



Pervaporation komplexer Aromaten
am Beispiel von
Naphthalin/ n -Decan-Mischungen

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Daniela Katarzynski

geb. Petersen

aus Wuppertal

Mai 2008

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. C. Staudt

Koreferent: Priv. Doz. Dr. K. Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 05.05.2008

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Claudia Staudt für die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung, die Betreuung dieser Arbeit, die fachlichen Diskussionen und privaten Gespräche.

Herrn Priv. Doz. Dr. Klaus Schaper danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Ganz herzlich bedanke ich mich bei Sonja Coors für die präparative Unterstützung vor allem während meiner Schwangerschaft, die vielen schönen Gespräche während der Müsli-Runden und für das Mama-Taxi. Ines Bettermann danke ich besonders dafür, dass sie immer ein offenes Ohr und Verständnis hatte und ich Freud' und Leid mit ihr teilen konnte. Alexander Mixa danke ich für die Hilfe bei apparativen Problemen, die Einführung in die Geheimnisse der Säurezahlbestimmung und für die gute Atmosphäre in unserem gemeinsamen Labor. Dirk Schneider danke ich für die netten Gespräche und guten Ratschläge.

Ines Bettermann, Patrick Rölling, Alexander Mixa, Grit und Sebastian Kock, Jörn und Ulla Katarzynski und meinen Eltern danke ich für das Lesen und Korrigieren dieser Arbeit bzw. Teilen davon.

Grit Kock danke ich außerdem dafür, dass sie mir in den letzten Jahren immer eine gute Freundin war.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Mann und meinen Eltern für die uneingeschränkte Unterstützung während meines gesamten Studiums und während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken. Bei meinen Eltern und Schwiegereltern bedanke ich mich außerdem ganz herzlich für die liebevolle Mitbetreuung meines Sohnes während der letzten 18 Monate.

Für meinen Sohn Jonah, meinen Mann Jörn und meine Eltern.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Zusammenfassungen	1
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Summary	3
2 Einleitung und Zielsetzung	5
2.1 Membranen und Membranverfahren	5
2.2 Membrantypen	7
2.3 Das Membranverfahren Pervaporation	9
2.4 Stand der Forschung	9
2.5 Motivation und Zielsetzung	12
3 Theoretische Grundlagen	15
3.1 Pervaporation	15
3.1.1 Grundlagen	15
3.1.2 Membrantypen und ihre kommerziellen Anwendungen	16
3.1.3 Möglichkeiten bei der Aromaten/Aliphaten-Trennung	18
3.1.3.1 Kraftstoffaufbereitung	18
3.1.3.2 Gewinnung von BTX-Aromaten	19
3.1.3.3 Extraktivdestillation, Pervaporation und Hybridverfahren	22
3.2 Polyimide als Membranmaterial	24
3.2.1 Eigenschaften der Polyimide	24
3.2.2 Synthese der Polyimide	25
3.2.3 Das Quellverhalten der Polyimide	25
3.2.4 Vernetzbare Copolyimide und ihre Eigenschaften	27
3.2.5 Synthese vernetzbarer Copolyimide	28
3.2.6 Kovalente Vernetzung der Copolyimide	29
3.2.7 Konditionierung vernetzter Copolyimide	30
3.3 Stofftrennung mit dichten amorphen Membranen	31
3.3.1 Das Lösungs-Diffusions-Modell	31

3.3.2	Die Permeabilität einer Membran	32
3.3.3	Die Selektivität einer Membran	33
3.3.4	Das freie Volumen beim Stofftransport	34
3.4	<i>Zusammenhang von Polymereigenschaften und Trennleistung</i>	35
3.4.1	Das freie Volumen	36
3.4.2	Die Glasübergangstemperatur	37
3.4.3	Der mittlere Abstand der Polymerketten	38
3.4.4	Die elastischen Eigenschaften	38
4	Experimenteller Teil	39
4.1	<i>Synthese der Membranpolymere</i>	39
4.2	<i>Membranherstellung und Präparation</i>	41
4.2.1	Membranherstellung	41
4.2.1.1	Herstellung einer unvernetzten Membran	41
4.2.1.2	Herstellung einer Diol vernetzten Membran	41
4.2.2	Konditionierung	42
4.3	<i>Charakterisierung der Polymere und Membranen</i>	42
4.3.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	42
4.3.1.1	Bestimmung der Copolymerzusammensetzung mittels $H_{arom.ges.}/H_{aliph.}$	42
4.3.1.2	Grenzen des Auswerteverfahrens	44
4.3.1.3	Suche nach alternativen Verfahren	45
4.3.1.4	Beispiel zur ¹ H-NMR- Auswertung	46
4.3.2	FT-IR -Spektroskopie	47
4.3.3	Zug/Dehnungs-Versuche	49
4.3.3.1	Versuchsaufbau	49
4.3.3.2	Durchführung der Zugversuche	50
4.3.3.3	Auswertung der σ/ε -Diagramme	51
4.3.3.4	Beurteilung der Versuchsreihen	52
4.3.3.5	Reproduzierbarkeit und Aussagekraft der Zug/Dehnungs-Versuche	53
4.3.4	Säurezahlbestimmung	55
4.3.4.1	Allgemeines	55
4.3.4.2	Versuchsaufbau	56
4.3.4.3	Durchführung der Messung	57
4.3.4.4	Auswertung der Messung	57
4.3.5	Weitwinkelröntgendiffraktometrie	58
4.3.5.1	Allgemeines zur Röntgenbeugung	58
4.3.5.2	Auswertung der Diffraktogramme	59

4.4	<i>Pervaporationsexperimente</i>	60
4.4.1	Aufbau der Apparatur	60
4.4.2	Durchführung der Messungen	63
4.4.2.1	Befüllen der Apparatur	63
4.4.2.2	Einlegen der Membran	64
4.4.2.3	Inbetriebnahme der Apparatur	64
4.4.2.4	Durchführung der Messung und Entnahme von Permeatproben	64
4.4.2.5	Bestimmung des Flusses	64
4.4.2.6	Bestimmung der Anreicherung	64
4.4.3	Fehlerbetrachtung	64
4.4.3.1	Fehler und ihre Ursachen	64
4.4.3.2	Auswertung endlicher Messreihen	64
4.4.3.3	Fehlerfortpflanzung	64
4.4.3.4	Auftretende Abweichungen bei der Pervaporation	64
4.4.3.5	Messunsicherheit des Flusses	64
4.4.3.6	Messunsicherheit des Anreicherungs-faktors	64
4.4.3.7	Beurteilung der berechneten Messunsicherheiten	64
4.4.4	Reproduzierbarkeit	64
5	Diskussion der Ergebnisse	64
5.1	<i>Charakterisierung der Polymere und Membranen</i>	64
5.1.1	¹ H-NMR, GPC und DSC	64
5.1.2	Charakterisierung mittels FT-IR-Spektroskopie	64
5.1.2.1	FT-IR für unterschiedliche Polymerzusammensetzungen	64
5.1.2.2	FT-IR für unvernetzte und verschieden vernetzte Membranen	64
5.1.3	Zug/Dehnungs-Versuche	64
5.1.3.1	Einfluss der Vernetzung und der Konditionierung	64
5.1.3.2	Rückschlüsse auf die Glas-temperatur gequollener Membranen	64
5.1.4	Säurezahlbestimmung	64
5.1.4.1	Suche eines Lösemittel/Titrier-mittel-Systems	64
5.1.4.2	Überprüfung des Vernetzungs-grades	64
5.1.5	Weitwinkelröntgendiffraktometrie	64
5.1.5.1	Unterschiedliche Polymerzusammensetzungen	64
5.1.5.2	Membranen mit verschiedenen Vernetzern	64
5.2	<i>Pervaporationsexperimente</i>	64
5.2.1	Einfluss der Temperatur	64
5.2.2	Einfluss der aromatischen Komponente	64
5.2.3	Einfluss der Konditionierung	64

5.2.4	Einfluss der Polymerzusammensetzung	64
5.2.5	Einfluss der Vernetzung	64
5.2.6	Einfluss der Vernetzerlänge	64
5.2.7	Zusammenfassung der Pervaporationsergebnisse	64
6	Ausblick	64
7	Literaturverzeichnis	64
8	Anhang	64
8.1	<i>Verwendete Geräte und Methoden</i>	64
8.2	<i>Verwendete Substanzen und deren Reinigung</i>	64
8.3	<i>Copolyimidsynthesen</i>	64
8.3.1	Synthese von 6FDA-4MPD/DABA 4:1	64
8.3.2	Synthese von 6FDA-4MPD/DABA 9:1	64
8.3.3	Synthese von 6FDA-4MPD/DABA 49:1	64
8.3.4	Herstellung der Stammlösung und der vernetzten Membran	64
8.4	<i>Spektren und Diagramme</i>	64
8.4.1	¹ H-NMR-Spektren	64
8.4.2	Gelpermeationschromatogramme	64
8.4.3	DSC	64
8.4.4	TGA	64
8.4.5	Zug/Dehnungs-Versuche	64
8.4.6	Säurezahlbestimmung	64
8.5	<i>Pervaporationsdaten</i>	64

Abkürzungsverzeichnis

4MPD	1,4-Diamino-2,3,5,6-tetramethylbenzol
6FDA	4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid
6FpDA	4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-dianilin
Å	Ångström
ABS	Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer
DABA	3,5-Diaminobenzoessäure
DAM	1,3-Diamino-2,4,6-trimethylbenzol
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Digital Scanning Calorimetry)
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>E</i>	Elastizitätsmodul
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
ETBE	Ethyl-tert-butylether
Gew. %	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
<i>J</i>	Fluss
J_n	normalisierter Fluss
MPD	1,3-Diaminobenzol
MTBE	Methyl-tert-butylether
M_w	Molekulargewicht
PAN	Polyacrylnitril
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEBA	Polyetherblockamide
PMMA	Polymethylmetacrylat
PMOS	Polymethyloctylsiloxan
PS	Polystyrol
<i>p</i> -TSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
SAN	Styrol/Acrylnitril-Copolymer
SZ	Säurezahl
SZ_{mol}	molare Säurezahl
T_g	Glasübergangstemperatur
WAXD	Weitwinkelröntgendiffraktometrie (Wide Angle X-ray Diffraction)
α	Trennfaktor
β	Anreicherungsfaktor
ϵ_R	Reißdehnung
σ_R	Reißspannung
σ/ϵ -Diagramm	Zug/Dehnungs-Diagramm

1 Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

In der chemischen und petrochemischen Industrie fallen zum Beispiel bei der Gewinnung von BTX-Aromaten oder bei der Kraftstoffaufbereitung Aromaten/Aliphaten-Gemische an, die aufgetrennt werden müssen. Das Membrantrennverfahren Pervaporation ist bei der Trennung von Azeotropen oder zur Entfernung von Minder Mengen weniger energieaufwändig und kostengünstiger als konventionelle Trennmethoden, befindet sich für die Aromaten/Aliphaten-Trennung jedoch noch in der Entwicklungsphase. Um zu überprüfen, ob, unter welchen Bedingungen und mit welchem Membranmaterial die Trennung komplexer Aromaten möglich ist, wurden temperaturabhängige Pervaporationsexperimente mit dem zweikernigen, hochsiedenden Aromat Naphthalin durchgeführt.

Die Ergebnisse der durchgeführten temperaturabhängigen Pervaporationsmessungen von Naphthalin(5 Gew. %)/*n*-Decan-Mischungen mit Copolyimidmembranen zeigen, dass die selektive Abtrennung des zweikernigen Aromaten Naphthalin aus einem binären Gemisch mit *n*-Decan prinzipiell möglich ist. Mit verschiedenen 6FDA-4MPD/DABA *m*:*n* Membranen wurden bei Temperaturen von ca. 100 °C bis 120 °C Anreicherungsfaktoren um $\beta = 2$, also eine Verdopplung des Naphthalingehalts, erreicht. Die Flüsse lagen im Bereich von $2 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bis $38 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Von den acht im Temperaturbereich von 60 °C bis 150 °C untersuchten Copolyimid-Membranen erzielte die Octandiol vernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membran bei 120 °C den höchsten Anreicherungsfaktor von $\beta = 2,5$ bei einem moderaten Fluss von $J_n = 9,4 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Für den untersuchten zweikernigen Aromat Naphthalin wurde in temperaturabhängigen Pervaporationsexperimenten ein Temperaturverhalten gefunden, das sich von dem einkernigen Aromaten wie beispielsweise Toluol grundsätzlich unterscheidet. Während Toluol mit steigender Temperatur einen Anstieg der Permeabilität unter Verlust der

Selektivität zeigt, wurde für Naphthalin bemerkenswerterweise sowohl ein Anstieg der Permeabilität als auch der Selektivität beobachtet.

Das verwendete Copolyimid 6FDA-4MPD/DABA m:n wurde in verschiedenen modifizierten Varianten eingesetzt. Dabei zeigte das mehr Carboxylgruppen enthaltende 9:1-Polymer im Vergleich zum 49:1-Polymer eine höhere Selektivität bei verringertem Fluss. Die Konditionierung der Membranen führte zu einem vergrößerten Fluss unter Verringerung der Selektivität.

Für vernetzte 9:1-Membranen wurden bessere Selektivitäten und geringere Flüsse als für die unvernetzten Membranen gefunden. Die Stärke des Effekts hing dabei stark von der Art des Vernetzers ab. Tendenziell zeigten die mit längerkettigen Diolen vernetzten Membranen höhere Selektivitäten und kleinere Flüsse als die mit kurzkettigen Diolen vernetzten. Eine Erklärung hierfür lieferten die durchgeführten Weitwinkelröntgen-diffraktometrie-Messungen. Dort wurden bei der Verwendung von kurzkettigen Vernetzern größere mittlere Abstände der Polymerketten als bei längerkettigen Vernetzern gefunden. Es ist also nicht davon auszugehen, dass langkettige Diolvernetzer als Spacer wirken und das freie Volumen eines Polymers erhöhen.

Zur Charakterisierung der Membranpolymere und Membranen wurden verschiedene Verfahren angewendet. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie gelang es, die Vernetzung einer 9:1-Membran qualitativ durch Abnahme der Bande der O-H-Schwingung der Carboxylgruppe zu zeigen. Erste Erfolge bei der quantitativen Bestimmung der Carboxylgruppen vor und nach der Vernetzung wurden mit der Säurezahlbestimmung erzielt. Die Titration der freien Carboxylgruppen einer unvernetzten 9:1-Membran und einer Octandiol vernetzten Membran ergaben, dass nach der Vernetzungsreaktion noch ca. 25 % der freien Carboxylgruppen im Polymer vorhanden sind, also ca. 75 % vernetzt wurden. Die Säurezahlbestimmung scheint eine vielversprechende Methode zur Charakterisierung von funktionalisierten und vernetzten Polymeren zu sein.

1.2 Summary

In the chemical and petrochemical industry aromatic/aliphatic-mixtures accrue and have to be separated, for example at the extraction of BTX-aromatics or during fuel-mixture preparation. Especially for the separation of azeotropic mixtures and for the removal of low quantities, the membrane separation process pervaporation has advantages over the conventional separation methods. It is less energy consuming and more economic but for aromatic/aliphatic-separation still in development stage. In order to test if the separation of complex aromatics is possible, to find the right conditions and a suitable membrane material temperature-dependent pervaporation experiments were carried out with naphthalene as dinuclear, high-boiling aromatic component.

The results of these temperature-dependent pervaporation experiments of naphthalene(5 wt %)/*n*-decane-mixtures with copolyimide membranes showed that a selective removal of naphthalene is possible. With different 6FDA-4MPD/DABA m:n membranes enrichment factors of about $\beta = 2$, which means a doubling of the naphthalene content, were achieved at temperatures of 100 °C to 120 °C. The fluxes were between $2 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and $38 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Eight different copolyimide membranes were tested in the temperature range between 60 °C and 150 °C. The highest enrichment factor of $\beta = 2,5$ with a moderate flux of $J_n = 9,4 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ was obtained for the octanediol cross-linked 6FDA-4MPD/DABA 9:1-membrane.

In temperature-dependent pervaporation experiments it was found that the dinuclear aromatic component naphthalene behaves completely different to mononuclear aromatics like toluene. While toluene shows an increasing permeability and a decreasing selectivity, for naphthalene an increase of permeability in addition to an increase of selectivity was found.

The copolyimide 6FDA-4MPD/DABA m:n was applied in different modifications. The 9:1-membrane with a higher content of carboxyl groups had a higher selectivity and a lower flux than the 49:1-membrane. Pretreatment of the membranes resulted in higher fluxes and loss of selectivity.

Cross-linked 9:1-membranes had a higher selectivity at lower fluxes than the not cross-linked membranes. The intensity of this effect depended on the applied cross-linking agent and is more pronounced for long chain cross-linking agents. The accomplished wide angle

x-ray diffraction (WAXD) measurements provide a possible explanation, as smaller *d*-spacings were found for the long chain cross-linked membranes in comparison to those with short chain cross-linking agents. According to this, long chain cross-linking agents do not appear to behave as spacer which increase the free volume of the polymer.

Different methods of polymer characterization were applied during this study. By IR-spectroscopy it was possible to illustrate the cross-linking qualitatively by reduction of the O-H-valenz band of the carboxyl group. A first success in quantitative determination of the carboxyl group content before and after cross-linking was achieved by acid number determination. With this method it was found that 75 % of the carboxyl groups of a 9:1-membrane cross-linked with octanediol were converted. The acid number determination therefore seems to be a promising method for membrane characterization.

2 Einleitung und Zielsetzung

In diesem Teil der Arbeit wird zunächst ein kurzer Überblick über membranunterstützte Trennverfahren und Membranen im Allgemeinen gegeben, um dann auf das Verfahren Pervaporation und seine industriellen Anwendungen genauer einzugehen. Aktuelle Forschungsergebnisse zur Aromaten/Aliphaten-Trennung mittels Pervaporation werden vorgestellt und schließlich die Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit dargelegt.

2.1 Membranen und Membranverfahren

Membranverfahren sind aus vielen industriellen Bereichen nicht mehr weg zu denken. Bei der medizinischen Dialyse, der Aufkonzentrierung von Eiweiß und bei einigen Gas-trennungen sind sie konkurrenzlos.^[1] Auf anderen Gebieten wie der Wasseraufbereitung, der Meerwasserentsalzung und bei der Aufkonzentrierung von Lösungen und Suspensionen in der Getränkeindustrie haben Membranverfahren eine führende Rolle eingenommen. In der chemischen Industrie gibt es bisher vergleichsweise wenige Anwendungen.^[2] Anwendungsbeispiele der Membranverfahren sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Die für die chemische und pharmazeutische Großindustrie bedeutendsten Membranverfahren sind die Ultra- und Mikrofiltration, gefolgt von Umkehrosmose und Nanofiltration (siehe Abb. 2.1, Stand 1998).

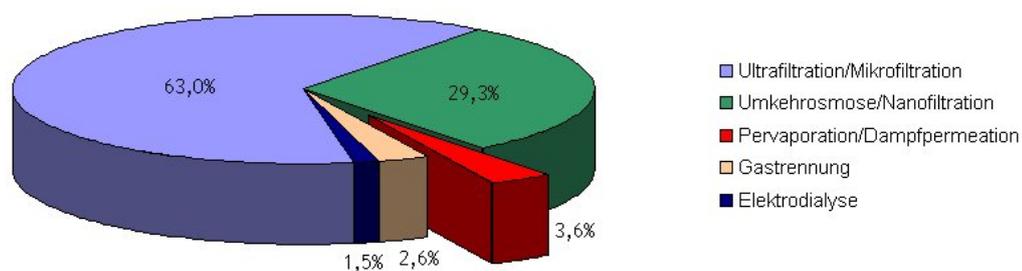


Abb. 2.1: Anwendung der Membranverfahren in der chemischen und pharmazeutischen Produktion^[3]

Tab. 2.1: Die verschiedenen Membranverfahren im Überblick^[4-7]

Membranverfahren	Membrantyp	Triebkraft	Anwendung
Mikrofiltration	porös	Δp	Klärung und Konzentrierung in der Getränkeindustrie (Säfte, Bier, Wein, Milch); Partikelabtrennung aus Prozesswässern; Rückhalt von Biomasse aus Fermentationsbrühen
Ultrafiltration	porös	Δp	Sterilfiltration von Trink- und Getränekwasser; Rückgewinnung von Filtrerrückspülwasser; Trennung von Öl/Wasser-Emulsionen; Rückgewinnung von Elektrotauchlacken; Entfernung von Metallhydroxiden in der Abwasserbehandlung; Abtrennung von Biomasse in der Biotechnologie; Abwasserbehandlung
Nanofiltration	Lösungs-Diffusion	Δp	Enthärtung von Betriebs-, Produkt- oder Trinkwasser; Abtrennung organischer Verunreinigungen (Pestizide, Insektizide) in der Trinkwasseraufbereitung; Filtration von Säuren und Laugen; Entsalzung von organischen Wertstoffen (Pharmazeutische Industrie)
Umkehrosmose	Lösungs-Diffusion	Δp	Meer- und Brackwasserentsalzung; Enthärtung von Trinkwasser
Dialyse, Diffusionsdialyse	porös, Lösungs-Diffusion	Δc $\Delta c, \Delta p$	Hämodialyse, Säuren- und Laugenrückgewinnung
Elektrodialyse	Lösungs-Diffusion, Ionenaustauscher	$\Delta \phi$	Trinkwassergewinnung aus Meer- und Brackwasser; Stickstoffentfernung aus Trinkwasser (Nitrat, Ammonium); Aufbereitung von Spülwasser und Aktivbädern in der Galvanik
Gaspermeation	Lösungs-Diffusion	Δf	Trennung von O_2/N_2 ; Abtrennung von CO_2 und H_2S aus Erdgas; H_2 -Rückgewinnung bei der NH_3 -Synthese, Trennung von C_2H_4 und C_3H_6 von N_2 bei Polymerisationen
Dampfpermeation	Lösungs-Diffusion	Δf	Trennung von Lösemitteldampf/Luft (z.B. bei Benzindampfrückgewinnung, Be- und Umfüllen verschiedener Lösemittel)
Pervaporation	Lösungs-Diffusion, porös	Δf	Entwässerung von org. Lösemitteln; Prozesswasseraufbereitung; Aromaten/Aliphaten-Trennung; Azeotropspaltung; Entfernung niedermolekularer Komponenten bei Veresterungsreaktionen
Pertraktion	Lösungs-Diffusion	Δf	Trennung flüssiger Gemische
Flüssigmembrantechnik	Lösungs-Diffusion	Δc	Abtrennung von Ionen und Gasen aus flüssigen Mischungen (Schwermetallentfernung); Gastrennung; Trennung flüssiger Mischungen
Wirkstoffabgabe	porös und Lösungs-Diffusion	Δc	Kontrollierte Abgabe von Wirkstoffen und Pharmazeutika (Nikotinpflaster, Pflaster gegen Reisekrankheit, Insulin-Abgabe, Glaukom-Depot)
Elektrochemische Systeme	porös und Lösungs-Diffusion	Δc	Chloralkali-Elektrolyse; Brennstoffzellen, Redox-Energiespeicher

Δp : Druckdifferenz, $\Delta \phi$: Differenz des el. Potentials, Δc : Konzentrationsdifferenz, Δf : Fugazitätsdifferenz

Hauptanwendungen der Membrantrennverfahren in der chemischen Produktion sind die Entsalzung und Aufkonzentrierung von Farbstofflösungen zur Herstellung leicht löslicher granulierter Farbstoffe und salzfreier Farbstofflösungen.^[3] Die Pervaporation nimmt nach wie vor trotz ihres hohen Trennpotentials und intensiver Forschung mit nur 3,6 % einen Nischenplatz ein.^[3]

Die verbreitete Anwendung bzw. das hohe Marktvolumen von Ultrafiltration, Mikrofiltration und Umkehrosmose sprechen für einen hohen Entwicklungsstand dieser Verfahren. Wie aus **Abb. 2.2** ersichtlich befinden sie sich bereits am Beginn der Sättigungs- und Stagnationsphase, während beispielsweise die Pervaporation mit einem kleinen Marktvolumen noch in der Wachstumsphase zu finden ist.^[4] Die Wachstumsraten der Membranprozesse liegen insgesamt bei etwa 10 %, wobei der größte Teil von den Verfahren in der Entwicklungs- und Wachstumsphase gestellt wird.^[2]

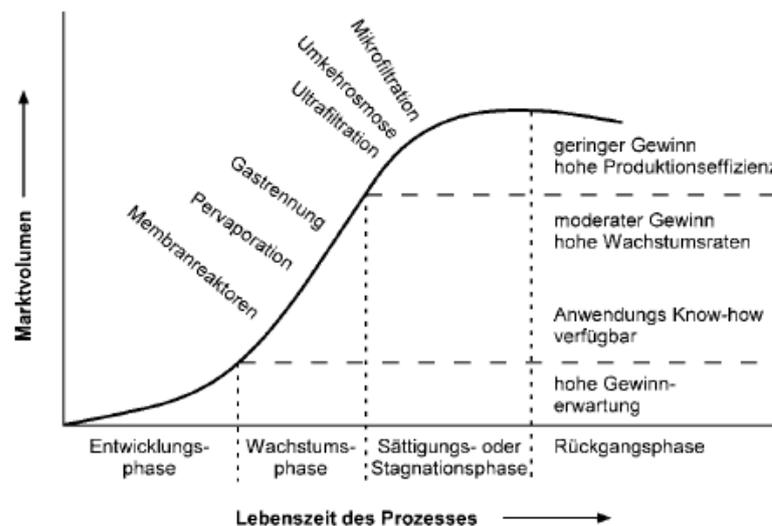


Abb. 2.2: Lebenszykluskurve verschiedener Membranverfahren^[4]

2.2 Membrantypen

Die in **Tab. 2.1** zusammengefassten Membranverfahren zur Stofftrennung erfordern unterschiedliche Membrantypen. Man unterscheidet zwischen porösen und Lösungs-Diffusions-Membranen.

Poröse Membranen haben Porendurchmesser, die größer als 1 nm sind. Sie können sowohl aus anorganischen Stoffen wie Glas, Metall, Keramik und Zeolithen als auch aus Polymeren

hergestellt werden. Bei der Trennung von Stoffgemischen arbeiten sie nach dem Größenausschlussprinzip, das heißt die Komponenten des Stoffgemischs werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Molekülgrößen getrennt: die Moleküle mit einem größeren Durchmesser als der Porendurchmesser der Membran werden zurückgehalten, während die Moleküle mit einem kleineren Durchmesser durch die Membran permeieren können (siehe **Abb. 2.3**).

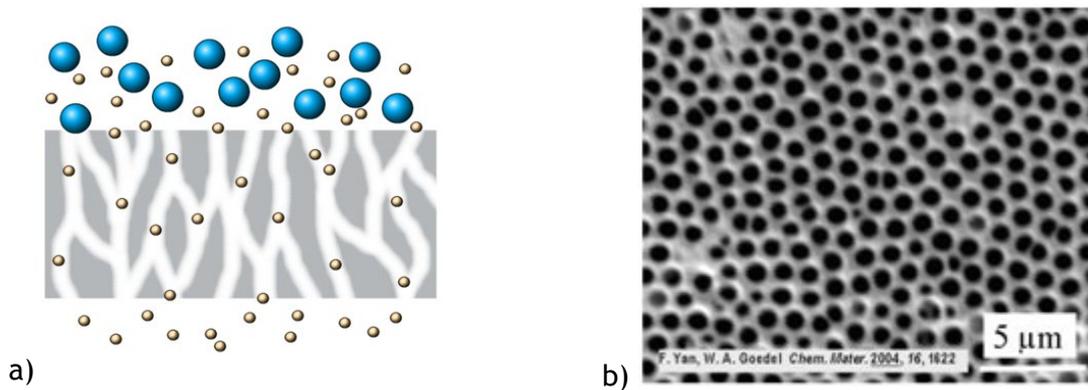


Abb. 2.3: a) Darstellung der Permeation durch eine poröse Membran
b) REM-Aufnahme einer Polymermembran mit zweidimensionaler Porenverteilung^[5]

Von Lösungs-Diffusions-Membranen spricht man, wenn die Porendurchmesser der Membran wesentlich kleiner als 1 nm sind. Sie werden ausschließlich aus Polymeren hergestellt. Die Trennung eines Stoffgemischs beruht hier auf dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Die Komponente mit einer großen Löslichkeit und einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit im Membranpolymer permeiert bevorzugt durch die Membran, so dass auch Stoffgemische aus Komponenten gleicher Größe aufgetrennt werden, oder sogar größere Moleküle neben kleineren bevorzugt permeieren können (siehe **Abb. 2.4**). Eine ausführlichere Erklärung des Lösungs-Diffusions-Mechanismus findet sich in **Kap. 3.3.1**.

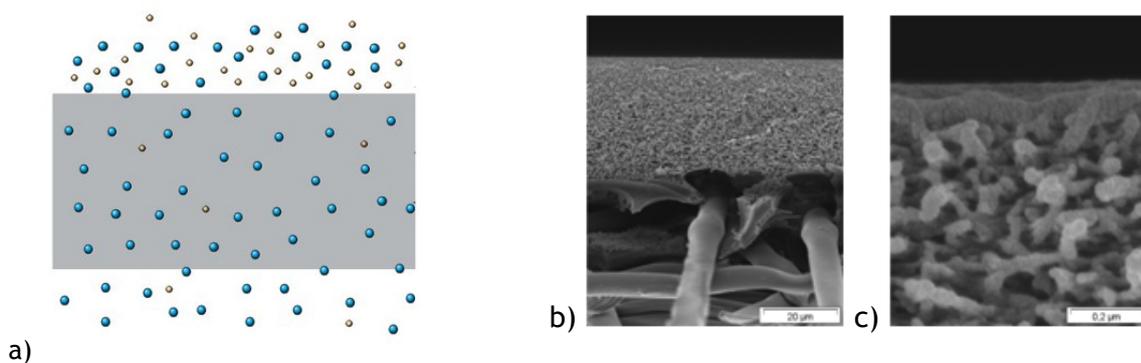


Abb. 2.4: a) Darstellung der Permeation durch eine Lösungs-Diffusions-Membran
b) REM-Aufnahme einer asymmetrischen Matrimid-Membran auf Unterstruktur^[6]
c) aktive Trennschicht und Nachbarschaft im Detail^[6]

2.3 Das Membranverfahren Pervaporation

Für die Trennung von flüssigen Stoffgemischen stellt die Pervaporation eine interessante und vielversprechende Alternative zu den konventionellen energieaufwändigen Methoden wie Destillation, Azeotropdestillation, Extraktivdestillation, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Adsorption und Kristallisation dar. Im Vergleich dazu gelten Membranverfahren wie die Pervaporation als ökonomischer, sicherer und umweltfreundlicher.^[7] Nach Melin und Rautenbach^[8] ist die Pervaporation zwar auf Grund des Phasenübergangs und der relativ kleinen Permeatflüsse für Standardtrennprobleme ein verfahrenstechnisch aufwändiges und damit teures Verfahren, das aber dennoch für spezielle Trennprobleme gegenüber den thermischen Trennverfahren im Vorteil ist, wenn diese ebenfalls apparativ oder energetisch aufwändig sind oder komplett versagen. Unter diesen Bedingungen empfiehlt sich die Pervaporation zur Überwindung begrenzter Konzentrationsdifferenzen, also eine Komponente nicht vollständig entfernt werden muss, oder zur Azeotropbrechung in einem Hybridprozess.

Vor allem bei der Aufarbeitung von azeotropen Mischungen oder Mischungen von Komponenten mit eng beieinander liegenden Siedepunkten ist die Pervaporation den destillativen Spezialverfahren wie beispielsweise der Extraktivdestillation gegenüber im Vorteil, da kein Zusatzstoff zugesetzt werden muss, der spezifische Energiebedarf bei moderaten Temperaturen niedrig ist und die PV-Anlagen kompakter sind.^[8]

Nach Shao^[9] überwindet die Pervaporation den energetischen Nachteil des Phasenübergangs dadurch, dass nur die in der Mischung weniger enthaltenen Komponenten (meist um 10 Gew. %) behandelt werden und sehr selektive Membranen eingesetzt werden. Die Selektivität der Isopropanol/Wasser(10 Gew. %)-Trennung ist für die Destillation mit ca. $\alpha = 2$ gering, während die Pervaporation mit PVA-Membranen für diese Trennung eine enorm hohe Selektivität von 2000 bis 10000 erreicht.^[9]

Besonders bei der Aromaten/Aliphaten-Trennung, wo häufig Azeotrope, nah beieinander liegende Siedepunkte und hochsiedende Komponenten auftreten und daher die thermischen Trennverfahren sehr aufwändig und kostenintensiv sind, stellt die Pervaporation eine vielversprechende Alternative dar.

