


Abb. 13: Zur Modifizierung der Membranoberfläche verwendeter Rahmen

Um die Cyclodextrine an der Membranoberfläche zu detektieren wurde der Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin 110 verwendet (s. Abb. 14).

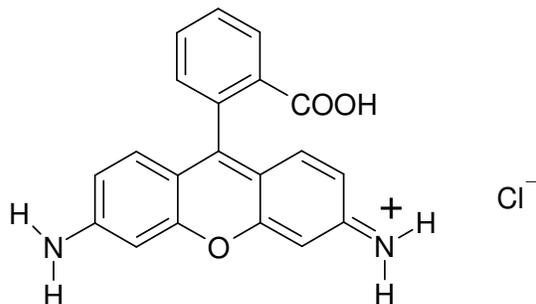


Abb. 14: Rhodamin 110 (Hydrochlorid)

Eine stark verdünnte wässrige Lösung dieses Farbstoffes wurde auf die Membran aufgebracht und das Verhalten des Farbstoffes mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht (s. Abb. 15). Als Vergleich diente eine Membran, die zum Säurechlorid aktiviert, aber nicht mit β -Cyclodextrin umgesetzt wurde (Blindprobe). Wie man anhand der Fluoreszenzaufnahmen erkennt, ist die Affinität der mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membran hinsichtlich des Fluoreszenzfarbstoffes deutlich höher.

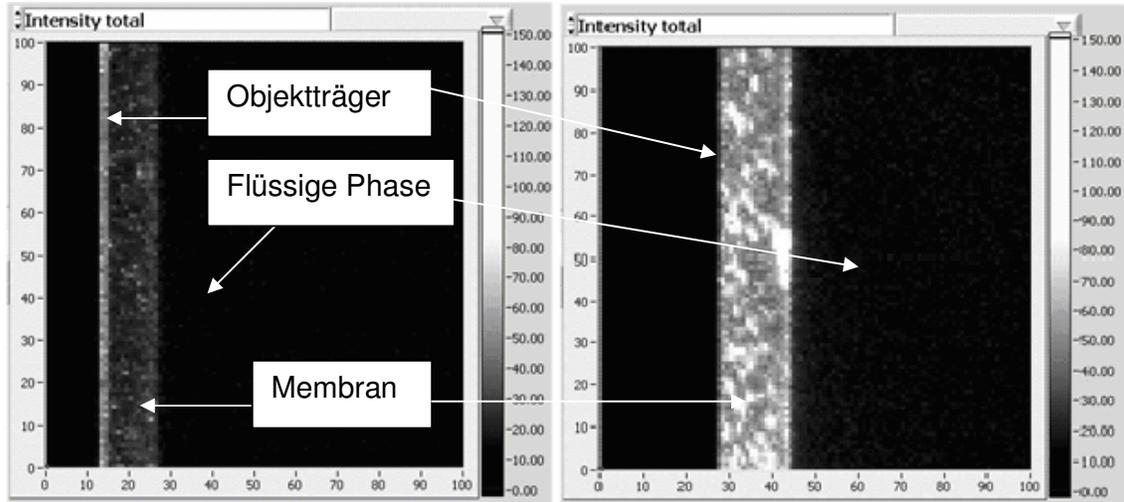


Abb. 15: Fluoreszenzaufnahme in der Z-Ebene; links: nicht modifizierte Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%), rechts: β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierte Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%); Argon-Laser (476,5 nm/14,7 μ W), Dichromatischer Spiegel: Q 485 LP, Filter: 520 / 60, Objektiv: 60x Wasser Immersion, Scanbereich: 100 x 100 Pixel: 48,35 x 48,45 μ m

Es wurde außerdem eine Fluoreszenzaufnahme von der Membranoberfläche einer oberflächenmodifizierten Membran aufgenommen (s. Abb. 16). Sie zeigt, dass die Cyclodextrine Domänen an der Membranoberfläche bilden.

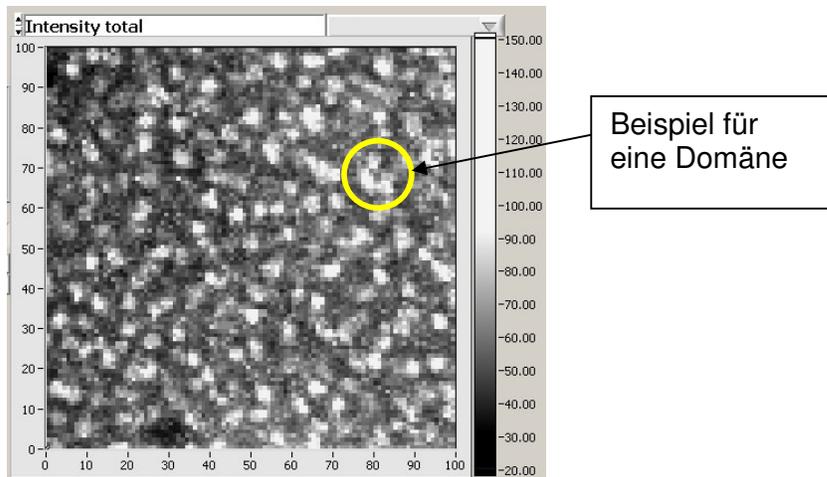


Abb. 16: Fluoreszenzaufnahme der Oberfläche einer mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%)

6.4 AFM-Aufnahmen

Die Oberfläche von Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%) wurde mittels AFM untersucht. Der schematische Aufbau des Atomic-force Mikroskop ist in Abb. 17 dargestellt.

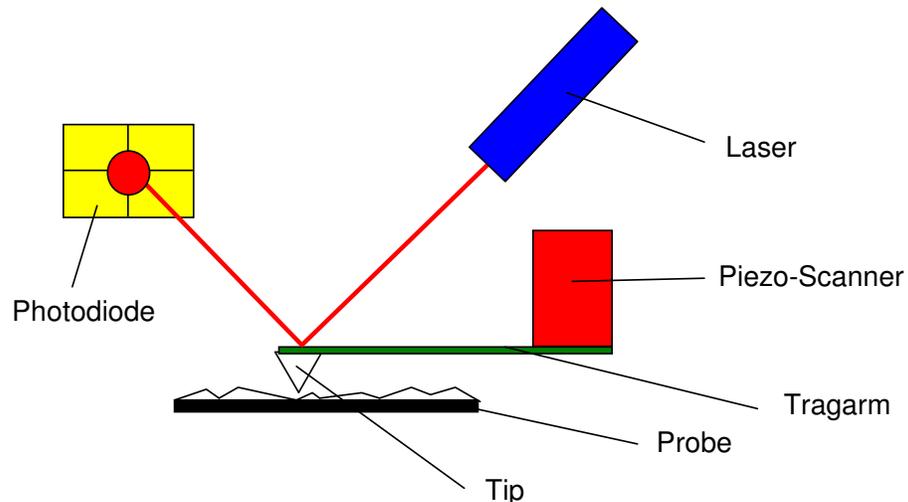


Abb. 17: Schematischer Aufbau des Atomic-force Mikroskops

Es werden dabei die Wechselwirkungen zwischen dem „Tip“ und der Membranoberfläche detektiert. Ein wichtiger Faktor für die erreichbare Auflösung des AFM ist von der Größe des verwendeten Tips abhängig. Ist die Spitze des Tips größer als die Strukturen an der untersuchten Probenoberfläche, so erscheinen diese Strukturen vergrößert.

Bei den Untersuchungen handelte es sich jeweils um eine mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierte Membran und eine unmodifizierte Membran (Vergleichsprobe). Zur Probenvorbereitung wurden 300 mg des Polymers in 5 ml THF gelöst und 250 μ l der Polymerlösung auf einen Wafer aus Glimmer (Größe des Wafers: 1 x 1 cm) aufgebracht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bildete sich auf dem Wafer eine dünne Polymerschicht mit einer Dicke von ca. 5 μ m. Die Oberflächenmodifizierung der Polymerschicht erfolgte analog der Präparation der Proben, die für die Fluoreszenzspektroskopie verwendet wurden. Bei der Präparation der Blindprobe erfolgte ebenfalls die Aktivierung der Carboxylgruppen des Polymers durch die Umsetzung in das entsprechende Säurechlorid. Allerdings wurden die Gruppen nicht mit β -Cyclodextrin umgesetzt, sondern durch die Zugabe von Wasser wieder deaktiviert. Die AFM-Aufnahmen der Vergleichsprobe sind in Abb. 18 dargestellt.

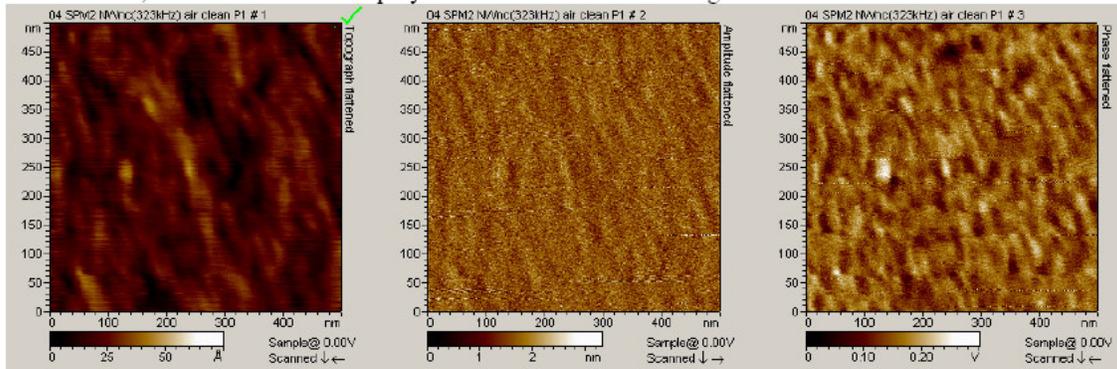


Abb. 18: AFM-Aufnahmen der Oberfläche einer unmodifizierten Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%) (Vergleichsprobe)

Die linke Aufnahme (Abb. 18) zeigt die Topographie der Membranoberfläche, die mittlere Aufnahme stellt das Amplitudenbild dar. Durch das Amplitudenbild können besonders feine Strukturen an der Oberfläche detektiert werden. Die rechte Aufnahme zeigt Phasenübergänge an der Membranoberfläche. Ein Phasenübergang erfolgt, wenn eine Änderung der Materialeigenschaften auftritt.

Vergleicht man die Aufnahmen der Vergleichsprobe mit denen einer oberflächenmodifizierten Membran (s. Abb. 19), so stellt man deutliche Unterschiede in der Beschaffenheit der Oberfläche fest.

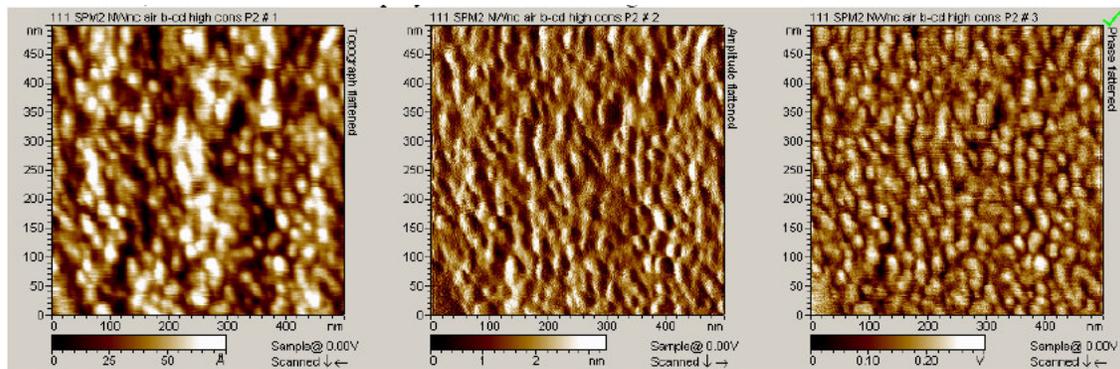


Abb. 19: AFM-Aufnahmen der Oberfläche einer mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%)

An der Oberfläche der oberflächenmodifizierten Membran erkennt man Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 20 bis 30 nm. Zwar besitzt das β -Cyclodextrin mit ca. 1,7 nm einen sehr viel geringeren Durchmesser, allerdings erfolgt durch die Form des Tips eine Vergrößerung der Strukturen. Ob es sich allerdings tatsächlich um einzelne Cyclodextrine handelt oder vielmehr um aus mehreren Cyclodextrinmolekülen bestehende Cluster, konnte bislang nicht ermittelt werden.

7 Charakterisierung von Membranen aus CD-Ac/PEG-DA und Triacrylat

Die Charakterisierung war für diese Membranen nur begrenzt durchführbar, weil das Membranmaterial nach der Belichtung in Lösungsmitteln wie beispielsweise Trichlormethan, Dichlormethan, DMF, THF oder Aceton nicht mehr löslich war. Die Analyse mittels NMR-Spektroskopie oder MALDI-TOF war daher nicht möglich. Auch die Untersuchung der Membranen durch die Fluoreszenzspektroskopie konnte keine Ergebnisse liefern, da die Membranen in polaren Lösungsmitteln quollen und sich so vom Objektträger ablösten. In unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan oder Cyclohexan war der Fluoreszenzfarbstoff unlöslich.

7.1 IR-Spektren

Von den verschiedenen Membranmaterialien wurden Reflektions-IR-Spektren aufgenommen. Als Beispiel ist hier ein Spektrum einer Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -Cyclodextrinacrylat (Molverhältnis 1:3:6) (s. Abb. 20) abgebildet. Es wurden insgesamt drei unabhängig voneinander hergestellte Membranproben gemessen.

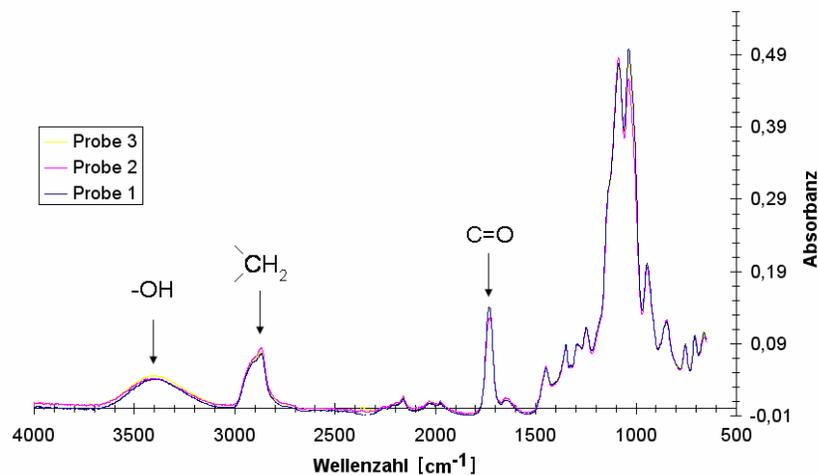


Abb. 20: IR-Spektren von drei Membranproben der Zusammensetzung PEG-DA-10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6)

Man findet eine –OH-Schwingung (Wasserpeak/Alkoholgruppen des β -Cyclodextrins) zwischen 3700 bis 3100 cm^{-1} . Die C-H-Valenzen liegen im typischen Bereich von ca. 2900 cm^{-1} . Die Carboxylschwingung der Estergruppe findet sich bei ca. 1740 cm^{-1} . Die C-H-Valenzen der Acrylatgruppen sind in diesen Spektren nicht zu finden.

7.2 Zug-Dehnungs-Verhalten

Eine Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -Cyclodextrinacrylat (Molverhältnis 1:3:6) und eine Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (Molverhältnis 1:3:6) wurden auf ihr Zug-Dehnungs-Verhalten bei Raumtemperatur untersucht. Das Zug-Dehnungsdiagramm wurde jeweils mit verschiedenen Proben derselben Membran durchgeführt. Das Ziel dieser Messungen war, die unterschiedliche Morphologie der mit β -Cyclodextrinacrylat bzw. der mit Triacrylat vernetzten Membranen aufzuzeigen. Eine entscheidende Größe ist in diesem Zusammenhang das so genannte E-Modul. Das E-Modul lässt sich aus der Steigung der Zug-Dehnungskurve im Punkt der Anfangsdehnung $\varepsilon = 0$ (in %) bestimmen [49,50]. In den folgenden Zug-Dehnungs-Diagrammen ist allerdings nicht die Dehnung ε sondern das Dehnverhältnis (λ) aufgetragen. Die Dehnung berechnet sich nach:

$$\varepsilon = \lambda - 1 \quad (\text{Gl. 14})$$

Das E-Modul berechnete sich aus der Steigung der Kurve im Nullpunkt. Für die Membranproben aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -Cyclodextrinacrylat beträgt der Mittelwert des E-Moduls von 22 MPa/mm (s. Abb. 21).

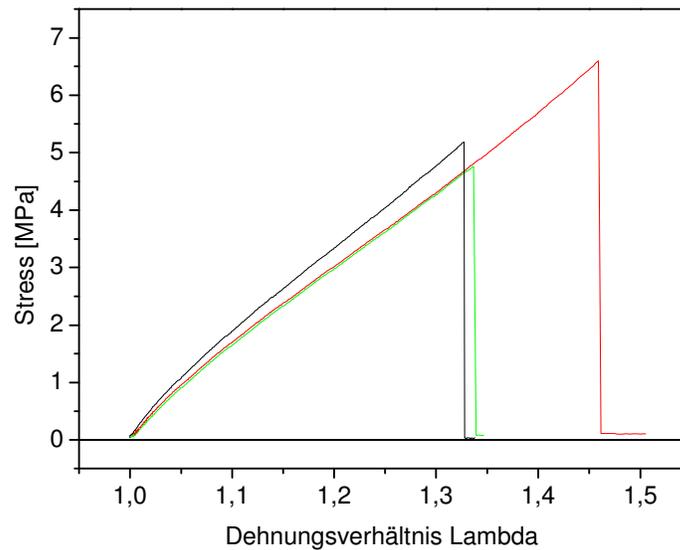


Abb. 21: Messung des Zug-Dehnungs-Verhalten einer Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -Cyclodextrinacrylat (Molverhältnis 1:3:6).

Eine weitere wichtige technische Größe, die sich aus dem Zug-Dehnungs-Diagramm bestimmen lässt, ist die Reißdehnung ϵ_R . Diese ist erreicht, wenn die Zug-Dehnungskurve abknickt und kann aus dem entsprechenden Werten für λ nach Gl. 14 berechnet werden. Die Werte für die Reißdehnung lagen für die Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -Cyclodextrinacrylat zwischen $\epsilon_R = 0,3$ bzw. $\epsilon_R = 0,5$. Die Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (Molverhältnis 1:3:6) (s. Abb. 22) besitzen einen Mittelwert für das E-Modul von nur 6 MPa/mm. Die Werte für die Reißdehnung liegen bei dieser Membran zwischen $\epsilon_R = 0,8$ und $\epsilon_R = 0,9$. Ersetzt man das β -Cyclodextrinacrylat im gleichen Molverhältnis durch das Triacrylat, so zeigen die Membranen ein geringeres E-Modul bei einer höheren Reißdehnung.

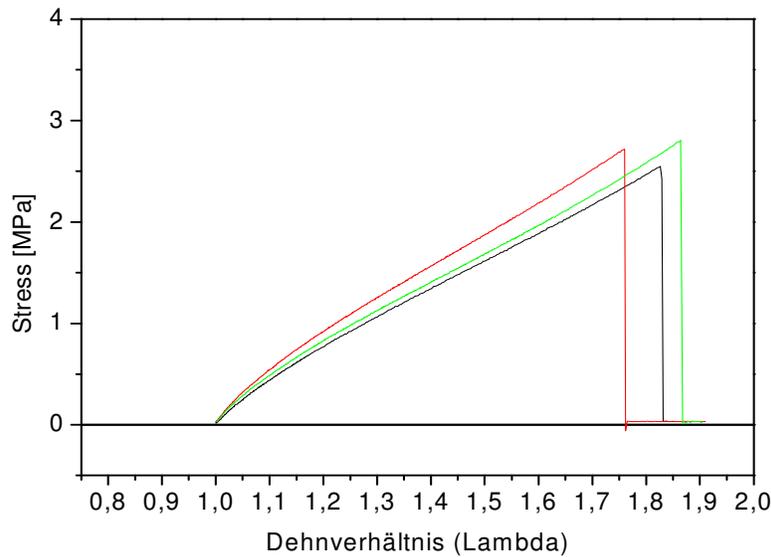


Abb. 22: Messung des Zug-Dehnungs-Verhalten dreier Proben aus einer Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (Molverhältnis 1:3:6)

Ein niedrigeres E-Modul bei höherer Reißdehnung bedeutet, dass die Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat verglichen mit der Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -Cyclodextrinacrylat eine höhere Flexibilität aufweist. Das lässt sich damit erklären, dass das Triacrylat eine höhere Kettenbeweglichkeit gegenüber dem „starren“ β -Cyclodextrinacrylat aufweist.

Beide Membrantypen weisen ein „gummi-elastisches“ Dehnungsverhalten auf. Dieses Zug-Dehnungs-Verhalten findet man bei amorphen, vernetzten Polymeren oberhalb ihrer Tg. Die Zug-Dehnungsdiagramme sind nicht linear, sondern zeigen eine negative Krümmung im Bereich kleiner und mittlerer Deformationen und eine positive Krümmung im Bereich hoher Deformationen.

8 Apparaturen und Durchführung der Messungen

Die nächsten Kapitel beschreiben den Aufbau der für die Gastrennung bzw. Pervaporation verwendeten Apparaturen. Außerdem werden die Durchführung und die Auswertungsmethoden beschrieben.

8.1 Aufbau der Gaspermeationsapparatur

Die zur Charakterisierung der Trenneigenschaften der jeweiligen Membranen verwendete Apparatur eignet sich sowohl für Permeationsmessungen von Reingasen als auch von Gasgemischen. Abb. 23 zeigt den schematischen Aufbau dieser Apparatur.

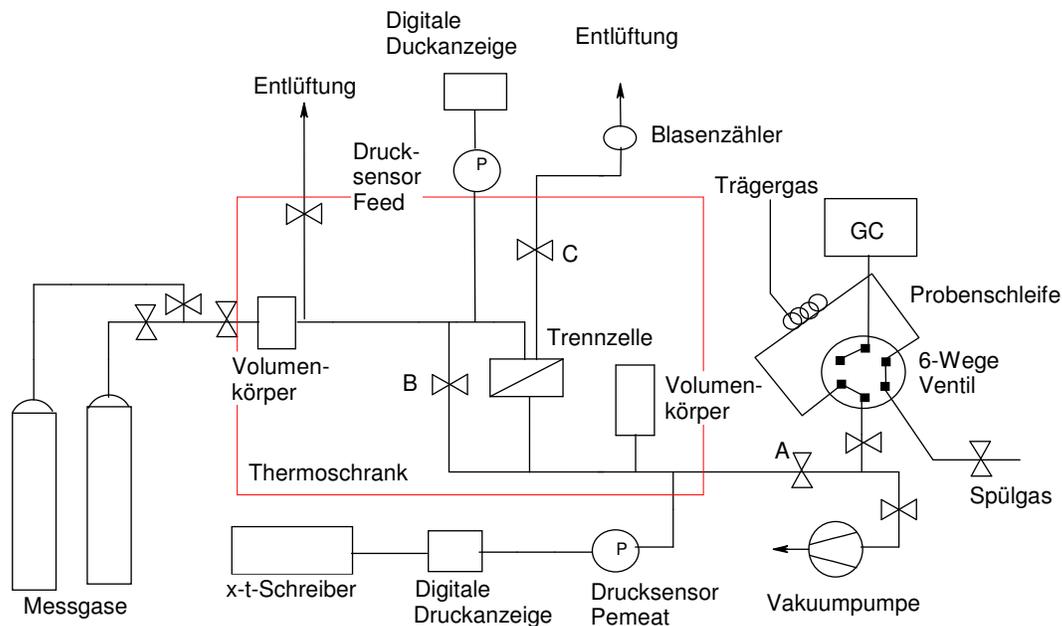


Abb. 23: Schematischer Aufbau der Gaspermeationsapparatur [51]

Die Feedseite der Apparatur besteht aus dem Anschluss für die Messgase, einem Volumenkörper und einem Drucksensor (Messbereich von 0-200 bar). Die Zuleitung für das Gas führt von der Feedseite über die Trennzelle zu der mit einem Blasenähler versehenen Entlüftung. Die Trennzelle ist in Abb. 24 detailliert dargestellt.

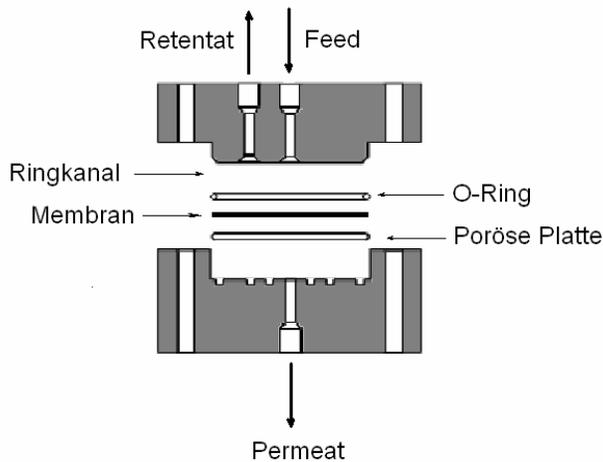


Abb. 24: Detaillierter Aufbau der Trennzelle [51]

Auf der Permeatseite befindet sich der Anschluss zur Vakuumpumpe, ein Drucksensor (Messbereich von 0-1,5 bar) mit angeschlossenem x,t-Schreiber und ein Volumenkörper. Zusätzlich ist die Apparatur auf der Permeatseite mit einer Dosierschleife verbunden, die zu einem Gaschromatographen führt. Der Gaschromatograph des Typs GC-14 B der Firma Shimadzu dient bei Mischgasexperimenten zur Analyse der Gaszusammensetzung im Permeatraum. Durch das Öffnen der Faltschleiventile besteht die Möglichkeit, sowohl den Feedraum als auch den Permeatraum zu evakuieren. Die Trennzelle, die Volumenkörper und große Teile der Zuleitungen befinden sich in einem Thermoschrank, so dass eine konstante Messtemperatur gewährleistet werden kann. Die Volumenkörper dienen zu einer Vergrößerung des Feed- und Permeatraums und um Druckschwankungen auszugleichen.

8.2 Durchführung und Auswertung der Gaspermeationsmessungen

Zu Beginn der Messung wird die Membran in die Trennzelle eingelegt. Um eine Faltenbildung der Membran zu verhindern wird auf der Permeatseite Vakuum angelegt. Die Membran wird dann glatt auf ein Filterpapier, das sich zum Schutz der Membran auf der porösen Metallplatte befindet, aufgelegt. Nach dem Verschließen der Trennzelle wird das Ventil A zur Vakuumpumpe geschlossen und die Membran auf Dichtigkeit geprüft. Um Fremdgas aus der Apparatur zu entfernen, evakuiert man anschließend die gesamte Apparatur. Danach wird die Permeatseite wieder von der Feedseite durch das Schließen des Ventils B abgetrennt und der gewünschte Feedgasdruck eingestellt. Mittels eines Temperaturfühlers wird im

Thermoschrank eine Temperatur von 35 °C eingestellt. Damit sämtliche Verunreinigungen, z.B. Fremdgase entfernt werden, evakuiert man die Permeatseite für 12-24 Stunden. Dann kann die Messung gestartet werden. Um bei Gasgemischen eine Anreicherung einer Komponente an der Membranoberfläche zu verhindern, wird das Ventil C leicht geöffnet. Der Gasstrom kann mit Hilfe des Blasen Zählers eingestellt werden. Der Gasfluss durch die Membran wird durch die sogenannte Druckanstiegsmethode bestimmt. Das Ventil A zur Vakuumpumpe wird dabei geschlossen und der Anstieg des Druckes im Permeatraum durch den x,t-Schreiber aufgenommen. Nach dem Erreichen des stationären Zustandes, ergibt der Druckanstieg eine Gerade mit der Steigung $\Delta p^P/\Delta t$. Die Permeabilität berechnet sich nach:

$$P = \frac{\Delta p^P}{\Delta t \cdot (p^F - p^P)} \cdot \frac{V^P \cdot \delta \cdot V_m}{R \cdot T \cdot A} \quad (\text{Gl. 15})$$

V^P	Permeatvolumen: 65 cm ³
R	Allgemeine Gaskonstante (J/(Kmol))
T	Temperatur (K)
$(p^F - p^P)$	Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite (bar)
V_m	molares Volumen des permeierenden Gases bei Standardtemperatur und -druck (STP) (l/mol)
A	Fläche der Membran (cm ²)
δ	Dicke der Membran (cm)

Die Permeabilität wird in „barrer“ angegeben.

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung im Permeatraum verwendet man einen Gaschromatographen. Das Gasgemisch gelangt mittels eines Dosierventils direkt von der Dosierschleife (Volumen: 1 ml) auf die Trennsäule (Typ: Hp-AL/H, 30m x 0,530 mm, 15,0 µm der Firma Agilent Technology)). Die genaue Durchführung der Analyse der Gaszusammensetzung wurde bereits von Sandra Hess in ihrer Dissertation beschrieben [51].

8.3 Aufbau der Pervaporationsapparatur

Die Pervaporationsexperimente wurden an zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Der Aufbau dieser Apparaturen ist in den Abb. 25 und 26 schematisch dargestellt.

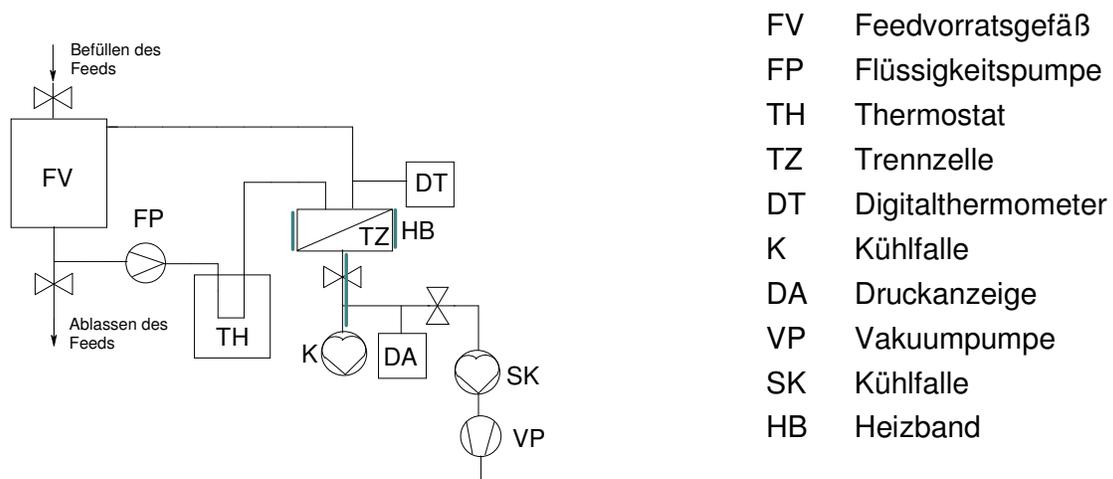


Abb. 25: Schematischer Aufbau der Pervaporationsapparatur 1 (Feedtemperatur bis 80 °C möglich)

Mit der Apparatur 1 in Abb. 25 konnten die Pervaporationsexperimente bei Feedtemperaturen bis 80 °C und mit der Apparatur 2 aus Abb. 26 bei Feedtemperaturen bis 60 °C durchgeführt werden.

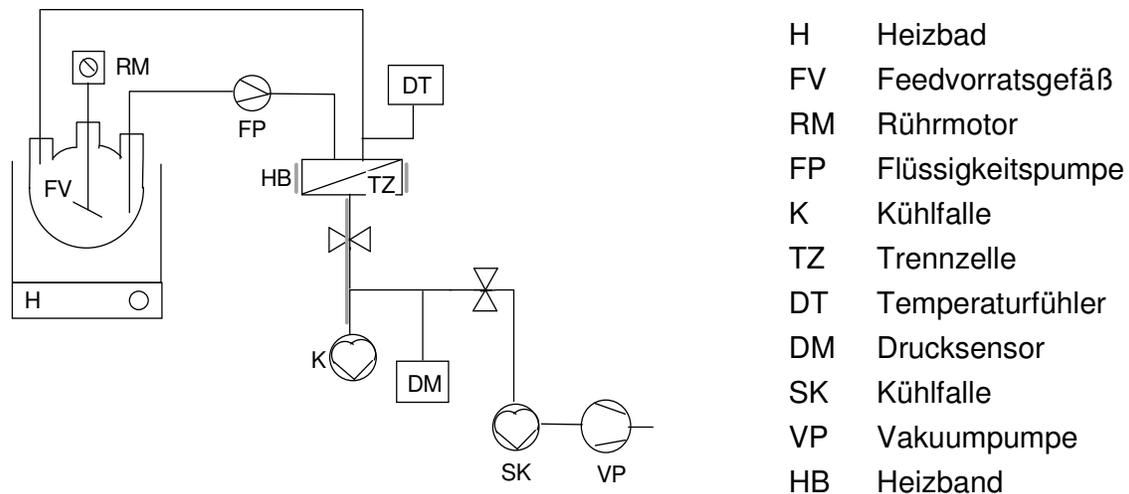


Abb. 26: Schematischer Aufbau der Pervaporationsapparatur 2 (Feedtemperatur bis 60 °C möglich)

8.4 Durchführung und Auswertung der Pervaporationsmessungen

Das Einlegen der Membran in die Trennzelle erfolgt wie in Kapitel 8.2 beschrieben. Eine Umwälzpumpe leitet das Feedgemisch über die Membran. Das Retentat fließt wieder zurück ins Feedvorratsgefäß. Durch das Einschalten der Heizbänder bzw. des

Thermostaten wurde das Feedgemisch auf die entsprechende Messtemperatur erwärmt. Erreicht das Feedgemisch die gewünschte Feedtemperatur, kann die Messung gestartet werden. Mittels flüssigem Stickstoff wird das Permeat auskondensiert. Der Permeatdruck wird durch kurzes regelmäßiges Öffnen des Ventils zur Vakuumpumpe auf 15-30 mbar gehalten.

Durch Auswiegen des Kondensats wurden die entsprechenden Flüsse bestimmt. Bei den Pervaporationsexperimenten kann die Zusammensetzung des Feeds und des Permeats durch die Bestimmung des Brechungsindex oder mittels gaschromatographischer Analyse bestimmt werden. Dazu ist eine vorherige Kalibrierung erforderlich (s. Anhang).

9 Experimentelle Untersuchungen

Zunächst werden die Ergebnisse der Trennung von 1-Buten/iso-Buten in der Gaspermeation vorgestellt. Das Gasgemisch, eine Mischung von 50:50 Vol.-% von 1-Buten/iso-Buten wurde von der Firma Messer Group GmbH bezogen. Die Gaspermeationsexperimente wurden sowohl mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%) als auch mit Membranen aus PEG-DA/ β -CD-Acrylat durchgeführt. Die oberflächenmodifizierten Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) wiesen gegenüber dem Gasgemisch eine ausreichende chemische als auch mechanische Stabilität auf, so dass eine vorhergehende Vernetzung im Bulk nicht erforderlich war. Es folgen die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente, die mit den p-Xylol/o-Xylol-Isomerengemischen (50:50 Gew.-%) durchgeführt wurden. Da die mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membranen bei Raumtemperatur gegenüber der Xylolisomermischung keine ausreichende chemische Beständigkeit aufwiesen, musste eine vorherige ionische bzw. kovalente Vernetzung im Bulk erfolgen. Der Einfluss des entsprechenden Vernetzungsreagenzes auf die Trenneigenschaften der oberflächenmodifizierten Membranen wird diskutiert.

Die oberflächenmodifizierten Membranen wurden ausschließlich auf ihre Eignung zur Auftrennung von Isomerengemischen (1-Buten/iso-Buten und p-/o-Xylol) untersucht. Die Membranen aus Polyethylenglycoldiacrylat (PEG-DA) und α -/ β -Cyclodextrinacrylat (α -/ β -CD-Ac) bzw. Triacrylat wurden zusätzlich zur Auftrennung von Aromaten-/Aliphategemischen (Toluol/Cyclohexan) verwendet.

9.1 Isomerentrennung: 1-Buten/iso-Buten

Die Trennung von 1-Buten/iso-Buten (50:50 Vol.-%) wurde mit einer β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membran (M1) als auch mit einer unmodifizierten Membran (M2) aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (Methacrylsäureanteil im Polymer: 27,2 Gew.-%) durchgeführt. Die Feedtemperatur betrug 35 °C und der Feeddruck 2 bar. Die Gaspermeationsexperimente zeigten, dass die Selektivität der unmodifizierten Membran bei $\alpha = 1,25$ und bei der oberflächenmodifizierten Membran bei $\alpha = 1,22$ liegt. Es permeiert in beiden Fällen bevorzugt 1-Buten. Da die Werte für die Selektivitäten nur 2,4 % voneinander abweichen, liegen diese Abweichungen im Fehlerbereich. Sowohl die oberflächenmodifizierten Membran als auch die unmodifizierte Membran wiesen demnach kaum Unterschiede in der Selektivität auf.

Die Membranen zeigten zudem keine unterschiedlichen Werte für die Gesamtpermeabilität. Dieser lag sowohl bei der oberflächenmodifizierten Membran als auch bei der unmodifizierten Membran bei 8 barrer.

Zur Auftrennung von Gasgemischen aus 1-Buten/iso-Buten wurden auch die Membranen verwendet, bei denen die Cyclodextrine direkt in das Membranmaterial einpolymerisiert wurden. Die Experimente wurden ebenfalls bei einer Feedtemperatur von 35 °C und einem Feeddruck von 2 bar durchgeführt. Die Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (M3) (Molverhältnis: 1:3:6) zeigten bei einer Permeabilität von 3 barrer eine geringe Selektivität von $\alpha = 1,36$. Es permeiert auch hier bevorzugt 1-Buten.

Des Weiteren wurden Membranen aus PEG-DA 10000/ β -CD-Acrylat mit einem Molverhältnis der Monomeren von 1:3 (M4/M5) zur Auftrennung der Butenisomerengemische eingesetzt (s. Tab. 10). Der Mittelwert für die Gesamtpermeabilität lag bei diesen Membranen bei 11 barrer und der Mittelwert für die Selektivität bei $\alpha = 1,16$.

Tab. 10: Ergebnisse der Gaspermeationsexperimente (Feedgemisch: 1-Buten/iso-Buten 50:50 Vol.-%) von Membranen aus PEG-DA 10000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3) bei einer Feedtemperatur von 35 °C. Feeddruck 2 bar.

Membran	Selektivität	Gesamtpermeabilität [barrer]
M4	1,10	12
M5	1,21	10
Mittelwert	1,16	11

Verglichen mit der Membran (M3) aus PEG-DA 10000/4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) wiesen die Membranen (M4/M5) aus PEG-DA 10000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3) eine niedrigere Selektivität bei höheren Gesamtpermeabilitäten auf. Die zusätzliche Verwendung von PEG-DA 4000 führt demnach zu einer höheren Vernetzung im Membranpolymer.

Die Messungen haben gezeigt, dass sich eine Oberflächenmodifikation mit β -Cyclodextrin nicht auf die Trenneigenschaften der Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) auswirkt. Die Membranen, bei denen das β -Cyclodextrin einpolymerisiert wurde, wiesen ebenfalls nur sehr geringe Selektivitäten auf. Demnach erfolgt durch das β -Cyclodextrin keine selektive Komplexierung hinsichtlich einer Komponente.

9.2 Isomerentrennung: p-Xylol/o-Xylol

Die Pervaporationsexperimente zur Auftrennung von Xylolisomeren wurden ausschließlich mit Feedgemischen aus p-/o-Xylol (50:50 Gew.-%) durchgeführt. Bei den verwendeten Membranen handelte es sich um mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierte Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2/ 35,5 Gew.-%) und Membranen aus Polyethylenglycoldiacrylat (PEG-DA) und β -Cyclodextrinacrylat (β -CD-Ac).

Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) mit einem Methacrylsäureanteil von 27,2 Gew.-% sind gegenüber dem Isomerengemisch chemisch nicht stabil. Daher wurde zunächst Poly(ethylen-co-methacrylsäure) mit einem höheren Methacrylsäureanteil von 35,5 Gew.-% zur Membranherstellung verwendet. Diese Membranen zeigen ebenfalls eine unzureichende Stabilität gegenüber dem Isomerengemisch. Daher war eine ionische oder kovalente Vernetzung im Bulk mit Aluminiumacetylacetonat bzw. mit Epikote[®] E828 erforderlich. Die für die Trennung der Xylolisomeren verwendeten Membranen sind in Tab. 11 aufgeführt. Die in der Tabelle angegebene Äquivalente an Vernetzer beziehen sich auf die Anzahl der Carboxylgruppen im Polymer.

Tab. 11: Zur Xylolisomerentrennung verwendete Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) bzw. PEG-DA 10000/4000/ β -CD-Acrylat

Bezeichnung	Membranspezifikationen		
	Methacrylsäureanteil im Polymer [Gew-%]	Oberflächenmodifikation	Vernetzung im Bulk
M6	27,2	β -Cyclodextrin	0,15 Äquivalente Epikote [®] E828
M7	27,2	-	0,15 Äquivalente Epikote [®] E828
M8/M9	35,5	β -Cyclodextrin	0,15 Äquivalente Epikote [®] E828
M10/M11	35,5	-	0,15 Äquivalente Epikote [®] E828
M12	35,5	β -Cyclodextrin	0,15 Äquivalente Aluminiumacetylacetonat
	Membranzusammensetzung		Molverhältnis
M13	PEG-DA 10000/4000/ β -CD-Acrylat		1:3:6
M14	PEG-DA 10000/4000/ β -CD-Acrylat		1:4:12

Die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente (p-/o-Xylol) mit der β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membran (M6) und unmodifizierten Membran (M7) aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (27,2 Gew.-%) zeigten, dass durch die Oberflächenmodifikation keine Änderung der Selektivität und des Flusses erfolgte. Der Wert für die mittlere Selektivität beider Membranen lag bei $\alpha = 1,17$ und der Wert für den Fluss bei $4,9 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Membranen, die aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) mit einem Methacrylsäureanteil von 35,5 Gew.-% hergestellt wurden, wiesen ebenfalls gegenüber den unmodifizierten Membranen in den Pervaporationsexperimenten ähnlich geringe Unterschiede in Selektivität und Fluss auf (s. Tabelle 12). Um die Fehlerabweichung in den Messungen abschätzen zu können, wurden die Pervaporationsexperimente jeweils mit zwei modifizierten und unmodifizierten Membranen durchgeführt.

Tab. 12: Ergebnisse der Pervaporationsexperimente (Feedgemisch: p-/o-Xylol 50: 50 Gew.-%) einer Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (35,5 Gew.-%/0,15 Äquivalente Epikote[®] E828 im Bulk vernetzt) bei einer Feedtemperatur von 25 °C. Permeatdruck 15-30 mbar.

Membran	Oberflächenmodifikation	Selektivität α	Gesamtfluss [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]
M8/M9	β -Cyclodextrin	1,2/1,4	4,2/5,9
M10/M11	-	1,1/0,9	6,7/5,5

Demnach beträgt der mittlere Wert für die Selektivität für die oberflächenmodifizierten Membranen (M8/M9) $\alpha = 1,3$ und für die nicht oberflächenmodifizierten Membranen $\alpha = 1,0$. Der mittlere Wert für den Fluss liegt bei 5,1 bzw. 6,1 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Die mit Aluminiumacetylacetonat vernetzten Membranen (aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (35,5 Gew.-%) sind im Gegensatz zu Membranen, die aus dem Polymer mit dem geringeren Comonomerenanteil von 27,2 Gew.-% hergestellt wurden, in der Pervaporation auch bei höheren Temperaturen als 25 °C einsetzbar. Eine mit Aluminiumacetylacetonat (0,15 Äquivalente bezogen auf die Anzahl der Säuregruppen im Polymer) vernetzte Membran (M12) wurde bei verschiedenen Feedtemperaturen untersucht. Die Membran konnte bei einer Feedtemperatur von maximal 45 °C in der Pervaporation verwendet werden (s. Tabelle 13).

Tab. 13: Ergebnisse der Pervaporationsexperimente (Feedgemisch: p-/o-Xylol 50: 50 Gew.-%) einer Membran aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (35,5 Gew.-%) Vernetzung im Bulk: 0,15 Äquivalente der Säuregruppen mit Aluminiumacetylacetonat. Permeatdruck 15-30 mbar.

Feedtemperatur [° C]	Selektivität α	Gesamtfluss [kg· μ m·m ⁻² ·h ⁻¹]
25	1,2	8
35	1,2	29
45	1,1	58

Die Pervaporationsexperimente zeigten, dass durch die Erhöhung der Feedtemperatur der Fluss erheblich steigt, jedoch die Selektivität unverändert bleibt.

Verglichen mit den Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) wiesen die Membranen aus Polyethylenglycoldiacrylat und β -Cyclodextrinacrylat gegenüber den Xylolisomerengemischen (p-/o-Xylol 50:50 Gew.-%) eine höhere chemische und mechanische Stabilität auf. Daher waren Messungen mit Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat bei einer Feedtemperatur von 60 °C möglich. Neben Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) (M13) wurden auch Membranen mit einer höheren Konzentration an β -CD-Acrylat in der Xylolisomerentrennung eingesetzt. Die Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat mit einem Molverhältnis 1:3:12 zeigten allerdings Phasenseparation, so dass auf Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat mit einem Molverhältnis von 1:4:12 (M14) zurückgegriffen werden musste. Die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente sind in Tab. 14 zusammengefasst.

Tab. 14: Ergebnisse der Pervaporationsexperimente (Feedgemisch: p-/o-Xylol 50: 50 Gew.-%) mit Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (1:4:12). Feedtemperatur von 60 °C. Permeatdruck 15-30 mbar.

Membran	Membranzusammensetzung	Selektivität α	Gesamtfluss [kg· μ m·m ⁻² ·h ⁻¹]
M13	PEG-DA 10000/4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6)	1,0	49
M14	PEG-DA 10000/4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:4:12)	0,9	25

Die Membranen aus PEG-DA 10000/4000/ β -CD-Acrylat (1:3:6) wiesen eine geringe Selektivität hinsichtlich o-Xylol auf. Während die Erhöhung der Konzentration an β -CD-Acrylat eine Verringerung des Gesamtflusses auf ca. 50 % bewirkt, bleibt die Selektivität weitgehend unverändert.

9.3 Aromaten/Aliphaten-Trennung: Toluol/Cyclohexan

Die Auftrennung der Toluol/Cyclohexan-Gemische wurde zunächst mit Membranen der Zusammensetzung PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) bei einer Feedtemperatur von 60 °C durchgeführt. Während der Messreihen, wie auch bei allen nachfolgenden Messungen, wurde der Anteil des Toluols in der Feedmischung erhöht. Insgesamt wurden drei Membranen gleicher Zusammensetzung untersucht. Gesamtfluss- und Trenndiagramm sind in Abb. 27 dargestellt.

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen (Toluol/Cyclohexan) zu überprüfen, wurden drei Membranen (M15-M17) der gleichen molaren Zusammensetzung (Molverhältnis PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat 1:3:6) untersucht. Die Abweichung im Gesamtfluss betrug, ausgehend vom Fit der gesamten Werte, +/- 30 % bei einer maximalen Abweichung für die Toluolanreicherung von +/- 15 %.

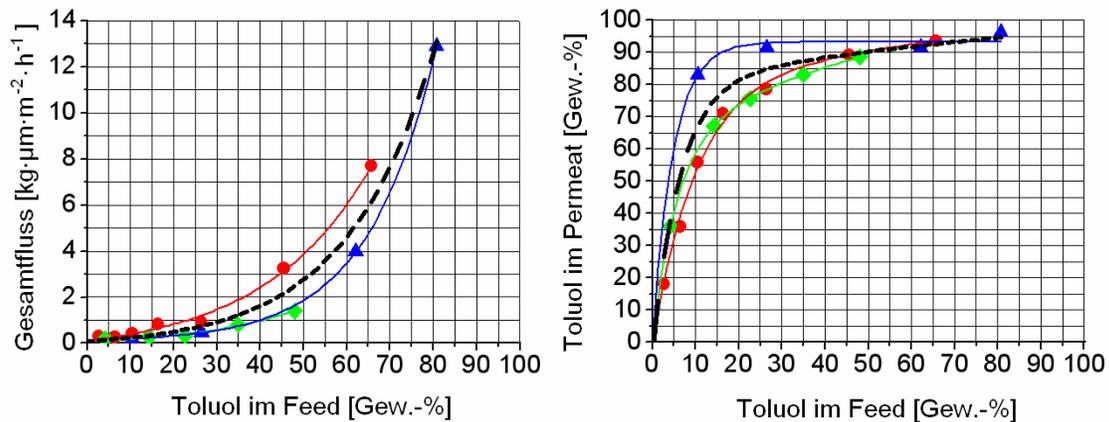


Abb. 27: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), Membran 1 (M15) (\blacktriangle), Membran 2 (M16) (\bullet) und Membran 3 (M17) (\blacklozenge) bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Fit über alle Werte (----); Permeatdruck = 15-30 mbar

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden bei einer Feedtemperatur von 80 °C weitere Messungen durchgeführt (s. Abb. 28). Auch hier unterschieden sich die Membranen besonders bei den Werten für den Gesamtfluss. Bei der Membran 2 wichen die letzten vier Messwerte erheblich von denen der anderen beiden Membranen ab. Sie wurden daher als „Ausreißer“ betrachtet und beim Erstellen des Fits über alle Werte nicht berücksichtigt. Die Abweichung im Gesamtfluss beträgt, ausgehend vom Fit der gesamten Werte, +/- 25 %. Die Reproduzierbarkeit der Werte für die Anreicherung von Toluol ist dagegen bei diesen Membranen gegeben.

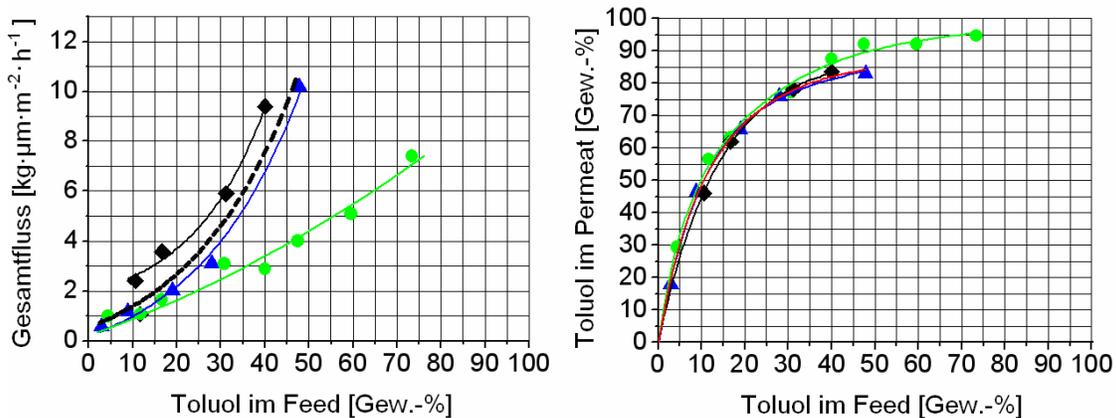


Abb. 28: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), Membran 1 (M18) (\blacktriangle), Membran 2 (M19) (\bullet) und Membran 3 (M20*) (\blacklozenge) bei einer Feedtemperatur von 80 °C; Fit über die Werte der Membran 1 und 3 (----); Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

Die differierenden Flüsse der verschiedenen Membranen können nicht allein durch die Abweichungen der Membrandicken begründet sein da hier nur eine Abweichung von +/- 10 % im Fluss auftreten würde. Weitere Messfehler durch Schwankungen der Druckdifferenz Δp zwischen Feedseite und Permeatseite und der Feedtemperatur ΔT sind eher gering einzuschätzen. Der Druck auf der Permeatseite wurde von Hand geregelt. Da keine Vergleichswerte von Messungen mit automatischer Druckregelung vorliegen, kann dieser Fehler nicht weiter quantifiziert werden. Abweichungen in den Werten für den Gesamtfluss bzw. die Anreicherung durch eine unterschiedliche Vernetzung im Membranmaterial können ebenfalls nicht näher bestimmt werden. So stimmen die Werte für den Gesamtfluss der Membran M18 und die in der UV-Box belichteten Membran M20* gut überein. Versuche, Rückschlüsse auf eine unterschiedliche Vernetzung im Membranmaterial durch eine DSC-Analyse zu erhalten scheiterten, da durch diese Methode keine Glastemperaturen bestimmt werden konnten.

Die Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) zeigten bei einer Feedtemperatur von 60 °C besonders im Bereich von niedrigen Toluolkonzentrationen im Feed eine hohe Aromatenselektivität. So besitzen diese Membranen bei einem Anteil von 10 Gew.-% Toluol im Feed eine Selektivität α von ca. 17 bei einem Gesamtfluss von $0,3 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Stellt man die Ergebnisse der Messungen bei einer Feedtemperatur von 60 °C und 80 °C gegenüber (s. Abb. 29), so zeigt sich, dass die Erhöhung der Feedtemperatur zu einem deutlichen Anstieg des Flusses führt. Die Werte für die Anreicherung des Toluols im Permeat lagen bei einer Feedtemperatur von 80 °C dagegen nur geringfügig unter den Werten, die bei einer Feedtemperatur von 60 °C gemessen wurden.

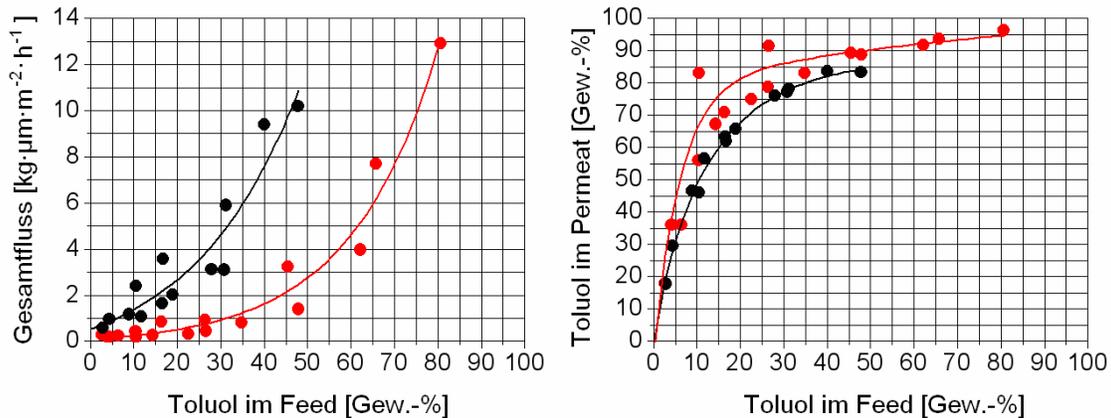


Abb. 29: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für die PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) bei einer Feedtemperatur von 60 °C (M15-M17) (●) und 80 °C (M18, M19, M20*) (●); Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

Die Größe des hydrophoben Innenraums des entsprechenden Cyclodextrins (α -Cyclodextrin: 4,7-5,3 Å, β -Cyclodextrin: 6,0-6,5 Å) hat Einfluss auf die Stabilität eines mit einer organischen Verbindung gebildeten Komplexes. Toluol mit einem kinetischen Durchmesser von 5,85 Å und Cyclohexan mit einem kinetischen Durchmesser von 6 Å passen demnach in das β -Cyclodextrin bzw. in das β -Cyclodextrinacrylat. Das α -Cyclodextrin bzw. dessen acyliertes Derivat weisen dagegen einen zu geringen Durchmesser des hydrophoben Innenraumes auf. Es stellte sich die Frage, ob die sich dieses auf die Selektivität der Membran auswirkt. Daher wurden auch Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) hergestellt und untersucht. Wie aus der Abb. 30 ersichtlich, besitzt die Membran aus PEG-DA/ α -CD-Acrylat sehr ähnliche Trenneigenschaften wie die Membran aus PEG-DA/ β -CD-Acrylat. Der Gesamtfluss und die Anreicherung an Aromaten dieser Membranen zeigten keine signifikanten Unterschiede.

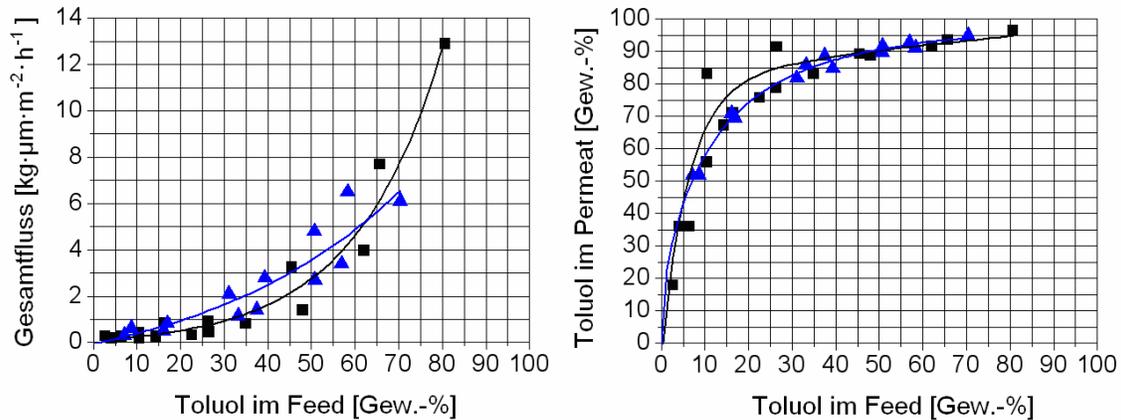


Abb. 30: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) (M21*/M22*) (▲) und Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) (M15-M17) (■) bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

Die Trennleistung der Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) wurde ebenfalls sowohl bei einer Feedtemperatur von 60 °C als auch bei 80 °C bestimmt. Abb. 31 stellt die Trenneigenschaften dieser Membranen bei einer Feedtemperatur von 60 °C und 80 °C gegenüber.

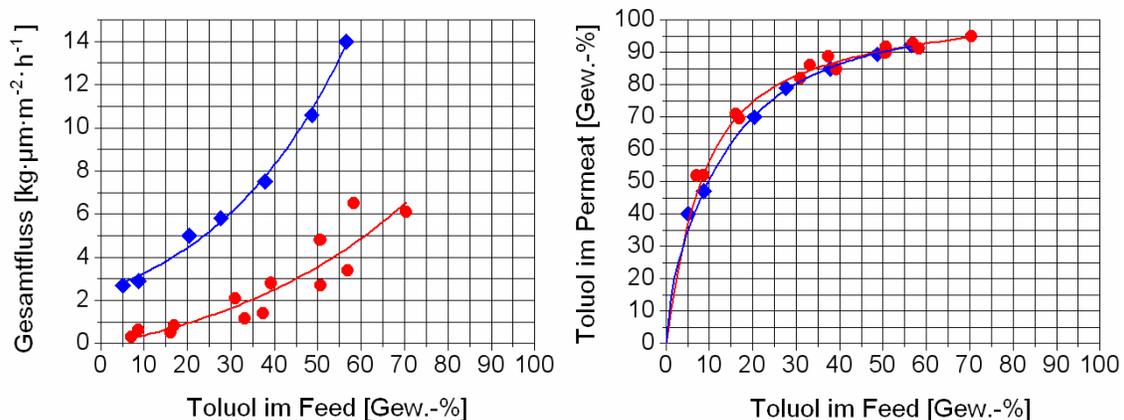


Abb. 31: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) bei einer Feedtemperatur von 60 °C (M21/22) (●) und einer Membran bei einer Feedtemperatur von 80 °C (M23) (◆); Permeatdruck = 15-30 mbar

Wie auch bei den Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) steigt durch Erhöhung der Feedtemperatur auf 80 °C der Gesamtfluss erheblich, während die Anreicherung des Toluols weitgehend unverändert bleibt.