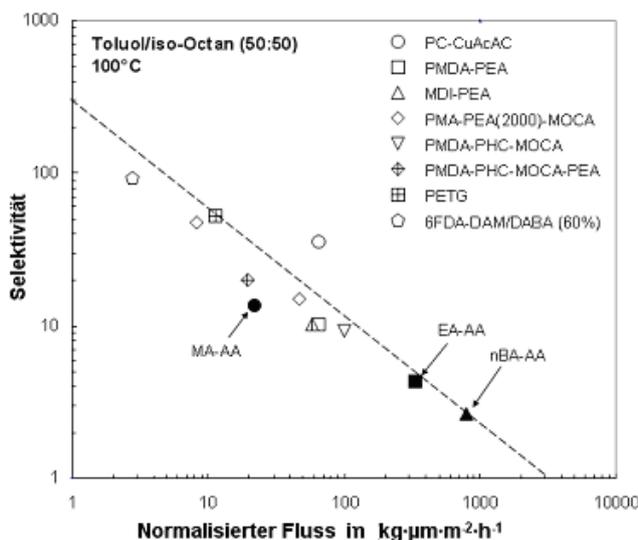
2.4 Stand der Forschung

Schon seit über 40 Jahren wird auf dem Gebiet der membranunterstützten Aromaten/Aliphaten-Trennung intensiv geforscht. Erste Erfolge konnten Brun et al. 1976 verzeichnen. Sie trennten ein Gemisch aus 20 Gew. % Benzol und 80 Gew. % *n*-Heptan mit

einer Membran aus vulkanisiertem Acrylnitril-Butadien-Copolymer bei 30 °C und fanden eine Selektivität von $\alpha = 9,5$ bei einem Fluss von $J_n = 378 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.^[10] Seit diesem Zeitpunkt werden vermehrt elastomere Membranmaterialien und ihre Modifizierungsmöglichkeiten untersucht.

Bei der Forschung auf dem Gebiet der Aromaten/Aliphaten-Trennung wurde lange Zeit Benzol als aromatische Komponente eingesetzt. Dies wird aber inzwischen meist durch das weit weniger gesundheitsschädliche Toluol ersetzt. Pithan^[11] zeigte für Copolyimidmembranen, dass die Trenneigenschaften einer Benzol/Cyclohexan- und einer Toluol/Cyclohexan-Mischung bei Aromatenkonzentrationen unter 50 Gew. % praktisch identisch sind.

Als Modellsysteme für industrielle Aromaten/Aliphaten-Gemische kommen unter anderem Toluol/*iso*-Octan-Mischungen zum Einsatz. In der folgenden Abb. 2.5 sind neuere Pervaporationsdaten für die Trennung eines Toluol/*iso*-Octan-Gemischs (50:50 Gew. %) bei 100 °C in Form eines „Upper bond“-Diagramms dargestellt.



PC: Polycarbonat vernetzt mit Kupfer-Acetylacetonat, **PMDA-PEA:** Pyromellitsäuredianhydridpolyethylenadipat, **MDI-PEA:** Methylen-diphenylisocyanat-polyethylenadipat, **PMDA-PEA-MOCA:** Pyromellitsäuredianhydrid-poly-ethylenadipat-methylen-di-*o*-chloroanilin, **PMDA-PHC-MOCA-PEA:** Pyromellitsäuredianhydridpolyhexamethylen-carbonat-diol-methylen-di-*o*-chloroanilin-polyethylenadipat, **PETG:** Poly(ethylterephthalat-co-cyclohexane-dimethanoltterephthalat), **MA-AA:** Poly(methylacrylat-co-acrylsäure), **EA-AA:** Poly(ethylacrylat-co-acrylsäure), **nBA-AA:** Poly(*n*-butylacrylat-co-acrylsäure), **6FDA-DAM/DABA:** Copolyimid aus 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid, 1,3-Diamino-2,4,6-trimethylbenzol und 3,5-Diaminobenzoesäure

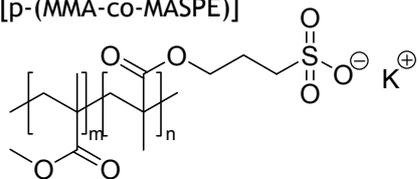
Abb. 2.5: „Upper bond“-Diagramm für die Toluol(50 Gew. %)/*iso*-Octan-Trennung bei 100 °C^[12, 13]

Die besten Trenneigenschaften hat bei dieser Membranauswahl die mit Kupfer-Acetylacetonat vernetzte Polycarbonat-Membran. Diese zeigte bei einer Selektivität von ca. $\alpha = 35$ einen Fluss von ca. $J_n = 60 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.^[14] Auffällig ist auch die 6FDA-DAM/DABA-Membran, die den in dieser Arbeit verwendeten Copolyimiden sehr ähnlich ist. Sie besitzt eine hervorragende Selektivität, allerdings einen sehr geringen Fluss.^[12]

Frahn et al.^[15] arbeiteten mit „pore-filling“-Membranen. Die organoselektive Trennschicht wurde in situ aus Pfropfcopolymeren auf Basis von Methacrylaten bzw. Acrylaten erzeugt, auf die Polyethylenoxidmethacrylate unterschiedlicher Molekulargewichte aufgepfropft wurden und kovalent in der Trennschicht einer Ultrafiltrationsmembran verankert. Bei der Toluol(20 Gew. %)/*n*-Heptan-Trennung erreichten sie bei 80 °C mit einer PEO400OHMA-Membran eine Selektivität von $\alpha = 6,7$ und einen Fluss von $J = 1,1 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ bzw. mit einer PEO360OHMA-Membran $\alpha = 6,6$ und einen Fluss von $J = 0,29 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Die Flüsse sind nicht auf die Membrandicke normiert und können auch nicht umgerechnet werden, da keine Membrandicke angegeben wird, so dass ein Vergleich mit anderen Daten nicht möglich ist.

Schwarz et al.^[16] haben Membranen aus Poly(Methacrylmethacrylat-*co*-Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)ester) mit einem Gew. % verschiedener kationischer Tenside versetzt und bei 80 °C mit einer Toluol(20 Gew. %)/*n*-Heptan-Mischung untersucht. Wie aus Tab. 2.2 ersichtlich, wurden Selektivitäten zwischen $\alpha = 1,1$ und $\alpha = 5,3$ und Flüsse zwischen $J = 0,36 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ und $J = 5,35 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ erreicht.

Tab. 2.2: Trenndaten von [p-(MMA-*co*-MASPE)]-Membranen mit unterschiedlichen kationischen Tensiden^[16]

Kationisches Tensid	α	Fluss J $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	Strukturformel des Basispolymers
-	1,1	0,37	[p-(MMA- <i>co</i> -MASPE)]
Benzoyldodecyldimethylammoniumchlorid	4,7	1,07	
Benzoyldodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)ammoniumchlorid	4,5	1,02	
Benzethoniumchlorid	5,3	0,36	
N-Dodecylpyridiniumchlorid	2,2	5,35	
Dodecyltrimethylammoniumchlorid	1,7	4,73	

Membranen aus Polyurethancopolymeren mit alternierenden Polyol- und Diisocyanat-Segmenten wurden von Cunha et al. untersucht^[17]. Das Polyurethan wurde von der Firma Cofade (S. Paulo-Brazil) bezogen und hatte eine maximale Dehnung von 800 % bei einer Dichte von $1,18 \text{ g}/\text{cm}^3$. Die Ergebnisse der Untersuchung eines Toluol/*n*-Hexan-Gemischs bei 25 °C und 7 mbar Permeatdruck lieferten bei einem Toluolgehalt von 20 Gew. % eine Selektivität von ca. $\alpha = 5$ bei einem Fluss von ca. $J_n = 6 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

2.5 Motivation und Zielsetzung

Die Auftrennung von Stoffgemischen bestehend aus Aromaten und Aliphaten ist für die chemische bzw. petrochemische Industrie von großem Interesse. Bei der Gewinnung von BTX-Aromaten müssen Reformatströme, die aus aromatischen und aliphatischen Komponenten bestehen, aufgearbeitet werden. Außerdem muss die Aromatenkonzentration in Kraftstoffen weiter minimiert werden, um den immer schärferen EU-Richtlinien^[18] gerecht zu werden. Bei beiden Trennproblemen ist die Auftrennung komplexer Multi-Komponenten-Gemische erforderlich. Diese können ein- und mehrkernige, alkyl- und unsubstituierte, lineare und verzweigte Aromaten sowie lineare, verzweigte und cyclische Aliphaten beinhalten.

Die in der Literatur zumeist untersuchten binären Mischungen mit Benzol bzw. Toluol als aromatischer Komponente und Cyclohexan, *n*-Hexan, *iso*-Octan usw. als aliphatischer Komponente werden den real existierenden komplexen Trennproblemen kaum gerecht. Bei der fast ausschließlichen Verwendung von Benzol bzw. Toluol als Aromat werden die realen Trennprobleme stark vereinfacht, da diese die kleinsten auftretenden Aromaten sind. Die mit diesen Aromaten gefundenen Selektivitäten können kaum erreicht werden, wenn mehrkernige Aromaten wie beispielsweise Naphthalin in der Mischung enthalten sind. Außerdem werden bei der fast ausschließlichen Untersuchung von binären Mischungen die bei Multi-Komponenten-Systemen möglichen Kopplungseffekte zwischen den verschiedenen Komponenten nicht berücksichtigt.

In Vorarbeiten^[19-22] wurde deshalb ein der realen Trennproblematik näher kommendes Multi-Komponenten-System aus Trimethylbenzol, Naphthalin, Phenanthren, *n*-Hexadecan und Decalin untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Permeation der mehrkernigen Aromaten Naphthalin und Phenanthren in Anwesenheit des gut permeierenden Trimethylbenzols möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit soll herausgefunden werden, ob die mehrkernigen Aromaten auch in einem binären Gemisch angereichert werden können, die Permeation also nicht nur auf Kopplungseffekten mit dem Trimethylbenzol beruht. Dazu soll Naphthalin in binären Gemischen mit *n*-Decan in temperaturabhängigen Pervaporationsexperimenten untersucht werden. Es werden verschiedene Membranen auf Basis von 6FDA-4MPD/DABA *n*:*m* mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen, unvernetzt und vernetzt mit verschiedenen Vernetzern zum Einsatz kommen. Von Interesse ist es, geeignete Bedingungen in Bezug auf die Feedtemperatur und die Vorbehandlung der Membran für die Pervaporationsexperimente zu finden, die für alle zu untersuchenden Aromaten gute Trenneigenschaften ermöglichen.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Charakterisierung des Membranmaterials. Neben den üblichen Polymeranalytikmethoden wie ^1H -NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie und DSC-Messungen sollen die mechanischen Eigenschaften der Copolyimide mittels Zug/Dehnungs-Versuchen, die Vernetzungsreaktion mittels IR-Spektroskopie und Säurezahlbestimmung und der Abstand der Polymerketten durch Weitwinkelröntgendiffraktometrie genauer untersucht werden, um die verwendeten Copolyimide näher zu charakterisieren. Ziel ist es, die Trenneigenschaften einer Membran mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse erklären zu können, um die Membranpolymere noch besser auf die Trennproblematik anzupassen.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird das Verfahren Pervaporation ausführlich dargestellt, seine heutige kommerzielle Anwendung besprochen und der Nutzen der Pervaporation für die Aromaten/Aliphaten-Trennung erläutert. Der zweite Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der als Membranmaterial zum Einsatz kommenden Polymerklasse der Polyimide und Copolyimide. Auf die Vernetzbarkeit der Copolyimide wird besonders eingegangen. Schließlich werden die der Pervaporation zu Grunde liegenden Mechanismen des Stofftransports dargelegt und mit den Polymereigenschaften in Zusammenhang gebracht.

3.1 Pervaporation

3.1.1 Grundlagen

Die Pervaporation ist neben der Gaspermeation und der Dampfpermeation eines von drei Membrantrennverfahren, bei denen Lösungs-Diffusions-Membranen zum Einsatz kommen. Die Verfahren sind in **Abb. 3.1** schematisch dargestellt.

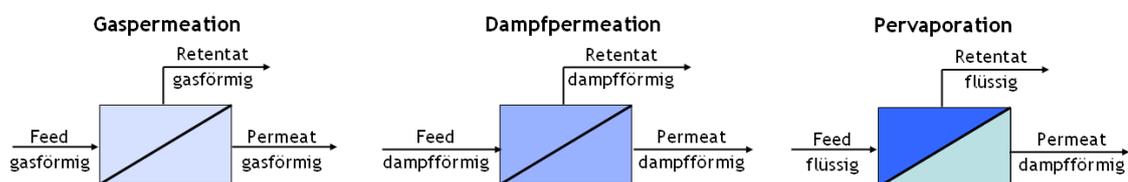


Abb. 3.1: Membrantrennverfahren für Lösungs-Diffusions-Membranen

Bei der Pervaporation kommt es, im Gegensatz zu den anderen Membrantrennverfahren, bei der Permeation durch die Membran zu einem Phasenübergang der Komponenten von flüssig nach dampfförmig. Das flüssige Stoffgemisch, der so genannte Feed, wird über eine Lösungs-Diffusions-Membran geleitet. Dabei können die Komponenten, die eine hohe Affinität zum Membranmaterial und eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit im Membran-

material haben, bevorzugt durch die Membran permeieren. Auf der Rückseite der Membran desorbiert das dampfförmige Permeat, das hauptsächlich aus der bevorzugt permeierenden Komponente besteht. Dieser Vorgang ist in **Abb. 3.2** nochmals im Detail dargestellt. Die dabei benötigte Verdampfungsenthalpie muss dem System von außen zugeführt werden. Der Anteil des Feeds, der nicht durch die Membran permeiert, wird als Retentat bezeichnet. Dort reichert sich die schlechter permeierende Komponente an.

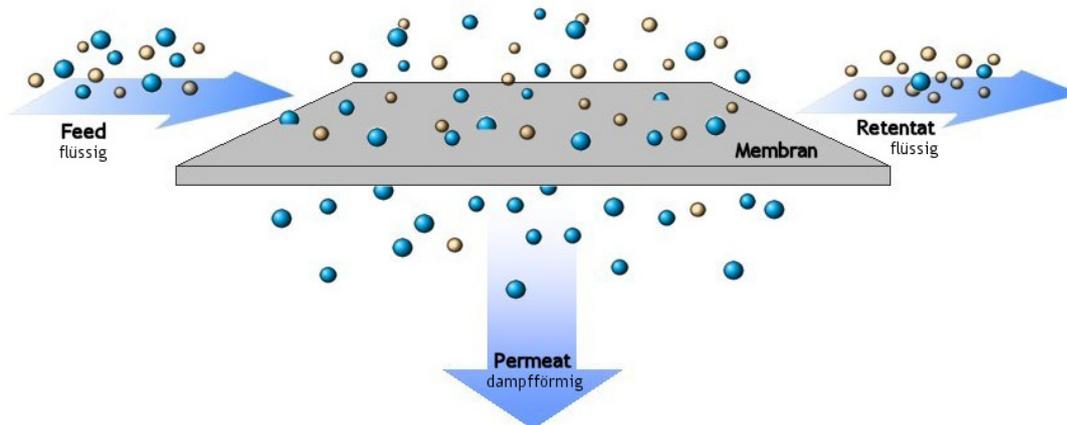


Abb. 3.2: Prinzip der Pervaporation

Die Triebkraft für die Permeation der Stoffe durch die Membran ist die Differenz der chemischen Potentiale zwischen der Feedseite und der Permeatseite. Da das chemische Potential eine Funktion des Drucks, der Temperatur, der Konzentration und des elektrischen Feldes ist, kann die Triebkraft durch entsprechende Gradienten dieser Größen erzeugt werden.

3.1.2 Membrantypen und ihre kommerziellen Anwendungen

Die bei der Pervaporation eingesetzten Lösungs-Diffusions-Membranen können in drei Gruppen unterteilt werden: Hydrophile Membranen, organophile Membranen und organoselektive Membranen.

Hydrophile Membranen besitzen hohe Selektivitäten für Wasser und können universell zur Wasserabtrennung eingesetzt werden. Kommerziell erhältliche hydrophile Membranen bestehen aus vernetztem PVA auf PAN-Unterstruktur und werden von Sulzer Chemtech und Celfa angeboten.^[23] Sie werden hauptsächlich zur Trocknung von Lösemitteln eingesetzt, was bis heute die Hauptanwendung der Pervaporation darstellt. Die erste großtechnische Pervaporationsanlage zur Ethanol-trocknung nahm 1988 in Frankreich ihren Betrieb auf und

hatte eine Kapazität von 15 m³ pro Tag.^[24] Bis 1996 wurden weltweit insgesamt 62 Pervaporationsanlagen zur Trocknung von Organika installiert, davon 22 für Ethanol, 16 für Isopropanol, vier für Ester, vier für Ether, drei für Mischungen, eine für Triethylamin und zwölf Multi-Funktionsanlagen.^[23]

Organophile Membranen trennen selektiv organische Komponenten aus wässrigen Gemischen ab. Trotz des hohen Potentials dieser Anwendung, vor allem bei der Reinigung von Prozesswässern, gibt es bisher nur wenige industrielle Anwendungsbeispiele. Zwischen 1984 und 1996 wurde eine Anlage zur Entfernung von Tetrachlorethylen aus Wasser aufgebaut.^[23] Kommerziell erhältliche organophile Membranen bestehen aus vernetztem PDMS, aus vernetztem EPDM/PDMS, aus PEBA und vernetztem PMOS jeweils auf PAN bzw. porösen Unterstrukturen.^[23]

Organoselektive Membranen sind für eine Komponente einer Organik/Organik-Mischung selektiv. Trotz ihres großen Potentials zur Trennung azeotroper Gemische und Gemischen mit nahe beieinander liegenden Siedepunkten werden sie kommerziell bisher nur für zwei Trennprobleme eingesetzt: Die Entfernung von Methanol aus Methanol/MTBE-Mischungen und die Entfernung von Ethanol aus Ethanol/ETBE-Mischungen.^[23] Die dafür erhältlichen Membranen werden von Sulzer Chemtech vertrieben, das verwendete Membranpolymer ist nicht öffentlich bekannt.

Obwohl die Organik/Organik-Trennung laut Smitha^[7] das größte kommerzielle Potential hat, ist es das am wenigsten entwickelte Teilgebiet der Pervaporation. Ein Grund dafür ist die nur sehr begrenzte Anwendbarkeit von organoselektiven Membranen, da für jede abzutrennende Komponente erst eine spezielle organoselektive Membran entwickelt werden muss, so dass sich der Entwicklungsaufwand nur für häufig auftretende Trennprobleme lohnt bzw. die Forschergruppen auf verschiedene Trennprobleme (polar/unpolar, Aromaten/Alicyclen, Aromaten/Aliphaten, Isomere) spezialisiert sind.

Shao und Huang^[9] bezeichnen die bisherigen Erfolge auf dem Gebiet der Organik/Organik-Trennung zwar als erfolgversprechend, aber weisen auch darauf hin, dass die mit den entwickelten Membranen erreichten Trenneigenschaften nach wie vor unter den Vorgaben der Industrie liegen und weitere Forschung und neue innovative Ansätze nötig sind.

3.1.3 Möglichkeiten bei der Aromaten/Aliphaten-Trennung

Aromaten/Aliphaten-Gemische fallen hauptsächlich in der petrochemischen Industrie, bei der Entfernung toxischer Bestandteile aus Kraftstoffen und bei der Gewinnung von BTX-Aromaten (Benzol, Toluol und Xylol) aus Reformatströmen an. Wie die Pervaporation bei diesen Trennproblemen eingesetzt werden könnte, sollen die folgenden Abschnitte erläutern.

3.1.3.1 Kraftstoffaufbereitung

Vor allem bei der Kraftstoffaufbereitung könnte die Pervaporation von großem Nutzen sein, um die aromatischen und toxischen Bestandteile aus den Kraftstoffen zu entfernen. Richtlinien der Europäischen Union von 1998 fordern, dass der Benzolgehalt in Ottokraftstoffen ein Prozent nicht überschreiten darf und der maximale Gesamtaromatengehalt unter 35 Gew. % liegen muss.^[18] Bei der Abtrennung von Mindermengen Aromaten ist die Pervaporation gegenüber den anderen Methoden im Vorteil, da hier nur eine Abreicherung der Komponenten und nicht eine vollständige Abtrennung erreicht werden muss. Dies kann mit Hilfe der Pervaporation mit einem im Vergleich zu den konventionellen Methoden geringeren Energieaufwand gewährleistet werden, so dass die Pervaporation hierfür die wirtschaftlichere Alternative wäre.

Dennoch wird die Aromaten/Aliphaten-Trennung auch hierfür bislang nicht industriell angewendet, da die Langzeitstabilität der neu entwickelten Membranen und der reibungslose Betrieb der Pervaporationsanlagen nicht ausreichend nachgewiesen ist. Aral Aromatics GmbH, PolyAn GmbH und Sulzer Chemtech testeten die Abtrennung von Mindermengen Benzol aus Ottokraftstoffen für 18 Monate unter realen Betriebsbedingungen in einer Pilotanlage im Bypass (siehe **Abb. 3.3**).^[25-28] Dabei zeigten sie, dass durch Pervaporation mit aromaten-selektiven Membranen ein Benzolgehalt von unter 1 % erreicht werden kann. Nach Auswertung der Ergebnisse und der Beurteilung von Langzeitstabilität und Zuverlässigkeit des Verfahrens kommen sie zu dem Schluss, dass eine Etablierung der Pervaporation für die Aromaten/Aliphaten-Trennung sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht realistisch ist.^[27]

Dennoch gibt es nach wie vor Bedenken, in diese industriell kaum angewendete Technologie zu investieren, da die Investitionskosten zunächst etwas höher als bei konventionellen Verfahren liegen und den Unternehmen und deren Prozessingenieuren die nötige Erfahrung und damit das Vertrauen in die Pervaporation fehlen.

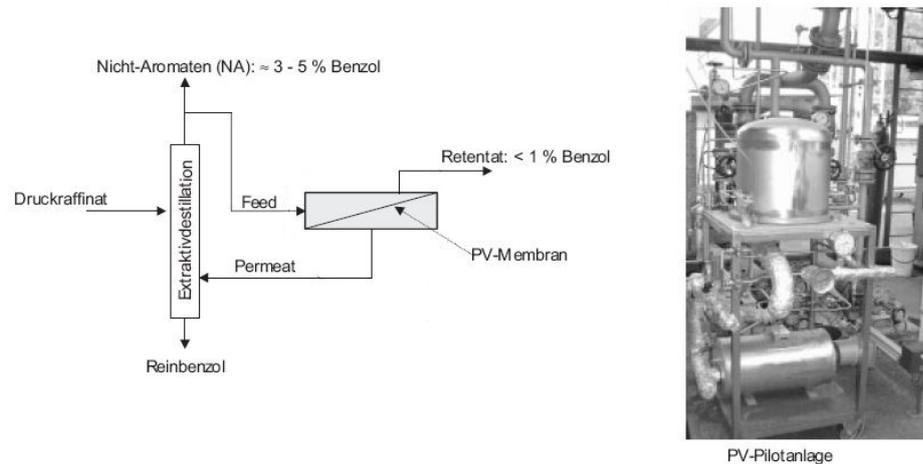


Abb. 3.3: Einbindung der Pilotanlage zur Aromaten/Aliphaten-Trennung bei Aral Aromatics GmbH^[28]

3.1.3.2 Gewinnung von BTX-Aromaten

Auch bei der Gewinnung von BTX-Aromaten könnte die Pervaporation zum Einsatz kommen, was vor allem auf Grund des enormen Bedarfs interessant wäre. Die BTX-Aromaten gehören zu den wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Sie werden möglichst rein und in großen Mengen benötigt und vor allem zur Polymerherstellung eingesetzt. Abb. 3.4 gibt einen Überblick über die Weiterverarbeitung der BTX-Aromaten.

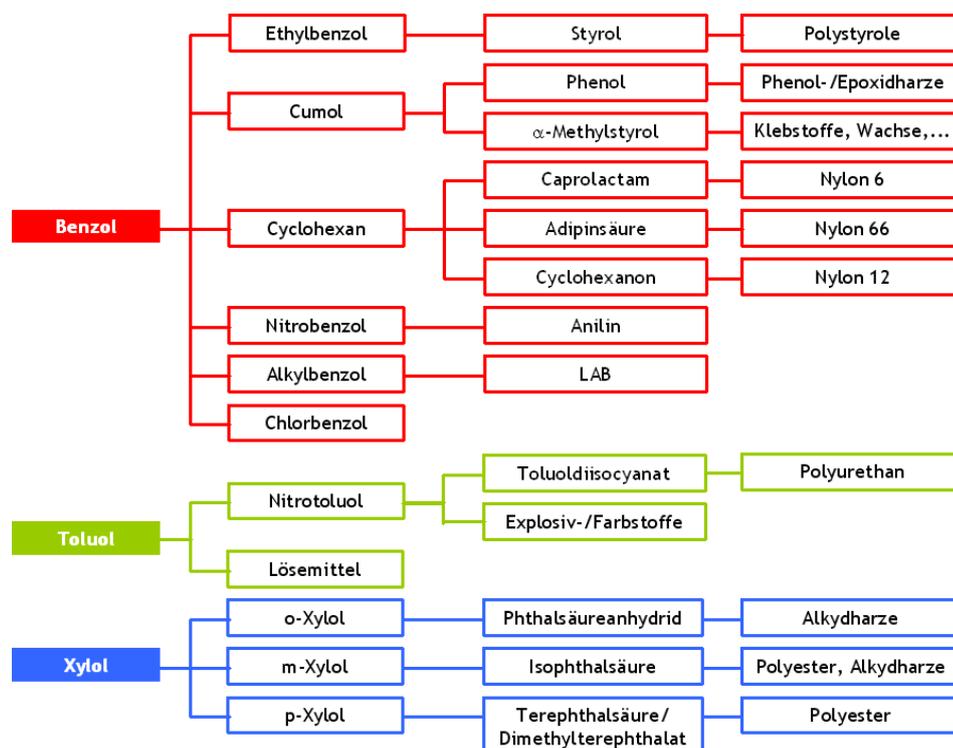


Abb. 3.4: Überblick über den Verbleib der BTX-Aromaten^[29]

Weltweit werden jährlich ungefähr 90 Millionen Tonnen BTX-Aromaten gewonnen und auch für die nächsten Jahre wird ein weiterer Anstieg des Bedarfs prognostiziert (siehe Abb. 3.5).

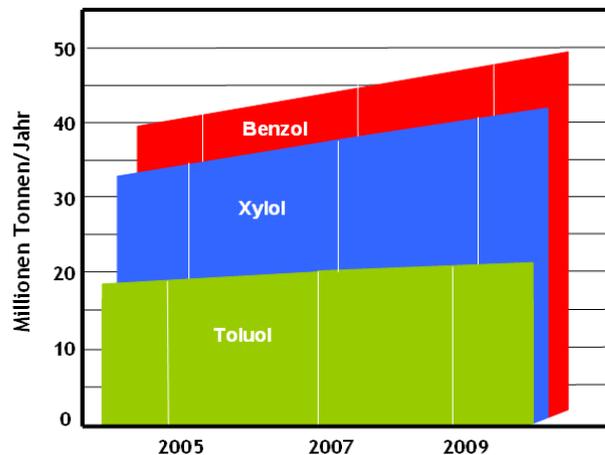


Abb. 3.5: Prognose über den steigenden Bedarf an BTX-Aromaten^[29]

Die BTX-Aromaten werden heute hauptsächlich aus Erdöl gewonnen. Da der BTX-Anteil im Erdöl aber unter 2,5 Gew. % liegt, muss das Erdöl zunächst durch Raffinerieprozesse destillativ aufgearbeitet werden. Das so erhaltene Rohbenzin (Naphtha) hat je nach Qualität einen Aromatengehalt von 10-25 Gew. %. Für eine wirtschaftliche Gewinnung der BTX-Aromaten muss der Aromatengehalt jedoch mindestens 20 Gew. % betragen, was entweder durch katalytisches Reformieren oder durch Steamcracking erreicht wird. Man erhält je nach Methode Reformatbenzin mit einem Aromatengehalt von ca. 55 Gew. % oder Pyrolysebenzin mit bis zu 72 Gew. % Aromaten. Eine detaillierte Zusammensetzung des Reformat- und Pyrolysebenzins kann Tab. 3.1 entnommen werden.

Tab. 3.1: Typische Zusammensetzung von Reformat- und Pyrolysebenzin^[29, 30]

Produkt	Reformatbenzin Gew. %	Pyrolysebenzin Gew. %
Benzol	3	30
Toluol	13	20
Xylol	18	4
Ethylbenzol	5	3
Höhere Aromaten	16	3
Nichtaromaten	45	40

Die Isolierung der Aromaten aus dem Reformat- und Pyrolysebenzin erfolgt in zwei Schritten. Zunächst werden die Nichtaromaten abgetrennt, um dann die Aromaten in die Einzelkomponenten aufzutrennen. Für beide Schritte sind fraktionierte Destillationen nicht bzw. nur bedingt geeignet, da viele Komponenten miteinander Azeotrope bilden oder die Siedepunkte zu nahe beieinander liegen. Für die Aromaten/Aliphaten-Trennung wurden daher spezielle Trennverfahren entwickelt, die in **Tab. 3.2** kurz zusammengefasst sind.

Tab. 3.2: Verfahren zur Aromatengewinnung^[30]

Verfahren	Voraussetzung für eine wirtschaftliche Durchführung
Azeotrop-Destillation	Hoher Aromatengehalt (>90 Gew. %)
Extraktivdestillation	Mittlerer Aromatengehalt (65-90 Gew. %)
Flüssig-Flüssig-Extraktion	Geringer Aromatengehalt (20-65 Gew. %)
Pervaporation	-*
Hybridverfahren	-*

* bisher nicht großtechnisch angewendet

Die Extraktivdestillation, die Pervaporation und das Hybridverfahren (Kombination aus einem konventionellen und einem Membranverfahren) werden im folgenden Abschnitt näher erläutert und miteinander verglichen.

3.1.3.3 Extraktivdestillation, Pervaporation und Hybridverfahren

Bei der Extraktivdestillation wird dem Pyrolysebenzin ein polares, hochsiedendes Lösemittel als Extraktionsmittel zugesetzt. Das Extraktionsmittel hat eine höhere Affinität zu den Aromaten, so dass der Dampfdruck der Aromaten im Vergleich zu dem Dampfdruck der Aliphaten stärker reduziert wird. Dies führt dazu, dass die Aliphaten leichter abdestilliert werden können (siehe **Abb. 3.6**). Die Aromaten verbleiben mit dem Extraktionsmittel im Sumpf der Kolonne und werden im nächsten Schritt in einem Stripper destillativ getrennt, so dass man die Aromaten gewinnt und das Extraktionsmittel der Kolonne wieder zuführen kann. Die als Extraktionsmittel eingesetzten Lösemittel sind in **Tab. 3.3** zusammengefasst.

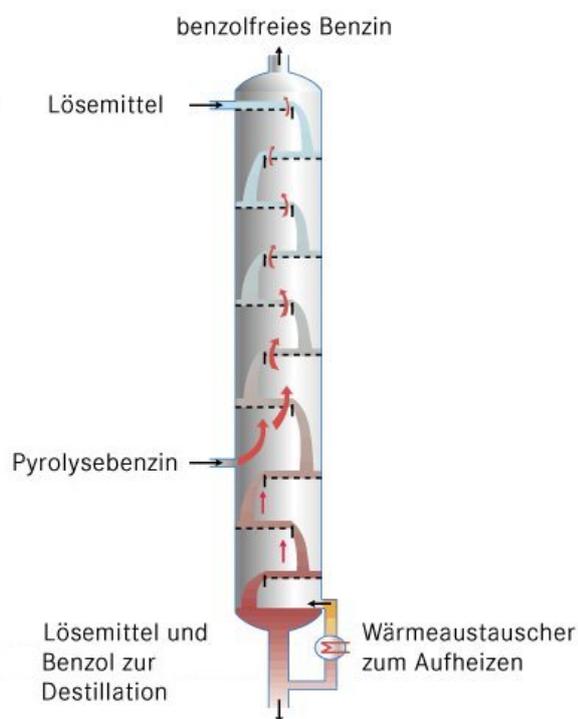


Abb. 3.6: Schema der Gewinnung von Benzol aus Pyrolysebenzin durch Extraktivdestillation^[31]

Tab. 3.3: Für die Extraktivdestillation eingesetzte Lösemittel

Name	Firma	Lösemittel	Strukturformel	Ref.
Tetra	Union Carbide	Tetraethylenglykol	<chem>HO[CH2CH2O]4H</chem>	[32]
Sulfolane	Shell-UOP	Sulfolan	<chem>C1=CC=C(S(=O)(=O)1)</chem>	[33]
Distapex	Lurgi	N-Methylpyrrolidon	<chem>CN1CCCC1=O</chem>	[34]
Morphylane	Uhde	N-Formylmorpholin	<chem>C=O[N+]1CCOCC1</chem>	[29]
DMF	IFP	Dimethylformamid	<chem>CN(C)C=O</chem>	[32]

Die Nachteile der Extraktivdestillation sind die schlechte Trennleistung für die Aromaten und die damit verbundene Vergrößerung des Aromatenstroms. Nach dem Durchlauf des Extraktors werden die Aliphaten zwar relativ rein erhalten, nicht aber die Aromaten. Der aus dem Extraktor in den Stripper geleitete Massestrom wächst durch die Zugabe des Lösemittels stark an. Fast die Hälfte der in den Stripper gelangenden Aromaten, wird über Kopf wieder in den Extraktor zurückgeführt.