Um den Einfluss des α -/ β -CD-Acrylats auf die Trenneigenschaften einer Membran zu untersuchen, wurde das Triacrylat ($M_w \sim 1000$) als Vernetzer eingesetzt. Bis auf die

längere Belichtungszeit von 60 s statt 30 s erfolgte die Herstellung der Membranen analog zur Herstellung der Membranen mit Cyclodextrinacrylat als Vernetzer (s. Kapitel 5). Wie auch bei den zuvor hergestellten Membranen aus dem PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/(α/β)-CD-Acrylat wurde zunächst das Molverhältnis des Triacrylats zu den entsprechenden PEG-DA 10000/PEG-DA 4000 mit 1:3:6 beibehalten. Die Trennleistung der Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (1:3:6) und der Membran aus PEG-DA-10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Ac (1:3:6) ist in Abb. 32 dargestellt.

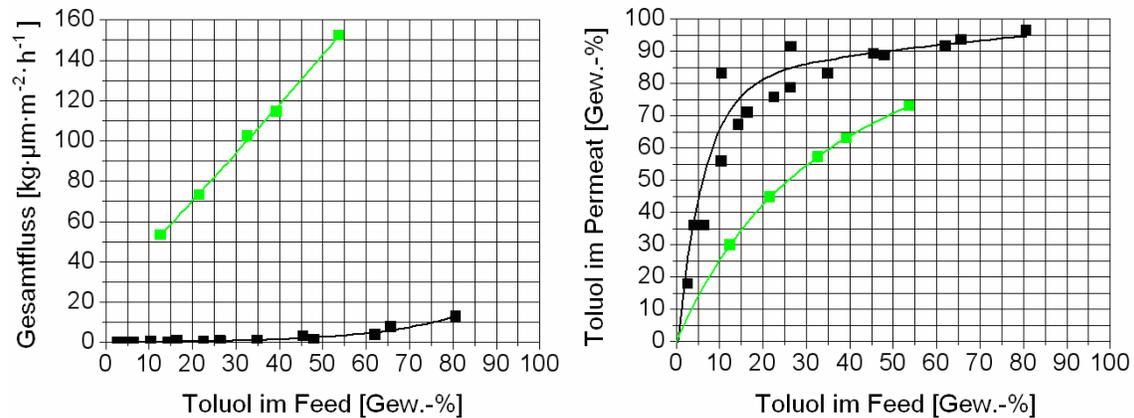


Abb. 32: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (M24*) (1:3:6) (■) und für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Ac (1:3:6) (Membran 15-17) (■) bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

Wie anhand der Abb. 32 ersichtlich ist, zeigt die Membran aus PEG-DA/Triacrylat aufgrund des geringeren Vernetzungsgrades einen erheblich höheren Fluss. Die Toluolanreicherung dieser Membran ist dagegen sehr gering. Obwohl das Triacrylat ein mit dem β -CD-Acrylat vergleichbares Molekulargewicht besitzt, muss berücksichtigt werden, dass das Cyclodextrin eine höhere Anzahl an Acrylatgruppen (7-9 gegenüber drei im Triacrylat) trägt. Daher kann von einem geringeren Vernetzungsgrad im Membranmaterial ausgegangen werden. Um einen höheren Vernetzungsgrad zu erreichen, wurde die Konzentration an Triacrylat im Membranmaterial erhöht. Es ist maximal ein Molverhältnis PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat von 1:3:9 möglich, da bei höheren Konzentrationen an Triacrylat die Membranen Phasenseparation aufwiesen.

Verglichen mit der Membran M24* bewirkt eine Erhöhung der Konzentration an Triacrylat eine Verringerung des Gesamtflusses. Die Werte für die Anreicherung an Aromaten bleibt dagegen unverändert niedrig (s. Abb. 33).

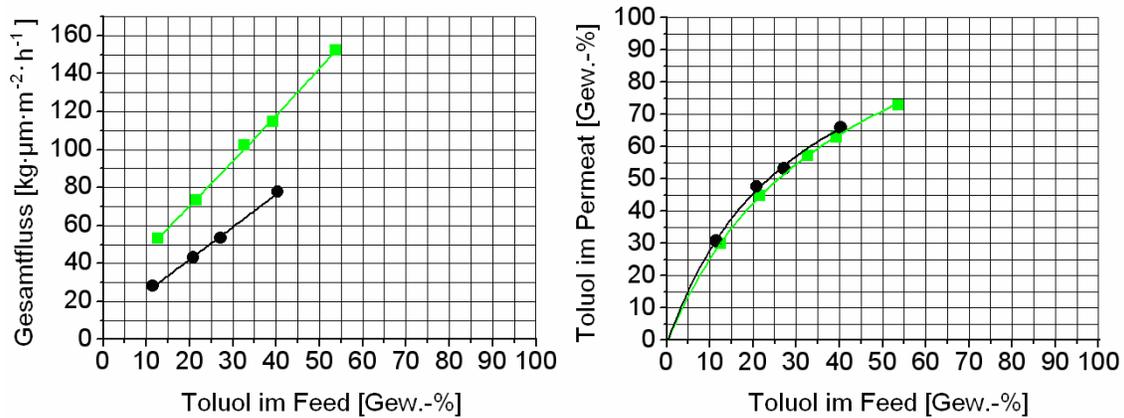


Abb. 33: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (1:3:6) (M24*) (■) und für PEG-DA10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (1:3:9) (M25) (●) bei einer Feedtemperatur von 60°C; Permeatdruck = 15-30 mbar

Um den direkten Einfluss des β -Cyclodextrins auf die Trenneigenschaften zu untersuchen, wurde dem Gemisch aus PEG-DA-10000/PEG-DA-4000/Triacrylat (1:3:6) vor der Membranherstellung Me- β -CD zugemischt. Auf Me- β -CD (Substitutionsgrad: 1,8) musste zurückgegriffen werden, da das β -CD eine zu geringe Löslichkeit aufwies. Die Trenneigenschaften einer Membran aus PEG-DA-10000/PEG-DA-4000/Triacrylat/Me- β -CD (1:3:6:2) sind in Abb. 34 den Trenneigenschaften einer Membran ohne Zusatz von Me- β -CD gegenüber gestellt.

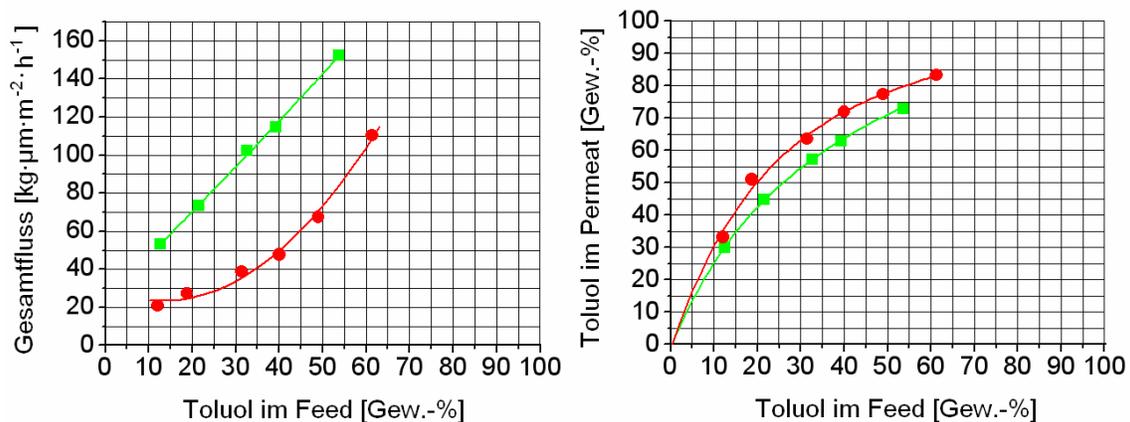


Abb. 34: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für PEG-DA 10000/PEG-DA-4000/Triacrylat (1:3:6) (M24*) (■) und für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat/Me- β -CD (1:3:6:2) (M26*) (●) bei einer Feedtemperatur von 60°C; Permeatdruck = 15-30 mbar, * in der UV-Box belichtet

Durch das Zumischen von Me- β -CD in das Membranmaterial verringert sich der Fluss, verglichen mit der Membran M24*/M25* noch einmal deutlich, während die Anreicherung des Aromaten nahezu unverändert blieb.

Der Gesamtfluss der Membran ist, verglichen mit den Membranen aus PEG-DA/ β -CD-Acrylat, immer noch sehr hoch (s. Abb. 35).

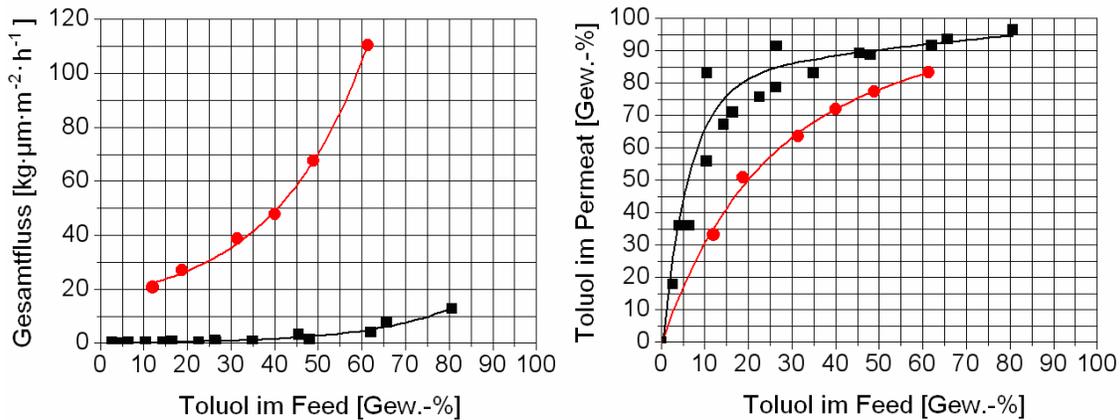


Abb. 35: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für PEG-DA 10000/PEG-DA-4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) (Membran 15-17) (■), und für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat/Me- β -CD (M26*) (Molverhältnis 1:3:6:2) (●) bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

Dementsprechend liegen die Werte für die Selektivität bei der Membran mit dem einpolymerisierten β -CD-Acrylat höher.

Weiter wurde untersucht, welchen Einfluss das Molekulargewicht bzw. die Kettenlänge des Comonomers PEG-DA auf die Trenneigenschaften der Membranen hat. Dazu wurde die Konzentration an β -CD-Acrylat konstant gehalten und anstatt des PEG-DA 10000 bzw. PEG-DA 4000 PEG-DA mit den Molekulargewichten von 35000 bzw. 20000 verwendet. Das Molverhältnis zwischen dem höhermolekularen PEG-DA und dem β -CD-Acrylat wurde dabei so berechnet, dass ein direkter Vergleich mit einer Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) möglich ist. Die Trenneigenschaften einer Membran aus PEG-DA-35000/PEG-DA 20000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:2:21) und PEG-DA-35000/PEG-DA 20000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:2:21) sind in Abb. 36/37 den Trenneigenschaften der Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (1:3:6) bzw. PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (1:3:6) gegenüber gestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass die Verwendung von PEG-DA höherer Kettenlänge eine erhebliche Erhöhung des Flusses bewirkte. Dagegen wies die Membran mit dem höhermolekularen PEG-DA eine verminderte Anreicherung des Toluols auf.

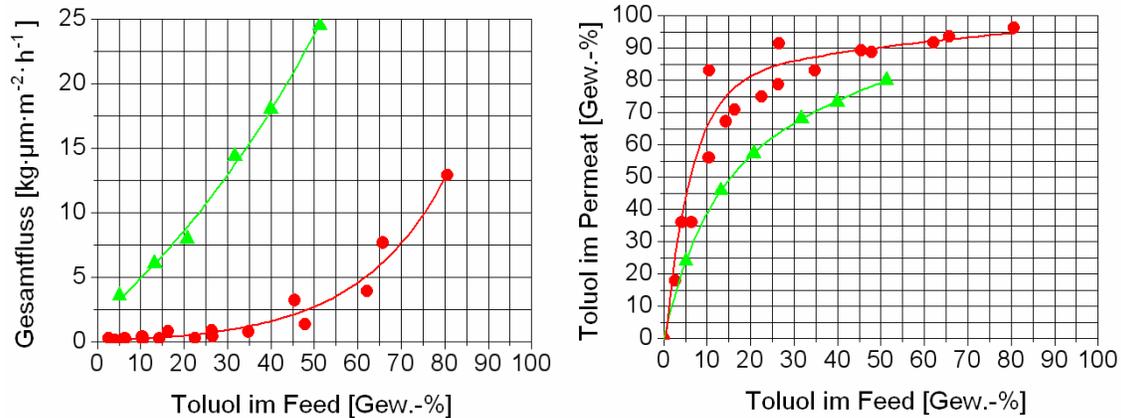


Abb. 36: Gesamtfluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) (M15-M17) (●) und PEG-DA 35000/PEG-DA 20000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:2:21) (M27*) (▲) bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

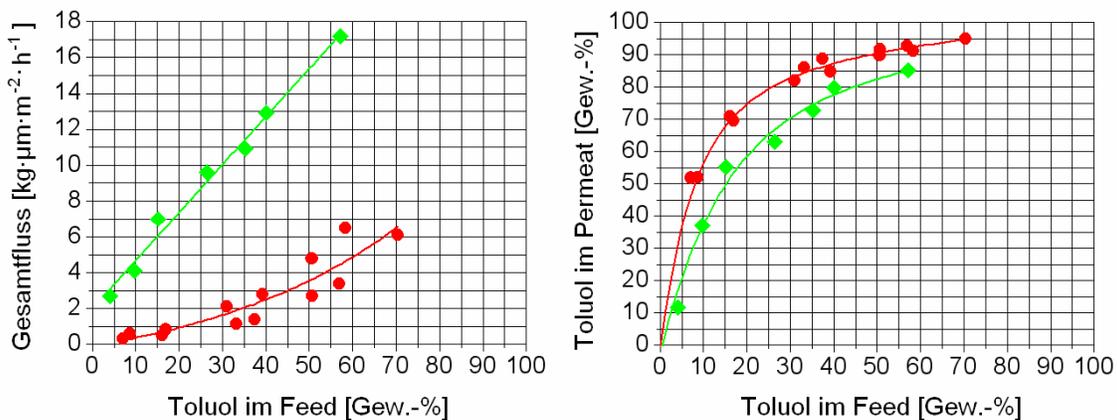


Abb. 37: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für eine Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) (M21*/M22*) (●) und einer Membran aus PEG-DA 35000/PEG-DA 20000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:2:21) (M28*) (◆) bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

Der erhöhte Gesamtfluss der Membran aus PEG-DA-35000/PEG-DA 20000/ β -/ α -CD-Acrylat lässt sich durch die höhere Kettenbeweglichkeit des verwendeten PEG-DA und einem niedrigeren Vernetzungsgrad im Membranmaterial erklären.

Auch der Einfluss der Konzentration an β -CD-Acrylat bzw. α -CD-Acrylat im Membranmaterial auf die Trenneigenschaften wurde untersucht. Während die Molverhältnisse des PEG-DA gleich belassen wurden, wurde die Konzentration des β -CD-Acrylats bzw. des α -CD-Acrylats im Membranmaterial auf die Hälfte reduziert.

Die Trenneigenschaften der Membranen sind in Abb. 38 für β -CD-Acrylat und in Abb. 39 für α -CD-Acrylat dargestellt.

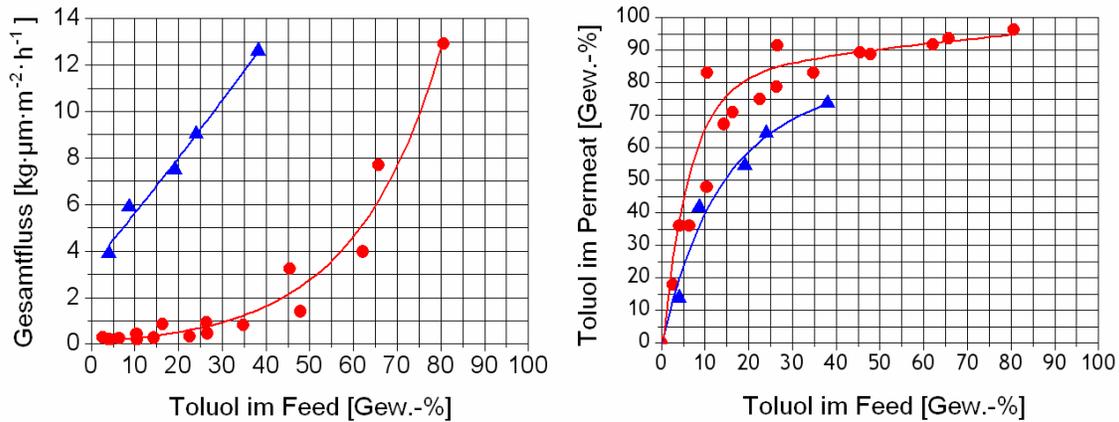


Abb. 38: Fluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) (M15-M17) (●) und PEG-DA10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:3) (M29*) (▲) bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

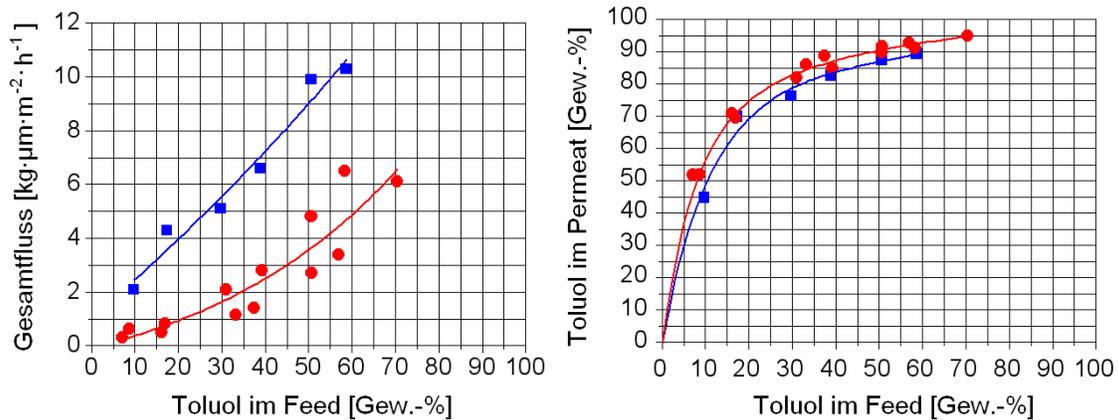


Abb. 39: Gesamtfluss- und Trenndiagramm für die Toluol/Cyclohexan-Trennung für PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) (M21/M22) (●) und eine Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:3) (M30*) (■) bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

In beiden Fällen konnte gezeigt werden, dass bei einer Erniedrigung der Konzentration an CD-Acrylat eine deutliche Erhöhung des Gesamtflusses bei einer etwas geringeren Toluolanreicherung auftrat.

10 Diskussion der Ergebnisse

Während des Verlaufes des Projektes konnten mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierte Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) (Comonomerenanteil: 27,2/35,5 Gew.-%) hergestellt werden und in der Gaspermeation (1-Buten/iso-Buten) sowie in der Pervaporation (p-/o-Xylol) eingesetzt werden. Die Membranen zeigten in den DSC-Untersuchungen nach der Oberflächenmodifikation eine geringfügig höhere Glasübergangstemperatur als die unbehandelten Membranen. Man stellte zudem eine Verfärbung bei den mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membranen fest, nachdem diese Ioddampf ausgesetzt wurden. Unmodifizierte Membranen wiesen dagegen kaum eine Verfärbung auf. Wie die Fluoreszenzaufnahmen zeigten, besitzen oberflächenmodifizierte Membranen ebenfalls eine höhere Affinität gegenüber dem Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin 110. Aus den Fluoreszenzaufnahmen von der Membranoberfläche war auch ersichtlich, dass das Cyclodextrin auf der Membranoberfläche Domänen ausbildet. Demnach sind die Methacrylsäuregruppen des Polymers nicht homogen im Polymer angeordnet.

Die oberflächenmodifizierten sowie unmodifizierten Membranen wurden ausschließlich zur Isomerentrennung verwendet. In der Trennung von 1-Buten/iso-Buten-Gemischen (50:50 Vol.-%) zeigten sowohl die unmodifizierten als auch die oberflächenmodifizierten Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure) geringe Selektivitäten (um $\alpha = 1,2$). Die Modifizierung der Membranoberfläche mit β -Cyclodextrin brachte keine signifikante Erhöhung der Selektivität. Um die Pervaporationsexperimente mit den p-/o-Xylol-Isomerengemischen (50:50 Gew.-%) durchzuführen, musste eine vorherige Vernetzung im Bulkmaterial erfolgen. Ansonsten zeigten unvernetzte Membranen gegenüber den Xylolisomeren eine unzureichende chemische Stabilität. Die Vernetzung des Bulkmaterials erfolgte ionisch mit Aluminiumacetylacetonat und kovalent mit Epikote[®] E828. Die anschließenden Pervaporationsexperimente bei Feedtemperaturen von 25 bis 45 °C zeigten, dass sowohl die mit β -Cyclodextrin oberflächenmodifizierten Membranen als auch die unmodifizierten Membranen nur geringe Selektivitäten aufwiesen. Bei den oberflächenmodifizierten Membranen sind die Selektivitäten geringfügig höher als bei den unmodifizierten Membranen.

Um die Konzentration des Cyclodextrins im Membranmaterial zu erhöhen, wurden Membranen hergestellt, bei denen das Cyclodextrin einpolymerisiert ist. Die so hergestellten Membranen wurden, wie auch die Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylat), zur Auftrennung von 1-Buten/iso-Buten-Isomerengemischen (50:50 Vol.-%) und p-/o-Xylolisomerengemischen (50:50 Gew.-%) eingesetzt. Die Membranen zeigten hinsichtlich der Isomerentrennung ebenfalls nur geringe Selektivitäten.

Membranen aus PEG-DA/ β -CD-Acrylat wurden zusätzlich auf ihre Eignung zur Abtrennung von Aromaten aus Aromaten/Aliphaten-Gemischen untersucht. Die Pervaporationsexperimente wurden mit Feedgemischen aus Toluol/ Cyclohexan durchgeführt. Die Konzentration an Toluol im Feedgemisch wurde während der Messungen schrittweise erhöht. Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) zeigten bei einer Feedzusammensetzung von Toluol/Cyclohexan von 10:90 Gew.-% und einer Feedtemperatur von 60 °C die höchste Selektivität. Der Wert für die Selektivität bei diesem Membrantyp lag bei $\alpha=17$. Der Fluss betrug $0,3 \text{ kg} \cdot \mu\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Eine Erhöhung der Feedtemperatur von 60 °C auf 80 °C bewirkte eine erhebliche Erhöhung des Flusses, während die Selektivitäten geringfügig vermindert wurden. Verwendete man zur Membranherstellung α -Cyclodextrinacrylat, so zeigten Membranen aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis von 1:3:6) keine signifikanten Unterschiede in Fluss und Selektivität. Bei der Verwendung von PEG-DA mit höherem Molekulargewicht stieg der Fluss stark an, während gleichzeitig die Werte für die Selektivitäten erniedrigt wurden. Dieses lässt sich durch die höhere Kettenbeweglichkeit der Membranpolymere erklären.

11 Vergleich mit Literaturdaten und Ausblick

In der Literatur wurden bereits Membranen, die Cyclodextrine enthalten und zur Auftrennung von Xylolisomerengemischen dienen, beschrieben. Die Tabelle 15 gibt eine Übersicht der verwendeten Membranmaterialien und die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente.

Tabelle 15: Übersicht der in der Literatur verwendeten Membranmaterialien und Ergebnisse in der Xylolisomerentrennung sowie eigene Ergebnisse

Membranmaterial	Isomerengemisch	Feed-temp. [°C]	Selektivität α	Gesamtfluss [kg $\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$]
PVA/ β -CD (8 Gew.-%) [52], Vernetzer: Glutaraldehyd	p-Xylol/m-Xylol (10:90 Gew.-%)	25	3,3	~1
	p-Xylol/m-Xylol (50:50 Gew.-%)	25	1,55	~2
PAS/ α -/ β -/ γ -CD [25] (0- 50 Gew.-%)	p-Xylol/o-Xylol (50:50 Gew.-%)	25	max. 1,6 (30 Gew.- % α -CD)	0,01
PVA/ α -CD [21] (0- 50 Gew.-%) Vernetzer: Hexamethylen- diisocyanat	p-Xylol/o-Xylol (50:50 Gew.-%)	25	max. 1,9 (~20 Gew.- % α -CD)	0,04
β -CD auf Trägerschicht (TiO ₂ /Al ₂ O ₃) immobilisiert [53]	p-Xylol/m-Xylol (4-32 Vol-% p-Xylol)	25	1,52-0,72	0,03-0,04
β -Cyclodextrin Oberflächenmodifi- zierte Membranen	p-Xylol/o-Xylol (50:50 Gew.-%)	25	max. 1,3	~5
PEG-DA 10000/4000/ β -CD- Acrylat (Molverhältnis 1:3:6)	p-Xylol/o-Xylol (50:50 Gew.-%)	60	0,95	~49

Die in der Literatur zur Auftrennung von Xylolisomerengemischen verwendeten Membranen weisen im Allgemeinen bei niedrigeren Konzentrationen von p-Xylol die höchsten Selektivitäten auf. Bei 50:50 Gemischungen von p-/o-Xylol besitzen sie geringfügig höhere Selektivitäten. Die Werte für den Fluss, der in der Literatur verwendeten Membranen sind, verglichen mit den hier gefundenen Werten, erheblich geringer.

In der Literatur wurden Membranen, die Cyclodextrine enthalten, auch zur Auftrennung von Aromaten/Aliphaten-Gemischen verwendet. Lue et al. haben Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin in Polyurethanmembranen eingebunden und in der Pervaporation zur Auftrennung von Benzol/Cyclohexan-Gemischen verwendet [23]. Die nachfolgende Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente.

Tab. 16: Fluss und Selektivität einer Membran aus PU/ β -CD bei einer Feedzusammensetzung Benzol/Cyclohexan 53:47 Gew.-%

Feedtemperatur [°C]	Fluss [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	Selektivität
25	361	10,67
40	370	9,97
60	485	6,94

Demnach wiesen diese Membranen bei hohen Werten für den Gesamtfluss noch gut Selektivitäten auf. Peng et al. verwendete zur Membranherstellung PVA und mischte β -Cyclodextrin in das Membranmaterial ein [24]. Um die chemische Stabilität der Membranen zu gewährleisten, wurde Glutaraldehyd als Vernetzer verwendet. Die anschließend durchgeführten Pervaporationsexperimente zeigten, dass diese Membranen bei einem Anteil von 8 Gew.-% β -Cyclodextrin im Membranmaterial, die höchsten Selektivitäten aufwiesen. Bei einem Feedgemisch von Benzol/Cyclohexan von 50:50 Gew.-% und einer Feedtemperatur von 50 °C betrug die Selektivität $\alpha=31$. Der Gesamtfluss lag bei $30 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Ziel der Forschung ist die Entwicklung von Membranmaterialien die hohe Selektivitäten bei hohen Flüssen aufweisen. Eine hohe Selektivität geht meist mit einem geringen Fluss einher. Um die Trennleistung der während des Projektes hergestellten Membranen abschätzen zu können, wurde ein so genanntes „Upper-Bond-Diagramm“ (s. Abb. 40) zum Vergleich herangezogen. Die Werte für die Erstellung des Upper-Bond-Diagrammes wurden der Literatur [23] entnommen.

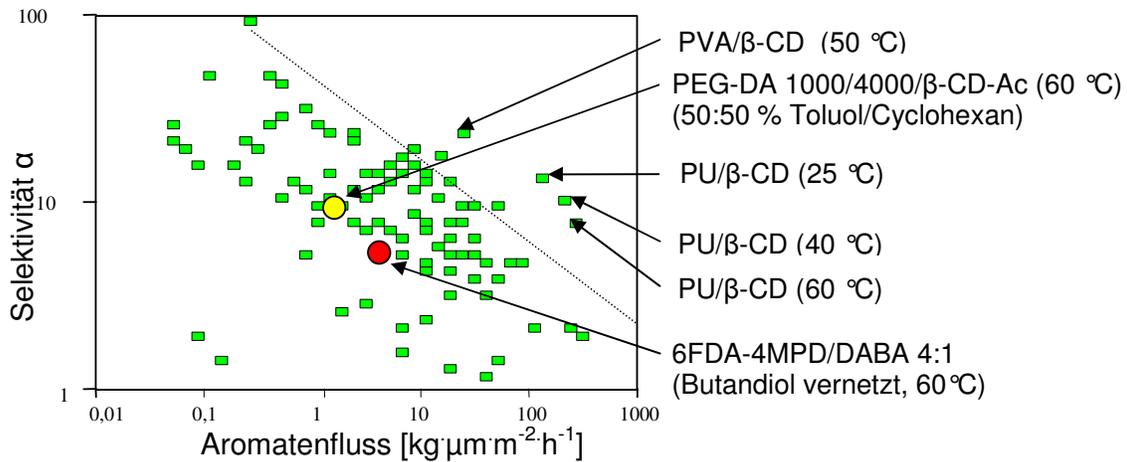


Abb. 40: Upper-Bond-Diagramm für die Benzol (Toluol)/Cyclohexan-Trennung, 50-60 Gew.-% Aromatenanteil, 20-80 °C [23]

Anhand des Upper-Bond-Diagrammes wird ersichtlich, dass die PU/β-CD-Membran wesentlich bessere Trenneigenschaften als die Membran aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/β-CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6) besitzt.

In dem Diagramm wurde zusätzlich die Trennleistung einer Copolyimidmembran von Frank Pithan et al. eingezeichnet [54,55]. Die hier bei den Pervaporationsexperimenten verwendeten Membranen aus Polyimiden (s. Abb. 41) liegen mit ihren Trenndaten bei einer Aromatenkonzentration von 50 Gew.-% im Bereich der Membranen aus PEG-DA 1000/4000/β-CD-Ac (60 °C).

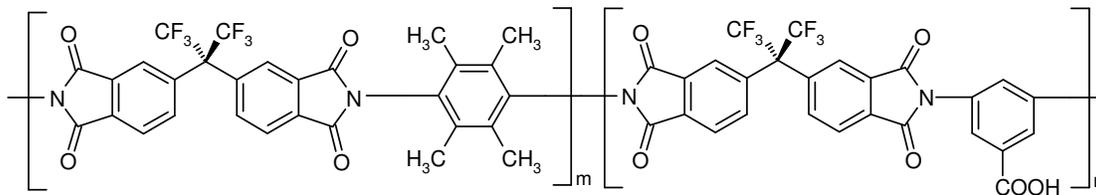


Abb. 41: Polymerstruktur von 6FDA-4MPD/DABA m:n

Mit Hilfe der eigenen und der von Frank Pithan et al. gesammelten Trenndaten kann ein Upper-Bond-Diagramm (s. Abb. 42) bei einer Toluolkonzentration von 10 Gew.-% im Feed erstellt werden. Die Daten für die Polyimidmembranen sind vergleichbar, da die Pervaporationsexperimente ebenfalls bei einer Feedtemperatur von 60 °C durchgeführt wurden. Zusätzlich wurden die Ergebnisse der eigenen Pervaporationsexperimente, die bei 80 °C durchgeführt wurden, aufgeführt.

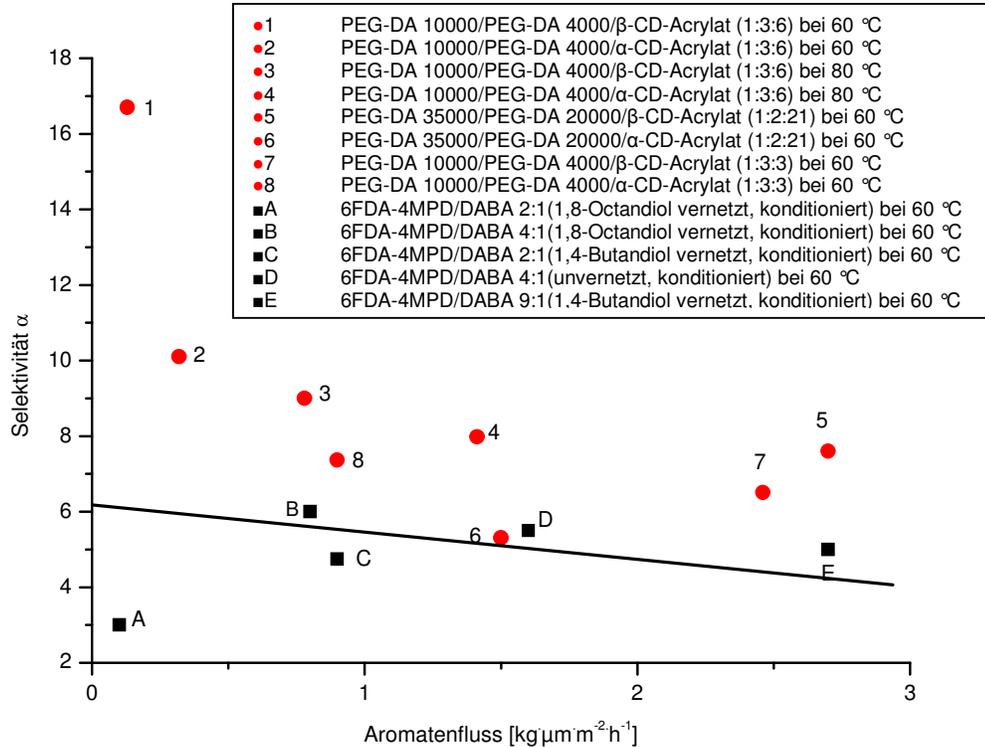


Abb.42: Upper-Bond-Diagramm für die Trennung von Toluol/Cyclohexan (60 °C/80 °C), 10 % Toluol im Feed, PEG-DA/ β -CD-Acrylat (●), Polyimidmembranen (■), Upper-Bond der Polyimidmembranen (—);

Wie aus Abb. 42 ersichtlich, wurden im Vergleich mit Polyimiden mit Membranen aus PEG-DA/ β -CD-Acrylat sowohl höhere Partialflüsse des Toluols, als auch höhere Selektivitäten erreicht.

Wie die Ergebnisse der Versuche zeigten, kann durch eine Erhöhung der Feedtemperatur eine erhebliche Erhöhung des Flusses bei einem geringfügigen Verlust an Selektivität erreicht werden. Bei niedrigeren Toluolkonzentrationen (≤ 10 Gew.-%) im Feed wären auch Messungen bei höheren Feedtemperaturen (100 °C) möglich. Um die Trenneigenschaften den realen Bedingungen anzupassen, könnten die Membranen aus PEG-DA/CD-Acrylat auch zur Trennung von Multikomponenten Aromaten-/Aliphaten-Gemischen verwendet werden.

12 Präparativer Teil

Dieser Abschnitt beinhaltet die Synthesevorschriften der zur Herstellung von Membranen aus PEG-DA/CD-Ac benötigten Monomeren und die Vorschrift zur Oberflächenmodifikation von Membranen aus Poly(ethylen-co-methacrylsäure). Die für die Synthesen verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel sind in Tab. 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

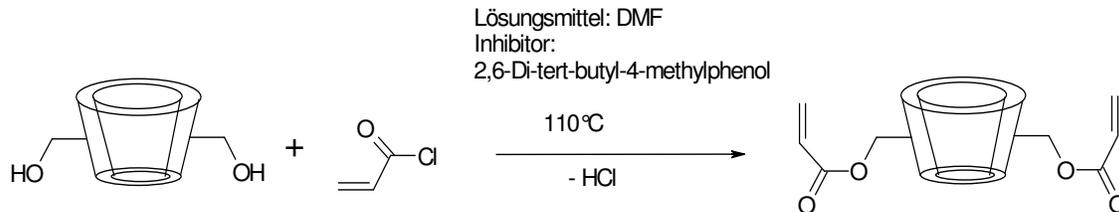
Substanz	Reinheit	Bezugsquelle
α -Cyclodextrin	Pharma (> 98 %)	Wacker Chemie AG
β -Cyclodextrin	techn. (\geq 98 %)	Wacker Chemie AG
Acrylsäurechlorid	z. S. (\geq 96 %)	Merck – Schuchard OHG
Aluminiumacetylacetonat	z. S. (\geq 98 %)	Sigma – Aldrich Laborchemikalien GmbH
2, 6 -Di-tert-butyl-4-methyl-phenol	z. S. (\geq 99 %)	Merck – Schuchard OHG
Dimethylformamid (DMF)	p. a. (\geq 99,8 %)	Merck – Schuchard OHG
Epikote [®] E828	techn. (\geq 98 %)	Hanf & Nelles Düsseldorf
Methoxy- β -Cyclodextrin (Me- β -CD)	Pharma (> 98 %)	Wacker Chemie AG
n-Hexan	p. a. (> 95 %)	Acros Organics
α -Methylmethacrylat (MMA)	z. S. (\geq 99 %)	Merck – Schuchard OHG
Oxalylchlorid	z. S. (\geq 96 %)	Merck – Schuchard OHG
Phenothiazin	z. S. (\geq 97 %)	Merck – Schuchard OHG
Polyethylenglycol (PEG) 4000, 10000, 20000, 35000	Ph. Eur. (\geq 99 %)	Merck – Schuchard OHG
Tetrahydrofuran (THF)	p. a. (min. 99,9 %)	Sigma – Aldrich Laborchemikalien GmbH
Toluol	p. a. (min. 99,7 %)	Sigma – Aldrich Laborchemikalien GmbH
Triacrylat	techn. (\geq 98 %)	BASF Aktiengesellschaft

12.1 Acylierung von α -Cyclodextrin

Produkt: α -Cyclodextrinacrylat (α -CD-Ac)

Methode: Veresterung (Nucleophile Substitution)

Reaktionsschema:



Aufreinigung der Edukte:

α -Cyclodextrin (Pharma: >98 %): 24 h bei 80°C im Vakuum bei 20 mbar getrocknet.
 DMF: über Calciumhydrid trocknen und destillieren. Aufbewahrung über Molekularsieb 4 \AA .

Ansatz:

	Menge [g]	Menge [ml]	Mol [mmol]
α -Cyclodextrin	5		5,1
Acrylsäurechlorid (Dichte: $1,12\text{ g/cm}^3$)	4,15	3,49	45,9
2, 6 -Di-tert-butyl-4-methylphenol	0,145		0,7
DMF absolut		14	

Apparatur:

Schlenk Kolben 100 ml (NS 29), Rückflusskühler, Heizbad, Magnetrührer, Rührfisch, Blasenähler

Durchführung:

In einem vorher ausgeheizten Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre das α -Cyclodextrin und das 2, 6-Di-tert-butyl-4-methylphenol in 14 ml abs. DMF gelöst. Es folgt die Zugabe des Acrylsäurechlorids. Das vorher gelöste α -Cyclodextrin fällt dabei wieder aus.

Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf 110°C und lässt es 4 Stunden lang rühren. Das ausgefallene α -Cyclodextrin geht dabei wieder in Lösung. Die zunächst gelbliche Reaktionslösung ändert ihre Farbe in dunkelbraun.

Aufarbeitung:

Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und gießt diese dann in 400 ml 0,1 N Salzsäure. Der ausfallende graue Niederschlag wird abfiltriert und in 50 ml Methanol wieder gelöst. Die methanolische Lösung wird dann in eine 0,1 N Natriumhydrogencarbonatlösung (500 ml) gegeben. Dabei fällt das Produkt als grau/weißer Niederschlag aus. Das Produkt wird abfiltriert und mehrmals mit dest. Wasser (3 x 50 ml) gewaschen. Es folgt das Trocknen des Produktes bei RT im Vakuum (20 mbar).

Ausbeute:

4,3 g = 57 % d. Th.