Statt der Extraktivdestillation könnte auch die Pervaporation eingesetzt werden. Die Membraneinheit trennt im Vergleich zum Extraktor effizienter und der dem Stripper zugeführte Volumenstrom würde auf ein Zehntel verringert werden. Das Kopfprodukt des Strippers könnte direkt im Feedkreislauf recycelt werden. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es noch keine Testanlage dieser Anwendung gibt, die die Anwendbarkeit beweist. Zusätzlich sind die Investitionskosten bei Membrantrennverfahren relativ hoch und den Ingenieuren fehlt die nötige Erfahrung mit Membrantrennverfahren, so dass sie dieser neuen Technologie skeptisch gegenüber stehen.

Ein Hybridverfahren aus Extraktivdestillation und Pervaporation ist ebenfalls denkbar und hätte den Vorteil, dass eine bereits bestehende Extraktivdestillationsanlage nur modifiziert werden müsste, indem dem Extraktor eine Membraneinheit vorgeschaltet würde (siehe **Abb. 3.7**). Diese Vorreinigung würde dazu führen, dass der Extraktor einen deutlich kleineren aromatenreicheren Massestrom bewältigen müsste und so die doppelte Menge Reformat pro Zeiteinheit umsetzen könnte.

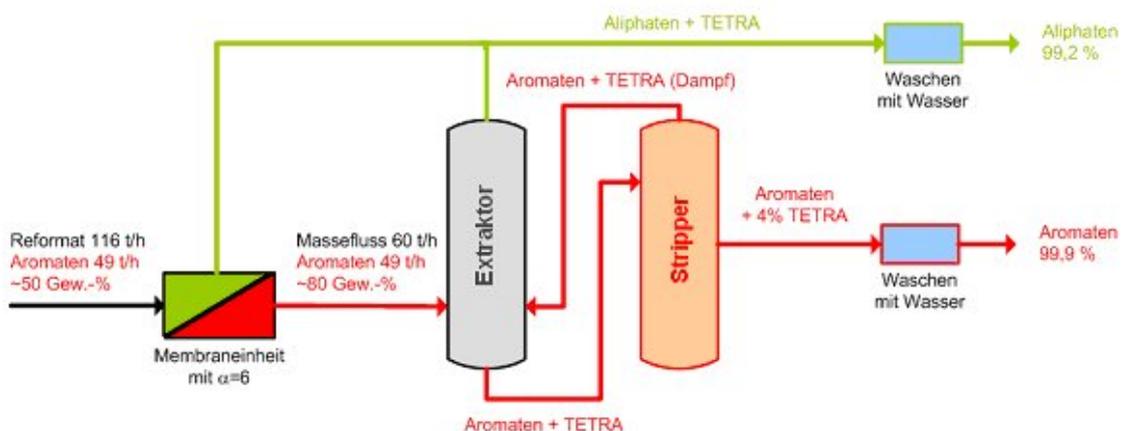


Abb. 3.7: Integration einer Membraneinheit in eine bestehende Extraktivdestillationsanlage^[35]

Mit Hilfe einer Membraneinheit wäre also eine Kapazitätserhöhung ohne Umbau der bestehenden Anlage möglich. Rautenbach und Albrecht^[36] sowie Staudt-Bickel^[35] kamen nach Vergleichsrechnungen zwischen den drei Verfahren Extraktivdestillation, Per-vaporation und dem Hybridverfahren zu dem Schluss, dass das Hybridverfahren kostengünstiger als die Extraktivdestillation allein wäre. Dennoch wird auch der Hybridprozess bisher nicht industriell eingesetzt, da auch hier Daten aus Pilotanlagen und Langzeitversuchen fehlen.

3.2 Polyimide als Membranmaterial

3.2.1 Eigenschaften der Polyimide

Polyimide sind Polymere mit einer heterocyclischen Imidgruppe in ihrer Hauptkette. In Abhängigkeit der sich an die Imidgruppe anschließenden Gruppen unterscheidet man zwischen aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Polyimiden (**Abb. 3.8**).

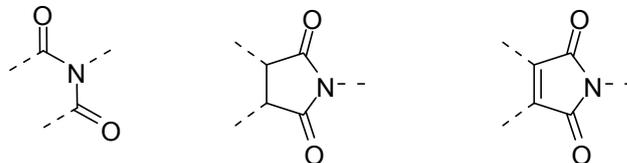


Abb. 3.8: Aliphatische, alicyclische und aromatische Imidgruppe

Das wissenschaftliche Interesse an dieser Polymergruppe ist seit ihrer Entdeckung immer weiter gestiegen, da Polyimide außergewöhnliche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Sie gehören zu den Hochleistungskunststoffen und zeichnen sich besonders durch Temperaturstabilität, gute chemische Beständigkeit, Unlöslichkeit in gängigen Lösemitteln, gute mechanische Eigenschaften, hohe UV-Stabilität, gute elektrische Eigenschaften, hohe Strahlenbeständigkeit und hohe Flammfestigkeit aus.^[37, 38]

Prinzipiell sind die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Polyimide bei Raumtemperatur denen einiger anderer Kunststoffe sehr ähnlich. Der Unterschied bzw. der Vorteil der Polyimide gegenüber anderen Kunststoffen liegt in der geringen Änderung dieser Eigenschaften über einen großen Temperaturbereich. Viele Polyimide können langfristig bei Temperaturen um 200 °C eingesetzt werden und halten kurzzeitig thermischen Belastungen von über 400 °C stand, ohne dass sich ihre mechanischen und

physikalischen Eigenschaften drastisch ändern. Daher und auf Grund ihrer Strahlenbeständigkeit werden Polyimide auch in der Luft- und Raumfahrttechnik eingesetzt. Zum Beispiel schützen Aluminium bedampfte Polyimid-Folien Raumfahrzeuge vor Sonnenstrahlung und Wärmeeinwirkung der Triebwerke und sorgen bei Raumanzügen für die thermische Isolierung.^[37]

3.2.2 Synthese der Polyimide

Die erste Synthese eines Polyimids wurde 1908 von Bogert und Renshaw beschrieben^[39]. Aber erst 1955 entwickelten Edwards und Robinson^[40] ein praktisches zweistufiges Syntheseverfahren für hochmolekulare aliphatische Polyimide, das von Endrey^[41] für aromatische Polyimide modifiziert wurde. Ähnliche Synthesewege fanden auch Bower und Frost^[42], Dinehart und Wright^[43] und Sroog et al.^[44]. Den Synthesevarianten ist gemeinsam, dass die Polyimide durch Polykondensation von Dianhydriden und Diaminen in einer zweistufigen Reaktion erhalten werden. Das Reaktionsschema ist in **Abb. 3.9** dargestellt.

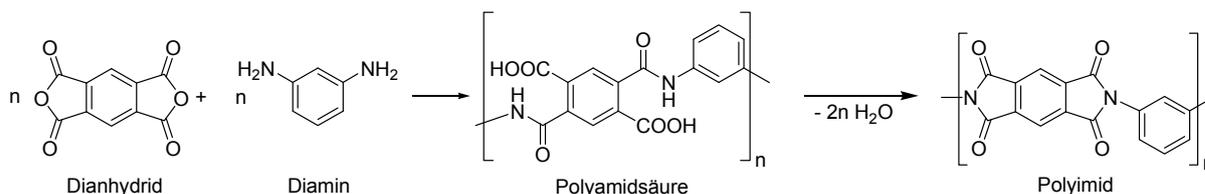


Abb. 3.9: Beispiel einer zweistufigen Polyimidsynthese

3.2.3 Das Quellverhalten der Polyimide

Polyimide und andere Membranmaterialien haben die Eigenschaft, dass sie unter bestimmten Umständen quellen können. Besonders im Kontakt mit hohen Konzentrationen von Stoffen, die eine hohe Löslichkeit im Polymer haben und damit bevorzugt durch die Membran permeieren. In der Gastrennung (CO_2/CH_4) zeigt beispielsweise eine 6FDA-6FpDA Membran bei niedrigen CO_2 -Drücken eine hervorragende Selektivität, die durch einen starken Anstieg der Permeabilität bei hohen CO_2 -Drücken sehr stark herabgesetzt wird^[45]. Auch bei der Olefin/Paraffin-Trennung und bei der Aromaten/Aliphaten-Trennung wurde Quellung beobachtet. So stellten Ren et al.^[46] fest, dass eine 6FDA-6FpDA-Membran bei

60 Gew. % Benzol im Feedgemisch und 60 °C so stark quillt, dass sie sich schließlich auflöst.

Beim Quellen dringt die bevorzugt permeierende Spezies in die Hohlräume der Membran ein und weitet diese auf, wie in **Abb. 3.10** dargestellt. Die Hohlräume zwischen den Polymerketten werden so vergrößert und das freie Volumen nimmt zu. Dies hat einen starken Anstieg der Permeabilität und einen Abfall der Selektivität zur Folge. Durch das Quellen werden die mechanischen Eigenschaften der Membran stark herabgesetzt, so dass die Membran kaum noch beanspruchbar ist bzw. sich im Extremfall auflöst.

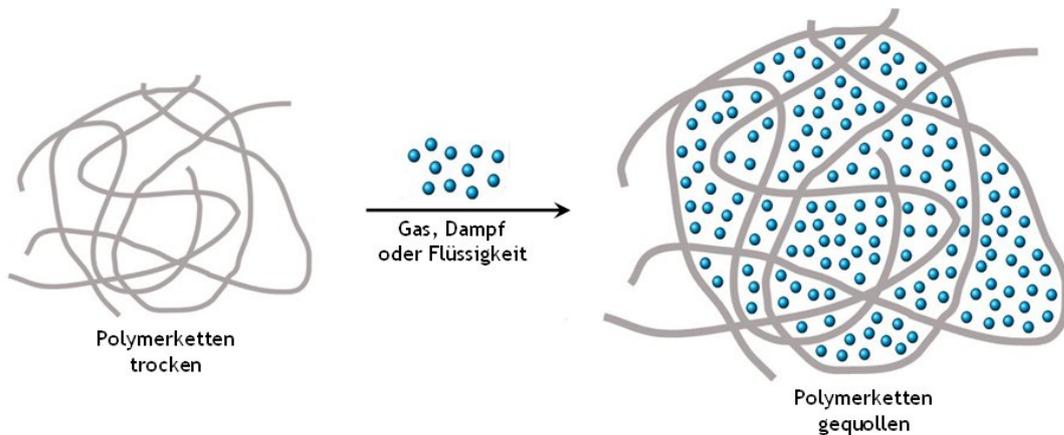


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Quellung

Ein zu starkes Aufweiten der Polymerstruktur kann verhindert werden, indem man das Polymer vernetzt. Unter Vernetzung versteht man den Übergang eines aus linearen Makromolekülen aufgebauten Polymers zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Dieses Netzwerk verleiht der Polymerstruktur Stabilität und das durch die Quellung verursachte Aufweiten ist nur noch bis zu einem gewissen Grad möglich, wie in **Abb. 3.11** dargestellt.

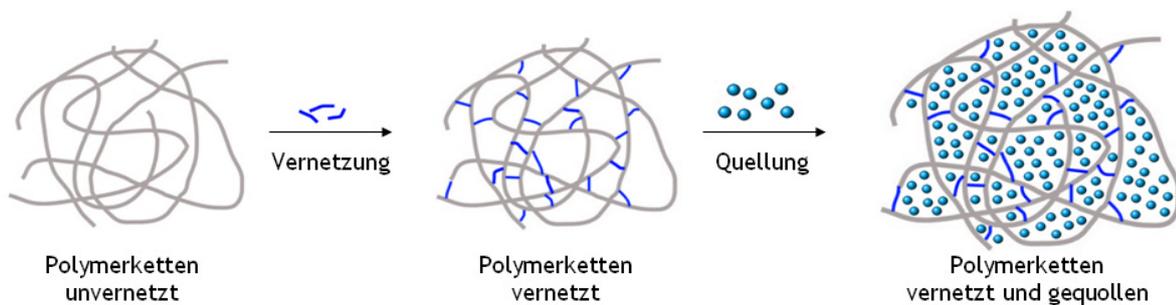


Abb. 3.11: Schematische Darstellung der Quellung bei einem vernetzten Polymer

3.2.4 Vernetzbare Copolyimide und ihre Eigenschaften

Das Vernetzen von Membranpolymeren ist eine geeignete Methode zur Verbesserung der Trenneigenschaften sowie der chemischen und thermischen Stabilität einer Membran für die Pervaporation oder Gastrennung.^[47-49] Die zweistufige Polyimid-Synthese kann durch leichte Abwandlung auch zur Synthese vernetzbarer Copolyimide verwendet werden. Staudt-Bickel und Koros^[50] setzten zwei verschiedene Diamine ein. Eines der Diamine, zum Beispiel 3,5-Diaminobenzoesäure (DABA), trägt eine Carboxylgruppe, die später als Vernetzungsstelle dienen kann. Durch unterschiedliche Verhältnisse der beiden Diamine zueinander kann das Copolymerverhältnis und damit die Anzahl der Vernetzungsstellen eingestellt werden (siehe **Abb. 3.12**).

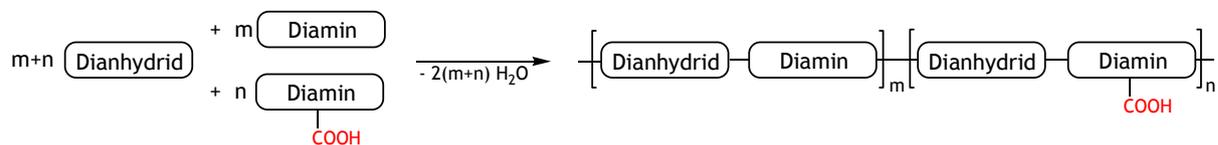


Abb. 3.12: Schematische Darstellung der Copolyimidsynthese

Das so erhaltene statistische Copolymer bietet nun mit den Carboxylgruppen Vernetzungsmöglichkeiten an. Staudt-Bickel und Koros^[50] stellten bereits für das Carboxylgruppen enthaltene aber noch unvernetztes 6FDA-mPD/DABA 9:1-Polymer bei der CO_2/CH_4 -Trennung eine verbesserte Quellungsresistenz gegenüber CO_2 fest. Dies wurde auf eine durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen hervorgerufene Stabilisierung der Polymerstruktur zurückgeführt.

Unter Bezugnahme auf den Lösungs-Diffusions-Mechanismus stellte Koros^[51] heraus, dass sich glasartige Polymere besonders zur Trennung organischer Mischungen eignen, da durch ihre Steifigkeit Unterschiede in der Mobilität der verschiedenen organischen Spezies besser ausgenutzt werden können. Er hält vor allem Copolyimide mit vernetzbaren Gruppen für geeignet, da sie besonders formstabil und gröÙenselektiv sind und durch ein geeignetes Maß an Vernetzung Quellungsresistenz erreicht werden kann.

Die Anzahl der Vernetzungsstellen bestimmt den maximal zu erreichenden Vernetzungsgrad. Wenn die Vernetzungsreaktion nicht quantitativ abläuft, weicht der tatsächliche Vernetzungsgrad jedoch von dem maximal erreichbaren Vernetzungsgrad ab. Bisher gelang es nicht, den tatsächlichen Vernetzungsgrad mit Hilfe der gängigen spektroskopischen Methoden zu ermitteln. Aus diesem Grund soll nun versucht werden, mit Hilfe einer

direkten Methode wie der Säurezahlbestimmung den tatsächlich vorliegenden Vernetzungsgrad zu bestimmen.

Aromatische Copolyimide zeichnen sich durch hohe Temperaturbeständigkeit, hohe chemische Widerstandsfähigkeit, gute mechanischen Eigenschaften und gute Stofftransporteigenschaften aus.^[52] Außerdem bietet die Struktur der Copolyimide einige Modifikationsmöglichkeiten. So können zum Beispiel verschiedene Dianhydride und Diamine eingesetzt werden, um die Eigenschaften des Copolyimids den speziellen Anforderungen eines bestimmten Trennproblems anzupassen. Auf Grund dieser Eigenschaften lassen sich maßgeschneiderte Lösungs-Diffusions-Membranpolymere herstellen, die sich unter anderem hervorragend zur Aromaten/Aliphaten-Trennung eignen.

Ein weiterer großer Vorteil der Copolyimide besteht darin, dass sie extrem dünne, defektfreie Filme ausbilden können und auch die Verarbeitung zu Hohlfasern möglich ist. Das ist für einen späteren technischen Einsatz wichtig, da diese in einem Hohlfasermodul für ein sehr gutes Membranfläche/Volumen-Verhältnis sorgen.

3.2.5 Synthese vernetzbarer Copolyimide

Im ersten Schritt der Synthese eines vernetzbaren Copolyimids werden die Diamine in einem aprotischen Lösemittel wie Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Das Dianhydrid wird in äquimolarer Menge als Feststoff zugegeben und über Nacht (mindestens 16 Stunden) gerührt. In einer exothermen Reaktion entsteht die Polyamidsäure. Im zweiten Schritt der Synthese erfolgt die Imidisierung, die entweder thermisch oder chemisch durchgeführt werden kann. Bei der chemischen Imidisierung, die in dieser Arbeit ausschließlich angewandt wurde, gibt man ein Gemisch aus Triethylamin und Acetanhydrid zu der Reaktionslösung und erhitzt für 30 Minuten auf 120°C Ölbadtemperatur. Anschließend lässt man die Polymerlösung abkühlen und gießt sie in ein Fällungsbad aus Ethanol/Wasser (1:1). Die entstandenen Polymerfäden werden gemahlen, gewaschen und getrocknet.

Die Synthese der Polyimide läuft in einer Polykondensation ab. Die Polykondensation ist eine Stufenwachstumsreaktion, bei der lange Polymerketten erst bei sehr großen Umsätzen erreicht werden. Um große Umsätze und damit hohe Molekulargewichte zu erzielen, müssen deshalb bestimmte Reaktionsbedingungen eingehalten werden:

- Die Monomere und Lösemittel müssen sehr sauber und wasserfrei sein, da Verunreinigungen zu Kettenabbruchreaktionen führen.
- Es muss ein aprotisches basisches Lösemittel verwendet werden, um von der als Zwischenprodukt entstehenden Polyamidsäure ein Proton entfernen zu können, so dass die Rückreaktion zu den Monomeren verhindert wird.
- Die Monomere müssen exakt eingewogen werden.^[42]
- Das feste Dianhydrid muss zu den gelösten Diaminen gegeben werden, so dass es sich langsam lösen kann.^[43, 53]
- Die Konzentration der Reaktionslösung muss hoch sein.^[43] So wird das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben.
- Schließlich muss noch auf niedrige Reaktionstemperaturen geachtet werden.^[43, 44]

3.2.6 Kovalente Vernetzung der Copolyimide

Die eigentliche Vernetzungsreaktion findet erst während der Membranherstellung statt. Dem gelösten Copolyimid werden ein Vernetzer und ein Katalysator zugesetzt, die bei hohen Temperaturen mit der vernetzbaren Gruppe reagieren. Setzt man, wie in dieser Arbeit, ein Diol als Vernetzer ein, läuft mit der Carboxylgruppe eine säurekatalysierte Veresterung ab (siehe **Abb. 3.13**).

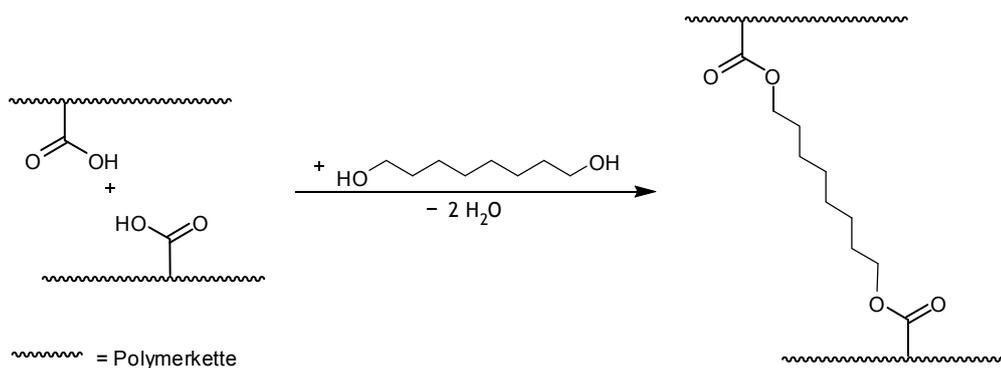


Abb. 3.13: Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion

Es wird häufig angenommen, dass die Vernetzung zu einer Verminderung der Permeabilität führt.^[54] Diese Aussage lässt sich aber nicht pauschal treffen. Bei der Vernetzung DABA-enthaltender Copolyimide mit Ethylenglykol für die Gastrennung wurde gezeigt, dass auch eine Erhöhung der Permeabilität bei gleichbleibender Selektivität erreicht werden kann.^{[50,}

^{55, 56]} In welcher Weise sich die Vernetzung auf die Trenneigenschaften einer Membran auswirkt, ist stark vom Membranmaterial, der Art der Vernetzung, vom Vernetzungsgrad und nicht zuletzt von der Art und den Eigenschaften des Vernetzers abhängig.

3.2.7 Konditionierung vernetzter Copolyimide

Die Quellung kann bei vernetzten Copolyimid-Membranen auch gezielt eingesetzt werden, um die Trennleistung der Membran zu verbessern. Das Ausnutzen der Quellung zur Verbesserung der Trenneigenschaften nennt man Konditionierung. Dazu wird die Membran mit der Komponente, die bevorzugt permeieren soll, über Nacht vorgequollen. Die Moleküle dringen in die Mikrohohlräume ein und weiten diese etwas auf. Die Quellung wird durch die Vernetzung limitiert, so dass die Polymerstruktur erhalten bleibt. Durch das dadurch vergrößerte freie Volumen haben die Polymerketten mehr Spielraum und sind beweglicher. Die nach der Konditionierung wieder getrocknete Membran zeigt in der Regel einen größeren Fluss bei einer kaum verschlechterten Selektivität.

Ren et al. untersuchten eine 6FDA-4MPD/DABA 4:1-Membran mit einer Benzol(50 Gew. %)/Cyclohexan-Mischung bei 60 °C und fanden für die in Benzol konditionierte Membran einen um 40 % höheren Fluss als für die unkonditionierte^[46]. Der Prozess der Konditionierung ist nicht vollständig reversibel, da der entgegengesetzte Prozess vermutlich kinetisch gehemmt ist. Die verbesserten Trenneigenschaften sind auch noch nach mehreren Wochen zu beobachten^[11].

3.3 Stofftrennung mit dichten amorphen Membranen

Zum Verständnis der Transportmechanismen kleiner Moleküle in Polymermembranen werden in diesem Kapitel die wichtigsten Theorien erläutert. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden die Größen eingeführt, die zur Beurteilung der Trenneigenschaften einer Membran verwendet werden.

3.3.1 Das Lösungs-Diffusions-Modell

Das Lösungs-Diffusions-Modell beschreibt makroskopisch den Mechanismus, der dem Stofftransport durch eine Lösungs-Diffusions-Membran zu Grunde liegt. Es wurde bereits 1866 von Graham^[57] zur Erklärung der Permeation von flüssigen und gasförmigen Stoffen durch Kautschukfilme entwickelt und besitzt bis heute Gültigkeit. Der transmembrane Stofftransport nach dem Lösungs-Diffusions-Modell ist in **Abb. 3.14** schematisch dargestellt.

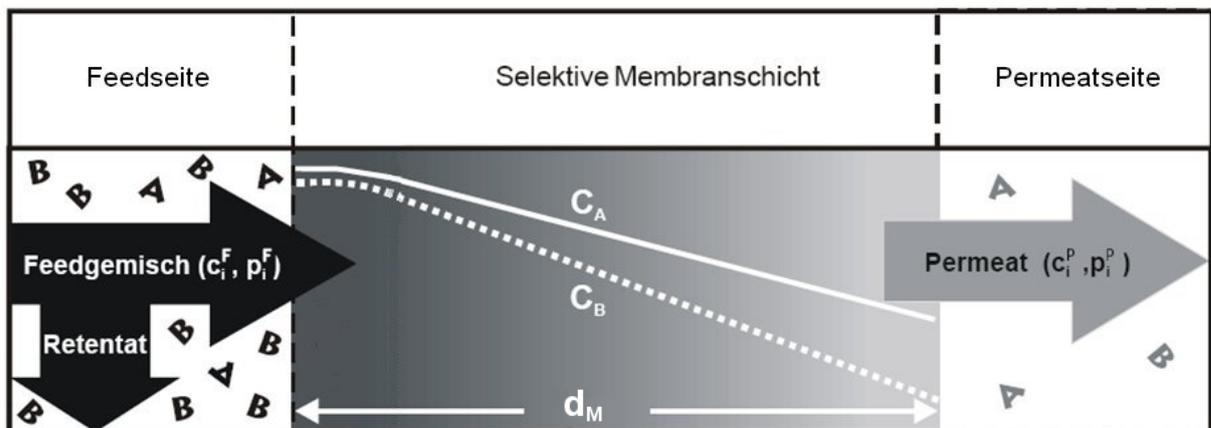


Abb. 3.14: Lösungs-Diffusions-Modell mit d_M : Membrandicke, c_A : Konzentration der Komponente A, c_B : Konzentration von Komponente B^[58]

Der Stofftransport durch die Membran lässt sich in drei Schritte unterteilen: Im ersten Schritt werden die Komponenten eines Stoffgemischs an der Membranoberfläche sorbiert. Im zweiten Schritt diffundieren diese nach dem Fick'schen Gesetz^[59] durch die Membran und desorbieren im dritten Schritt an der Membranzurückseite in den Permeatraum. Zwischen den permeierenden Komponenten und der Membrangrenzschicht wird ein thermodynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt.

Nach dem Lösungs-Diffusions-Modell wird der Stofftransport durch eine Membran in Terme der Löslichkeit und der Diffusion unterteilt. Das Produkt aus dem Löslichkeitskoeffizient S_i und dem Diffusionskoeffizient D_i wird als Permeabilität P_i bezeichnet (Gl. 1).

$$P_i = S_i \cdot D_i \quad \text{Gl. 1}$$

Beim Löslichkeitskoeffizient S_i handelt es sich um einen thermodynamischen Parameter, der von Wechselwirkungen des permeierenden Stoffs mit dem Membranmaterial, der Kondensierbarkeit des Stoffs und dem freien Volumen des Polymers abhängig ist. Der Diffusionskoeffizient D_i ist dagegen eine kinetische Größe, die die Beweglichkeit eines Stoffs in der Membran beschreibt und von der Molekülgröße und -form des permeierenden Stoffs, der Packungsdichte sowie der Kettenbeweglichkeit des Polymers abhängig ist.^[50, 60]

3.3.2 Die Permeabilität einer Membran

Der transmembrane Stofffluss kann mit Hilfe des Fick'schen Gesetzes beschrieben werden. Kopplungseffekte und Wechselwirkungen der Permeanden miteinander werden in diesem Modell allerdings nicht berücksichtigt.^[61] Für den normalisierten transmembranen Stofffluss $J_{n,i}$ der Komponente i lässt sich dann Gl. 2 formulieren.

$$J_{n,i} = -D_i \cdot \frac{dc_i^M}{dl} \quad \text{Gl. 2}$$

mit $J_{n,i}$: normalisierter Fluss der Komponente i durch die Membran
 D_i : Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Membran
 c_i^M : Konzentration der Komponente i in der Membran
 l : Längskoordinatenabschnitt in Flussrichtung durch die Membran

Durch Integration der Gl. 2 erhält man Gl. 3:

$$J_{n,i} = \frac{D_i}{d_M} (c_{iF}^M - c_{iP}^M) \quad \text{Gl. 3}$$

mit d_M : Dicke der Membran
 c_{iF}^M : Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i am feedseitigen Membranrand
 c_{iP}^M : Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i im permeatseitigen Membranrand

Beim Stofftransport von Gasen durch eine Lösungs-Diffusions-Membran ist die Gleichgewichtskonzentration c_i^M eines Gases i eine Funktion seines Partialdrucks (Gl. 4).

$$c_i^M = S_i \cdot p_i \quad \text{Gl. 4}$$

mit S_i^G : Löslichkeitskoeffizient des Stoffes i in der Gasphase
 p_i : Partialdruck des Stoffes i in der Gasphase

Durch Einsetzen der Gleichgewichtskonzentrationen aus Gl. 4 in Gl. 3 und unter Berücksichtigung von Gl. 1 erhält man Gl. 5:

$$J_i = D_i \cdot S_i \frac{(p_{iF}^M - p_{iP}^M)}{d_M} = P_i \frac{(p_{iF}^M - p_{iP}^M)}{d_M} \quad \text{Gl. 5}$$

Die Permeabilität lässt sich in Form des Masseflusses J messen. Dieser gibt die Masse der durchtretenden Substanz pro Fläche und Zeit an und besitzt die Einheit $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Um verschiedene Membranen miteinander vergleichen zu können, verwendet man den normalisierten Fluss J_n , der zusätzlich die Dicke der Membran mit einbezieht. Der normalisierte Fluss J_n hat demnach die Einheit $\text{kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Ohne die Normierung ist ein Vergleich verschiedener Flüsse nicht möglich.

3.3.3 Die Selektivität einer Membran

Neben der Permeabilität charakterisiert die Selektivität die Trenneigenschaften einer Membran. Bei der Trennung eines flüssigen binären Gemischs der Komponenten i und j sind Diffusions- und Löslichkeitskoeffizient auf Grund der größeren Löslichkeit im Polymer nicht mehr konstant, aber stark abhängig von der Zusammensetzung der Feedmischung (Gl. 6).

$$P_i = S_i(c_i, c_j) \cdot D_i(c_i, c_j) \quad \text{Gl. 6}$$

Zur Quantifizierung der Trennleistung bzw. Selektivität einer Membran verwendet man den sogenannten Trennfaktor α . Man unterscheidet zwischen dem idealen und dem realen Trennfaktor α . Der ideale Trennfaktor $\alpha_{i,j}^{ideal}$ ist der Quotient aus den Permeabilitäten der beiden reinen Komponenten eines binären Gemischs (Gl. 7).

$$\alpha_{i,j}^{ideal} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i}{S_j} \cdot \frac{D_i}{D_j} = \alpha_{i,j}^{Sorption} \cdot \alpha_{i,j}^{Diffusion} \quad \text{Gl. 7}$$

mit i : bevorzugt permeierende Komponente
 S_i/S_j : Löslichkeits- bzw. Sorptionsselektivität
 D_i/D_j : diffusive Selektivität

Bei der Trennung von Stoffgemischen kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Komponenten untereinander und mit dem Membranmaterial, die dazu führen, dass der ideale Trennfaktor $\alpha_{i,j}^{ideal}$ meist stark vom realen Trennfaktor $\alpha_{i,j}^{real}$ abweicht. Der reale Trennfaktor $\alpha_{i,j}^{real}$ lässt sich für binäre Mischungen mit Hilfe der Molenbrüche oder der Gewichtsbrüche ausdrücken (Gl. 8 und Gl. 9).

$$\alpha_{i,j}^{real} = \frac{x_i^P / x_j^P}{x_i^F / x_j^F} \quad \text{oder} \quad \alpha_{i,j}^{real} = \frac{w_i^P / w_j^P}{w_i^F / w_j^F} \quad \text{Gl. 8}$$

Gl. 9

mit i: bevorzugt permeierende Komponente
 $x_{ij}^{P/F}$: Molenbruch der Komponente i bzw. j im Permeat bzw. Feed
 $w_{ij}^{P/F}$: Gewichtsbruch der Komponente i bzw. j im Permeat bzw. Feed

Bei der Betrachtung von Multi-Komponenten-Gemischen, im technischen Bereich und in dieser Arbeit wird der Anreicherungsfaktor β als Maß für die Trennleistung verwendet. Dieser lässt sich mit Gl. 10 berechnen:

$$\beta = \frac{w_i^P}{w_i^F} \quad \text{Gl. 10}$$

3.3.4 Das freie Volumen beim Stofftransport

Um den Stofftransport durch die Membran zu veranschaulichen, haben Pace und Datyner^[62] ein Modell entwickelt. Danach werden die Teilchen vom Feed- zum Permeatraum transportiert, indem sie sich über Kanäle von einem Mikrohohlraum zum nächsten bewegen. Diese Kanäle kommen kurzzeitig durch thermisch ausgelöste Segmentbewegungen der Polymerketten zustande. Das Modell lässt sich, wie in Abb. 3.15 dargestellt, auf die Permeation nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus in drei Schritten anwenden.