Auswertung:

MALDI-TOF:

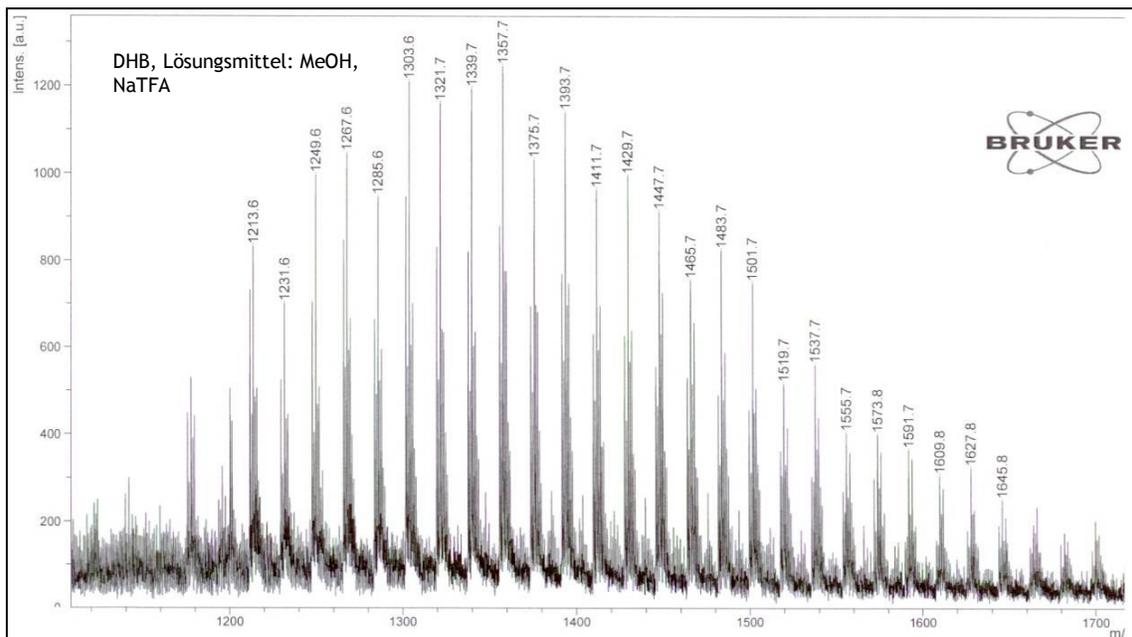


Abb. 43: MALDI-TOF von α -Cyclodextrinacrylat (α -CD-Ac)

Wie vorherige Messungen gezeigt haben, liegt der Peak des α -Cyclodextrins bei $m/z = 995$. Aus der Differenz der Lage der Peaks des α -Cyclodextrinacrylats kann berechnet werden, wie viele Hydroxylgruppen substituiert wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 18 zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass das α -Cyclodextrinacrylat durchschnittlich 6 Acrylatgruppen trägt. Die mittlere Molmasse des Moleküls beträgt somit ca. 1300 g/mol.

Tab. 18: Zuordnung der Peaks

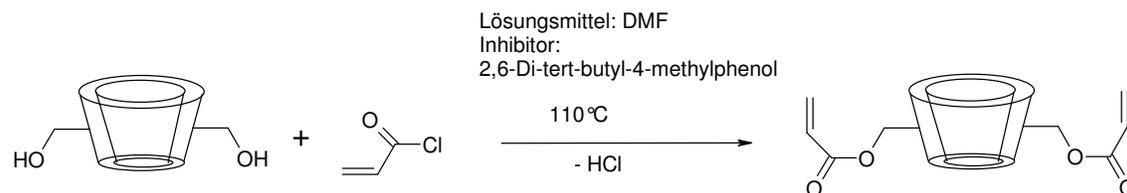
m/z	Quasimolekularionen	Anzahl der Acrylatgruppen
1213,6	[M+H] ⁺	4
1231,6	[M+Na] ⁺	4
1267,6	[M+H] ⁺	5
1285,6	[M+Na] ⁺	5
1321,7	[M+H] ⁺	6
1339,7	[M+Na] ⁺	6
1375,7	[M+H] ⁺	7
1393,7	[M+Na] ⁺	7
1429,7	[M+H] ⁺	8
1447,7	[M+Na] ⁺	8
1483,7	[M+H] ⁺	9
1501,7	[M+Na] ⁺	9
1537,7	[M+H] ⁺	10
1555,7	[M+Na] ⁺	10
1591,7	[M+H] ⁺	11
1609,8	[M+Na] ⁺	11

12.2 Acylierung von β -Cyclodextrin

Produkt: β -Cyclodextrinacrylat (β -CD-Ac)

Methode: Veresterung (Nucleophile Substitution)

Reaktionsschema:



Aufreinigung der Edukte:

β -Cyclodextrin: Umkristallisation in dest. Wasser und anschließend 24 h bei 80°C im Vakuum bei 20 mbar getrocknet.

DMF: über Calciumhydrid trocknen und destillieren. Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å.

Ansatz:

	Menge [g]	Menge [ml]	Mol [mmol]
β-Cyclodextrin	5		4,4
Acrylsäurechlorid (Dichte: 1,12 g/cm ³)	4,1	3,7	44,2
2, 6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	0,175		0,8
DMF absolut		14	

Apparatur:

Schlenk Kolben 100 ml (NS 29), Rückflusskühler, Heizbad, beheizbarer Magnetrührer, Rührfisch, Blasenähler

Durchführung:

In einem vorher ausgeheizten Kolben werden unter Stickstoffatmosphäre das β-Cyclodextrin und das 2, 6- Di-tert-butyl-4 –methylphenol in 14 ml abs. DMF gelöst. Es folgt die Zugabe des Acrylsäurechlorids. Das vorher gelöste β-Cyclodextrin fällt dabei wieder aus.

Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf 110°C und lässt das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang rühren. Das ausgefallene β-Cyclodextrin geht dabei wieder in Lösung. Die zunächst gelbliche Reaktionslösung ändert ihre Farbe in dunkelbraun.

Aufarbeitung:

Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und gießt diese dann in 400 ml 0,1 N Salzsäure. Der ausfallende graue Niederschlag wird abfiltriert und in 50 ml Methanol wieder gelöst. Die methanolische Lösung wird dann in eine 0,1 N Natriumhydrogencarbonatlösung (500 ml) gegeben. Dabei fällt das Produkt als grau/weißer Niederschlag aus. Das Produkt wird abfiltriert und mehrmals mit dest. Wasser (3 x 50 ml) gewaschen. Es folgt das Trocknen des Produktes bei RT im Vakuum (20 mbar).

Ausbeute:

2,1 g = 28 % d. Th.

Auswertung:
MALDI-TOF:

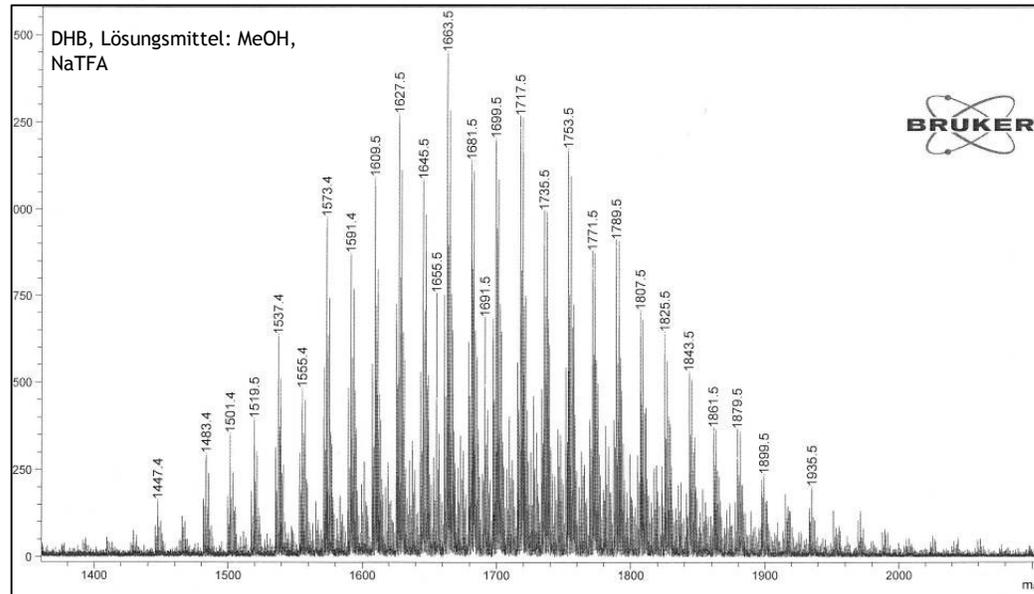


Abb. 44: MALDI-TOF von β -Cyclodextrinacrylat (β -CD-Ac)

Wie vorherige Messungen gezeigt haben, liegt der Peak des β -Cyclodextrins bei $m/z = 1157$. Aus der Differenz der Lage der Peaks des β -Cyclodextrinacrylats kann berechnet werden, wie viele Hydroxylgruppen substituiert wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass das β -Cyclodextrinacrylat durchschnittlich 8 Acrylatgruppen trägt. Die mittlere Molmasse des Moleküls beträgt somit ca. 1600 g/mol.

Tab. 19: Zuordnung der Peaks

m/z	Quasimolekularionen	Anzahl der Acrylatgruppen
1483,4	$[M+H]^+$	6
1501,4	$[M+Na]^+$	6
1537,4	$[M+H]^+$	7
1591,4	$[M+H]^+$	8
1609,5	$[M+Na]^+$	8
1699,5	$[M+H]^+$	10
1771,5	$[M+Na]^+$	11
1825,5	$[M+Na]^+$	12
1861,5	$[M+H]^+$	13

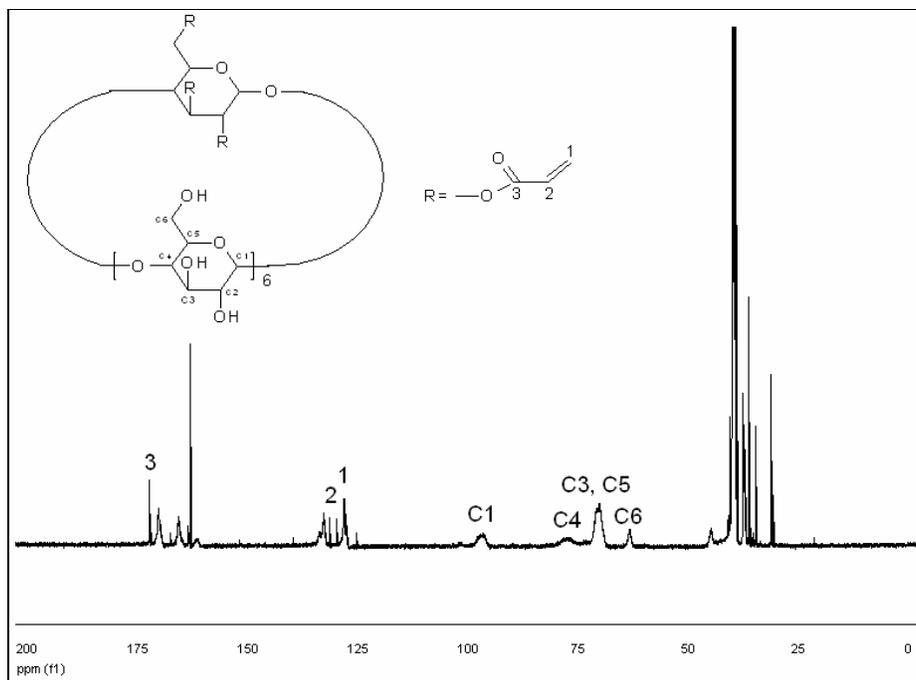


Abb. 45: ^{13}C -NMR von β -Cyclodextrinacrylat (β -CD-Ac) in DMSO

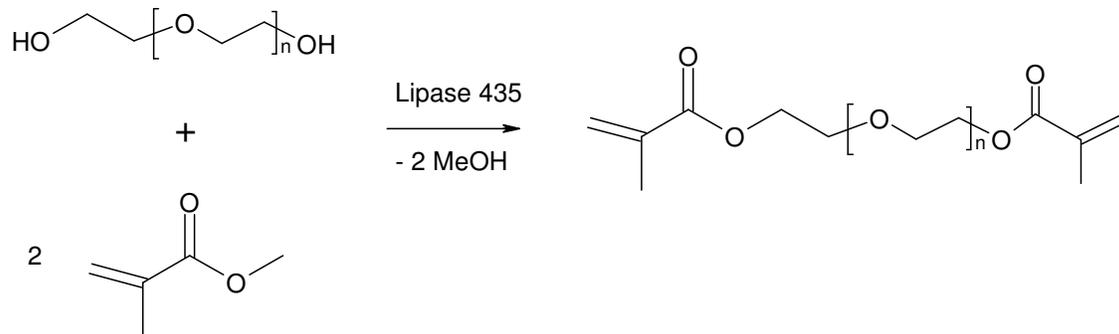
Die Zuordnung der Peaks des ^{13}C -NMR erfolgte nach Harada et al. [56].

12.3 Acylierung von Polyethylenglycol

Produkt: Polyethylenglycoldiacrylat 4000 (PEG-DA 4000)

Methode: Veresterung (enzymatisch)

Reaktionsschema:



Aufreinigung der Edukte:

PEG 24 h bei RT im Vakuum bei 20 mbar trocknen.

Molekularsieb 4 Å/5 Å 24h bei 200 °C bei 0,1 mbar trocknen.

Ansatz 1:

	Menge [g]	Menge [ml]	Mol [mmol]
PEG 4000	80		20
NaOH-Lösung (50 Gew.-%)		24	
Toluol	80	100	
Molekularsieb 4 Å	3		
Molekularsieb 5 Å	6		

Zugabe 1:

	Menge [g]	Mol [mmol]
MMA	40	400
Phenothiazin (Inhibitor)	20 mg	0,1

Zugabe 2:

	Menge [g]
Lipase 435	6

Apparatur:

Dreihalskolben 250 ml (NS 29), Destillationsbrücke, Rückflusskühler, Heizbad, beheizbarer Magnetrührer, Rührfisch, Blasenähler

Durchführung:

Unter Stickstoff wird das Polyethylenglycol, die NaOH-Lösung und 80 g Toluol im Kolben vorgelegt. Danach werden 40 ml Toluol abdestilliert. Danach folgt die Zugabe von Molekularsieb 4/5 Å. Bei einer Temperatur von 70 °C wird das Phenothiazin und das MMA zugegeben. Zuletzt gibt man die Lipase 435 zum Reaktionsgemisch. Man lässt das Reaktionsgemisch unter Stickstoff bei 70 °C 48 h rühren. Danach wird zur Entfernung des Enzyms und des Molekularsieves das Reaktionsgemisch filtriert. Toluol und überschüssiges MMA werden bei 60 °C und 200 mbar abdestilliert.

Aufarbeitung:

Nach dem Abkühlen wird das Produkt zerkleinert bei 0,1 mbar bei RT getrocknet.

Ausbeute:

72 g = 62 % d. Th.

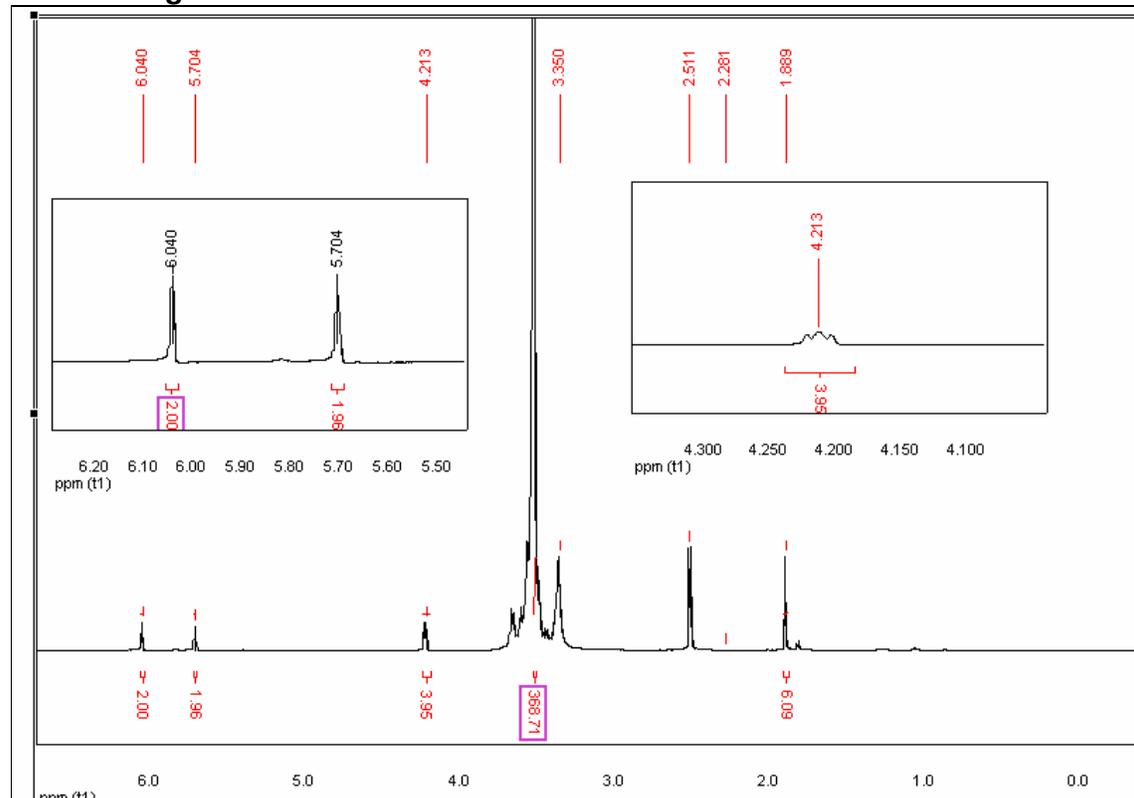
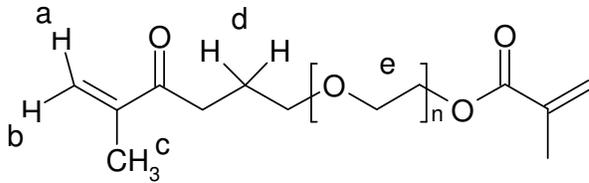
Auswertung:

Abb. 46: ¹H-NMR von PEG-DA 4000 in DMSO



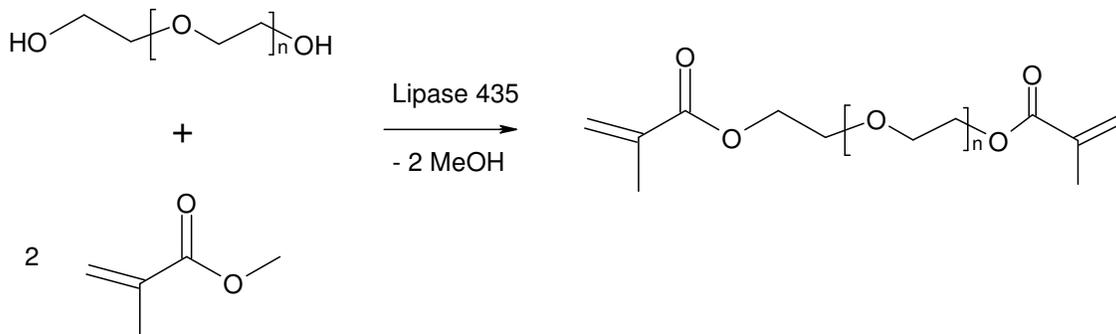
n= 91

Zuordnung	Chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Anzahl der Protonen	Berechnete Anzahl der Protonen
a	6,0	s	2,0	2
b	5,7	s	2,0	2
c	1,9	s	6,1	6
d	4,2	t	4,0	4
e	3,5	m	368	364
DMSO	2,5			
Wasserpeak	3,4			

Produkt: Polyethylenglycoldiacrylat 10000 (PEG-DA 10000)

Methode: Veresterung (enzymatisch)

Reaktionsschema:



Aufreinigung der Edukte:

Analog der Darstellung von PEG-DA 4000

Ansatz 1:

	Menge [g]	Menge [ml]	Mole [mmol]
PEG 10000	66		6
NaOH-Lösung (50 Gew.-%)		0,24	
Toluol	80	100	
Molekularsieb 4 Å	2		
Molekularsieb 5 Å	5		