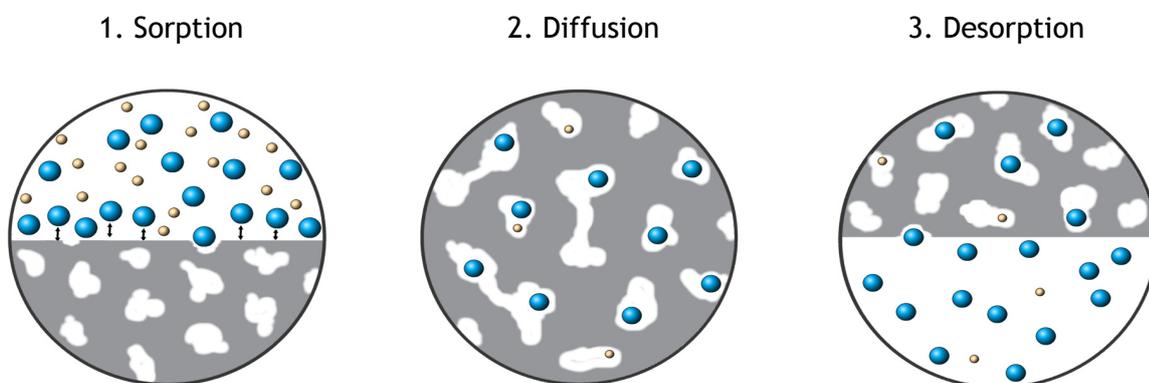


Abb. 3.15: Permeation durch eine Membran nach dem Lösungs-Diffusions-Modell in drei Schritten

Die Beweglichkeit eines durch die Polymermatrix permeierenden Moleküls steht mit dem zur Verfügung stehenden freien Volumen im Zusammenhang^[63]. Je mehr freies Volumen zur Verfügung steht, desto wahrscheinlicher ist es, dass ein Molekül, das sich in einem Mikrohohlraum befindet, in einen anderen Mikrohohlraum gelangen kann.

Die Größe der Kanäle beeinflusst die Selektivität. Durch große Segmentbewegungen werden weite Kanäle geöffnet und fast alle Moleküle, sogar große, sperrige können die Membran passieren. Dieser Fall trifft auf gummiartige Polymere zu. Die Selektivität ist dann gering. Finden dagegen wie bei kettenstarrten Polymeren nur kleine Segmentbewegungen statt, die enge Kanäle freilegen, ist die Diffusion selektiver, so dass bevorzugt die Moleküle mit der größeren Affinität zum Membranpolymer permeieren. In diesem Fall ist die Selektivität groß. Die Permeabilität wird durch die Frequenz in der sich Kanäle ausbilden und wieder schließen beeinflusst. Bei hoher Frequenz ist die Permeabilität groß. Allerdings darf die Frequenz nicht zu groß sein, da die permeierenden Moleküle einige Pikosekunden benötigen um den gebildeten Kanal zu passieren.

Daraus folgt, dass gummiartige Polymere durch ihr großes freies Volumen zwar eine bessere Permeabilität aufweisen, ihre Selektivität aber auf Grund ihrer großen Beweglichkeit gering ist. Kettenstarre Polymere haben dagegen zwar eine geringere Permeabilität, weisen aber auf Grund ihrer Steifigkeit auch eine bessere Selektivität auf.

3.4 Zusammenhang von Polymereigenschaften und Trennleistung

Das Verständnis des Zusammenhangs von Polymereigenschaften und Trennleistung ist von großem Interesse. Die Trenneigenschaften eines neu hergestellten Polymers könnten dann in einem gewissen Rahmen vorhergesagt werden. Nach dem in **Kap. 3.3.4** beschriebenen Modell für den Stofftransport durch eine Membran ist das freie Volumen eines Polymers maßgeblich für den Stofftransport verantwortlich. Das freie Volumen eines Polymers ist nicht direkt messbar, nimmt aber auf die Glasübergangstemperatur und den mittleren Polymerkettenabstand Einfluss, so dass durch Messung dieser Größen Rückschlüsse auf das freie Volumen möglich sind. Daneben wirken sich auch elastische Eigenschaften des Polymers auf die Trennleistung aus, diese Eigenschaften sind z.B. durch Zug/Dehnungsmessungen zugänglich.

3.4.1 Das freie Volumen

Polymere können kristalline oder amorphe Eigenschaften aufweisen. Während kristalline Polymere auf Grund ihrer Linearität und der sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen oder π -Wechselwirkungen dicht gepackt sind, liegen amorphe Polymere geknäult vor, so dass sich zwischen den einzelnen Polymerketten Hohlräume befinden, die auf Grund konformativer Einschränkungen nicht ausgefüllt werden können. Die Gesamtheit dieser Hohlräume wird als freies Volumen bezeichnet. Es ist ein Maß für den Raum, der dem Polymer für Translation und Rotation zur Verfügung steht.

Das Volumen, das von einem Polymer bei einer bestimmten Temperatur eingenommen wird, wird als das spezifische Volumen V bezeichnet. Es setzt sich zusammen aus dem Volumen V_0 , das von den Polymermolekülen eingenommen wird und dem freien Volumen V_f , wie in Gl. 11 dargestellt.

$$V = V_0 + V_f \qquad \text{Gl. 11}$$

Als das freie Volumen wird die Summe des vom Polymer nicht eingenommenen Raumes bezeichnet. Durch konformative Einschränkungen der Polymermoleküle auf Grund von Bindungswinkeln und sterischen Hinderungen entstehen Lücken bzw. Mikrohohlräume zwischen den Polymermolekülen, die das freie Volumen ausmachen.

Amorphe Polymere haben meist ein größeres freies Volumen als Polymere mit einem hohen kristallinen Anteil, da diese durch die höhere Ordnung auch größere Packungsdichten besitzen. Ein großes freies Volumen muss aber nicht zwangsläufig mit einer geringen Packungsdichte verbunden sein. Polymere, die sich in der Packungsdichte unterscheiden, können trotzdem ähnliche freie Volumina besitzen^[11], wobei das Polymer mit der größeren Packungsdichte dann eine geringere Permeabilität aufweist.

Das freie Volumen ist, wie das spezifische und das vom Polymer besetzte Volumen, temperaturabhängig. Der Zusammenhang wird in Abb. 3.16 für ein amorphes Polymer graphisch wiedergegeben.

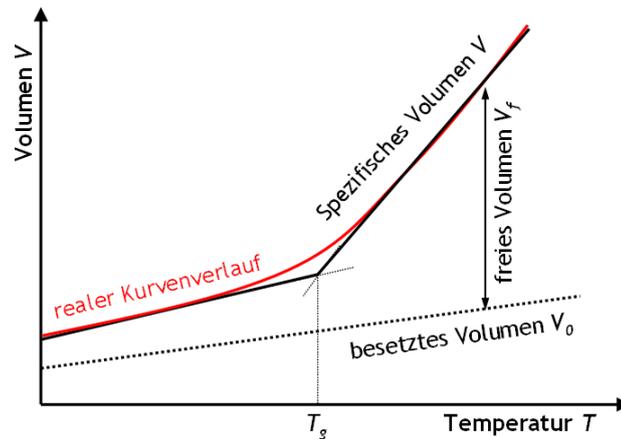


Abb. 3.16: Temperaturabhängigkeit des freien Volumens

Während das besetzte Volumen sowohl unterhalb als auch oberhalb der Glasübergangstemperatur linear temperaturabhängig ist, steigt das spezifische Volumen oberhalb der Glasübergangstemperatur sprunghaft an. Dies resultiert aus dem drastischen Anstieg des freien Volumens, der durch die plötzliche Zunahme der Polymerkettenbeweglichkeit verursacht wird (Kap. 3.4.2). Da die Trenneigenschaften vom freien Volumen abhängen, ändern diese sich stark, je nachdem, ob ein Polymer bei Temperaturen ober- oder unterhalb seiner Glasübergangstemperatur eingesetzt wird.

3.4.2 Die Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet den Temperaturbereich, bei dem amorphe Polymere vom glasartigen in den viskoelastischen Zustand übergehen. Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur ist die Kettenbeweglichkeit des Polymers eingefroren, es finden kaum Bewegungen statt. Im Bereich der Glasübergangstemperatur nimmt die Kettenbeweglichkeit stark zu, bis oberhalb der Glasübergangstemperatur so viel thermische Energie zur Verfügung steht, dass die Rotationsbarriere der Segmentbewegungen der Polymerketten überwunden wird. Bei der Glasübergangstemperatur finden sprunghafte Änderungen einiger physikalischer Eigenschaften des Polymers statt, wie z.B. des spezifischen Volumens, der Wärmekapazität, des Brechungsindex und der Dichte. Durch Modifikation der chemischen Struktur des Polymers kann die Glasübergangstemperatur beeinflusst werden. Eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur wird zum Beispiel durch Einführung voluminöser oder polarer Substituenten hervorgerufen, da diese

die Kettenbeweglichkeit einschränken. Dagegen kommt es zu einer Senkung der Glasübergangstemperatur, wenn flexible Substituenten eingeführt werden.

Eine Vernetzung kann je nach Art des Vernetzers entweder zu einer Erhöhung oder zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur führen. Eine Erhöhung tritt auf, wenn der Vernetzer die Packungsdichte des Polymers erhöht und so die Kettenbeweglichkeit einschränkt. Ein Vernetzer, der als Spacer wirkt, vermindert die Glasübergangstemperatur, da das freie Volumen erhöht wird, indem er den Abstand zwischen den Polymerketten und ihre Beweglichkeit vergrößert.

3.4.3 Der mittlere Abstand der Polymerketten

Die Materialeigenschaften eines Stoffes sind auf seine innere Struktur zurückzuführen. Mit Hilfe der Weitwinkelröntgenstreuung lassen sich bei teilkristallinen Polymeren der Kristallinitätsgrad bzw. bei amorphen Polymeren mittlere Abstände der Polymerketten bestimmen. Je nach Energie der Strahlung und des untersuchten Winkelbereichs sind durch Röntgenstreuung Phänomene innerhalb eines Moleküls über intermolekulare Abstände bis zu Größe und Ausrichtung von Polymerblöcken untersuchbar. Das entspricht Abständen im Bereich von Bruchteilen von Å bis zu ca. hundert nm. Die Weitwinkelröntgenstreuung basiert auf der kohärenten elastischen Streuung von Photonen an den Elektronen der Polymeratome. Die Elektronendichteverteilung bestimmt das Streuverhalten des untersuchten Materials. Unterschiede in der Elektronendichteverteilung des Polymers im untersuchten Längenbereich können mit Hilfe der Weitwinkelröntgendiffraktometrie nachgewiesen und den entsprechenden Strukturen zugeordnet werden.

Bei amorphen Polymeren dient die Weitwinkelröntgenstreuung zur Bestimmung des mittleren Abstands der Polymerketten zueinander. Er ist ein Maß für das freie Volumen des Polymers: Je größer das freie Volumen, desto größer ist auch der mittlere Abstand der Polymerketten zueinander.

3.4.4 Die elastischen Eigenschaften

Auch die elastischen Eigenschaften eines Polymers lassen Rückschlüsse auf die Trenneigenschaften zu. So erwartet man für gummiartige, elastische Polymere mit geringen Elastizitätsmoduln und großer Dehnbarkeit eher geringe Selektivitäten neben großen Permeabilitäten, während glasartige Polymere mit hohen Elastizitätsmoduln und geringer Dehnbarkeit eher gute Selektivitäten bei geringer Permeabilität erwarten lassen.

4 Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden alle durchgeführten Verfahren und Methoden genau beschrieben. Zunächst wird auf die Polymersynthese und die Membranherstellung eingegangen, dann werden alle Methoden der Membrancharakterisierung erläutert, die Auswertemethoden dargelegt und die ihre Reproduzierbarkeit beurteilt. Im letzten Abschnitt wird schließlich die Durchführung der Pervaporationsexperimente beschrieben und auf deren Auswertung und Fehlerbetrachtung eingegangen.

4.1 Synthese der Membranpolymere

Alle in dieser Arbeit hergestellten Membranen basieren auf dem Copolyimid 6FDA-4MPD/DABA m:n, das sich in früheren Arbeiten von Staudt^[20-22, 46, 64-66] bereits für die Stofftrennung als geeignet erwiesen hat. Durch Variation der Monomerverhältnisse erhält man die unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen 4:1, 9:1 und 49:1.

Als Monomere kommen das Dianhydrid 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphthalsäureanhydrid (6FDA) und die Diamine 1,4-Diamino-2,3,5,6-tetramethylbenzol (4MPD) und 3,5-Diaminobenzoesäure (DABA) zum Einsatz. Sie sind in **Abb. 4.1** dargestellt.

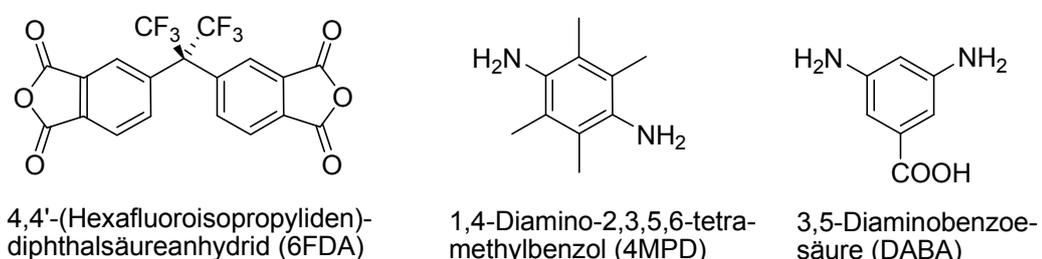


Abb. 4.1: Monomere zur Synthese von 6FDA-4MPD/DABA m:n

Das 6FDA wird als Dianhydrid verwendet, da gefunden wurde, dass die Kettenbeweglichkeit und die Packungsdichte des Polymers durch die sterisch anspruchsvollen CF₃-Gruppen

eingeschränkt werden, was zu einer Verbesserung der Selektivität des Polymers führt^[67, 68]. Gleichzeitig führen die CF₃-Gruppen zu einer Vergrößerung des freien Volumens des Polymers und damit zu einer Erhöhung der Permeabilität^[65]. Das 4MPD besitzt mit seinen CH₃-Gruppen ebenfalls sperrige Gruppen, die wiederum das freie Volumen und damit die Permeabilität vergrößern. Das DABA bietet mit seiner Carboxylgruppe eine Vernetzungsstelle. Gleichzeitig steigt die Selektivität mit zunehmenden Carboxylgruppen im Polymer, da durch die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen die Packungsdichte zunimmt^[12].

Die Copolyimide werden in einer zweistufigen Synthese hergestellt, die bereits in Kap. 3.2.5 beschrieben wurde. Die exakten Synthesevorschriften für die dargestellten Copolyimide finden sich im Anhang dieser Arbeit. Das Reaktionsschema der Copolyimidsynthese ist in Abb. 4.2 wiedergegeben.

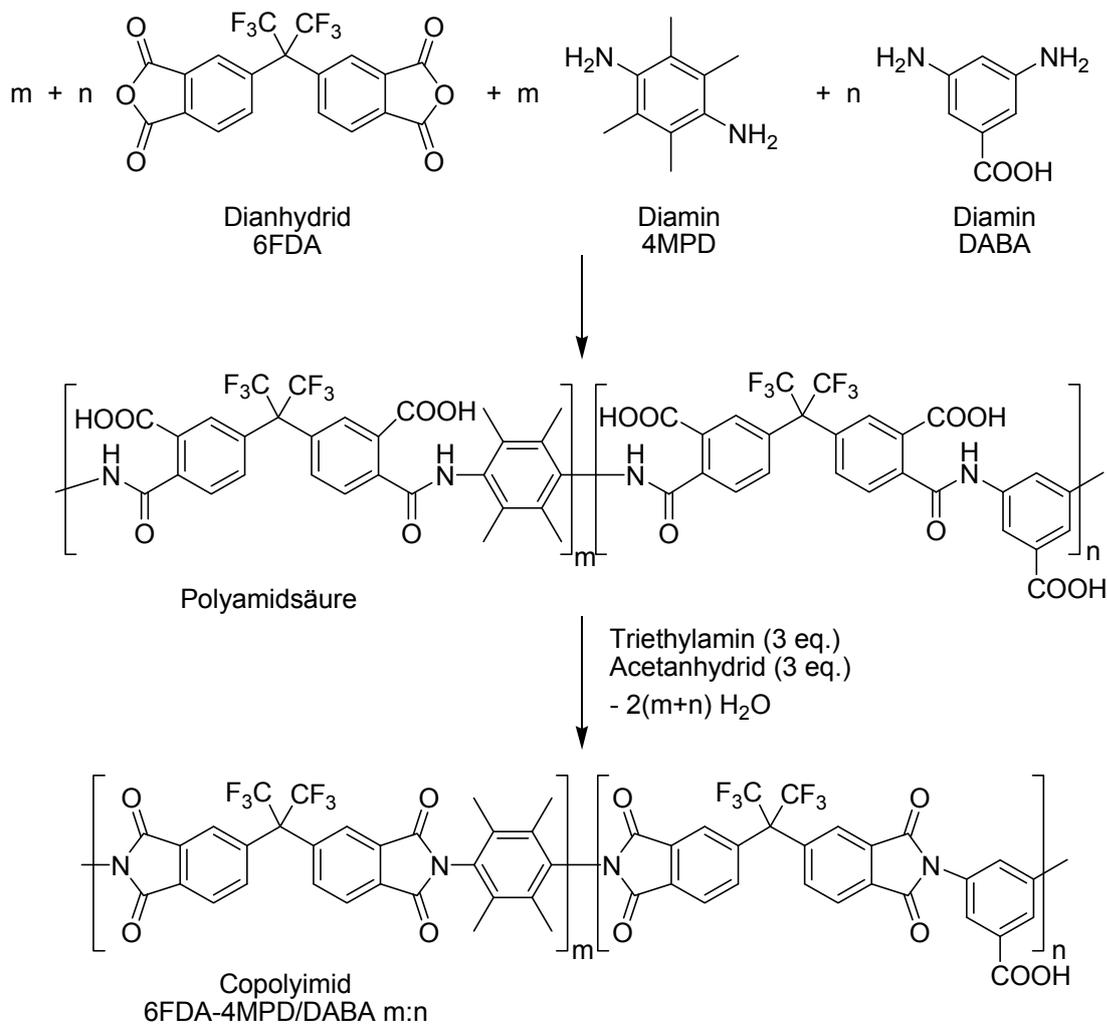


Abb. 4.2: Zweistufige Copolyimidsynthese

4.2 Membranherstellung und Präparation

4.2.1 Membranherstellung

4.2.1.1 Herstellung einer unvernetzten Membran

Um ein Copolyimid als Membran einsetzen zu können, müssen dünne Filme daraus hergestellt werden. Dazu wird das Polymergranulat in einem geeigneten Lösemittel gelöst. Die Menge des einzuwiegenden Granulats ist abhängig von der gewünschten Schichtdicke und Größe der Membran. Die Schichtdicke sollte ca. 30 μm betragen, da der Stofftransport durch die Membran mit zunehmender Dicke abnimmt, die Filme aber so dick sein sollten, dass eine ausreichende mechanische Belastbarkeit gewährleistet ist.

Es werden 300 mg Polymergranulat eingewogen, 10 ml DMAc zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Granulat vollständig gelöst ist, wird es mit Hilfe von etwas Druckluft durch eine Glasfritte filtriert, um Verunreinigungen und Staubpartikel zu entfernen, und in eine plangeschliffene runde Edelstahlschale mit 9 cm Innendurchmesser gegossen. Bei 80 °C lässt man über Nacht (mind. 16 Stunden) das Lösemittel im Ofen verdampfen. Die erhaltenen Filme liegen entweder lose in der Schale oder können mit Hilfe von Wasser vorsichtig aus der Schale herausgelöst werden. Der etwas dickere Rand der Membran wird abgeschnitten und die Membran zwischen zwei Filterpapieren erneut über Nacht im Vakuumtrockenschrank (ca. 30 mbar) bei 150 °C getrocknet (mind. 16 Stunden) um Lösemittelreste zu entfernen.

Vor dem Einsatz der Membran in der Pervaporation, wird sie auf die Größe der Trennzelle (7,5 cm Durchmesser) zugeschnitten, ihre Dicke mit einer Mikrometerschraube an zwölf Stellen bestimmt und ein Mittelwert aus den Werten gebildet.

4.2.1.2 Herstellung einer Diol vernetzten Membran

Bei einigen Trennproblemen ist eine Vernetzung der Membran notwendig, um eine zu starke Quellung zu verhindern (vergleiche **Kap. 3.2.3**), oder kann durchgeführt werden, um die Trenneigenschaften der Membran zu verbessern.

In diesem Fall wird zunächst eine Vernetzerlösung bestehend aus dem Vernetzer, dem Katalysator und dem Lösemittel hergestellt. Das Diol als Vernetzer wird im sechsfachen Überschuss und die *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator in äquimolarer Menge zur Anzahl der vernetzbaren Gruppen des Polymers zugesetzt. Da nur sehr geringe Mengen eingewogen werden müssen, wird die Vernetzerlösung für mehrere Membranen als

Stammlösung hergestellt. Die genauen Einwaagen zur Herstellung der Stammlösung finden sich im Anhang der Arbeit (Kap. 8.3.4). Das Polymergranulat wird dann in 10 ml der Stammlösung gelöst. Die weitere Membranherstellung erfolgt zunächst analog zur Herstellung einer unvernetzten Membran. Nach dem Abdampfen des Lösemittels und Abschneiden des Randes wird die Membran bei 150 °C über Nacht (mind. 16 Stunden) im Ofen vernetzt, bevor sie ebenfalls im Vakuumtrockenschrank (ca. 30 mbar) bei 150 °C getrocknet wird.

4.2.2 Konditionierung

Wie in Kap. 3.2.7 beschrieben, ist es möglich, den Effekt der Quellung als Konditionierung zur Verbesserung der Trenneigenschaften auszunutzen. Zur Konditionierung wird die Membran am Tag vor der Messung über Nacht (mindestens 16 Stunden) in eine Petrischale mit reinem Toluol eingelegt. Vor der Pervaporation wird sie herausgenommen, mit einem weichen Tuch abgetupft und zwischen zwei Filterpapieren ca. 10 Minuten bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet und dann wie die unkonditionierten Membranen in die Trennzelle eingesetzt.

Die Schichtdicke der Membran muss vor der Konditionierung bestimmt werden. Das Zuschneiden der Membran kann erst nach der Konditionierung erfolgen, da die Membran in Toluol zwar zunächst quillt und größer wird, nach dem Trocknen aber etwas kleiner als vorher vorliegt und zu klein für den Durchmesser der Trennzelle wäre.

4.3 Charakterisierung der Polymere und Membranen

4.3.1 ¹H-NMR-Spektroskopie

4.3.1.1 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung mittels

$$H_{arom.ges.}/H_{aliph.}$$

In vorangegangenen Arbeiten über Copolyimide wurde die ¹H-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der tatsächlichen Copolymerzusammensetzung eingesetzt.

Es wurde ausgenutzt, dass eines der eingesetzten Diamine (4MPD) ausschließlich aliphatische Protonen, das andere Diamin (DABA) ausschließlich aromatische Protonen

besitzt. Aus den Verhältnissen der Signalintensitäten $H_{arom.}/H_{aliph.}$ ließe sich das Copolymerverhältnis bestimmen, da das Signal des aromatischen Diamins aber im gleichen Bereich wie das Signal des aromatischen Dianhydrids liegt, wurde bei der Verhältnisbildung mit der Gesamtaromatenintensität $H_{arom.ges.}$ gerechnet. Die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelten Verhältnisse wurden dann mit den theoretisch berechneten verglichen. An Hand der Abweichung der Werte voneinander wurde daraufhin beurteilt, ob das hergestellte Polymer tatsächlich die gewünschte Zusammensetzung aufwies.

Zum Beispiel wurde zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung eines 6FDA-4MPD/DABA 19:1 Polymers zunächst die Anzahl der aromatischen und aliphatischen Protonen in 19 Wiederholungseinheiten 6FDA-4MPD und einer Wiederholungseinheit 6FDA-DABA bestimmt. Man erhält 123 aromatische und 228 aliphatische Protonen, was einem Verhältnis von 0,539 entspricht. Da eine Zuordnung der einzelnen aromatischen Peaks im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum schwierig ist, wurde die Intensität über den gesamten aromatischen Bereich ermittelt (siehe **Abb. 4.3**). Es wurde ein Verhältnis von $125,63/228 = 0,552$ gefunden.^[19] Vergleicht man nun den theoretischen Wert von 0,539 mit dem gefundenen von 0,552 unterscheiden sich diese nur um 0,013 was einer Abweichung von 2,4 % entspricht. Auf Grund dieser Abweichung wurde beurteilt, ob die gewünschte Copolymerzusammensetzung tatsächlich vorliegt.

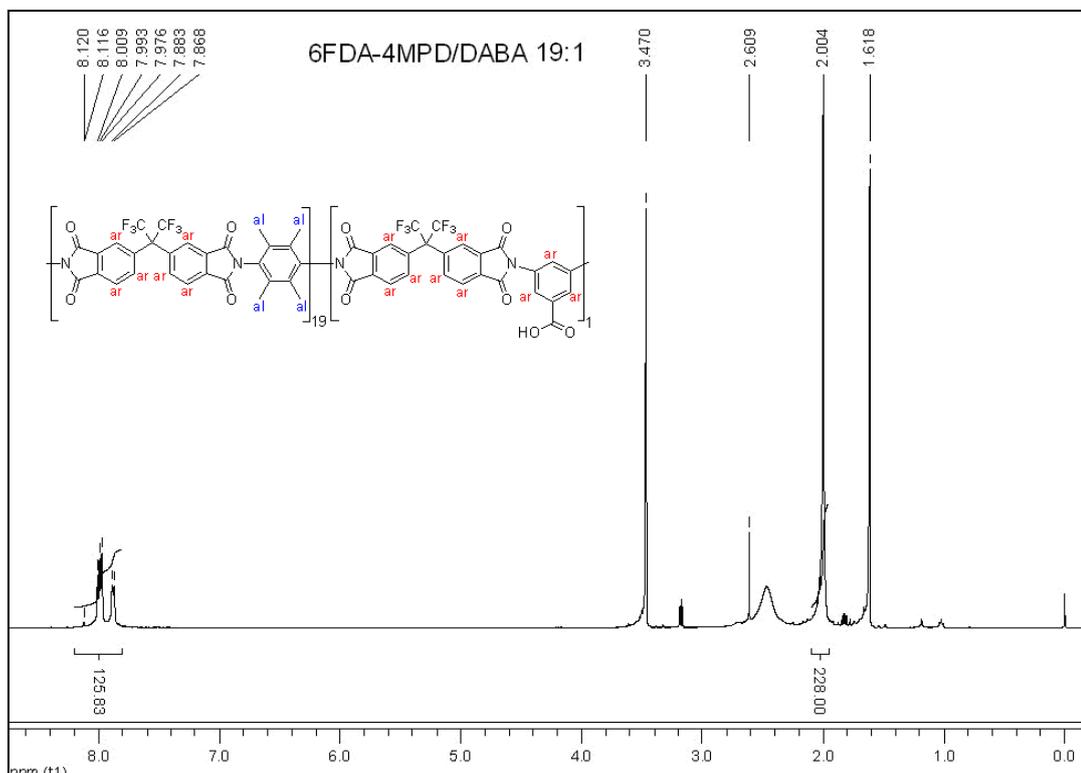


Abb. 4.3: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz/DMSO- d_6) eines 6FDA-4MPD/DABA 19:1-Polymers^[19]

4.3.1.2 Grenzen des Auswerteverfahrens

Das Verfahren birgt mehrere Probleme: die Integralbildung, die Verhältnisbildung, die Interpretation der Ergebnisse und zuletzt die Aussagekraft der Ergebnisse.

Das erste auftretende Problem ergibt sich bei der Integralbildung. Da die aromatischen Signale alle recht nah beieinander liegen, was eine genaue Zuordnung erschwert, wurde das Integral bisher über alle aromatischen Protonen gebildet und mit $H_{arom.ges}$ gerechnet. Dadurch können aber auch eventuell vorhandene Verunreinigungen mit integriert worden sein. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssten die Integrationsgrenzen immer exakt gleich gesetzt werden, was nicht immer möglich ist, vor allem wenn die Spektren von verschiedenen Personen ausgewertet werden.

Berechnet man das Verhältnis $H_{arom.ges.}/H_{aliph.}$ der Copolymere m:n für m von 1 bis 50 und n = 1, ergibt sich der in **Abb. 4.4** dargestellte Kurvenverlauf.

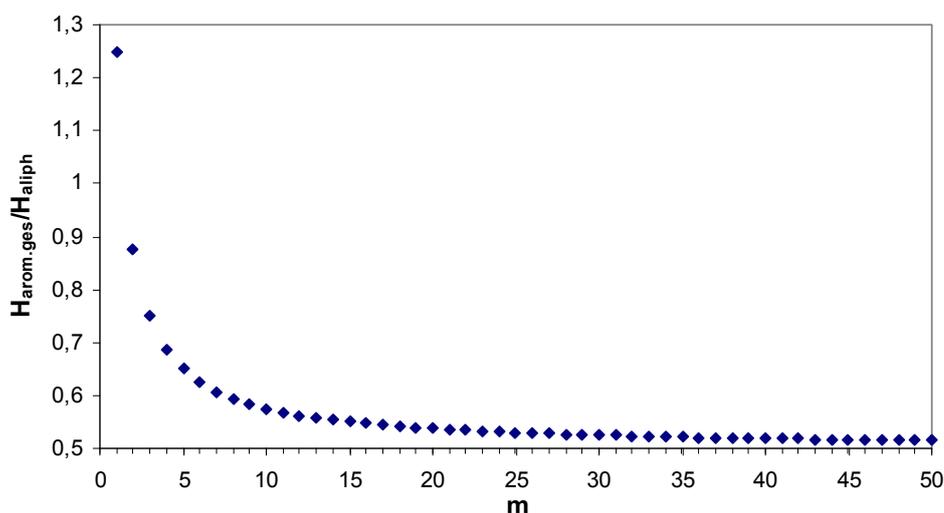


Abb. 4.4: Kurvenverlauf des Copolymerverhältnisses für verschiedene m

Hieran ist gut zu erkennen, dass sich die Copolymerverhältnisse für kleine m sehr stark unterscheiden, da die Kurve im Anfangsbereich sehr steil ist. Dann flacht die Kurve allerdings ab und nähert sich einem asymptotischen Verlauf, so dass sich die Werte ab ca. $m = 15$ nur noch in der dritten Nachkommastelle unterscheiden. Lässt man diesen Kurvenverlauf außer Acht, was bisher geschehen ist, führt dies zu einer falschen Interpretation der Ergebnisse. Um die Abweichung besser einschätzen zu können, ist es sinnvoll, vom gefundenen Wert auf das entsprechende Copolymerverhältnis zurückzurechnen. Im Beispiel aus **Kap. 4.3.1.1** entspräche das gefundene Verhältnis am ehesten einer Copolymerzusammensetzung von 14:1 statt der gewünschten 19:1. Hier würde man von einer großen Abweichung sprechen, was man bei der bisherigen Betrachtung der

Abweichung des Verhältniswertes von 2,4 % nicht getan hätte. Diese Diskrepanz in der Betrachtungsweise wird sowohl bei sehr kleinen als auch bei sehr großen Werten für m noch deutlicher. Die Ergebnisse verschiedenerer Copolyimide mit unterschiedlichem m sind in **Tab. 4.1** zusammengestellt. Bei kleinen Werten für m kann die prozentuale Abweichung des Verhältnisses sehr groß sein, ohne dass sich das resultierende m ändert, während sich bei großen Werten für m schon kleinste prozentuale Abweichungen stark auf m auswirken. Bei $m = 2$ führt eine fast 10 prozentige Abweichung noch zum richtigen Verhältnis, während sich bei $m = 49$ eine Abweichung von 2 % stark auf das Verhältnis auswirkt.

Tab. 4.1: Ergebnisse der Verhältnisbildung von Copolyimiden mit unterschiedlichem m

Polymer m:n	$H_{\text{ges.arom.}}/H_{\text{aliph.}}$			theoretisch m:n
	erwartet	gefunden	Abweichung %	
2:1	$21/24 = 0,875$	$18,91/24 = 0,788$	9,94	2:1 bis 3:1
4:1	$33/48 = 0,688$	$29,41/48 = 0,613$	10,91	6:1 bis 7:1
9:1	$63/108 = 0,583$	$65,04/108 = 0,602$	3,26	~ 7:1
19:1	$123/228 = 0,539$	$126,25/228 = 0,554$	2,78	~ 14:1
49:1	$303/588 = 0,515$	$308,98/588 = 0,525$	1,94	30:1

Beide Auswerteverfahren, die Betrachtung der prozentualen Abweichung und die Betrachtung des theoretischen Verhältnisses, scheinen aber nicht realistisch zu sein. Die gewünschte Copolymerzusammensetzung kann nur bei exakter stöchiometrischer Einwaage der Monomere erreicht werden. Um ein Verhältnis von 7:1 statt 4:1 zu erhalten, müssten 1,43 g statt 1,31 g eingewogen sein worden, was sehr unwahrscheinlich ist. Da es sich bei der Polymersynthese aber um eine Polykondensation handelt, führt nur eine exakte stöchiometrische Einwaage zu hohen Molekulargewichten. Da dies erreicht wurde, erscheint eine Abweichung des Copolymerverhältnisses von 7:1 zu 4:1 unrealistisch.

4.3.1.3 Suche nach alternativen Verfahren

Zunächst erschien es sinnvoll sich mit der exakten Zuordnung der aromatischen Protonen zu beschäftigen. Rölling^[69] gelang die Identifizierung der verschiedenen aromatischen Signale durch Berechnung der Signale und Kopplungsmuster mittels ^1H , ^1H -COSY Spektren. Nun war es möglich sich das Verhältnis $H_{\text{DABA}}/H_{\text{4MPD}}$ anzusehen. Dies ergab jedoch keine signifikante Änderung, da die Auftragung von $H_{\text{DABA}}/H_{\text{4MPD}}$ gegen m einem ähnlichen Kurvenverlauf zeigt, wie in **Abb. 4.4** dargestellt.