Zugabe 1:

	Menge [g]	Mole [mmol]
MMA	12	120
Phenothiazin (Inhibitor)	6 mg	0,03

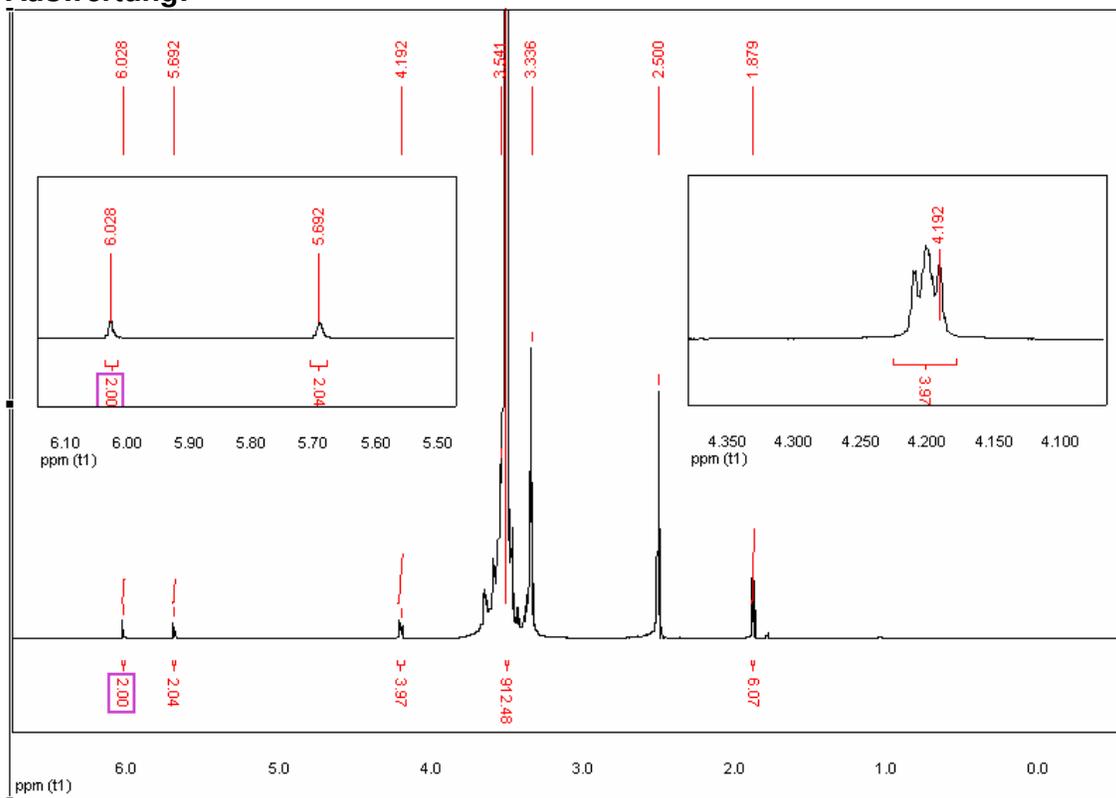
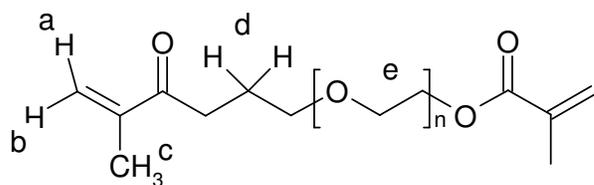
Zugabe 2:

	Menge [g]
Lipase 435	4,6

Apparatur, Durchführung und Herstellung analog PEG-DA 4000.**Ausbeute:**

55 g = 82 % d. Th.

Auswertung:

Abb. 47: ¹H-NMR von PEG-DA 10000 in DMSO

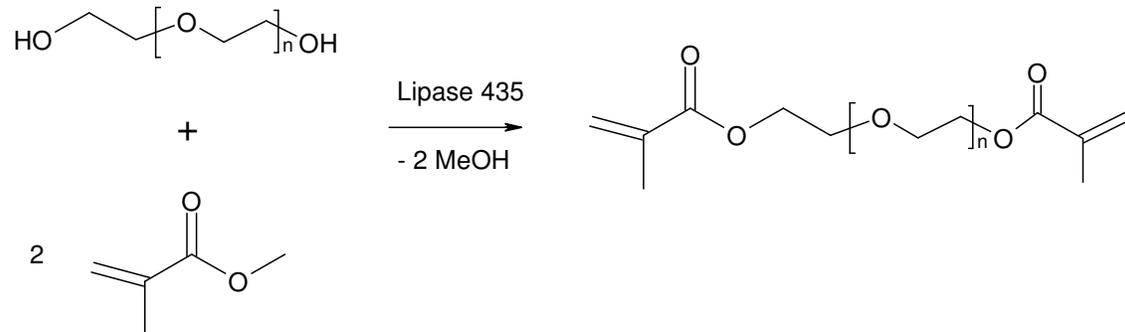
n=227

Zuordnung	Chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Anzahl der Protonen	Berechnete Anzahl der Protonen
a	6,0	s	2,0	2
b	5,7	s	2,0	2
c	1,9	s	6,1	6
d	4,2	d	3,4	4
e	3,5	m	912	908
DMSO	2,5			
Wasserpeak	3,3			

Produkt: Polyethylenglycoldiacrylat 20000 (PEG-DA 20000)

Methode: Veresterung (enzymatisch)

Reaktionsschema:



Aufreinigung der Edukte:

Analog der Darstellung von PEG-DA 4000

Ansatz 1:

	Menge [g]	Menge [ml]	Mole [mmol]
PEG 20000	500		25
NaOH-Lösung (50 Gew.-%)		1,6	
Toluol	600	750	

Zugabe 1:

	Menge [g]	Mole [mmol]
MMA	116	1,16
Phenothiazin	60 mg	0,3

Zugabe 2:

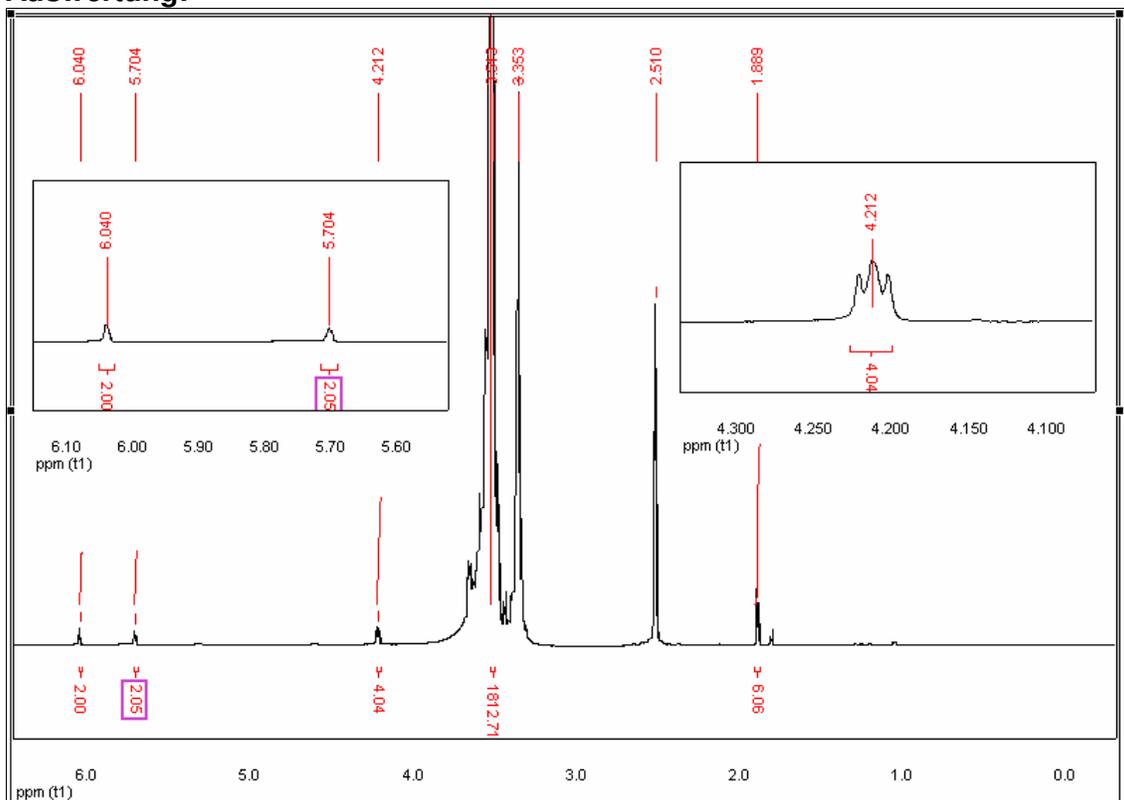
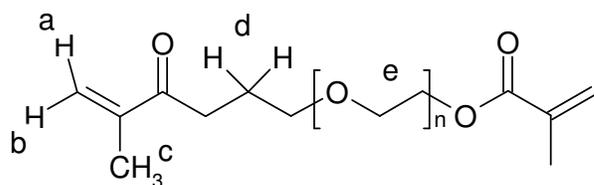
	Menge [g]
Lipase 435	20,5 g

Apparatur, Durchführung und Herstellung analog PEG-DA 4000.

Ausbeute:

455 g = 91 % d. Th.

Auswertung:

Abb. 48: $^1\text{H-NMR}$ von PEG-DA 20000 in DMSO

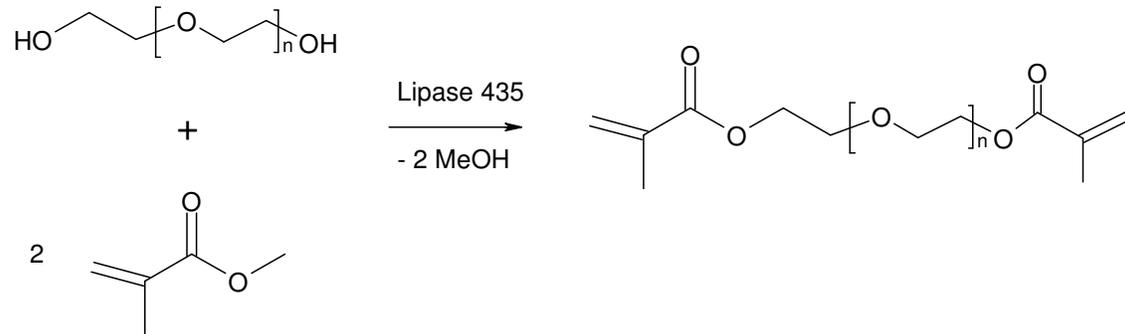
n=454

Zuordnung	Chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Anzahl der Protonen	Berechnete Anzahl der Protonen
a	6,0	s	2,0	2
b	5,7	s	2,1	2
c	1,9	s	6,1	6
d	4,2	t	4,0	4
e	3,5	m	1813	1816
DMSO	2,5			
Wasserpeak	3,4			

Produkt: Polyethylenglycoldiacrylat 35000 (PEG-DA 35000)

Methode: Veresterung (enzymatisch)

Reaktionsschema:



Aufreinigung der Edukte:

Analog der Darstellung von PEG-DA 4000

Ansatz 1:

	Menge [g]	Menge [ml]	Mole [mmol]
PEG 35000	100		2,9
NaOH-Lösung (50 Gew.-%)		0,18	
Toluol	160	200	
Molekularsieb 4 Å	5		
Molekularsieb 5 Å	4		

Zugabe 1:

	Menge [g]	Mole [mmol]
MMA	13,45	134
Phenothiazin	10 mg	0,05

Zugabe 2:

	Menge [g]
Lipase 435	2,38

Apparatur, Durchführung und Herstellung analog PEG-DA 4000.

Ausbeute: 93 g = 92 % d. Th.

Auswertung:

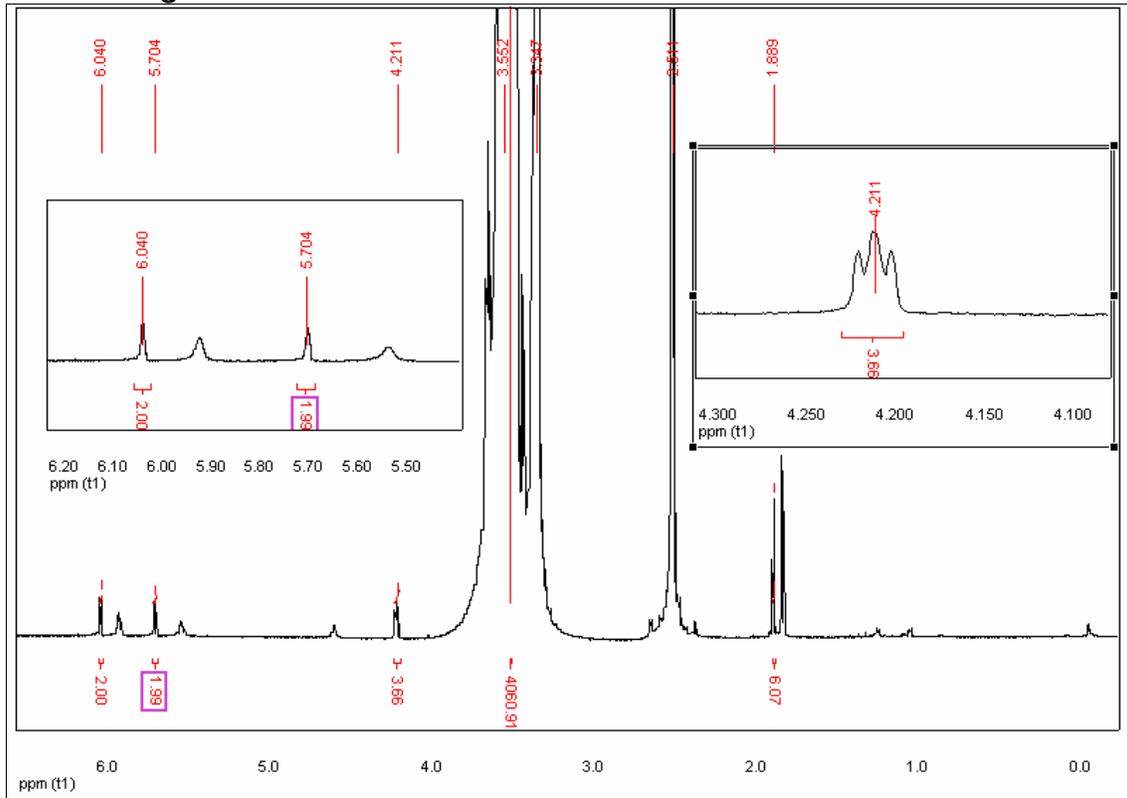
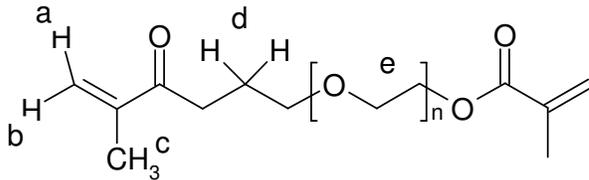


Abb. 49: $^1\text{H-NMR}$ von PEG-DA 35000 in DMSO



$n=795$

Zuordnung	Chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Anzahl der Protonen	Berechnete Anzahl der Protonen
a	6,0	s	2,0	2
b	5,7	s	2,0	2
c	1,9	s	6,1	6
d	3,8	t	3,7	4
e	3,5	s	4060	3180
DMSO	2,5			
Wasserpeak	3,4			

Die nicht aufgelisteten Peaks stammen von überschüssigen MMA.

12.4 Oberflächenmodifizierung von Membranen aus Polyethylen-co-methacrylsäure

Membran: Polyethylen-co-methacrylsäure (27,2/35,5 Gew.-%)

Einwaage: 600 mg

Membranfläche: 70 cm²

Membrandicke: 60-70 µm

Anteil der Acrylsäuregruppen im Polymer (600 mg): 1,9 mmol (27,2 Gew.-%)
2,4 mmol (35,5 Gew.-%)

Verhältnis CD zu Carboxylgruppen ca. 1:10

Aufreinigung der Edukte:

β-Cyclodextrin: Umkristallisation in dest. Wasser und anschließend 24 h bei 80° C im Vakuum bei 20 mbar getrocknet.

α-Cyclodextrin: 24 h bei 80° C im Vakuum bei 20 mbar getrocknet.

Durchführung:

Reaktionslösung **A**: 40 µl (0,5 mmol) Oxalylchlorid
10 µl DMF (Katalysator)
In 50 ml n-Hexan

Reaktionslösung **B**: 200 mg (0,18 mmol) β-Cyclodextrin/
200 mg (0,21 mmol) α-Cyclodextrin
in 5 ml Toluol
20 µl (0,2 mmol) Pyridin
In 50 ml n-Hexan

Zur Probenpräparation für die AFM-Aufnahmen wurde die Menge an β-Cyclodextrin auf 20 mg (18 µmol) verringert.

Die Membran wird zunächst in eine Schale mit der Reaktionslösung **A** gegeben und verbleibt dort 3 Stunden. Um das Verdampfen des n-Hexans zu verhindern bzw. einen Ausschluss der Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten, wird die Schale in einem mit Trockenmittel gefüllten Exsikkator aufbewahrt. Danach wird die Membran in die Reaktionslösung **B** überführt und verbleibt 12 Stunden im Exsikkator. Anschließend wird die Membran 2 Stunden in Pufferlösung pH 7 gespült, mehrmals mit dest. Wasser abgespült und weitere 12 Stunden in dest. Wasser gespült. Die Membran wird danach im Vakuum (20 mbar) bei 40°C getrocknet.