Aus diesem Grund scheint eine Verhältnisbildung generell nicht sinnvoll zu sein, da sie für m:n-Polymere mit $n = 1$ immer zu einem hyperbelartigen Kurvenverlauf führt und eine realistische Auswertung nicht möglich ist.

Es wurde deshalb auf die Verhältnisbildung verzichtet und nur die gefundene mit der erwarteten Intensität der einzelnen Signale verglichen. Auch hier besteht das Problem der Integrationsgrenzenfestlegung. Um möglichst einheitlich zu integrieren, wurde das Signal der 4MPD-Protonen immer genau zwischen den angrenzenden Lösemittel-Signalen integriert. Dabei wurde eine hohe Intensität eingestellt, so dass die Signale möglichst steil beginnen und die Grenze nah an die Lösemittel-Signale heran gerückt werden konnte (siehe **Abb. 4.3**). Auch zur Integration der Signale der DABA-Protonen wurde eine hohe Intensität eingestellt, um bei den sich überschneidenden Signalen genau das Talminimum zwischen den Signalen zu treffen. Im folgenden Kapitel wird die Auswertung an einem Beispiel gezeigt.

4.3.1.4 Beispiel zur ^1H -NMR- Auswertung

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker DRX500 bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösemittel diente DMSO-d_6 , dessen Signal als interner Standard für die Werte der chemischen Verschiebung verwendet wurde. Die Auswertung der Polyimid-Signale erfolgte durch Berechnung der Signale und Kopplungsmuster mittels ^1H , ^1H -COSY Spektren, die von Rölling^[69] erstellt wurden. Bei der Integralauswertung wurde stets auf das größte Signal normiert, was den aliphatischen Protonen des 4MPDs entspricht. Dies sollte den Fehler möglichst gering halten. Die Integrationsgrenzen wurden wie in **Kap. 4.3.1.3** beschrieben festgelegt.

In **Abb. 4.5** ist das ^1H -NMR-Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 in Ausschnitten dargestellt. Bei einem 9:1 Polymer erwartet man 108 4MPD-Protonen und 3 Protonen des DABAs, die sich in zwei Signale aufspalten. Die Zuordnung ist in **Tab. 4.2** zusammengestellt.

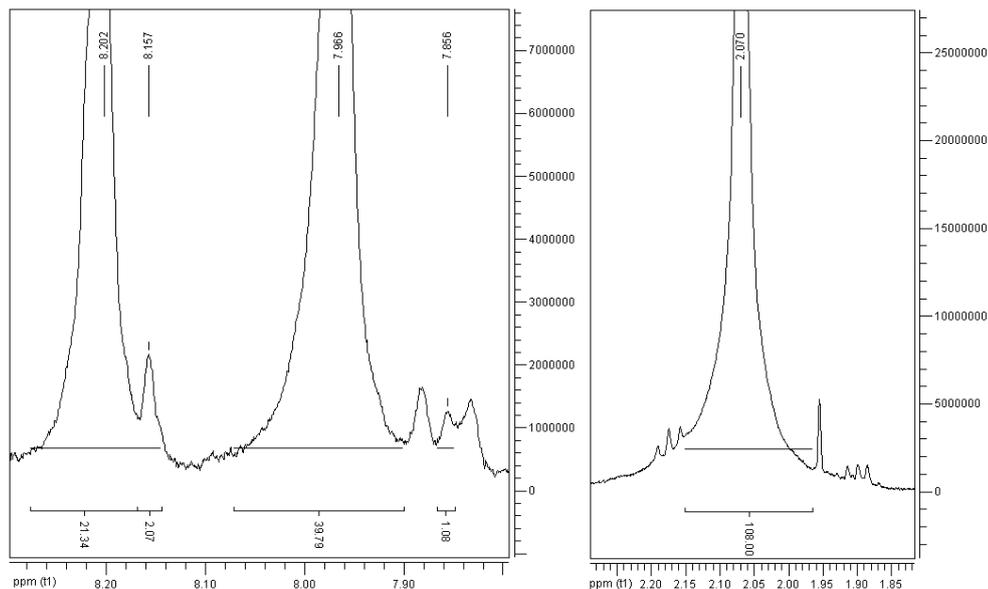


Abb. 4.5: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, DMSO-d_6) von 6FDA-4MPD/DABA 9:1

Tab. 4.2: Zuordnung der Signale und Strukturformel von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (500 MHz, DMSO-d_6)

δ ppm	Multi- plizität	Intensität	Zuordnung	Strukturformel
2,07	s	108,00(108)	d	
7,86	br. s	1,08 (1)	e	
7,97	br. s	39,79 (40)	a, c	
8,16	br. s	2,07 (2)	f	
8,20	br. s	21,34 (20)	b	

Die theoretisch zu erwartenden Intensitäten der Protonen sind in Klammern hinter den gefundenen Intensitäten angegeben. Diese lassen sich nun vergleichen. Die gefundenen Abweichungen sind recht klein und liegen im Rahmen der Integrationsfehler. Das untersuchte Polymer scheint die Copolymerzusammensetzung 9:1 aufzuweisen.

4.3.2 FT-IR -Spektroskopie

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer des Typs 5SXB der Firma Nicolet verwendet. Bei allen Spektren wurde nachträglich eine manuelle Basislinienkorrektur vorgenommen, indem von allen Datenpunkten die bei 4000 cm^{-1} gemessene Extinktion subtrahiert wurde. Außerdem wurden die Spektren so normiert, dass alle Proben bei 1718 cm^{-1} eine Extinktion von eins besitzen.

4 Experimenteller Teil

Als Beispiel ist hier ein FT-IR-Spektrum von unvernetztem 6FDA-4MPD/DABA 9:1 abgebildet (Abb. 4.6). Man findet die typischen Imidbanden bei 1780 cm^{-1} (asymmetrische C=O-Streckschwingung), 1718 cm^{-1} (symmetrische C=O-Streckschwingung), 1359 cm^{-1} (C-N-Streckschwingung) und 720 cm^{-1} (Deformationsschwingung des Imidrings). Die O-H-Schwingung der Carboxylgruppe bei 3300 cm^{-1} ist beim 9:1-Polymer nur in starker Vergrößerung zu sehen.

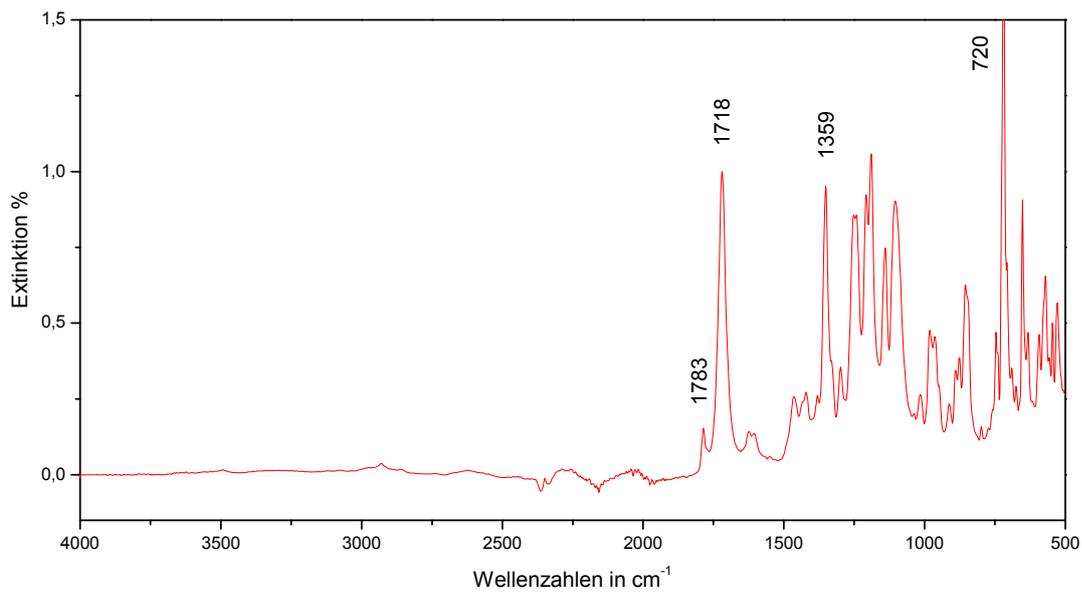


Abb. 4.6: FT-IR-Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt

4.3.3 Zug/Dehnungs-Versuche

4.3.3.1 Versuchsaufbau

Beim Zugversuch wird ein genormter Probenkörper des zu prüfenden Werkstoffs in eine mechanische oder hydraulisch arbeitende Zugprüfmaschine (siehe **Abb. 4.7**) eingespannt und mit zunehmender Zugkraft so lange belastet bis er reißt.

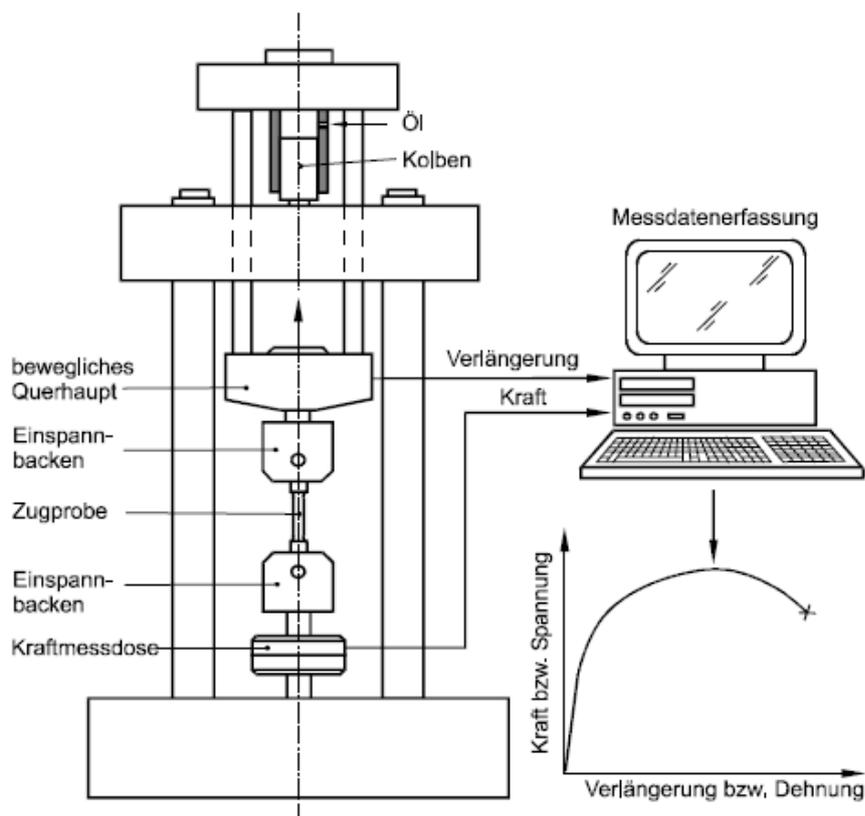


Abb. 4.7: Schematischer Aufbau einer Zugprüfmaschine^[70]

Die erforderliche Zugkraft F wird in Abhängigkeit der Probenverlängerung ΔL gemessen. Aus der Zugkraft F und dem Probenanfangsquerschnitt S_0 wird die Reißspannung $\sigma = F/S_0$, aus der Probenverlängerung ΔL wird die Dehnung $\varepsilon = \Delta L/L_0$ ermittelt und in einem Zug/Dehnungs-Diagramm aufgetragen.

Für Zugversuche bei erhöhter Umgebungstemperatur wurde eine Wärmekammer um die in den Einspannbacken befestigte Probe aufgebaut. Dieser Aufbau ist in **Abb. 4.8a)** dargestellt. **Abb. 4.8b)** zeigt die Einspannbacken der Zugprüfmaschine im Detail.



Abb. 4.8: a) Zugprüfmaschine Zwick 2.5N mit Wärmekammer^[71] b) Einspannbacken im Detail^[72]

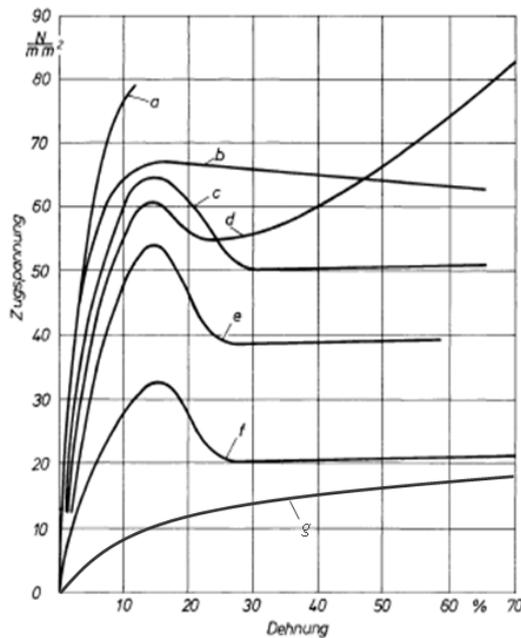
4.3.3.2 Durchführung der Zugversuche

An einer Zwick 2.5N mit Wärmekammer wurden verschiedene Zug/Dehnungs-Experimente durchgeführt. Die als Prüfkörper verwendeten Membranen waren zwischen 40 und 100 μm dick, 15 mm breit und 60 mm lang. Zwischen den Probenhalterungen wurde für die Versuche ein Abstand von 40 mm eingestellt und eine Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min verwendet. Für jede untersuchte Membransorte wurden 3-4 Prüfkörper aus einer Membran vermessen.

Teilweise wurden die Prüfkörper gequollen untersucht. Dazu wurden die zugeschnittenen Proben in einer Mischung aus Naphthalin (5 Gew. %) und *n*-Decan (95 Gew. %) bei 80 °C zwei Stunden erhitzt und für weitere 18 Stunden in der Mischung belassen. Nach dem Herausnehmen der Proben wurden diese kurz abgetupft und die bei Raumtemperatur zu vermessenden Proben 10 Minuten bei 60 °C in den Trockenschrank gelegt, während die bei 130 °C zu vermessenden Prüfkörper direkt vermessen wurden. Die bei 130 °C zu vermessenden Proben befanden sich nach dem Einspannen noch einige Minuten in der Wärmekammer bis die Temperatur von 130 °C wieder erreicht wurde. Durch die unterschiedliche Vorbehandlung sollte gewährleistet werden, dass auch bei der Messung bei Raumtemperatur etwas Lösemittel aus der Probe entweichen kann. Dieser Anteil ist aber sehr gering, da es sich um höher siedende Komponenten handelt und die Quellung nicht ohne Weiteres reversibel ist.

4.3.3.3 Auswertung der σ/ε -Diagramme

Der Kurvenverlauf der Zug/Dehnungs-Diagramme (σ/ε -Diagramme) gibt über die elastischen Eigenschaften des untersuchten Materials Auskunft. In **Abb. 4.9** sind die σ/ε -Diagramme einiger Kunststoffe schematisch wiedergegeben.



- a: PMMA (glasartig, spröde)
- b: Acetal-Copolymer
- c: PC (zäh-elastisch)
- d: PA-6 (zäh-elastisch)
- e: PVC (zäh-elastisch)
- f: PP (zäh-elastisch)
- g: Kautschuk (gummiartig)

Abb. 4.9: Schematisches σ/ε -Diagramm verschiedenerer Kunststoffe ^[37]

Außerdem lassen sich aus den σ/ε -Diagrammen die Reißspannung σ_R , die Reißdehnung ε_R und das Elastizitätsmodul E bestimmen. Die Reißspannung σ_R beschreibt die Widerstandsfähigkeit eines freien Films gegenüber Zugbeanspruchung bis zum Augenblick des Reißens. Die Reißdehnung ε_R gibt die mögliche Längenzunahme des Materials unter Zugspannung an. Reißspannung σ_R und Reißdehnung ε_R lassen sich aus den Koordinaten des Endpunktes der σ/ε -Kurve ablesen.

Im Bereich der Hookschen Geraden ist die Dehnung proportional zur Spannung. Verformungen sind in diesem Bereich (im Diagramm als linearer steiler Anstieg zu erkennen) elastisch. Die Steigung der Hookschen Geraden wird als Elastizitätsmodul E bezeichnet.

Die erhaltenen Datensätze werden in Origin bearbeitet. Da man experimentell keine idealen Kurven erhält, hat die Kurve im Nullpunkt nicht die gleiche Steigung wie in ihrem linearen Teil. Dieser Effekt wird noch verstärkt, wenn die Probe nicht wellenfrei zwischen den Halteklammern eingespannt wurde. Im ungünstigsten Fall beginnt die Kurve mit einem

kurzen flachen Bereich, bevor der steile Anstieg und damit die Hooksche Gerade beginnt. Da dieser flache Bereich durch das Glätten der Wellen hervorgerufen wird und nichts mit den elastischen Eigenschaften des Prüfkörpers zu tun hat, wird er entfernt. Dies geschieht indem der Nullpunkt auf der ε -Achse so verschoben wird, dass die Kurve sofort mit der Hookschen Geraden beginnt. Der ε -Wert zu Beginn des Anstiegs wird von allen ε -Werten subtrahiert. Der verbleibende minimale Vorlauf hängt mit der Relaxationszeit des Messsystems zusammen.

Die Steigung dieser Geraden wird dann in einem kleinen Intervall bestimmt. Dazu wird in Origin der Bereich der σ/ε -Kurve zwischen 0,2 und 1,0 % Dehnung ausgewählt und linear gefittet. Die Steigung dieser Fitfunktion entspricht dem E-Modul E . Reißspannung σ_R und Reißdehnung ε_R können aus den Koordinaten der Endpunkte der σ/ε -Kurven bestimmt werden. Für jede untersuchte Membran erhält man dann die E -, σ_R - und ε_R -Werte der einzelnen Prüfkörper.

4.3.3.4 Beurteilung der Versuchsreihen

Für jede untersuchte Membransorte und den dazugehörigen Bedingungen wurden Zug/Dehnungs-Versuche mit 3 bis 4 Prüfkörpern aus einer Membran durchgeführt. Die Auswertung der Einzelversuche wurde in **Kap. 4.3.3.3** beschrieben. In diesem Kapitel wird nun erläutert, wie die verschiedenen Einzelmessungen einer Membransorte beurteilt und zu einem Ergebnis zusammengefasst wurden.

Das Zug/Dehnungs-Diagramm von 4 Prüfkörpern, die aus einer unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membran geschnitten wurden, ist in **Abb. 4.10** dargestellt.

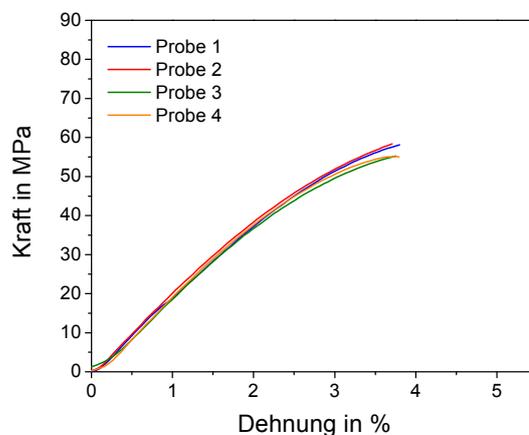


Abb. 4.10: Zug/Dehnungs-Diagramm einer unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membran

Zunächst ist zu erkennen, dass die Kurven recht gut korrelieren. Die aus den Diagrammen bestimmten Größen mit den sich daraus ergebenden Abweichungen sind in **Tab. 4.3** dargestellt.

Tab. 4.3: Vergleich der Ergebnisse von vier 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Prüfkörpern

	Reißdehnung ϵ_R %	Reißspannung σ_R MPa	E-Modul E MPa
Probe 1	3,79	58,01	1903,41
Probe 2	3,72	58,35	1971,49
Probe 3	3,75	55,08	1905,05
Probe 4	3,80	55,27	1996,10
Mittelwert	3,77	56,68	1944,01
Standardabweichung	0,04	1,74	47,03
Relative Standardabweichung	1,0 %	3,1 %	2,4 %

Aus den Einzelergebnissen wurde ein Mittelwert mit dazugehöriger Standardabweichung gebildet, sowie die relative Standardabweichung in Prozent berechnet und mit dem Mittelwert als Ergebnis angegeben (vergleiche **Kap. 4.4.3.2**). Für die unvernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membran werden demnach eine Reißdehnung von 3,77 % (1,0 %), eine Reißspannung von 56,68 MPa (3,1 %) und ein E-Modul von 1944 MPa (2,4 %) erhalten.

4.3.3.5 Reproduzierbarkeit und Aussagekraft der Zug/Dehnungs-Versuche

Bei den durchgeführten Zug/Dehnungs-Versuchen wurde kein Prüfkörper in Knochenform nach DIN-Norm verwendet, sondern Prüfstreifen gleicher Abmessungen. Die Ergebnisse der Zug/Dehnungs-Versuche sind demzufolge zwar untereinander vergleichbar, ein Vergleich mit Literaturwerten, die mit DIN-Prüfkörpern erhalten wurden, ist aber nur bedingt möglich.

Um zu zeigen, dass die erhaltenen Ergebnisse reproduzierbar sind, wurden jeweils drei Prüfkörper aus zwei verschiedenen Membranen einer Membransorte untersucht und miteinander verglichen. Die Resultate sind in **Tab. 4.4** wiedergegeben und zeigen, dass verschiedene Membranen in einem gewissen Rahmen abweichende Ergebnisse liefern. Es sollten also nur Ergebnisse, die mehr als 10 % voneinander abweichen, als unterschiedlich angesehen werden. Dies wurde bei der Auswertung der Ergebnisse in **Kap. 5.1.3** berücksichtigt.

Tab. 4.4: Vergleich von zwei Membranproben der gleichen Sorte

	Reißdehnung ε_R %	Reißspannung σ_R MPa	E-Modul E MPa
9:1 unvernetzt, Membran A	3,77 (1,0%)	56,68 (3,1%)	1944,01 (3,8%)
9:1 unvernetzt, Membran B	3,20 (8,4%)	51,68 (8,1%)	2008,07 (3,6%)

() relative Standardabweichung

Um beurteilen zu können, wie stark die mit Prüfstreifen erhaltenen Ergebnisse von den mit genormter Knochenform erhaltenen abweichen, wurden die mechanischen Eigenschaften einer kommerziell erhältlichen Kapton®-Folie (25 µm) bestimmt und mit den in der Literatur angegebenen Werten verglichen. In Abb. 4.11 ist zunächst das Zug/Dehnungs-Diagramm der vier vermessenen Kapton®-Prüfkörper zu sehen.

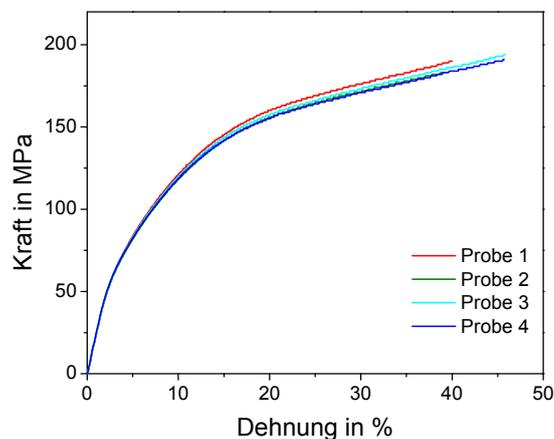


Abb. 4.11: Zug/Dehnungs-Diagramm von Kapton®-Folie

Zunächst ist anzumerken, dass die vier vermessenen Proben sehr genaue Übereinstimmungen im Kurvenverlauf zeigen. Die etwas größeren Messunsicherheiten bei den vermessenen Copolyimidmembranen sind wahrscheinlich auf die manuelle Herstellung der Filme und nicht auf die verwendete Streifenform der Prüfkörper zurückzuführen.

Der Vergleich mit den Literaturwerten für Kapton® (siehe Tab. 4.5) ist nicht einfach möglich, da in unterschiedlichen Datenblättern^[73, 74] für die gleiche Kapton®-Sorte und Schichtdicke voneinander abweichende Werte angegeben werden. Dies hat zur Folge, dass beispielsweise die Reißdehnung entweder mit 9,3 % eine in etwa gleiche Abweichung wie die Einzelmessungen zueinander aufweist oder mit ca. 40 % Abweichung keine vergleichbaren Ergebnisse liefert. Die Werte für das E-Modul stimmen mit nur 2,6 % Abweichung sehr gut mit den Literaturwerten überein.

Tab. 4.5: Vergleich der gemessenen Ergebnisse von Kapton®-Folien mit Literaturdaten

	Reißdehnung ϵ_R %	Reißspannung σ_R MPa	E-Modul E MPa
Prüfstreifen	43,7 (8,4%)	189,5 (2,5%)	2566,0 (1,2%)
Prüfknochen (ASTM-Standard)	40 ^[73] bzw. 72 ^[74]	165 ^[73] bzw. 231 ^[74]	2500 MPa ^[74]
Abweichung	9,3 % bzw. 39,4 %	14,8 % bzw. 18,0 %	2,6 %

Die im Rahmen dieser Arbeit aus Zugversuchen mit Prüfstreifen erhaltenen Ergebnisse weichen wahrscheinlich etwas von tatsächlich mit Standard-Knochen ermittelten Werten ab, liegen aber sicherlich in der richtigen Größenordnung, so dass ein Vergleich mit Werten anderer Membranpolymere vertretbar scheint.

4.3.4 Säurezahlbestimmung

4.3.4.1 Allgemeines

Die Säurezahl SZ ist eine chemische Größe zur Charakterisierung von chemischen Stoffen bzw. Stoffgemischen. Durch Titration mit Kaliumhydroxidlösung werden alle in den zu untersuchenden Stoffen enthaltenen freien organischen Säuregruppen erfasst. Die Säurezahl gibt die Masse Kaliumhydroxid in mg an, die unter festgelegten Bedingungen benötigt wird um 1 g der untersuchten Probe zu neutralisieren (DIN EN ISO 3682).^[75] Besonders bei der Untersuchung von Fetten und Ölen kommt die Säurezahl zum Einsatz. Je frischer ein Fett bzw. Öl ist, desto geringer ist auch seine Säurezahl, da freie Säuren erst durch Oxidation entstehen. Nach Gl. 12 lässt sich die Säurezahl SZ berechnen.

$$SZ = \frac{(x_2 - x_1) \cdot M_{KOH} \cdot c_{KOH} \left[\frac{mg_{KOH}}{g_{Probe}} \right]}{E} \quad \text{Gl. 12}$$

Mit M_{KOH} = molare Masse KOH
 c_{KOH} = Konzentration der verwendeten KOH-Lösung in mol/l
 x_1 = Verbrauch in ml KOH-Lösung bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 x_2 = Verbrauch in ml KOH-Lösung bis zum zweiten Äquivalenzpunkt
 E = Einwaage des zu untersuchenden Stoffs in g

Für die Bestimmung des Vernetzungsgrades ist es allerdings interessanter zu wissen, wie viel mmol Säuregruppen in einem Gramm der untersuchten Probe enthalten sind. Diese Größe wird im Folgenden als molare Säurezahl SZ_{mol} bezeichnet und kann aus der Säurezahl nach Gl. 13 berechnet werden.

$$SZ_{mol} = \frac{SZ}{M_{KOH}} = \frac{(x_2 - x_1) \cdot M_{KOH} \cdot c_{KOH}}{E \cdot M_{KOH}} = \frac{(x_2 - x_1) \cdot c_{KOH}}{E} \frac{[mmol_{COOH}]}{[g_{Probe}]} \quad \text{Gl. 13}$$

4.3.4.2 Versuchsaufbau

Ein großes Problem bei der Verwendung vernetzter Copolyimidmembranen ist, dass es bisher keine Methode gibt, durch die der tatsächlich vorliegende Vernetzungsgrad einer Membran bestimmbar ist (vergleiche Kap. 3.2.4). Die spektroskopischen Methoden liefern keine quantitativen Ergebnisse, so dass eine direkte Methode zum Nachweis der Carboxylgruppen gesucht wurde. Die Säurezahlbestimmung, bei der die Carboxylgruppen vor und nach der Vernetzungsreaktion titriert werden, schien eine Alternative zu sein. Das Problem bei der Säurezahlbestimmung ist allerdings, dass meist ein Indikator zur Identifizierung des Äquivalenzpunktes verwendet wird und die Methode deshalb recht ungenau ist. Mixa^[76] entwickelte daher eine automatisierte Titrationsapparatur (siehe Abb. 4.12) mit dazugehörigem Messprogramm, die eine automatische Zugabe des Titriermittels und eine potentiometrische Detektion des Äquivalenzpunktes ermöglichen. Es wird eine spezielle Glaselektrode (LL Solvothode von Metrohm) verwendet, die mit Ethanol/Lithiumchlorid als Elektrolyt gefüllt ist und ein Schliffdiaphragma besitzt, so dass sie für den Einsatz in organischen Lösemitteln geeignet ist. Das Schliffdiaphragma ermöglicht die einfache Reinigung der Elektrode auch von eventuell anfallenden Polymerrückständen.

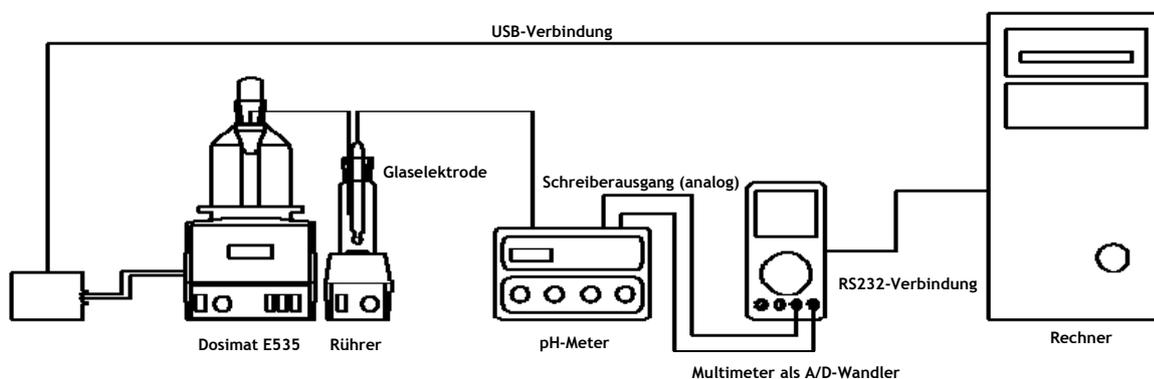


Abb. 4.12: Aufbau zur potentiometrischen Säurezahlbestimmung^[76]

Die automatisierte potentiometrische Säurezahlbestimmung nach Mixa hat den Vorteil, dass sie durch die Automatisierung der Titration sehr genau ist, zeitaufwändige Mehrfachbestimmungen deshalb nicht mehr nötig sind, die digitale Titrationskurve ausgewertet werden kann und diese die Qualität der Messung widerspiegelt.^[76] Ziel der Methode ist es durch Bestimmung der molaren Säurezahl zu bestimmen, wie viel mmol der im Polymer vorhandenen Carboxylgruppen nach der Vernetzungsreaktion tatsächlich umgesetzt wurden.

4.3.4.3 Durchführung der Messung

Die zu untersuchenden Membranen werden wie in **Kap. 4.2.1** beschrieben hergestellt. Nach dem Zerkleinern mit einer Schere werden die Membranstücke in ein Titriergefäß eingewogen. Es sollte möglichst viel Membranpolymer verwendet werden, mindestens 1 Gramm. Die Probe wird in 60 ml eines geeigneten Lösemittels unter Rühren und gelindem Erwärmen (ca. 60 °C) innerhalb mehrerer Stunden gelöst.

Dann wird mit einem 0,1 molarem Titriermittel automatisiert titriert, wobei die Titrationskurve digital aufgezeichnet wird. Die Zugabe des Titriermittels erfolgt in 0,01 ml Schritten durch einen Dosimaten (siehe **Abb. 4.12**) in zweiminütigem Abstand über eine Antidiffusionsspitze direkt in die Lösung. Der zeitliche Abstand soll die Einstellung eines Gleichgewichts ermöglichen. Durch die Antidiffusionsspitze werden Ungenauigkeiten durch Tropfenbildung und durch Diffusion des Lösemittels in die Titrierlösung verhindert. Das Titrationsprogramm generiert die Titrationskurve aus Messwerten des Potentials, die ebenfalls alle zwei Minuten registriert werden, nämlich immer genau vor der nächsten Zugabe, also nach Einstellung des Gleichgewichts.

4.3.4.4 Auswertung der Messung

Die erhaltenen Messreihen werden mit Hilfe von Origin ausgewertet. Die Äquivalenzpunkte entsprechen den Wendepunkten der Titrationskurve. Zur Ermittlung der Äquivalenzpunkte werden die Titrationskurven zunächst geglättet und dann die erste und zweite Ableitung berechnet. Bei einem Wendepunkt durchläuft die erste Ableitung ein Maximum, während die zweite Ableitung gleich Null ist. Durch die Maxima der ersten Ableitung und die Nulldurchgänge der 2. Ableitung werden senkrechte Geraden gelegt. Die x-Koordinate dieser senkrechten Geraden gibt das Zugabevolumen bis zum Äquivalenzpunkt an.

Gegebenenfalls müssen Zugabevolumina von vorherigen Äquivalenzpunkten subtrahiert werden. In **Abb. 4.13** ist als Beispiel die Titrationskurve mit der dazugehörigen Auswertung von unvernetztem 6FDA-4MPD/DABA 9:1 dargestellt.

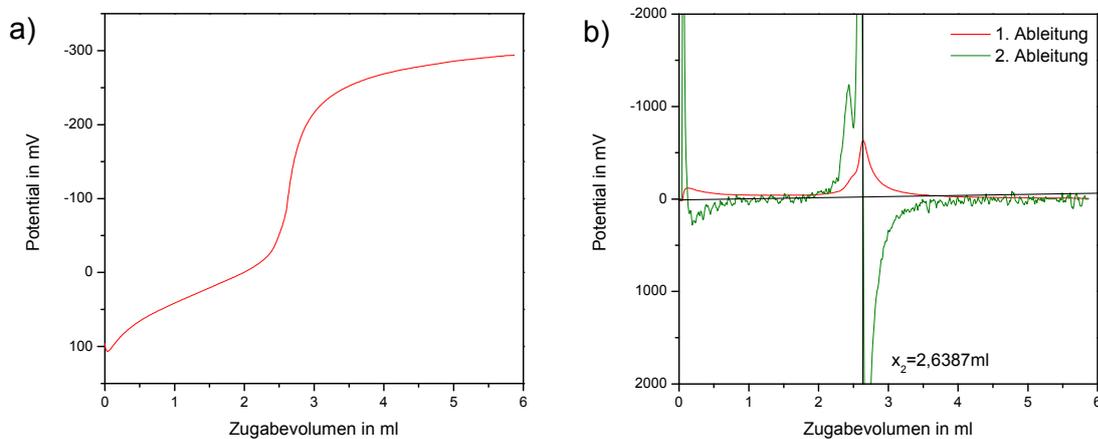


Abb. 4.13: a) Titrationskurve und b) Auswertung der Titrationskurve von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt

In **Abb. 4.13** findet man wie bei fast allen Titrationen direkt zu Beginn einen kleinen Abfall des Potentials, der bei der Auswertung einen weiteren Äquivalenzpunkt direkt zu Beginn der Kurve verursacht. Dieser Abfall des Potentials ist auf einen Elektrodeneffekt zurückzuführen und wird deshalb bei der Auswertung der Titrationskurven nicht berücksichtigt.

4.3.5 Weitwinkelröntgendiffraktometrie

4.3.5.1 Allgemeines zur Röntgenbeugung

Zur Untersuchung der Struktur einer Probe kann elastisch-kohärente Röntgenstreuung verwendet werden. Bei kristallinen Stoffen findet eine Streuung an den Kristallebenen statt, die im regelmäßigen Abstand d angeordnet sind. Die Beugung des Röntgenstrahls erfolgt in alle Richtungen, dabei kommt es unter bestimmten Winkeln zu Interferenzerscheinungen, die durch Reflektion an zwei parallelen Kristallebenen verursacht werden. Dieses Phänomen wird durch die Bragg'sche Reflektionsbedingung (Gl. 14) beschrieben.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Gl. 14

mit d = Abstand in m
 θ = Beugungswinkel
 λ = Wellenlänge in m

Werden Winkel θ im Bereich von ca. 2° bis 120° eingestellt, spricht man von Weitwinkelröntgendiffraktometrie (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD). Die Weitwinkelstreuung ist sensitiv für die kristalline Struktur bzw. die Nahordnung der untersuchten Materialien. Bei kristallinen Proben erhält man Röntgendiffraktogramme mit scharfen Beugungsreflexen (siehe **Abb. 4.14a**), aus deren Lage sich die Gitterkonstanten berechnen lassen. Bei amorphen Polymeren ist der Abstand d nicht als Kristallebenenabstand sondern als mittlerer Abstand der Molekülketten (d -spacing) zu verstehen. Da dieser Abstand in einem gewissen Rahmen variiert bzw. auf Grund der unregelmäßigen Anordnung der Polymerketten auch andere Abstände auftreten können, erhält man bei amorphen Proben ein breites „diffuses Halo“, wie in **Abb. 4.14b**) dargestellt. Bei teilkristallinen Polymeren erhält man ein Diffraktogramm, das sich aus einem diffusen Halo und scharfen Beugungsreflexen zusammensetzt (siehe **Abb. 4.14c**). Durch Trennung der beiden Anteile lässt sich der Kristallinitätsgrad der Probe bestimmen.

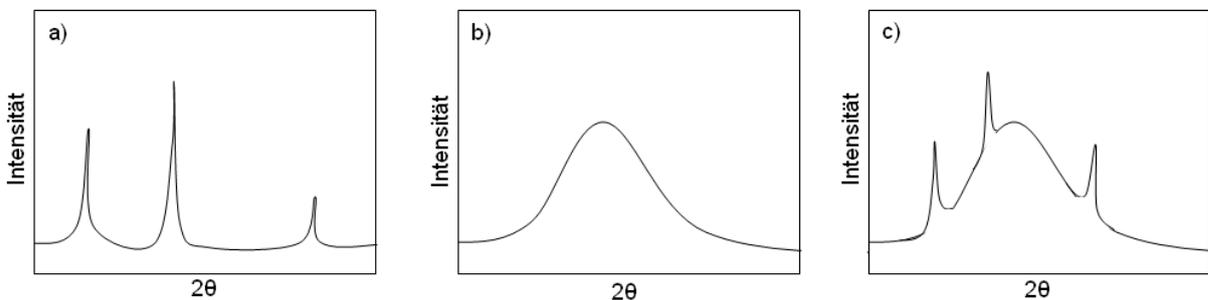


Abb. 4.14: Schematische Röntgenweitwinkeldiffraktogramme von einer a) kristallinen, b) amorphen und c) teilkristallinen Probe

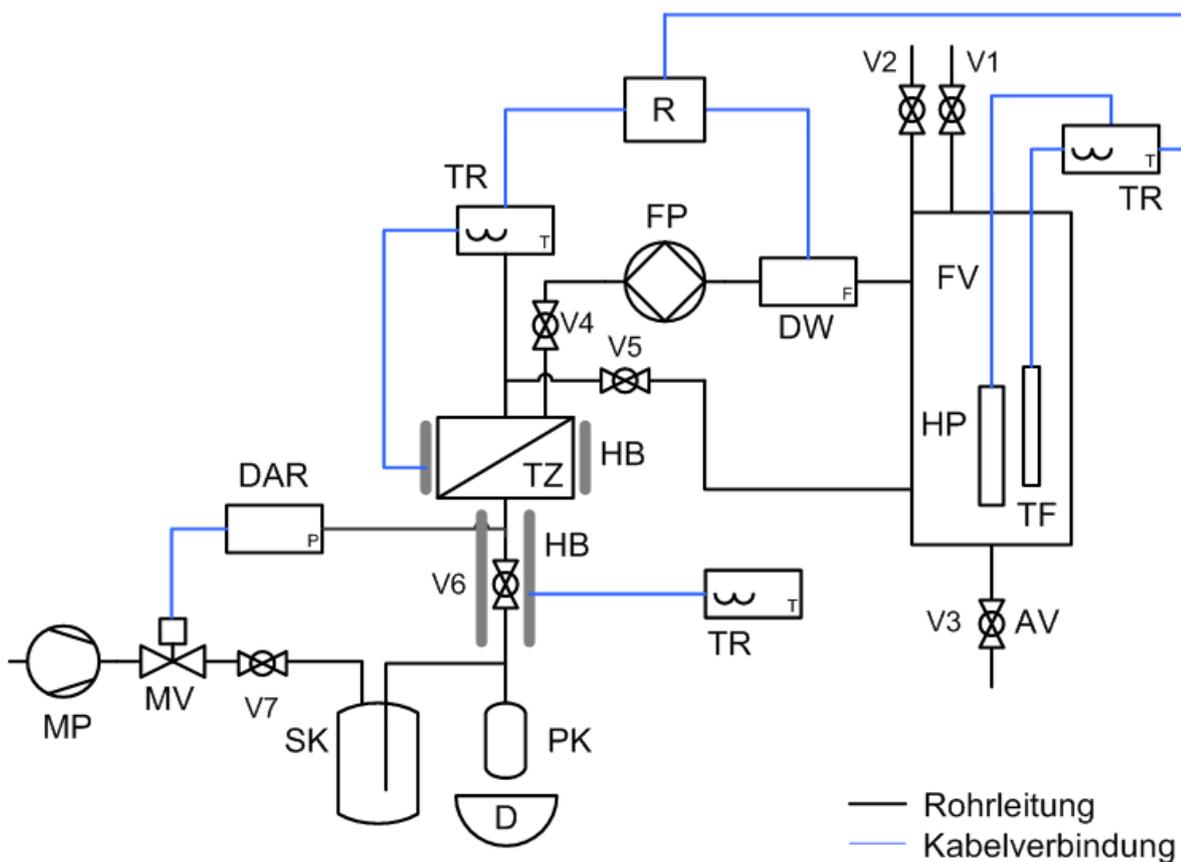
4.3.5.2 Auswertung der Diffraktogramme

Die Auswertung der erhaltenen Datensätze erfolgt in Origin. Zunächst wird von jedem Diffraktogramm der Untergrund, der in einer separaten Messung aufgenommen wurde, subtrahiert. Nach der Glättung der Kurven wird im Bereich der diffusen Halos von 8 bis 20 eine Fitfunktion nach Gauss angewendet. Aus der dazugehörigen Funktion erhält man das Maximum des Halos, das zur Berechnung des mittleren Kettenabstands (d -spacing) nach Gl. 14 benötigt wird.

4.4 Pervaporationsexperimente

4.4.1 Aufbau der Apparatur

Die Trennexperimente wurden mit einer Pervaporationsapparatur durchgeführt, die teilweise modifiziert und automatisiert wurde. Sie besteht aus zwei Bereichen, der Feedseite und der Permeatseite, die durch die Membran in der Trennzelle voneinander getrennt werden. Ein Schaltbild der Apparatur ist in **Abb. 4.15** dargestellt, **Abb. 4.16** zeigt ein Foto.



FV	Feedvorratsgefäß	FP	Flüssigkeitspumpe	SK	Sicherheitskühlfalle
HP	Heizpatrone	TZ	Trennzelle	MV	Magnetventil
TF	Temperaturfühler	HB	Heizband	MP	Membranpumpe
TR	Temperaturregler	DAR	Druckaufnehmer und -regler	V	Ventile
DW	Durchflusswächter	PK	Probenkolben		
R	Relais	D	Dewar		

Abb. 4.15: Schaltbild der Pervaporationsapparatur

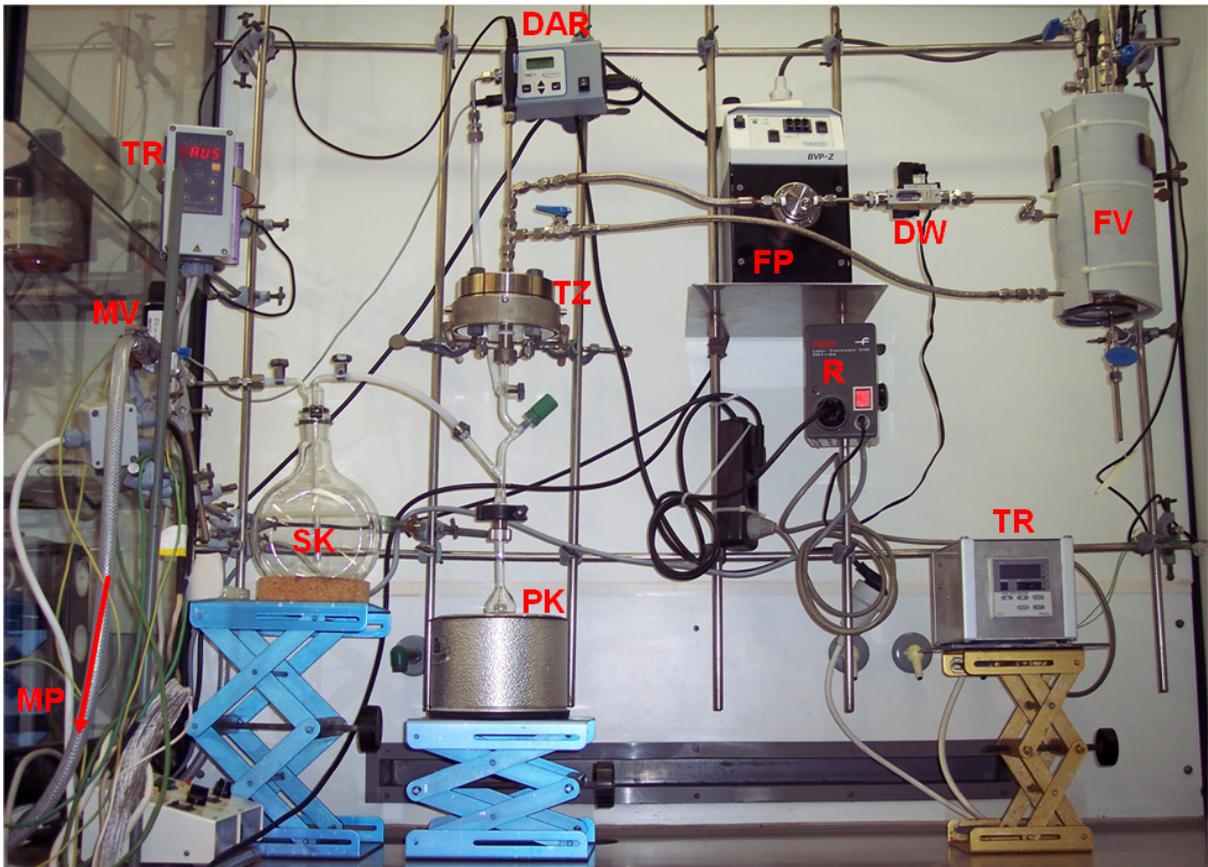


Abb. 4.16: Foto der Pervaporationsapparatur (Beschriftungslegende siehe Abb. 4.15)

In das Feedvorratsgefäß wird die zu untersuchende Feedmischung eingefüllt. Im Feedvorratsgefäß befinden sich außerdem eine Heizpatrone und ein Temperaturfühler, die mit einer Regeleinheit verbunden sind, so dass die Feedtemperatur auf einen konstanten Wert geregelt werden kann. Eine Flüssigkeitspumpe pumpt das Feedgemisch durch den Durchflusswächter aus dem Vorratsgefäß in die Trennzelle, wo es auf die Membran trifft. Der Teil der Mischung, der nicht durch die Membran permeiert, das Retentat, wird zurück in das Feedvorratsgefäß geleitet. Das Permeat gelangt auf die Permeatseite, wo durch eine Membranpumpe ein Unterdruck von 20-25 mbar erzeugt wird, der durch eine Druckregeleinheit und ein Magnetventil konstant gehalten wird. In einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle, dem Permeatkolben, wird das gasförmige Permeat auskondensiert.

Im Retentat, kurz hinter der Membran, befindet sich ein weiterer Temperaturfühler mit Regeleinheit, die das um die Trennzelle gewickelte Heizband so regeln, dass das Retentat die gewünschte Temperatur hält. Dies ist nötig, da es bei der Permeation durch die Membran zu einem Phasenübergang kommt. Die dabei verbrauchte Energie wird dem System wieder zugeführt. Das Heizband hinter der Membran verhindert ein zu frühes Auskondensieren der hochsiedenden aromatischen Komponenten.

Der Durchflusswächter soll die Sicherheit der Apparatur vor allem bei hohen Betriebstemperaturen gewährleisten. Sollte die Membran einmal reißen oder der Füllstand des Feedvorratsgefäßes aus anderen Gründen absinken, würde die Heizpatrone den leeren Gasraum des Feedvorratsgefäßes heizen. Um das zu vermeiden, wird das Feedgemisch aus der höheren Öffnung des Feedvorratsgefäßes heraus durch den Durchflusswächter geleitet. Dieser stellt sicher, dass ein Flüssigkeitsstrom vorhanden ist, was nur der Fall ist, wenn das Feedvorratsgefäß ausreichend gefüllt ist und damit die Heizpatrone vollständig in das Feedgemisch eintaucht. Wenn kein Flüssigkeitsstrom messbar ist, wird das an den Durchflusswächter gekoppelte Relais ausgeschaltet und damit alle Heizsysteme der Apparatur, die mit dem Relais verbunden sind. Dieser Sicherheitsmechanismus ist in **Abb. 4.17** graphisch wiedergegeben.

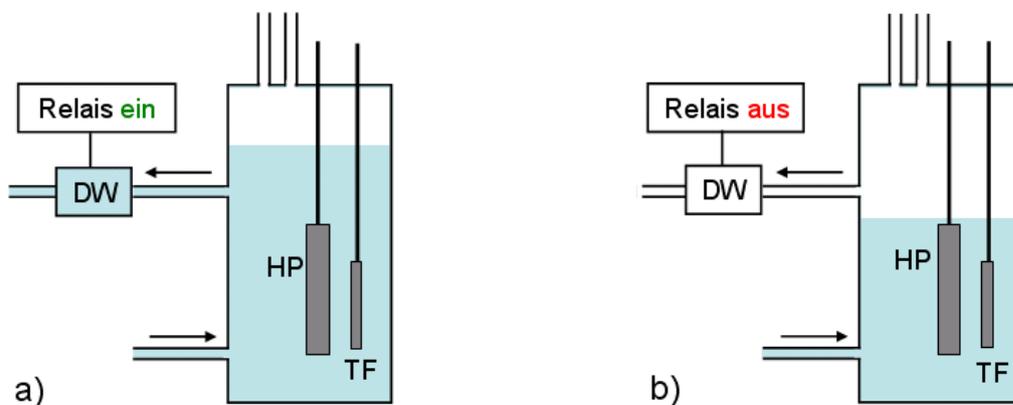


Abb. 4.17: Schematische Darstellung des Feedvorratsgefäßes bei a) Standardbetrieb und bei b) Sicherheitsabschaltung



Abb. 4.18: Permeatseite aus Glas

Die Feedseite der Apparatur wurde komplett aus Edelstahlteilen zusammengesetzt, so dass ein Betrieb der Anlage bei Temperaturen bis 150°C möglich ist. Die Permeatseite wurde aus Glas mit einem im Vergleich zu den anderen Rohrleitungen vergrößerten Innendurchmesser angefertigt (siehe **Abb. 4.18**). Dies war nötig, da die verwendeten mehrkernigen Aromaten beim Auskondensieren zu Verstopfungen in der Rohrleitung hinter der Trennzelle führten. Durch den vergrößerten Durchmesser und ein Heizen des Glasrohrs mit einer Heizschnur, wurden die Verstopfungen vermieden und würden zudem durch das Glas sofort erkannt werden.

In die Trennzelle wird die zu testende Membran eingelegt. Sie liegt mit einem Filterpapier als Schutz auf einer porösen Edstahlsinterplatte und wird mit einem Dichtungsring (Viton, 5 mm dick, Innendurchmesser 68 mm, Freudenberg) fixiert (siehe **Abb. 4.19**). Ein weiterer Dichtungsring (Viton, 3 mm dick, Innendurchmesser 80 mm, Freudenberg) befindet sich in der äußeren Nut. Das Feed wird von oben seitlich auf die Membran geleitet und durch einen Ringkanal verteilt. Das Abfließen des Retentats in der Mitte der Membran gewährleistet, dass die gesamte Membranfläche überströmt wird. Auch im Unterteil der Trennzelle befindet sich ein Ringkanal, der das Permeat in die Mitte zum Auslass leitet. Die in dieser Arbeit verwendete Trennzelle hat eine aktive Membranfläche von $33,2 \text{ cm}^2$.

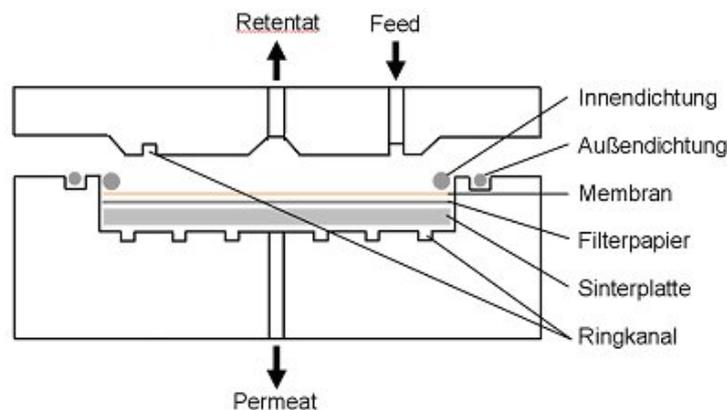


Abb. 4.19: Schematische Darstellung der Trennzelle

4.4.2 Durchführung der Messungen

4.4.2.1 Befüllen der Apparatur

Nach dem Zusammenbau der Einzelteile der Pervaporationsapparatur muss zunächst eine Dichtigkeitsprüfung durchgeführt werden. Bei hinreichender Dichtigkeit kann das Feedvorratsgefäß mit der Feedmischung befüllt werden, dabei sollten die Ventile V4 und V5 bzw. die Trennzelle durch eine eingelegte Membran geschlossen sein. Das Feedvorratsgefäß ist mit so viel Feed zu befüllen, dass der Flüssigkeitsspiegel oberhalb des Auslassrohres liegt (siehe **Abb. 4.17**), was einem Feedvolumen von ca. 1,3 Litern entspricht.

Ist die Apparatur erst einmal mit Feed befüllt, sollte die Trennzelle nur noch bei geschlossenen Ventilen V4 und V5 geöffnet werden, da sonst Feed aus dem Deckel der Zelle herauslaufen kann.

4.4.2.2 Einlegen der Membran

Beim Einlegen der Membran muss auf der Permeatseite Unterdruck herrschen. Dazu wird ein Probekolben angebracht, die Membranpumpe eingeschaltet und die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff befüllt. Die Ventile V6 und V7 (siehe **Abb. 4.15**) sind geschlossen. Die zu untersuchende zugeschnittene Membran mit bekannter Schichtdicke wird mit einem Filterpapier als Unterlage auf die gesinterte Metallplatte in der Trennzelle gelegt. Ein Innendichtungsring wird auf die Membran gelegt. Nun werden die Ventile V6 und V7 geöffnet, so dass die Membran angesaugt wird. Der Innendichtungsring muss angedrückt werden, bis er dicht abschließt und die Permeatseite evakuiert wird. Erst wenn der gewünschte Permeatdruck erreicht ist, wird der Deckel der Trennzelle aufgesetzt, gleichmäßig angeschraubt und die Trennzelle anschließend mit einem Heizband umwickelt.

4.4.2.3 Inbetriebnahme der Apparatur

Nach dem Einlegen der Membran muss auch die Feedseite der Apparatur in Betrieb genommen werden. Dazu schaltet man zunächst die Flüssigkeitspumpe ein, wobei darauf zu achten ist, dass diese langsam angefahren wird, um die Membran nicht sofort mit dem gesamten Volumenstrom zu belasten. Die Messungen werden bei einem Umwälzvolumen von ca. 0,3 Litern pro Minute durchgeführt. Dann wird das Relais eingeschaltet, womit automatisch auch die Heizsysteme mit Strom versorgt werden. An den Temperaturreglern können jetzt noch die gewünschten Temperaturen eingestellt werden. Die Apparatur braucht nun je nach eingestellter Temperatur mehrere Stunden, um diese zu erreichen.

4.4.2.4 Durchführung der Messung und Entnahme von Permeatproben

Hat die Apparatur die gewünschte Betriebstemperatur am Messpunkt direkt hinter der Trennzelle erreicht, wird nach Schließen der Ventile V6 und V7 ein neuer austarierter Probenkolben angehängt und nach Öffnen der Ventile die Zeit gestoppt. An Ventil V3 wird eine kleine Menge Feed zur Analyse entnommen. Je nach Massefluss wird nach ca. einer Stunde der Probenkolben zügig durch einen neuen austarierten Kolben ausgetauscht. Der Kolben mit dem eingefrorenen Permeat wird mit einem Silikonstopfen verschlossen und vorsichtig aufgetaut, wobei die Probe mehrfach vorsichtig belüftet werden muss, um ein unkontrolliertes Abspringen des Deckels zu vermeiden. Die Permeatmenge wird ausgewogen und der normierte Fluss berechnet. Es werden so lange Permeatproben

genommen, bis die Messwerte konstant sind und aus mehreren Proben, wie in **Kap. 4.4.3.2** beschrieben, der Mittelwert gebildet. Durch die langen Aufheiz- und Messzeiten erhält man die Pervaporationsdaten für eine Temperatur innerhalb von ein bis drei Messtagen.

4.4.2.5 Bestimmung des Flusses

Aus den ermittelten Größen, der Permeatmenge m , der Dicke der Membran d_M , der effektiven Membranfläche A , und der Messdauer t kann mit Hilfe von **Gl. 15** der normalisierte Fluss J_n berechnet werden.

$$J_n = J \cdot d_M = \frac{m \cdot d_M}{A \cdot t} \quad \text{Gl. 15}$$

Die Permeatproben werden mit etwas Aceton p.a. aus dem Probenkolben in GC-Vials gespült und zusammen mit den Feedproben gaschromatographisch untersucht. Aus den so ermittelten Konzentrationen des Aromats im Feed und Permeat aus mehreren Trennexperimenten kann nach **Gl. 10** wie in **Kap. 3.3.3** beschrieben der Anreicherungsfaktor β bestimmt werden.

4.4.2.6 Bestimmung der Anreicherung

Zur gaschromatographischen Analyse der Feed- und Permeatproben wurde ein Shimadzu GC 2010 mit Flammenionisationsdetektor und einer SGE-Säule verwendet. Bei der verwendeten Methode wurde eine Splittemperatur von 250 °C eingestellt. Die Ausgangstemperatur der Säule von 35 °C wurde für 0,3 Minuten gehalten, dann mit einer Aufheizrate von 50 °C/min auf 200 °C aufgeheizt und diese Temperatur 3,4 Minuten gehalten, so dass die Analyse einer Probe 7 Minuten dauerte. Der Flammenionisationsdetektor hatte eine Temperatur von 280 °C. Bei der Auswertung der Gaschromatogramme wurden nur die Peakflächen des *n*-Decans und Naphthalins berücksichtigt und als 100 Area % definiert. Aus der Peakfläche des Naphthalins im Vergleich zur Gesamtpeakfläche beider Peaks wurden die Area % des Naphthalins bestimmt und mit Hilfe der Kalibrierkurve (**Abb. 4.20**) in Gew. % umgerechnet. Der Anteil des *n*-Decans ergab sich aus der Differenz des Naphthalin-Anteils zu 100. Jede Feed- und Permeatprobe wurde drei Mal analysiert. Aus den erhaltenen Werten wurde ein Mittelwert gebildet.

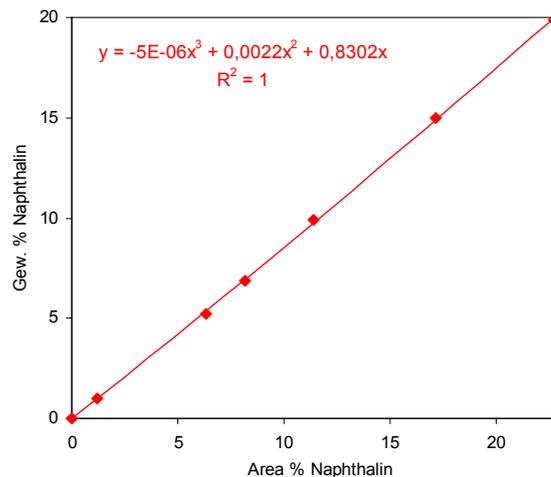


Abb. 4.20: Kalibrierkurve für Naphthalin

4.4.3 Fehlerbetrachtung

In der Literatur zur Pervaporation findet man meist keine Fehlerbetrachtung des Verfahrens bzw. der durch Pervaporation erhaltenen Ergebnisse. Dies führt zu der Annahme, dass die Pervaporation ein sehr exaktes Verfahren sei. In diesem Kapitel soll näher auf Messungenauigkeiten und die Genauigkeit der Ergebnisse eingegangen werden.

4.4.3.1 Fehler und ihre Ursachen

Jede Messung einer physikalischen Größe bedarf einer kritischen Betrachtung, da jede Messung durch die Unvollkommenheit der Messeinrichtung und des Messverfahrens beeinflusst wird. Auch unter optimalen Bedingungen liefern mehrere Messungen nicht das gleiche Resultat. Die Abweichungen vom „wahren Wert“ können verschiedene Ursachen haben, die in Abb. 4.21 graphisch dargestellt sind.

Grobe Fehler liegen vor, wenn Messapparaturen unsachgemäß angewendet oder physikalische Nebenbedingungen nicht beachtet werden. Diese Fehler sind vermeidbar und werden im Weiteren nicht berücksichtigt. Systematische Messunsicherheiten unterteilt man in bekannte und unbekannt systematische Messunsicherheiten. Die bekannten systematischen Abweichungen, wie z.B. falsche Nullpunkteinstellung eines Messgerätes, können erkannt und unterdrückt bzw. rechnerisch korrigiert werden. Die unbekannt systematischen Fehler versucht man zum Beispiel mit Hilfe der Angaben des Geräteherstellers eines Messinstruments abzuschätzen. Prinzipiell nicht vermeidbar sind die

unsystematischen Abweichungen, die auf zufälligen, statistischen Schwankungen beruhen. Mit diesen Abweichungen befasst sich die Fehlerrechnung, so dass die unsystematischen Messunsicherheiten empirisch bestimmbar sind.

Einige Objekte unterliegen auch natürlichen Schwankungen, so dass sie in Wahrheit nicht durch einen „wahren Wert“ dargestellt werden können.

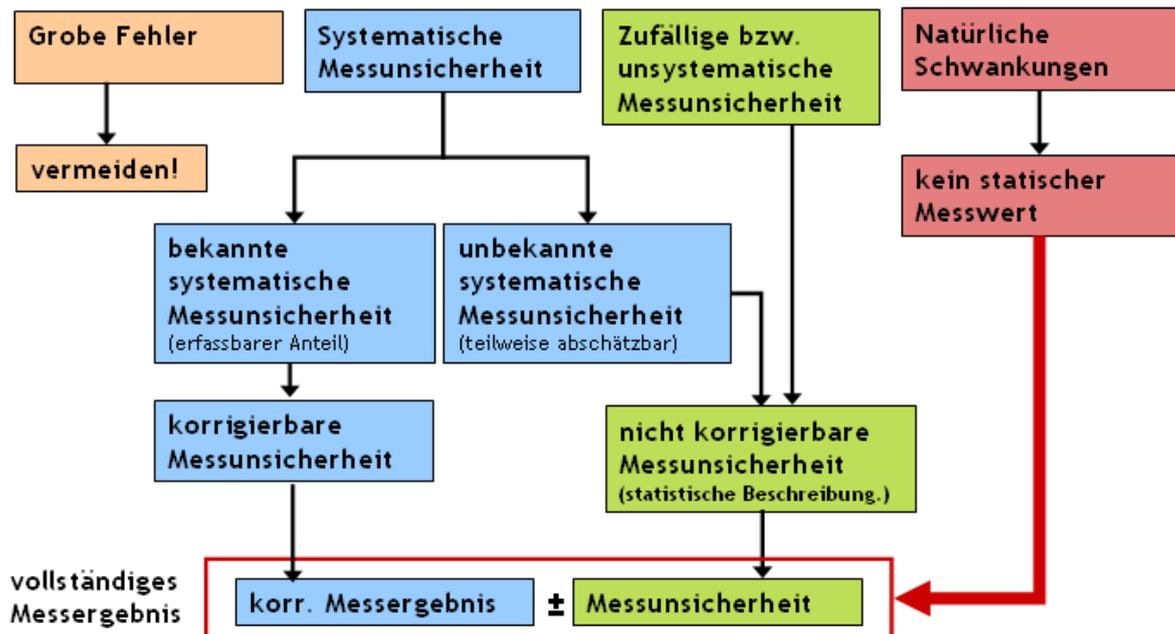


Abb. 4.21: Übersicht über die möglichen Fehler und Messunsicherheiten

4.4.3.2 Auswertung endlicher Messreihen

Bei einer endlichen Anzahl von Messwerten weist die resultierende Verteilung statistische Schwankungen auf. Für das wahre Maximum der Verteilung μ und die wahre Standardabweichung σ können nur Näherungswerte berechnet werden.

Die beste Näherung an den wahren Mittelwert μ ist der arithmetische Mittelwert \bar{x} , der sich aus der Summe aller Einzelmessungen x_i dividiert durch die Anzahl n der Messungen ergibt (Gl. 16).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Gl. 16}$$

Die beste Näherung an die wahre Standardabweichung σ ist die empirische Standardabweichung s . Sie berechnet sich nach Gl. 17.