13 Literaturverzeichnis

- [1] E. Staude, Membranen und Membranprozesse, VCH Weinheim, **1992**
- [2] D. Paul, Polymermembranen für die Stofftrennung, Chemie in unserer Zeit 32 (4), **1998**, 197-205
- [3] Fresenius Medical Care, Geschäftsbericht, **2005**
- [4] M. Ajhar, S. Bütchorn, F. Krull, M. Lumey, S. Lyko, F. Salehi, T. Westermann, T. Melin, Membrantechnik, Chemie Ingenieur Technik 78 (12), **2006**, 1794-1801
- [5] Pressemitteilung, Aromaten-selektive Membran reduziert Benzolgehalt in Kraftstoffen, www.Chemie.de/news/d/39148, **2004**
- [6] Pressemitteilung PolyAn GmbH, Pervaporationsmembranen, www.poly-an.de/index.php?docid=19&vid=&lang=de, **2007**
- [7] R. W. Baker, Future directions of membrane gas separation technology, Industrial and Engineering Chemistry Research 41 (6), **2002**, 1393-1411
- [8] K. Jähnisch, Entwicklungen in der Petrochemie, Erdöl Erdgas Kohle 117 (5), **2001**, 232-234
- [9] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, M. Ramakrishna, Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review, Journal of Membrane Science 241, **2004**, 1-21
- [10] M. Gröger, E. K. Kretzer, A. Woyke, Cyclodextrine, Science Forum Universität Siegen, **2001**, 1-46
- [11] A. R. Khan, P. Forgo, K. J. Stine, V. T. D'Souza, Methods for selective modifications of cyclodextrins, Chemical Reviews 98 (5), **1998**, 1977-1996
- [12] S. M. Parmerter, E. E. A. Jr. Wheaton, D. H. Le Roy, Cyclodextrin polyol ethers and their oxidation products, Patent US 3,453,259, **1969**
- [13] U. Denter, H. - J. Buschmann, D. Knittel, E. Schollmeyer, Modifizierung von Faseroberflächen durch die permanente Fixierung supramolekularer Komponenten, Teil 1: Grundlagen, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 248 (Nr. 4340), **1997**, 153-163
- [14] C. Borchard-Tuch, Cyclodextrine - die Verpackungskünstler, Chemie in unserer Zeit 39, **2005**, 137-139
- [15] R. Schmidt, Cyclodextrine für Grundschullehramt - Studierende, Justus-Liebig Universität Gießen, **2003**, 1-12

- [16] G. Krekel, J. Eberhardt, T. Diehl, G. Birke, H. Schlichting, A. Glasmacher, Developments in aromatics separation, *Erdöl Erdgas Kohle* 116 (5), **2000**, 248-253
- [17] B. Firnhaber, G. Emmrich, F. Ennenbach, U. Ranke, Separation processes for the recovery of pure aromatics, *Erdöl Erdgas Kohle* 116 (5), **2000**, 254-260
- [18] K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley - VCH, Aufl. 5, **2003**
- [19] I. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 4. Ed., **1980**
- [20] Y. Kawaguchi, M. Tanaka, M. Nakae, K. Funazo, T. Shono, Chemically bonded cyclodextrin stationary phases for liquid chromatographic separation of aromatic compounds, *Analytical Chemistry* 55 (12), **1983**, 1852-1857
- [21] S. Touil, S. Tingry, J. Palmeri, S. Bouchtalla, A. Deratani, Preparation and characterization of α -cyclodextrin-containing membranes - application to the selective extraction of xylene isomers, *Polymer* 46, **2005**, 9615-9625
- [22] S. Touil, S. Tingry, S. Bouchtalla, A. Deratani, Selective pertraction of isomers using membranes having fixed cyclodextrin as molecular recognition sites, *Desalination* 193, **2006**, 291-298
- [23] S. J. Lue, S. H. Peng, Polyurethane (PU) membrane preparation with and without hydroxypropyl- β -cyclodextrin and their pervaporation characteristics, *Journal of Membrane Science* 222, **2003**, 203-217
- [24] F. Peng, Z. Jiang, C. Hu, Y. Wang, L. Lu, H. Wu, Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes with and without β -cyclodextrin, *Desalination* 193, **2006**, 182-192
- [25] S. P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, T. Iwatsubo, T. Shinbo, Pervaporation of xylene isomer mixture through cyclodextrins containing polyacrylic acid membranes, *Journal of Membrane Science* 231, **2004**, 127-132
- [26] H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van Bekkum, J. C. Jansen, The location of p-xylene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 with a new, sorbate-induced, orthorhombic framework symmetry, *Acta Crystallographica B* 45, **1989**, 423-431
- [27] J. Choi, S. Ghosh, Z. Lai, M. Tsapatsis, Uniformly α -oriented MFI zeolite films by secondary growth, *Angewandte Chemie* 118, **2006**, 1172-1176
- [28] G. Xomeritakis, S. Nair, M. Tsapatsis, Transport properties of alumina-supported MFI membranes made by secondary (seeded) growth, *Microporous and Mesoporous Materials* 38, **2000**, 61-73

- [29] C. D. Baertsch, H. H. Funke, J. L. Falconer, R. D. Noble, Permeation of aromatic hydrocarbon vapors through silicalite-zeolite membranes, *Journal of Physical Chemistry* 100, **1996**, 7676-7679
- [30] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 68. Ed., **1988**
- [31] Y. Yang, J.-W. Qian, L.-J. Xuan, A.-F. An, L. Zhang, C.-J. Gao, Preparation and pervaporation of a palygorskite/polyacrylamide inorganic-organic hybrid membrane for separating m-/p-xylene isomers, *Desalination* 193, **2006**, 193-201
- [32] S. van Donk, F. M. F. de Groot, O. Stephan, J. H. Bitter, K. P. de Jong, Monitoring the location, amount, and nature of carbonaceous deposits on aged zeolite ferrierite crystals by using STEM-EELS, *Chemistry - A European Journal* 9 (13), **2003**, 3106-1311
- [33] H. - W. Rösler, Membrantechnologie in der Prozessindustrie - Polymere Membranwerkstoffe, *Chemie Ingenieur Technik* 77 (5), **2005**, 487-503
- [34] F. Brickwedde, M. Schwake, Produktionsintegrierter Umweltschutz mit innovativer Membrantechnik, *Chemie Ingenieur Technik* 77 (5), **2005**, 600-603
- [35] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Philosophical Magazine [Fourth Series]* 32 (No. 218), **1866**, 401-420
- [36] R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, E. C. Martin, Separation of liquid mixtures by permeation, *Industrial and Engineering Chemistry* 53 (1), **1961**, 45-50
- [37] A. Fechtenkötter, C. Staudt-Bickel, Use of ethylene copolymers for the production of materials for material separation, Patent WO 2005/032710, **2005**
- [38] B. Kalra, M. Bankova, R. A. Gross, Polymers from sugars: chemoenzymatic synthesis and polymerization of 6-O'-vinylethylglucoside, *Polymer Preprints* 44 (2), **2003**, 625-626
- [39] A. T. J. W. de Goede, W. Benckhuijsen, F. van Rantwijk, L. Maat, H. van Bekkum, Selective lipase-catalyzed 6-O-acylation of alkyl α -D-glucopyranosides using functionalized ethyl esters, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 112, **1993**, 567-572
- [40] R. Hirsenkorn, Acylierte γ -Cyclodextrine, Patent DE 44 14 138 A1, **1995**
- [41] M. Yoshinaga, Cyclodextrin polymer and cyclodextrin film formed therefrom, Patent EP 0 502 194 A1, **1991**
- [42] M. Yoshinaga, Processes for synthesizing cyclodextrin polymer and producing cyclodextrin film, Patent EP 0 483 380 A1, **1991**
- [43] H. Ritter, Universität Düsseldorf, Persönliche Mitteilung, **2006**

- [44] W. Al-Soufi, B. Reija, M. Novo, S. Felekyan, R. Kühnemuth, C. A. M. Seidel, Fluorescence correlation spectroscopy, a tool to investigate supramolecular dynamics: Inclusion complexes of pyronines with cyclodextrin, *Journal of the American Chemical Society* 127 (24), **2005**, 8775-8784
- [45] J. W. Minns, A. Khan, α -Cyclodextrin- I_3^- -host-guest complex in aqueous solution: Theoretical and experimental studies, *Journal of Physical Chemistry A* 106 (26), **2002**, 6421-6425
- [46] J. Szejtli, E. Fenyvesi, P. Sarközi, I. Felmeray, A. Zoldos, Cyclodextrin-polymerjodeinschlussverbindungen mit kontrollierter Jodfreisetzung, Patent: DE 3819498 A1, **1988**
- [47] Y. Lui, Y. Chen, S. - X.. Liu, X. - D. Guan, T. Wada, Y. Inuo, Unique fluorescence behavior of rhodamin B upon inclusion complexation with novel Bis-(β -cyclodextrin-6-yl) 2,2'-Bipyrene-4,4'-dicarboxylate, *Organic Letters* 3 (11), **2001**, 1657-1660
- [48] W. Huang, S. Wang, H. Yang, Q. Gong, G. Xu, J. Xiang, C. Chen, W. Yan, Femtosecond time-resolved excited state dynamics of cyanine encapsulated by β -cyclodextrin, *Journal of Chemical Physics*, 117, 14, **2002**, 6614-6617
- [49] F. R. Schwarzl, *Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Aufl. 1, **1990**
- [50] W. Retting, *Mechanik der Kunststoffe - Die mechanischen Eigenschaften von Polymer - Werkstoffen*, Carl Hanser Verlag München Wien, Aufl. 1, **1992**
- [51] S. Heß, *Modifizierte Copolyimidmembranen zur Auftrennung von gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen*, Dissertation, Universität Heidelberg, **2003**
- [52] H. L. Chen, L. G. Wu, J. Tan, C. L. Zhu, PVA membrane filled β -Cyclodextrin for separation of isomeric xylenes by pervaporation, *Chemical Engineering Journal* 78, **2000**, 159-164
- [53] H. Takaba, J. D. Way, Separation of isomeric xylenes using cyclodextrin-modified ceramic membranes, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, **2003**, 1243-1252
- [54] F. Pithan, C. Staudt-Bickel, S. Hess, R. N. Lichtenthaler, Polymeric membranes for aromatic/aliphatic separation processes, *ChemPhysChem* 3 (10), **2002**, 856-862
- [55] F. Pithan, *Neuartige Copolyimidmembranen für die Pervaporation zum Einsatz in der Aromaten/Aliphaten-Trennung und der Prozesswasseraufbereitung*, Dissertation, Universität Heidelberg, **2003**
- [56] A. Harada, M. Furue, S.-I. Nozakura, Cyclodextrin-containing polymers. 1. Preparation of polymers, *Macromolecules* 9 (5), **1976**, 701-704

14 Anhang

14.1 Kalibrierkurven

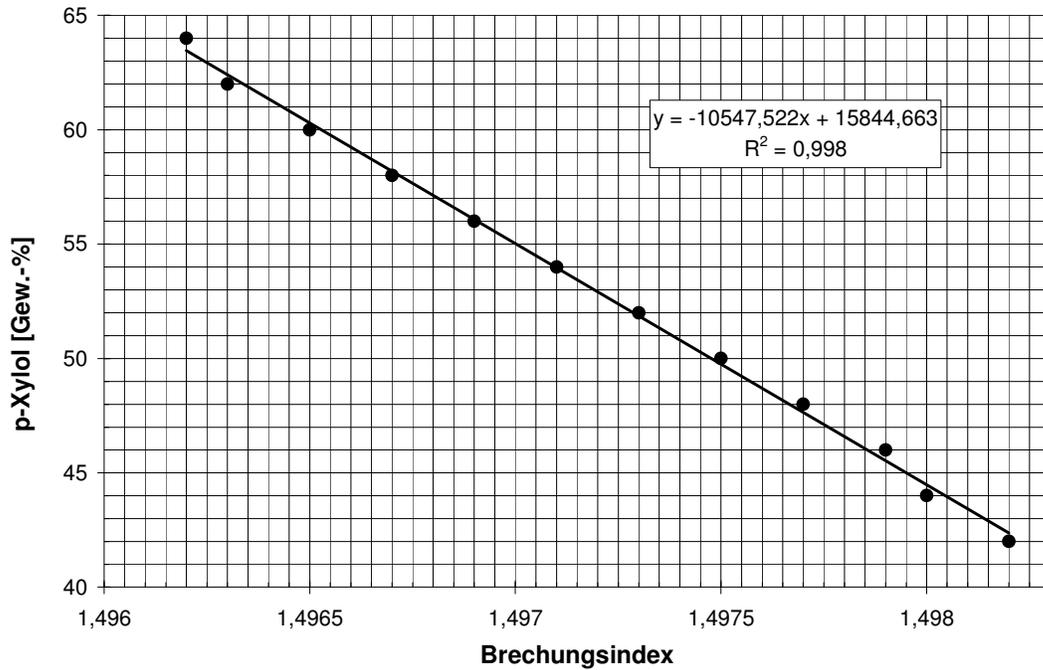


Abb. 50: Kalibrierkurve für die p-Xylol/o-Xylol-Messungen (25 °C)

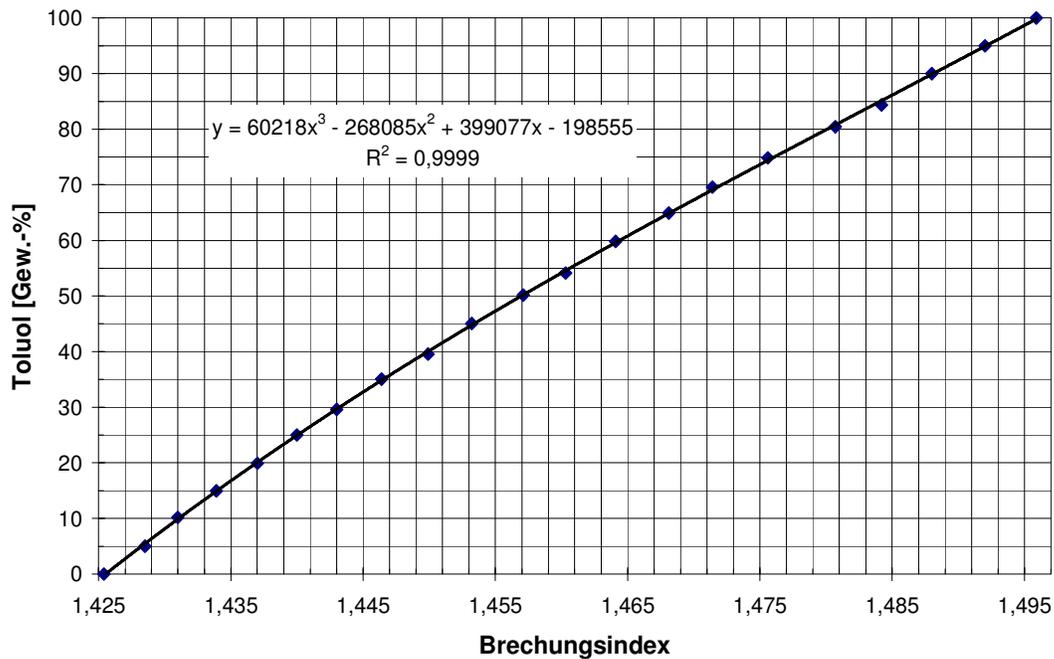


Abb. 51: Kalibrierkurve für den Brechungsindex von Toluol/Cyclohexan (20 °C)

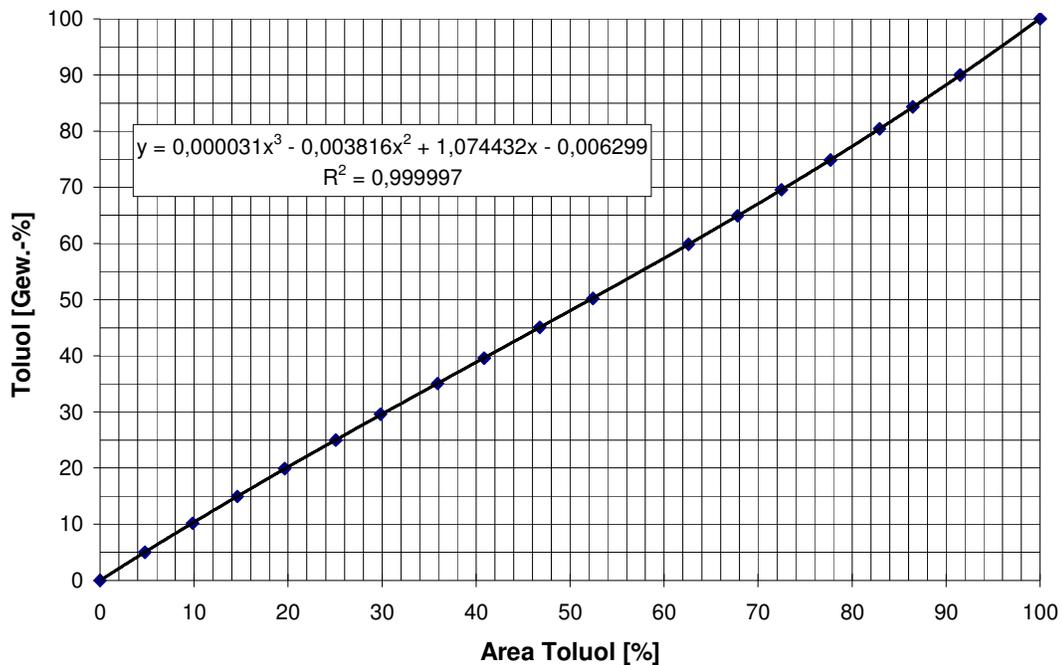


Abb. 52: Kalibrierkurve aus GC Analyse Toluol/Cyclohexan

GC: GC-2010 (Shimadzu)

Säule: FS-OV-1-CB-0,25 (Chromatographie Service GmbH)

ID : 0,25mm

AD : 0,38 mm

Filmdicke : 0,25 μ m

Ofen: 35 °C (0,5 min), zu 250 °C (Aufheizrate: 50 °C/min), 250 °C (3,4 min)

Detektor: FID bei 280 °C

Trärgas: Helium (50ml/min)

14.2 Tabellen

Tabelle 20: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M15 aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg $\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
10,5	0,19	83,1
26,5	0,46	91,4
62,1	3,97	92,7
80,7	12,90	96,4

Tabelle 21: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M16 aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg $\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
2,7	0,29	18,0
6,4	0,26	36,0
10,4	0,43	56,0
16,4	0,84	71,0
26,4	0,92	78,7
45,5	3,25	89,3
65,7	7,70	93,6

Tab. 22: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M17 aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg $\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
4,2	0,19	36,1
14,3	0,27	67,3
22,6	0,32	75,7
34,9	0,81	83,2
48,0	1,40	88,7

Tab. 23: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran 18 aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 80 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg $\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
2,9	0,58	17,8
8,9	1,17	46,6
19,0	2,01	65,7
27,9	3,11	76,2
47,8	10,20	83,2

Tab. 24: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M19 aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 80 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
4,4	0,97	29,5
11,7	1,07	56,6
16,6	1,64	63,3
30,8	3,10	77,3
40,0	2,87	87,6
47,5	4,00	92,2
59,6	5,10	92,2
73,4	7,40	94,8

Tab. 25: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M20* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 80 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
10,6	2,40	46,2
16,7	3,58	62,0
31,2	5,90	78,2
40,0	9,40	83,6

Tab. 26: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M21* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
7,1	0,32	51,9
16,1	0,51	71,0
33,2	1,16	85,9
37,5	1,41	88,7
50,8	2,71	91,8
56,9	3,42	92,8
70,4	6,10	95,0

Tab. 27: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M22* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
8,7	0,62	52,05
17,0	0,83	69,6
31,1	2,11	81,9
39,3	2,82	84,8
50,6	4,80	89,8
58,3	6,50	91,2

Tab. 28: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M23* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 80 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg $\cdot\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
5,1	2,71	40,0
8,7	2,90	47,1
20,3	5,00	70,0
27,7	5,81	79,1
37,8	7,52	85,0
48,6	10,60	89,4
56,5	14,02	92,3

Tab. 29: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M24* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (Molverhältnis 1:3:6), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg $\cdot\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
12,5	53,3	30,0
21,6	73,3	44,8
32,6	102,4	57,3
39,3	114,5	63,1
53,7	152,3	73,1

Tab. 30: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M25* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat (Molverhältnis 1:3:9), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg $\cdot\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
11,5	28,2	30,8
20,8	43,1	47,7
27,2	53,5	53,3
40,3	77,7	66,2

Tab. 31: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M26* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/Triacrylat/Me- β -CD (Molverhältnis 1:3:6:2), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg $\cdot\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$]	% Toluol im Permeat
12,0	20,8	33,2
18,8	27,2	51,0
31,4	38,8	63,7
40,0	47,7	72,0
49,0	67,5	77,4
61,3	110,4	83,4

Tab. 32: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M27* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:2:21), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg· μ m·m ⁻² ·h ⁻¹]	% Toluol im Permeat
5,1	3,60	24,0
13,2	6,10	46,0
20,7	8,00	57,4
31,7	14,40	68,3
39,9	18,05	73,4
51,3	24,50	80,1

Tab. 33: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M28* aus PEG-DA 35000/PEG-DA 20000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:2:21), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg· μ m·m ⁻² ·h ⁻¹]	% Toluol im Permeat
4,04	2,71	11,84
9,75	4,10	37,2
15,1	7,00	55,25
26,4	9,60	63,2
35,3	10,92	72,9
40	12,91	79,9
57,1	17,20	85,2

Tab. 34: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M29* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ β -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:3), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg· μ m·m ⁻² ·h ⁻¹]	% Toluol im Permeat
4,0	3,91	13,9
8,7	5,90	41,8
19,1	7,52	54,6
24,0	9,03	64,6
38,2	12,60	73,8

Tab. 35: Toluol/Cyclohexan-Trennung für Membran M30* aus PEG-DA 10000/PEG-DA 4000/ α -CD-Acrylat (Molverhältnis 1:3:3), bei einer Feedtemperatur von 60 °C; Permeatdruck = 15-30 mbar; * in der UV-Box belichtet

% Toluol im Feed	Gesamtfluss [kg· μ m ² ·h ⁻¹]	% Toluol im Permeat
9,75	2,11	44,9
17,3	4,32	69,9
29,7	5,10	76,4
38,9	6,60	82,7
50,6	9,91	87,5
58,7	10,30	89,4

Hiermit versichere ich an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die eingereichte Dissertation selbstständig, ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in dieser oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegen.

Marcel Lamers