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \quad \text{bzw.} \quad s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}{(n-1)}} \quad \text{Gl. 17}$$

Die Standardabweichung charakterisiert die Verteilung der Einzelmesswerte um den Mittelwert. Die Einzelmessungen liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 68,3 % im Intervall $\bar{x} \pm s$. Den Vertrauensbereich für den „wahren Wert“ gibt die Messunsicherheit u_z an (Gl. 18).

$$u_z = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Gl. 18}$$

Der Gewichtungsfaktor t ist abhängig vom vorgegebenen Vertrauensbereich und der Anzahl der Messungen und kann Tabellenwerken entnommen werden. Der Vertrauensbereich soll in dieser Arbeit wie in der Industrie üblich 95 % betragen, das heißt, dass der wahre Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % im Intervall $\bar{x} \pm u_z$ liegt.

Eine bessere Vorstellung über die Genauigkeit des Mittelwertes erhält man im Allgemeinen, wenn man die Messunsicherheit zum Mittelwert in Relation setzt. Man definiert die relative Messunsicherheit u_{rel} nach Gl. 19. Diese ist oft aussagekräftiger und wird auch in Prozent angegeben.

$$u_{rel} = \frac{u_z}{\bar{x}} \quad \text{Gl. 19}$$

4.4.3.3 Fehlerfortpflanzung

Das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz berücksichtigt, dass alle Messgrößen x, y, \dots aus denen eine Größe G nach $G = f(x, y, \dots)$ berechnet wird mit den Messungenauigkeiten u_x, u_y, \dots behaftet sind, die in das Ergebnis einfließen.

Die beste Näherung für die zu berechnende Größe ergibt sich durch Einsetzen der Mittelwerte der Messgrößen in die Bestimmungsgleichung (Gl. 20):

$$\bar{G} = f(\bar{x}, \bar{y}, \dots) \quad \text{Gl. 20}$$

Die Messunsicherheit des Resultats lässt sich nach Gl. 21 bestimmen.

$$u_G = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \cdot u_x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \cdot u_y\right)^2 + \dots} \quad \text{Gl. 21}$$

Der Gewichtungsfaktor $(\partial f / \partial x)$ für die Messunsicherheit u_x ist die partielle Ableitung der Funktion $f(x, y, \dots)$. Gl. 21 lässt sich für die Berechnung der relativen Messunsicherheit u_G / \bar{G} bei mathematischen Zusammenhängen der Form $R = x \cdot y$ oder $R = x / y$ zu Gl. 22 vereinfachen.

$$\frac{u_G}{\bar{G}} = \sqrt{\left(\frac{u_x}{\bar{x}}\right)^2 + \left(\frac{u_y}{\bar{y}}\right)^2} \quad \text{Gl. 22}$$

Die Multiplikation der relativen Messunsicherheit mit dem Mittelwert liefert dann wieder die absolute Messunsicherheit.

4.4.3.4 Auftretende Abweichungen bei der Pervaporation

Es wird davon ausgegangen, dass grobe Fehler und bekannte systematische Messabweichungen bei den durchgeführten Pervaporationsmessungen vermieden wurden. Es können unbekannte systematische Abweichungen auftreten, die zum Beispiel auf konstruktiven Ungenauigkeiten der Messinstrumente wie Waage, Mikrometerschraube, Gaschromatograph usw. beruhen. Unsystematische Messungenauigkeiten durch zufällige statistische Schwankungen können nie vermieden werden und treten demzufolge auch bei der Pervaporation auf.

Ein wichtiger und entscheidender Punkt bei der Pervaporation scheinen die natürlichen Schwankungen zu sein. Die zu bestimmenden Größen Fluss und Anreicherungsfaktor sind keine statischen Größen. Während eines Messintervalls von ca. einer Stunde gibt es keinen wahren Fluss bzw. wahren Anreicherungsfaktor, der das System beschreibt. Während jeder Einzelmessung kommt es durch die Permeation der Komponenten auf die Permeatseite zu einem Anstieg des Vakuums bzw. durch Öffnen des Magnetventils zu einem Abfall des Vakuums, kleine Temperaturschwankungen können auftreten, die Feedkonzentration verändert sich minimal usw.. Alle diese Faktoren beeinflussen den Fluss und den Anreicherungsfaktor. Demzufolge existiert während einer Einzelmessung kein wahrer Fluss bzw. Anreicherungsfaktor, sondern nur ein Bereich in dem diese schwanken. Zu den Schwankungen der Einzelmessungen um den wahren Wert kommen in diesem Fall noch die natürlichen Schwankungen des wahren Wertes. Dies soll in **Abb. 4.22** veranschaulicht werden.

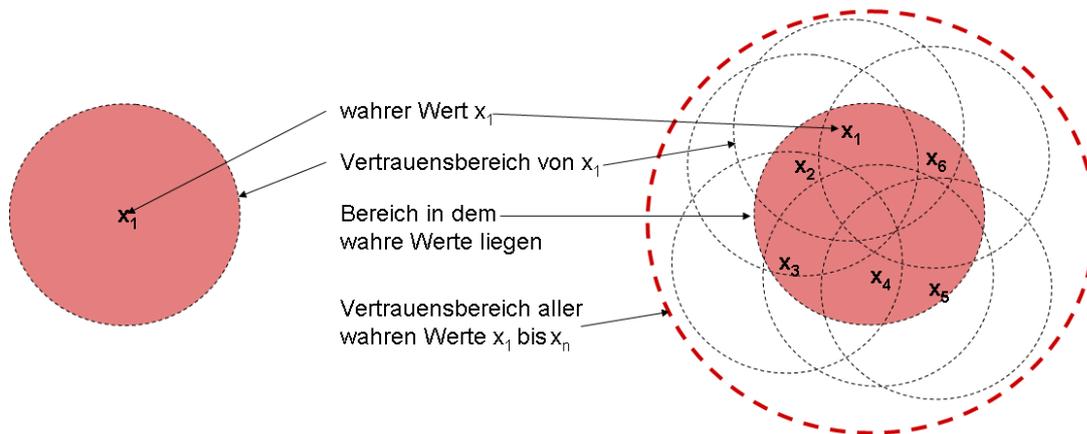


Abb. 4.22: Unterschiedliche Vertrauensbereiche durch natürliche Schwankungen des wahren Wertes

Dies führt dazu, dass die aus den Pervaporationsexperimenten erhaltenen Ergebnisse mit relativ großen Unsicherheiten behaftet sind, was aber unter Berücksichtigung der vorangegangenen Erläuterung nicht verwunderlich ist.

4.4.3.5 Messunsicherheit des Flusses

Zur Berechnung des Flusses werden die Permeatmengen m_p , die in bestimmten Zeitintervallen t auskondensiert werden, gewogen. Man erhält mehrere Werte für m , die für eine Versuchsanordnung gelten. Grob abweichende Werte bzw. Werte die vor Einstellung des Gleichgewichtszustandes erhalten wurden, werden nicht berücksichtigt. Aus den Werten m_i wird nach Gl. 16 der Mittelwert \bar{m} gebildet. Für die Messwerte $m_1=2,0186 \text{ g}$, $m_2=1,8130 \text{ g}$, $m_3=1,6583 \text{ g}$, $m_4=1,7229 \text{ g}$, $m_5=1,6562 \text{ g}$ und $m_6=1,6796 \text{ g}$ ergibt sich zum Beispiel folgender Mittelwert.

$$\bar{m} = \frac{\sum m_i}{n} = \frac{2,0186 \text{ g} + 1,8130 \text{ g} + 1,6583 \text{ g} + 1,7229 \text{ g} + 1,6562 \text{ g} + 1,6796 \text{ g}}{6} = 1,7581 \text{ g} \quad \text{Gl. 23}$$

Die Standardabweichung berechnet man dann nach Gl. 17 und erhält:

$$s_m = \sqrt{\frac{\sum m_i - (\sum m_i)^2 / n}{(n-1)}} = 0,1404 \text{ g} \quad \text{Gl. 24}$$

Für 6 Messwerte und den vorgegebenen Vertrauensbereich von 95 % ergibt sich ein Gewichtungsfaktor von $t=2,57$, der in Gl. 18 einzusetzen ist.

$$u_m = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} = 2,57 \cdot \frac{0,1404\text{g}}{\sqrt{6}} = 0,1474\text{g} \quad t = 2,57 \quad \text{für } n = 6, P = 95\% \quad \text{Gl. 25}$$

Für die als Beispiel gewählte Pervaporationsmessung erhält man als Ergebnis für die Permeatmenge $\bar{m} = (1,7581 \pm 0,1474) \text{g}$.

Um nun den Fluss mit der dazugehörigen Unsicherheit zu berechnen, wird zunächst der Mittelwert nach Gl. 20 berechnet, was für den Fluss Gl. 26 entspricht.

$$\bar{J}_n = \frac{\bar{m} \cdot \bar{d}_M}{A \cdot \bar{t}} \quad \text{Gl. 26}$$

Zur Berechnung der Messunsicherheit, muss Gl. 15 in Gl. 22 eingesetzt werden. Man erhält Gl. 27.

$$\frac{u_{J_n}}{\bar{J}_n} = \sqrt{\left(\frac{u_m}{\bar{m}}\right)^2 + \left(\frac{u_{d_M}}{\bar{d}_M}\right)^2 + \left(\frac{u_A}{\bar{A}}\right)^2 + \left(\frac{u_t}{\bar{t}}\right)^2} \quad \text{Gl. 27}$$

Zur Berechnung von \bar{J}_n und u_{J_n} / \bar{J}_n werden noch die Mittelwerte der Membrandicke \bar{d}_M , der Membranfläche \bar{A} und der Messzeit \bar{t} mit den dazugehörigen Messunsicherheiten u_{d_M} , u_A und u_t benötigt. Die Membrandicke einer Membran wurde an zwölf Stellen bestimmt und daraus ein Mittelwert gebildet, dies wurde mehrmals wiederholt, so dass man daraus erneut einen Mittelwert mit der dazugehörigen Messunsicherheit bestimmen konnte. Die so ermittelte Messunsicherheit von $u_{d_M} = 1,5 \mu\text{m}$ wurde dann als allgemeine Messunsicherheit für die Membrandickenbestimmung angenommen und im Folgenden nur noch ein Membrandickenmittelwert aus zwölf Einzelmessungen bestimmt. Die Messunsicherheiten der Membranfläche und der Zeit wurden einmalig abgeschätzt. Für die Membranfläche wurde eine Messunsicherheit von $u_A = 0,00001 \text{m}^2$ angenommen und für die Unsicherheit der Zeitmessung $u_t = 0,008 \text{h}$ eingesetzt, was einer Ungenauigkeit von 30 Sekunden entspricht. Einsetzen aller Werte in Gl. 27 ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{u_{J_n}}{\bar{J}_n} &= \sqrt{\left(\frac{u_m}{\bar{m}}\right)^2 + \left(\frac{u_{d_M}}{\bar{d}_M}\right)^2 + \left(\frac{u_A}{\bar{A}}\right)^2 + \left(\frac{u_t}{\bar{t}}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{0,1474 \cdot 10^{-3} \text{kg}}{1,7581 \cdot 10^{-3} \text{kg}}\right)^2 + \left(\frac{1,5 \mu\text{m}}{39,08 \mu\text{m}}\right)^2 + \left(\frac{0,00001 \text{m}^2}{0,00332 \text{m}^2}\right)^2 + \left(\frac{0,008 \text{h}}{1,0 \text{h}}\right)^2} \\ &= 0,0916 \end{aligned} \quad \text{Gl. 28}$$

Das Ergebnis für den Fluss lässt sich dann in verschiedenen Formen ausdrücken:

- absolute Messunsicherheit: $J_n = (20,71 \pm 1,90) \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
- relative Messunsicherheit: $J_n = 20,71 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (1 \pm 9,2\%)$

Im Folgenden wird das Ergebnis mit seiner relativen Messunsicherheit angegeben, da dies den Vergleich der Messunsicherheiten mehrerer Ergebnisse vereinfacht.

4.4.3.6 Messunsicherheit des Anreicherungsfaktors

Zur Bestimmung des Anreicherungsfaktors werden die Permeatproben gaschromatographisch untersucht. Man erhält mehrere Werte für die Feedkonzentration w_F und die Permeatkonzentration w_P , die für eine Versuchsanordnung gelten, so dass wieder nach **Gl. 16**, **Gl. 17** und **Gl. 18** Mittelwerte, Standardabweichungen und Messunsicherheiten berechnet werden können.

Da sich der Anreicherungsfaktor β aus dem Quotienten der Permeatkonzentration w_P und der Feedkonzentration w_F ergibt, kann zur Berechnung der relativen Messunsicherheit wieder die vereinfachte Form des Fehlerfortpflanzungsgesetzes aus **Gl. 22** verwendet werden.

$$\frac{u_\beta}{\beta} = \sqrt{\left(\frac{u_{w_P}}{\bar{w}_P}\right)^2 + \left(\frac{u_{w_F}}{\bar{w}_F}\right)^2} \quad \text{Gl. 29}$$

4.4.3.7 Beurteilung der berechneten Messunsicherheiten

Bei der Darstellung der Ergebnisse der Pervaporationsexperimente in Diagrammform wurden die berechneten absoluten Messunsicherheiten als Fehlerbalken angegeben. Zusätzlich wurde ein Fit durch die Messwerte gelegt. Als Beispiel sind in **Abb. 4.23** die Pervaporationsdaten einer Octandiol vernetzten 9:1-Membran dargestellt. Die Fehlerbalken sind in diesem Beispiel zur Veranschaulichung durch die relativen Messunsicherheiten ergänzt.

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass vor allem bei kleinen Anreicherungsfaktoren und kleinen Flüssen bzw. bei niedrigen Temperaturen große Messunsicherheiten von über 30 % auftreten. Ab 100 °C sind die Messunsicherheiten deutlich kleiner. Dieses Verhalten findet sich in allen untersuchten Messreihen wieder. Lässt man die Werte von 60 °C und 80 °C außer Acht kann man für den Anreicherungsfaktor von einer mittleren Messunsicherheit von

ca. 4 % und für den Fluss von ca. 10 % ausgehen. Diese Messunsicherheiten müssen bei der Beurteilung der Pervaporationsergebnisse berücksichtigt werden.

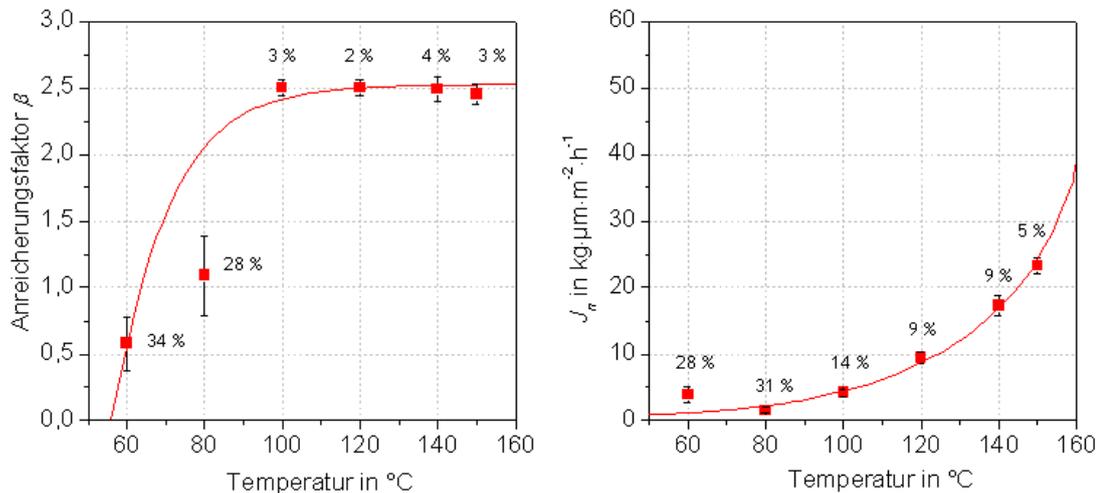


Abb. 4.23: Temperaturabhängige Pervaporationsmessung: 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt, Naphthalin(5 Gew. %)/*n*-Decan, 15-20 mbar Permeatdruck

4.4.4 Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurden Pervaporationsmessungen zur Trennung von Toluol(20 Gew. %)/*iso*-Octan an zwei verschiedenen Pervaporationsapparaturen mit unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membranen unterschiedlicher Chargen durchgeführt. Apparatur 1 ist die in dieser Arbeit, Apparatur 2 die von Bettermann^[77] verwendete Apparatur. Die Messergebnisse sind in **Tab. 4.6** gegenüber gestellt.

Tab. 4.6: Vergleich von an unterschiedlichen Apparaturen gemessenen Pervaporationsergebnissen

	β	u_{β} %	J_n $\text{kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	u_{J_n} %
Apparatur 1	3,34	1,5	4,23	11,8
Apparatur 2 ^[77]	3,56	1,6	4,23	12,2

Die Ergebnisse stimmen sehr gut überein, was auf Grund der hohen Messunsicherheit vor allem des Flusses nicht in dem Maße zu erwarten war. Die Werte für den Fluss sind identisch, haben aber beide eine Messunsicherheit von ca. 12 %. Die Anreicherungs-faktoren weichen um ca. 4 % voneinander ab, was im Rahmen der mit Hilfe der Fehlerrechnung bestimmten Messunsicherheit liegt. Die an zwei Apparaturen mit unvernetzten 9:1-Membranen aus unterschiedlichen Polymerchargen gemessenen Trenndaten sind demnach im Rahmen der Messunsicherheit vergleichbar und reproduzierbar.

5 Diskussion der Ergebnisse

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die für die hergestellten Polymere und Membranen mit Hilfe von spektroskopischen Methoden, Zug/Dehnungs-Versuchen, Säurezahlbestimmung und Weitwinkelröntgendiffraktometrie erhaltenen Ergebnisse dargestellt und bewertet. Außerdem wird die Eignung der verschiedenen Methoden zur Charakterisierung der Membranmaterialien und zur Vorhersage der Trenneigenschaften diskutiert.

Im zweiten Teil des Kapitels werden die mit verschiedenen Membranen durchgeführten temperaturabhängigen Pervaporationsexperimente mit einer (5 Gew. %)/*n*-Decan-Mischung vorgestellt. Besonders wird der Einfluss der Temperatur und der aromatischen Komponente sowie der verschiedenen Membranmodifizierungsmöglichkeiten wie Konditionierung, Polymerzusammensetzung und Vernetzung auf die Trenneigenschaften untersucht, diskutiert und mit der Literatur verglichen.

5.1 Charakterisierung der Polymere und Membranen

5.1.1 ¹H-NMR, GPC und DSC

Die ¹H-NMR-Spektren wurden nach der in Kap. 4.3.1.4 beschriebenen Methode ausgewertet. In Tab. 5.1 sind die für die untersuchten Polymere gefundenen Intensitäten zusammengestellt. Die gefundenen Signale und deren Intensitäten passen gut zu den erwarteten Werten. Dass beim 49:1-Polymer die Abweichungen am größten sind, liegt vermutlich an der Schwierigkeit sehr kleine Signale neben sehr großen auswerten zu müssen.

Tab. 5.1: Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, DMSO-d_6)

δ ppm	Multiplizität	Intensität			Zuordnung
		4:1	9:1	49:1	
2,08	s	48,00 (48)	108,00(108)	588,00 (588)	d
7,87	br. s	0,66 (1)	1,08 (1)	2,54 (1)	e
7,98	br. s	17,49 (20)	40,60 (40)	201,12 (200)	a, c
8,15	br. s	1,51 (2)	2,06 (2)	4,04 (2)	f
8,21	br. s	9,75 (10)	21,30 (20)	101,28 (100)	b

() theoretisch erwartete Intensität

Die aus GPC-Messungen erhaltenen Molekulargewichte M_w der hergestellten Polymere unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung liegen zwischen $27.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $64.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (siehe Tab. 5.2). Bei der Auswertung wurde für alle Proben ein dn/dc von $0,148 \text{ ml/g}$ eingesetzt, das für ein 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Polymer ermittelt wurde. Bei allen Proben tritt ein schmaler niedermolekularer Peak auf, der unter der Annahme, dass es sich um die gleiche Verbindung wie beim Hauptpeak handelt, mit in die Auswertung einbezogen wurde. Es fällt auf, dass die Wiederfindungsraten m_{cal} für die untersuchten Polymere höher sind als die eingewogenen Substanzmengen. Dies könnte zwei Ursachen haben: Entweder ist das eingesetzte Verhältnis dn/dc nicht exakt richtig oder bei dem mit ausgewerteten niedermolekularen Peak handelt es sich um eine andere Substanz^[78]. Beides würde sich geringfügig auf das errechnete Molekulargewicht auswirken und wird in dieser Arbeit berücksichtigt.

Tab. 5.2: Molekulargewichte der untersuchten Polymere

	M_w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	m_{cal} %
6FDA-4MPD/DABA 4:1 unvernetzt	40.300	110,8
6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt	63.700	103,7
6FDA-4MPD/DABA 49:1 unvernetzt	27.300	112,5

DSC-Untersuchungen ergaben für alle vermessenen Membranen Glasübergangstemperaturen im Bereich von ca. $410 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $422 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Tab. 5.3). Die für die unvernetzte 6FDA-4MPD/DABA 4:1-Membran gefundene Glasübergangstemperatur von $411 \text{ }^\circ\text{C}$ korreliert mit der in der Literatur angegebenen von $413,8 \text{ }^\circ\text{C}$.^[46] Die gefundenen Werte für den Masseverlust sind mit ca. 5 % bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ für die unvernetzte 9:1-Membran recht hoch (siehe Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Glasübergangstemperaturen und Masseverlust einiger Membranen

	T_g °C	Masseverlust		
		200 °C	300 °C	400 °C
6FDA-4MPD/DABA 4:1 unvernetzt	411	-	-	-
6FDA-4MPD/DABA 4:1 Octandiol vernetzt	422	-	-	-
6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt	415	0,65 %	2,96 %	4,94 %
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt	414	0,76 %	3,06 %	6,14 %

- nicht untersucht

Wieneke fand für eine unvernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membran mit einem Molekulargewicht von 116.700 g/mol eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur von 460 °C und geringere Masseverluste von nur 0,2 % bei 300 °C bzw. 0,6 % bei 400 °C.^[79] Die thermische Stabilität scheint stark vom Molekulargewicht des Polymers bzw. von im Polymer enthaltenen Verunreinigungen abhängig zu sein. Durch Verunreinigungen wird kein so großes Molekulargewicht erreicht, was zu geringerer thermischer Stabilität führt.

5.1.2 Charakterisierung mittels FT-IR-Spektroskopie

5.1.2.1 FT-IR für unterschiedliche Polymerzusammensetzungen

In Abb. 5.1 sind die FT-IR-Spektren von 6FDA-4MPD/DABA m:n unvernetzt mit den verschiedenen Zusammensetzungen 1:2, 2:1, 4:1, 9:1 und 49:1 im Vergleich dargestellt.

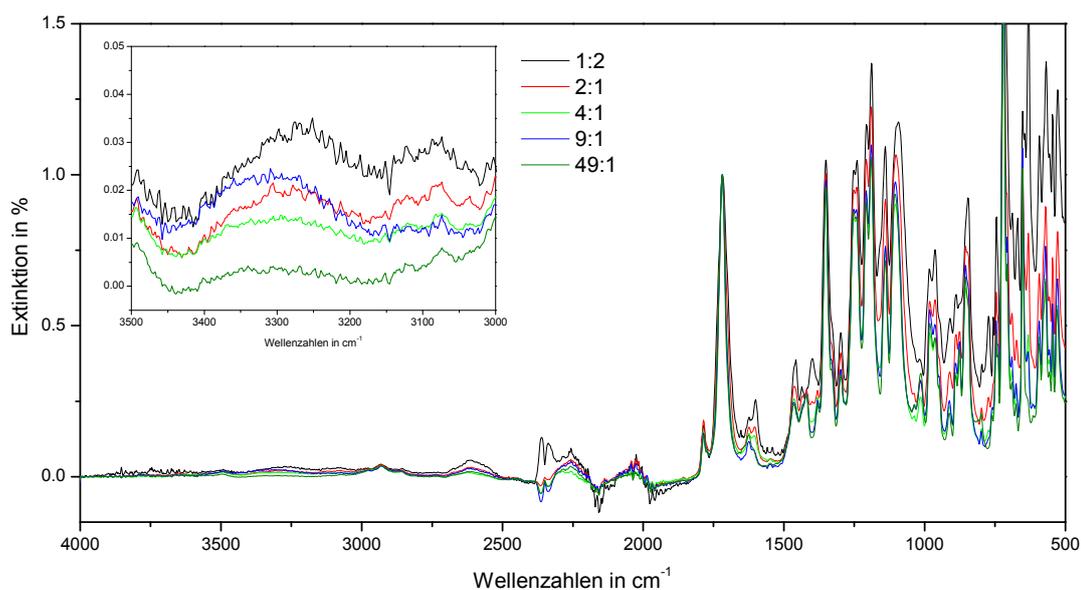


Abb. 5.1: Vergleich der FT-IR-Spektren von 6FDA-4MPD/DABA 1:2, 2:1, 4:1, 9:1 und 49:1

Die Polymere unterscheiden sich in ihrem Carboxylgruppenanteil deutlich. Das 1:2-Copolyimid hat in zwei von drei Wiederholungseinheiten eine freie Carboxylgruppe, während das 2:1-Copolyimid in jeder dritten, das 4:1-Copolyimid in jeder fünften, das 9:1-Copolyimid in jeder zehnten und schließlich das 49:1-Copolyimid in jeder fünfzigsten Wiederholungseinheit eine freie Carboxylgruppe besitzt. Die Extinktion der O-H-Valenz-Schwingung der Carboxylgruppe bei ca. 3300 cm^{-1} sollte also vom 1:2-Polymer zum 49:1-Copolymer abnehmen. Tatsächlich findet man eine Abnahme der Banden bei 3300 cm^{-1} vom 1:2- zum 2:1-, 4:1- und 49:1-Polymer. Nur die Bande des 9:1-Polymers passt nicht genau in die Reihenfolge.

5.1.2.2 FT-IR für unvernetzte und verschieden vernetzte Membranen

In **Abb. 5.2** sind die FT-IR-Spektren einer unvernetzten und mehrerer mit verschiedenen Diolen vernetzten 9:1-Membranen zusammengestellt.

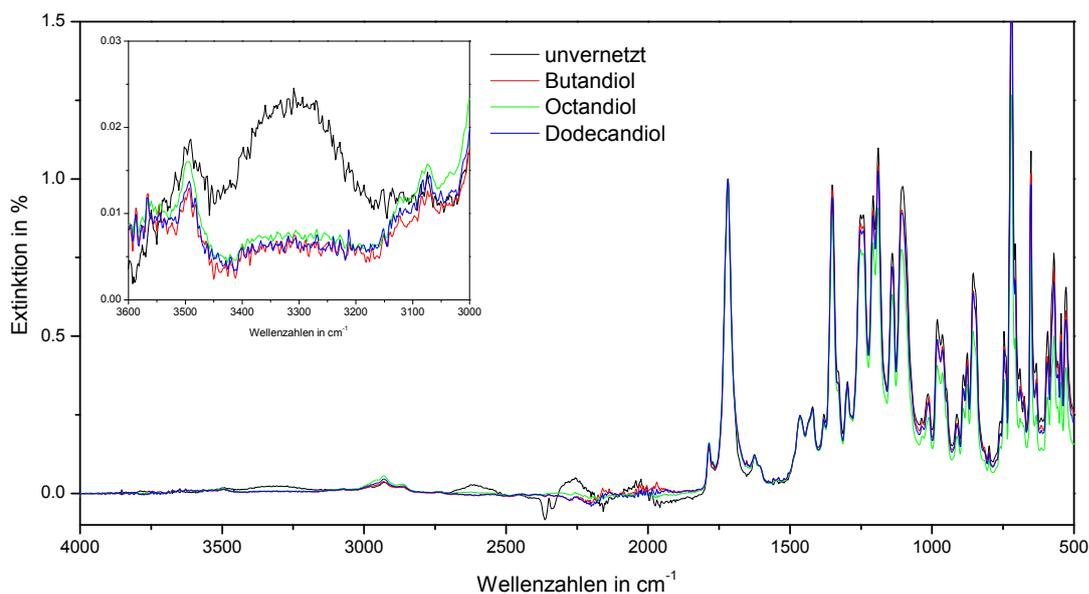


Abb. 5.2: Vergleich der FT-IR-Spektren von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt und mit verschiedenen Vernetzern

Die unvernetzte Membran hat den größten Anteil an freien Carboxylgruppen. Man würde deshalb erwarten, dass die Bande der O-H-Valenz-Schwingung der Carboxylgruppe bei 3300 cm^{-1} bei der unvernetzten Membran die größte Extinktion aufweist und die Extinktion bei den vernetzten Membranen deutlich geringer ist, da die freien Carboxylgruppen durch die Vernetzungsreaktion verestert werden. Bei gleichem Umsatz der Vernetzungsreaktion

für die verschiedenen Diole sollten die Extinktionen der O-H-Schwingung der Carboxylgruppen für alle Vernetzer in etwa identisch sein. Tatsächlich findet man für die unvernetzte Membran eine hohe Extinktion, während die Butandiol, Octandiol und Dodecandiol vernetzten Membranen die gleiche, deutlich geringere Extinktion aufweisen. Dies zeigt, dass eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hat. Eine quantitative Aussage über den Umsatz der Vernetzungsreaktion bzw. über den erreichten Vernetzungsgrad lässt sich aber an Hand der IR-Spektren nicht treffen, da der Vergleich zu einer Vernetzung von 100 % fehlt.

5.1.3 Zug/Dehnungs-Versuche

5.1.3.1 Einfluss der Vernetzung und der Konditionierung

Mit Hilfe von Zug/Dehnungs-Versuchen sollte zunächst der Einfluss der Vernetzung und der Einfluss der Quellung auf die mechanischen Eigenschaften der Membranen untersucht werden. Dazu wurden unvernetzte und vernetzte 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membranen trocken und in Naphthalin(5 Gew. %)/*n*-Decan gequollen eingesetzt. Die Durchführung und Auswertung der Versuche erfolgte wie in **Kap. 4.3.3** beschrieben.

Zunächst soll der Kurvenverlauf der Zug/Dehnungs-Diagramme (σ/ε -Diagramme) betrachtet werden. Dieser ist für alle untersuchten Membranen sehr ähnlich (siehe **Abb. 4.10**). Vergleicht man diesen Kurvenverlauf mit den in **Abb. 4.9** dargestellten Kurven, ist eindeutig zu erkennen, dass es sich bei dem untersuchten Polymer um ein sprödes Material handelt. Da, wie bereits erwähnt, alle Membranen den gleichen Kurvenverlauf zeigen, sind demnach alle untersuchten Membransorten spröde.

Die aus den Zug/Dehnungs-Versuchen erhaltenen Ergebnisse der bei Raumtemperatur untersuchten Membransorten sind in **Tab. 5.4** zusammengestellt. Die gefundenen Werte für die Reißdehnung, die Reißspannung und die E-Moduln liegen für die meisten Membransorten recht nahe beieinander. Lediglich zwei Werte weichen deutlich und über die in **Kap. 4.3.3.4** festgelegte Messunsicherheit hinaus von den anderen Werten ab. Die gequollene unvernetzte 9:1-Membran hat mit 5,1 % eine deutlich höhere Reißdehnung und mit 84 MPa eine deutlich höhere Reißspannung als die anderen untersuchten Membranen. Auch das E-Modul ist für diese Membran am größten. Die Konditionierung scheint bei der

unvernetzten Membran einen großen Effekt zu haben, so dass sich die Membran deutlich elastischer und widerstandsfähiger verhält.

Tab. 5.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Zug/Dehnungs-Versuche bei Raumtemperatur

	Reißdehnung ε_R %	Reißspannung σ_R MPa	E-Modul E MPa
9:1 uv, trocken	3,77 (1,0%)	56,68 (3,1%)	1944 (3,8%)
9:1 uv, gequollen	5,10 (5,7%)	83,63 (1,9%)	2260 (2,1%)
9:1 OcDi, trocken	3,68 (18,2%)	68,88 (13,5%)	2148 (3,8%)
9:1 OcDi, gequollen	3,36 (8,0%)	66,09 (2,3%)	2138 (4,8%)

() prozentuale Standardabweichung

Für die meisten Membransorten liegt die Reißdehnung bei Werten um 3,6 %, was einer geringen Elastizität entspricht. Der Vergleich der gefundenen Reißdehnung mit Standardpolymeren in Tab. 5.5 zeigt, dass die Copolyimide wie Polymethylmetacrylat (PMMA), Polystyrol (PS) und Styrol/Acrylnitril-Copolymer (SAN) sehr niedrige Reißdehnungen aufweisen. Die Reißspannung ist ebenfalls für die meisten untersuchten Membranen ähnlich und liegt bei ca. 64 MPa. In dieser Größenordnung liegen auch die Reißspannungen bzw. Streckspannungen einiger Standardpolymere wie Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC). Die gefundenen E-Moduln von ca. 2080 MPa gliedern sich im Vergleich mit Standardpolymeren im unteren Bereich in der Nähe von Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer (ABS) und Polycarbonat (PC) ein.

Tab. 5.5: Mechanische Eigenschaften von Standardpolymeren^[80]

Polymer	Abk.	Reißdehnung ε_R %	Reißspannung σ_R MPa	E-Modul E MPa
Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer	ABS	20	37	2400
Polyamid 6	PA-6	70/200	(80/50)*	3000/1500
Polycarbonat	PC	>80	(63)*	2400
Polyetheretherketon	PEEK	>60	(97)*	3600
Polyetherimid	PEI	60	85	3200
Polyethylen	PE-HD	>400	(30)*	1350
Polyethylenterephthalat	PET	70	(80)*	2800
Polymethylmetacrylat	PMMA	3,5	73	3200
Polyoxymethylen	POM-H	50	70	3100
Polypropylen	PP-H	700	(33)*	1450
Polystyrol	PS	3	55	3200
Polytetrafluorethen	PTFE	350	10	(420)**
Polyvinylchlorid	PVC-U	15	(58)*	3000
Styrol/Acrylnitril-Copolymer	SAN	4	84	3900

* Streckspannung, **E-Modul aus Biegeversuch

-H Homopolymer, -U Polymer ohne Weichmacher (unplasticized)

5.1.3.2 Rückschlüsse auf die Glasübergangstemperatur gequollener Membranen

Von besonderem Interesse war die Fragestellung, ob sich gequollene Membranen bei hohen Temperaturen, wie sie in den Pervaporationsexperimenten auftreten, noch unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur und damit im glasartigen Zustand befinden. Es wurde die Vermutung geäußert, dass die Herabsetzung der Glasübergangstemperatur durch die Quellung der Membran so gravierend sein könnte, dass sich das Membranpolymer bei Temperaturen von ca. 130 °C schon unterhalb seiner Glasübergangstemperatur und damit im gummiartigen Zustand befinden könnte. Dies wurde als eine mögliche Erklärung des verbesserten Flusses mit steigender Temperatur angesehen.^[81]

Durch Zug/Dehnungs-Versuche bei 130 °C sollte diese Frage beantwortet werden. In **Abb. 5.3** sind die σ/ϵ -Diagramme von unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membranen bei Raumtemperatur und bei 130 °C gegenüber gestellt.

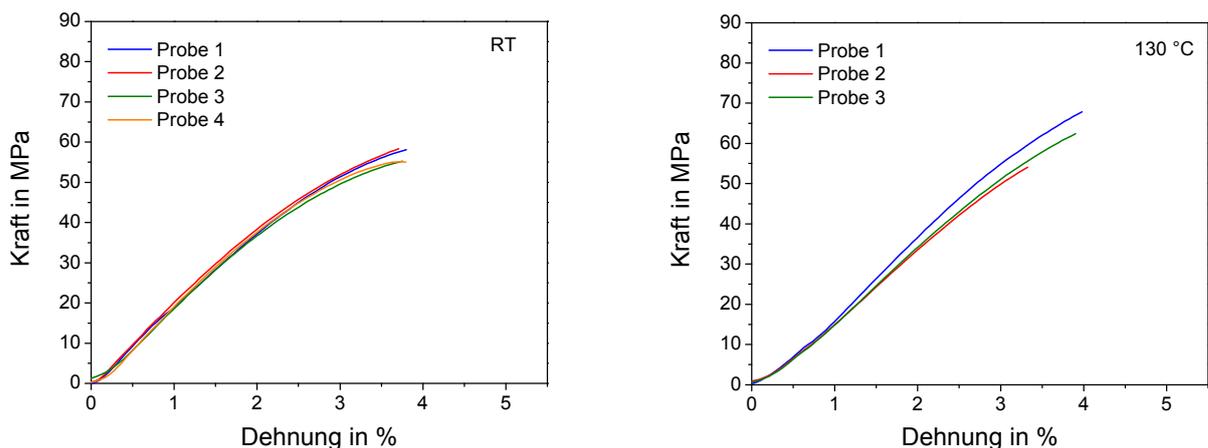


Abb. 5.3: Vergleich der σ/ϵ -Diagramme von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt, trocken, bei RT (links) und bei 130 °C (rechts)

Die beiden in **Abb. 5.3** dargestellten Zug/Dehnungs-Diagramme unterscheiden sich kaum, ihre Kurvenverläufe sind nahezu identisch, nur die Werte weichen etwas ab. Die Erhöhung der Temperatur auf 130 °C scheint keine drastischen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Copolyimide zu haben. Bei 130 °C liegen die E-Moduln allerdings alle etwas niedriger, um 1550 MPa statt um 2080 MPa wie bei Raumtemperatur. In **Tab. 5.6** sind die Ergebnisse aller bei 130 °C untersuchten Membranen zusammengestellt.

Tab. 5.6: Zusammenfassung der Ergebnisse der Zug/Dehnungs-Versuche bei 130 °C

	Reißdehnung ε_R %	Reißspannung σ_R MPa	E-Modul E MPa
9:1 uv, trocken	3,71 (9,2%)	61,28 (11,4%)	1662 (2,8%)
9:1 uv, gequollen	2,62 (9,1%)	37,02 (17,8%)	1468 (11,3%)
9:1 OcDi, trocken	3,71 (9,3%)	61,31 (11,3%)	1670 (2,7%)
9:1 OcDi, gequollen	3,71 (5,8%)	56,20 (9,4%)	1505 (12,1%)

() prozentuale Standardabweichung

Eine große Änderung der Eigenschaften ist nur bei der gequollenen unvernetzten 9:1-Membran zu beobachten. Diese hat mit 2,6 % eine deutlich geringere Reißdehnung, mit 37 MPa eine deutlich geringere Reißspannung und mit 1468 MPa ein geringeres E-Modul als die anderen untersuchten Membranen. Um beurteilen zu können, ob das veränderte Verhalten dieser Membran auf die Überschreitung der Glasübergangstemperatur zurückzuführen ist, ist in **Abb. 5.4a)** dargestellt, wie sich eine Temperaturerhöhung auf das Zug/Dehnungs-Verhalten von PMMA, eines Polymers mit bekannter Glasübergangstemperatur, auswirkt. Alle aus dem Zug/Dehnungs-Diagramm zu ermittelnden Größen ändern sich mit steigender Temperatur stark. Während die Reißdehnung mit der Temperatur stark zunimmt, nehmen Reißspannung und E-Modul stark ab. Bei einer Temperatur von 20 °C, bei der üblicherweise Zug/Dehnungs-Versuche durchgeführt werden, zeigt PMMA mit einer Reißdehnung von ca. 7 % und einer Reißspannung von ca. 58 MPa ein sprödes Verhalten. Ab ca. 45 °C geht PMMA von hart und spröde in einen weichen, zähen Zustand über. Die Reißdehnung liegt jetzt bei ca. 25 %. Berücksichtigt man die Glasübergangstemperatur von PMMA, die ca. 105 °C beträgt, ist zu erkennen, dass sich die mechanischen Eigenschaften von PMMA bereits deutlich bei Temperaturen ändern, die noch 50 °C unterhalb der Glastemperatur liegen.

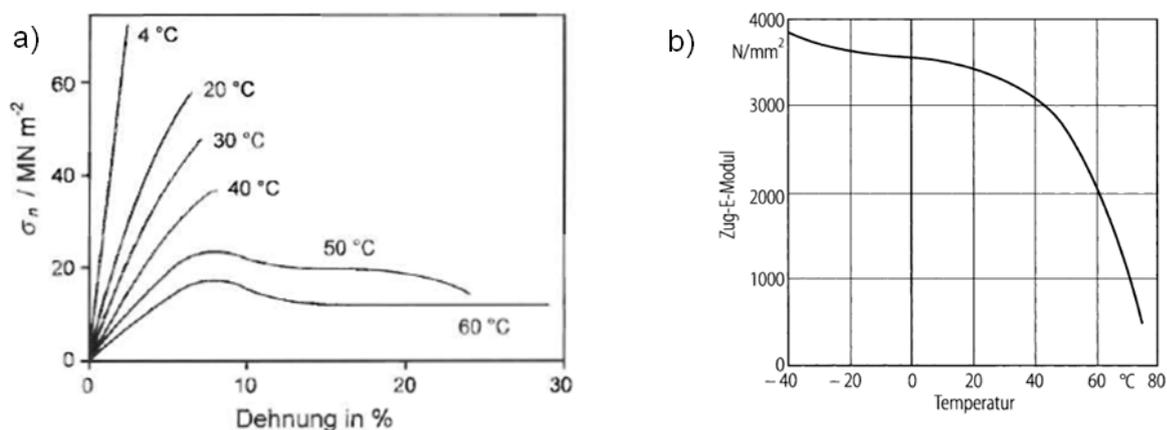


Abb. 5.4: a) Temperaturabhängigkeit des Zug/Dehnungs-Verhaltens von PMMA^[82]
 b) Temperaturabhängigkeit des E-Moduls von PVC^[37]

Auch an Hand der Temperaturabhängigkeit des *E*-Moduls von PVC (siehe **Abb. 5.4b**) ist deutlich zu erkennen, dass sich die mechanischen Eigenschaften schon ab 40 °C drastisch ändern. Bei seiner Glasübergangstemperatur von ca. 80 °C ist das *E*-Modul praktisch Null.

Der Kurvenverlauf der gequollenen Membranen hat sich nicht merklich verändert. Die Membranen zeigen auch bei 130 °C ein sprödes Verhalten. Die gequollene unvernetzte Membran weist zwar deutlich abweichende Werte auf, diese passen aber nicht zu den Eigenschaftsänderungen von PMMA. Zwar nehmen die Reißspannung und das *E*-Modul der gequollenen unvernetzten Membran wie beim PMMA ab, die Reißdehnung aber nicht zu, wie es beim PMMA der Fall war.

Auch die gequollenen Membranen scheinen sich demnach bei 130 °C noch weit unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur im glasartigen Zustand zu befinden. Dies war auch zu erwarten, da eine durch Überschreiten der Glasübergangstemperatur hervorgerufene Erweichung des Membranmaterials nicht nur zu einem stark vergrößerten Fluss, sondern auch zu einem drastischen Verlust der Selektivität führen müsste. Die Selektivität nimmt aber mit der Temperaturerhöhung ebenfalls zu (siehe **Kap. 5.2.1**), was im Widerspruch dazu stehen würde.

5.1.4 Säurezahlbestimmung

Die Säurezahlbestimmung soll zur Quantifizierung der nach der Vernetzungsreaktion noch im Polymer vorhandenen freien Carboxylgruppen eingesetzt werden. Dazu müssen die Carboxylgruppen des Copolyimids vor und nach der Vernetzungsreaktion potentiometrisch in einem nicht wässrigen Lösemittel bestimmt werden. Der Erfolg einer wasserfreien Titration hängt ganz entscheidend von der Wahl des richtigen Lösemittels ab.^[83] Zum Lösen von Säuren und Säureanaloge wie einem Imid verwendet man aprotische basische Lösemittel wie beispielsweise Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid. Diese nehmen das Proton der zu bestimmenden Säure auf, so dass diese zur konjugierten Base umgesetzt wird. Dadurch werden die Säurestärken erhöht bzw. nivelliert.^[83]

Die Form der potentiometrischen Titrationskurve hängt von der Art der Elektrode, vom Lösemittel, vom Titriermittel und von der Säurestärke der zu bestimmenden Substanz ab.^[83] Bei der Säurezahlbestimmung der vernetzten Membran kommt erschwerend hinzu, dass in der Membran trotz Trocknung bei 150 °C im Vakuum noch Reste der als Katalysator verwendeten *p*-Toluolsulfonsäure vorhanden sein könnten. In diesem Fall muss eine differenzierte Titration durchgeführt werden. Dazu sollten die Wechselwirkungen der zu

bestimmenden verschieden starken Säuren mit dem Lösemittel möglichst gering sein, damit nur die durch die molekulare Struktur festgelegte inhärente Säurestärke zur Geltung kommt.^[83] Theoretisch würden sich hier inerte Lösemittel anbieten, diese besitzen aber eine zu geringe Leitfähigkeit und neigen zu Assoziaten. Aus diesem Grund verwendet man zur Bestimmung von Gemischen starker Säuren differenzierende Lösemittel. In Dimethylformamid, Pyridin und Acetonitril zeigen sogar sehr schwache Säuren scharfe Äquivalenzpunkte und starke und mittelstarke Carbonsäuren können differenziert werden.^[83]

Bei der Wahl des Lösemittels ist man in diesem Fall zusätzlich auf diejenigen limitiert, die in der Lage sind, sowohl die unvernetzte als auch die vernetzte Membran bis zu einem gewissen Vernetzungsgrad zu lösen.

5.1.4.1 Suche eines Lösemittel/Titriermittel-Systems

Da der Erfolg der nichtwässrigen Titration wie bereits beschrieben von vielen Faktoren abhängig ist und die in wässrigen Systemen geltenden Säurestärken nur bedingt auf nichtwässrige Medien übertragbar sind, wurden zunächst Vorversuche mit zwei Lösemittel/Titriermittel-Systemen durchgeführt. Um die Verwendbarkeit der Lösemittel/Titriermittel-Systeme beurteilen zu können, wurde das reine Lösemittel, das Lösemittel mit *p*-TSA, das Lösemittel mit DABA und schließlich das Lösemittel mit *p*-TSA und DABA titriert. Die Äquivalenzpunkte wurden nach der in **Kap. 4.3.4.4** beschriebenen Methode bestimmt und die prozentuale Abweichung der gefundenen Substanzmenge $n_{\text{berechnet}}$ von der eingewogenen Substanzmenge n_{Einwaage} berechnet.

Im ersten Versuch wurde das differenzierende Dimethylformamid als Lösemittel und eine 0,1 molare Titrierlösung aus Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid in 2-Propanol/Methanol verwendet. Nach Gyenes^[83] eignet sich dies gut zur Titration schwacher Säuren. Die Titrationskurven sind in **Abb. 5.5** wiedergegeben. Die Titrationskurve des reinen Lösemittels zeigt einen deutlichen Äquivalenzpunkt bei ca. -200 mV. Dies sollte normalerweise nicht der Fall sein. Eventuell wird er von im DMF enthaltenen Verunreinigungen hervorgerufen. Laut Gyenes^[83] kann DMF mit der Luftfeuchtigkeit zu Ameisensäure und Dimethylamin reagieren, was den gefundenen deutlichen Äquivalenzpunkt erklären würde. Die Titrationskurve von DMF mit *p*-TSA beginnt, da es sich um eine starke Säure handelt, in einem ganz anderen Potentialbereich (ca. 330 mV). Sie zeigt einen Äquivalenzpunkt bei ca. -150 mV, also im Potentialbereich des Äquivalenzpunkts

des Lösemittels, und einen weiteren bei ca. 50 mV, der der *p*-TSA zuzuordnen ist. Die Titrationskurve des Lösemittels mit DABA ähnelt sehr stark der Kurve des Lösemittels, der Äquivalenzpunkt liegt im gleichen Potentialbereich, allerdings bei einem größeren Zugabevolumen. Da kein zusätzlicher Äquivalenzpunkt des DABAs auftritt, liegt die Vermutung nahe, dass die Äquivalenzpunkte des DABAs und der im Lösemittel enthaltenen Verunreinigung zusammen fallen. Handelt es sich bei der Verunreinigung, wie vermutet, um Ameisensäure, die wie DABA eine schwache Carbonsäure ist, ist dies wahrscheinlich. Die Titrationskurve des Lösemittels mit *p*-TSA und DABA weist zwei Äquivalenzpunkte auf, wovon der erste von *p*-TSA und der zweite von der Verunreinigung des Lösemittels und DABA stammt.

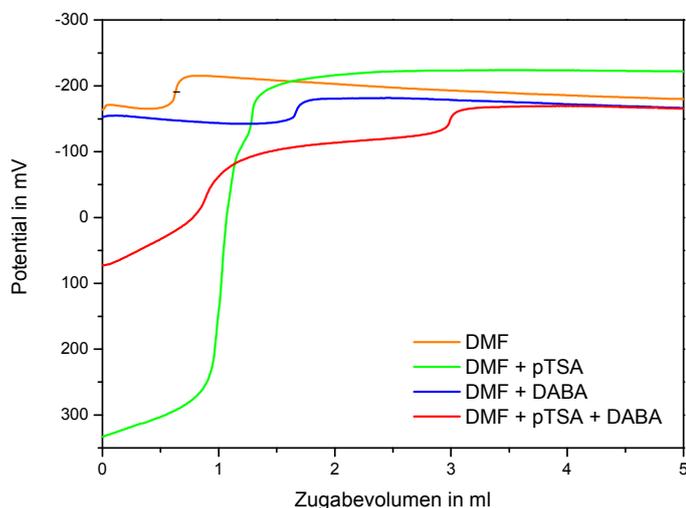


Abb. 5.5: Titrationskurven der Vorversuche mit dem DMF/TBAH-System

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Titrationsen wurden die eingewogenen n_{Einwaage} und berechneten Substanzmengen $n_{\text{berechnet}}$ berechnet, deren Abweichungen bestimmt und in Tab. 5.7 aufgeführt. Die für *p*-TSA und DABA in den Einzeltitrationsen gefundenen Abweichungen liegen über 10 %. Diese große Abweichung lässt sich für das DABA erklären, da der Äquivalenzpunkt mit dem der Lösemittelverunreinigung zusammenfällt. Die Titration der *p*-TSA sollte aber genauere Ergebnisse liefern. Bei der Bestimmung der Substanzen nebeneinander sind die Abweichungen noch größer.

Tab. 5.7: Ergebnisse der Titrations-Vorversuche mit dem DMF/TBAH-System

	Anzahl ÄPs	n_{Einwaage} mmol	$n_{\text{berechnet}}$ mmol	% Abweichung
reines LM	1	-	-	-
LM + <i>p</i> -TSA	2	0,1146	0,1027	10,4 %
LM + DABA	1	0,1459	0,1671	14,5 %
LM + <i>p</i> -TSA + DABA	2	0,1125/0,1755	0,0890/0,2103	20,9 %/19,8 %

Das DMF/TBAH-System eignet sich demzufolge nicht zur quantitativen Bestimmung der Carboxylgruppen des DABAs, da es eine Verunreinigung enthält, deren Äquivalenzpunkt mit dem des DABAs zusammen fällt. Weitere Versuche mit frischem DMF höherer Reinheit könnten eventuell zu besseren Ergebnissen führen.

Im zweiten Vorversuch wurde ein Lösemittelgemisch aus 50 ml DMSO und 10 ml neutralisiertem Ethanol und eine 0,1 molare Titrierlösung aus 5 ml 2N methanolischer KOH-Lösung, die mit DMSO auf 100 ml aufgefüllt wurde, verwendet. Die Titrationskurven sind in Abb. 5.6 dargestellt. Das reine Lösemittelgemisch zeigt praktisch keinen Äquivalenzpunkt. In der Titrationskurve des Lösemittels mit *p*-TSA und bei der Titration des Lösemittels mit DABA ist jeweils ein Äquivalenzpunkt zu erkennen. Für die *p*-TSA bei einem Potential von ca. 0 mV und für das DABA bei ca. -220 mV. Bei der Titration des Lösemittels mit *p*-TSA und DABA treten wie erwartet zwei Äquivalenzpunkte auf. Durch Vergleich mit den Titrationsen der Einzelsubstanzen kann der Äquivalenzpunkt bei 50 mV der *p*-TSA und der bei -150 mV dem DABA zugeordnet werden.

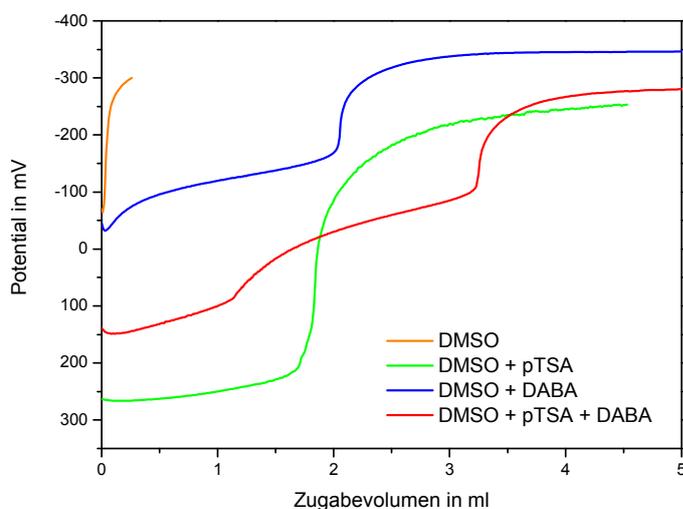


Abb. 5.6: Titrationskurven der Vorversuche mit dem DMSO-EtOH/KOH-DMSO-System

Die in **Tab. 5.8** berechneten Substanzmengen passen recht genau zu den eingewogenen Mengen. *p*-TSA und DABA wurden mit einer Genauigkeit von 1,1 % bzw. 3,8 % bestimmt, während im Versuch mit beiden Substanzen Abweichungen von 0,9 % bzw. 7,0 % gefunden wurden. Mit diesem Lösemittel/Titriermittel-Gemisch scheint die Bestimmung der Carboxylgruppen des DABAs neben der *p*-TSA demnach mit recht guter Genauigkeit möglich zu sein. Eventuell könnte die Genauigkeit durch Verwendung von noch reineren Löse- und Titriermitteln erhöht werden.

Tab. 5.8: Ergebnisse der Titrations-Vorversuche mit dem DMSO-EtOH/KOH-DMSO-System

	Anzahl ÄPs	n_{Einwaage} mmol	$n_{\text{berechnet}}$ mmol	% Abweichung
reines LM	-	-	-	-
LM + <i>p</i> -TSA	1	0,1856	0,1836	1,1 %
LM + DABA	1	0,1880	0,2063	3,8 %
LM + <i>p</i> -TSA + DABA	2	0,1167/0,1939	0,1178/0,2075	0,9 % bzw. 7,0 %

5.1.4.2 Überprüfung des Vernetzungsgrades

Zur Bestimmung des tatsächlich vorliegenden Vernetzungsgrades wurden die molare Säurezahlen der unvernetzten Membran und die der Octandiol vernetzten Membran bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die Menge der vernetzten Carboxylgruppen.

Die unvernetzte 9:1-Membran löste sich in dem Lösemittelgemisch aus 50 ml Dimethylsulfoxid und 10 ml neutralisiertem Ethanol in der Wärme gut, die Octandiol vernetzte 9:1-Membran nur sehr langsam innerhalb von zwei Tagen. Das Titriermittel bestand aus 5 ml 2 N methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung, die mit Dimethylsulfoxid auf 100 ml aufgefüllt wurde. Die Titrationskurven der unvernetzten und Octandiol vernetzten 9:1-Membran sind in **Abb. 5.7** dargestellt. Die Titrationskurve der unvernetzten Membran zeigt einen sigmoiden Verlauf. Es tritt ein Äquivalenzpunkt bei $x = 2,6387$ ml auf. Durch Einsetzen in **Gl. 13** erhält man bei einer Polymereinwaage von 1,0248 g eine molare Säurezahl von $SZ_{\text{mol}} = 0,2575$ mmol/g für die unvernetzte 9:1-Membran. Die Titrationskurve der Octandiol vernetzten Membran (siehe **Abb. 5.7**) weist zwei Äquivalenzpunkte bei $x_1 = 1,3547$ ml und $x_2 = 2,0536$ ml auf. Der Kurvenverlauf und auch der Potentialbereich in dem die Kurve beginnt, passen zu den Ergebnissen des Vorversuchs mit Lösemittel, DABA und *p*-TSA. Es ist also davon auszugehen, dass sich die *p*-TSA noch in der Membran befindet. Die Zuordnung der Äquivalenzpunkte kann analog zu den Vorversuchen erfolgen. Der erste Äquivalenzpunkt ist der *p*-TSA zuzuordnen und wird vom Äquivalenzpunkt des

DABAs subtrahiert. Für die Octandiol vernetzte 9:1-Membran ergibt sich damit eine molare Säurezahl von $SZ_{mol} = 0,0656 \text{ mmol/g}$ bei einer Polymereinwaage von 1,0653 g.

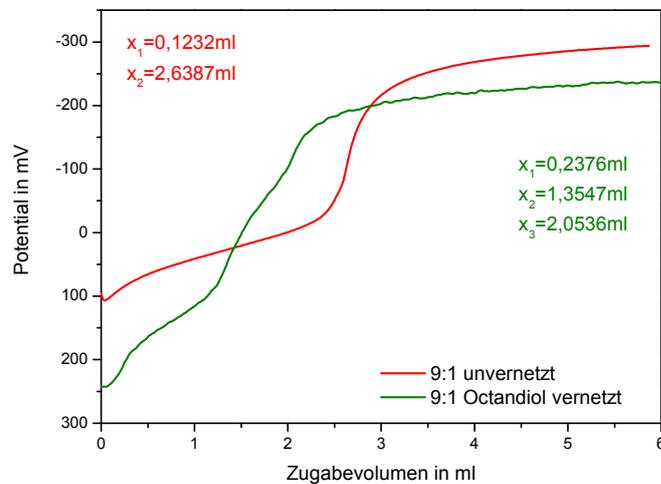


Abb. 5.7: Titrationskurven von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt und Octandiol vernetzt mit DMSO-EtOH/KOH-DMSO

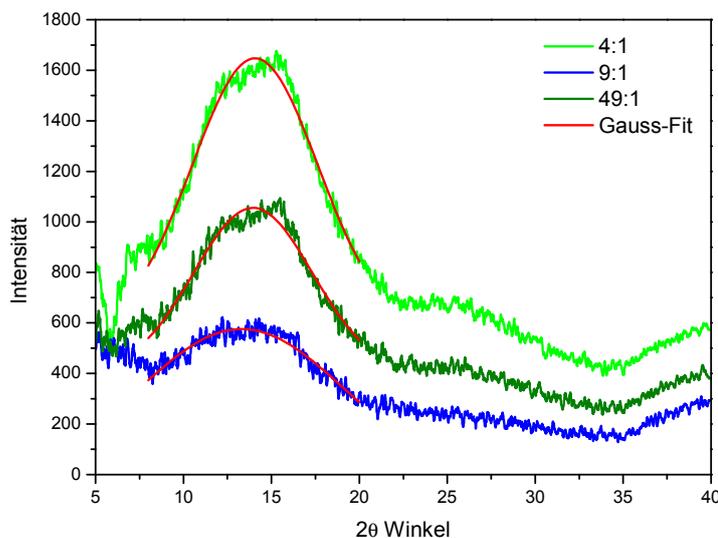
Vor der Vernetzungsreaktion waren demnach 0,2575 mmol/g Carboxylgruppen im Polymer vorhanden, von denen nach der Vernetzungsreaktion nur 0,0656 mmol/g, also 25,5 % verblieben sind. Dies würde bedeuten, dass 74,5 % der im Polymer enthaltenen Carboxylgruppen umgesetzt wurden. Die Methode der Säurezahlbestimmung scheint demnach eine Möglichkeit der quantitativen Bestimmung der nach der Vernetzungsreaktion im Polymer verbliebenen Carboxylgruppen darzustellen. Rückschlüsse auf den Grad der Vernetzung müssen aber dennoch mit Vorsicht angestellt werden, da die umgesetzten Carboxylgruppen nicht zwangsläufig zur Vernetzung des Polymers beigetragen haben müssen. Auch die Bildung von Monoestern, die entstehen, wenn eine Carboxylgruppe zwar mit einem Vernetzermolekül reagiert hat, dieses aber nicht mit seiner zweiten funktionellen Gruppe an eine weitere Carboxylgruppe gebunden ist, ist wahrscheinlich. Man sollte also sinnvollerweise von einem Veresterungsgrad statt von einem Vernetzungsgrad sprechen.

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit nur wenige Versuche zur Säurezahlbestimmung durchgeführt wurden, scheint sie dennoch eine vielversprechende Methode zur Bestimmung des Veresterungsgrades zu sein. Es müssen aber noch zahlreiche Versuche zur Reproduzierbarkeit und zur Identifizierung der optimalen Versuchsbedingungen durchgeführt werden, um die Methode zur Membrancharakterisierung und zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Membranherstellung einsetzen zu können.

5.1.5 Weitwinkelröntgendiffraktometrie

5.1.5.1 Unterschiedliche Polymerzusammensetzungen

Mit Membranen der Polymerzusammensetzungen 4:1, 9:1 und 49:1 wurden Weitwinkelröntgendiffraktometrie-Untersuchungen durchgeführt. Die aufgenommenen Diffraktogramme sind in **Abb. 5.8** dargestellt. Der mittlere Kettenabstand wurde wie in **Kap. 4.3.5.2** beschrieben ermittelt.



	2θ °	d Å
4:1	14,07	6,29
9:1	13,31	6,65
49:1	13,95	6,34

Abb. 5.8: WAXD von unvernetzten 6FDA-4MPD/DABA 4:1, 9:1 und 49:1 und Wertetabelle

Die mittleren Kettenabstände d der untersuchten unvernetzten Membranen liegen im Bereich von 6,29 Å bis 6,65 Å, also in der Größenordnung des Moleküldurchmessers von Naphthalin (7,198 Å), Toluol (5,857 Å) usw. Die 4:1-Membran zeigt mit 6,29 Å den kleinsten mittleren Kettenabstand. Wie in **Kap. 3.2.4** beschrieben, führen sich ausbildende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen des DABAs zu einer Orientierung des Polymers. Der bei der 4:1 Membran erhöhte DABA-Anteil führt zu einem engeren Netzwerk und vergleichsweise kleinen mittleren Kettenabständen. Das weniger DABA-Gruppen enthaltende 9:1-Polymer bildet mit einem mittleren Kettenabstand von 6,65 Å ein weitmaschigeres Netzwerk aus. Das 49:1-Polymer liegt zwischen der 4:1- und der 9:1-Membran.

5.1.5.2 Membranen mit verschiedenen Vernetzern

Um die Frage zu klären, ob ein Diolvernetzer als Spacer wirkt oder nicht und ob die Länge des Vernetzers einen Einfluss auf das freie Volumen und damit auf die mittleren Polymerkettenabstände hat, wurde an mehreren mit unterschiedlichen Diolen vernetzten Membranen Weitwinkelröntgendiffraktometrie durchgeführt (siehe **Abb. 5.9**).

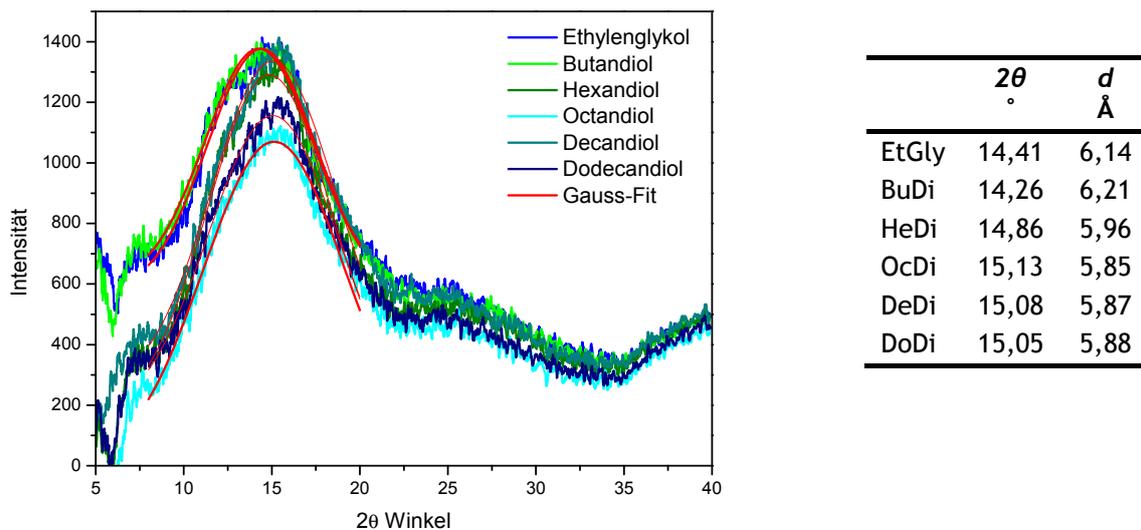


Abb. 5.9: WAXD von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 vernetzt mit verschiedenen Diolen und Wertetabelle

Zunächst ist herauszustellen, dass die Kettenlänge des Vernetzers nicht mit dem gefundenen mittleren Kettenabstand d korreliert. Das heißt, die kurzkettigen Vernetzer liefern nicht die kleinsten mittleren Abstände. Vielmehr findet man den kleinsten mittleren Abstand von 5,85 Å für den Octandiol-Vernetzer, während die Butandiol vernetzte Membran mit 6,21 Å den größten Abstand aufweist.

Um die Größe und damit die Bedeutung der gefundenen mittleren Kettenabstände in Bezug zu den verschiedenen Vernetzern einschätzen und beurteilen zu können, wurden die energetisch günstigsten Abstände mit Hilfe von Spartan^[84] berechnet. Es wurde das DABA und ein Teil der Polymerkette sowie die Diolvernetzung gezeichnet, die energetisch günstigste Molekülanordnung berechnet und schließlich der Abstand zwischen den C-Atomen der Carboxylgruppen bestimmt. Da keine anderen Moleküle bei der Berechnung berücksichtigt werden, entspricht der energetisch günstigste Abstand bei allen Vernetzern einer Anordnung, in der die Diole recht linear vorliegen (siehe **Abb. 5.10**).

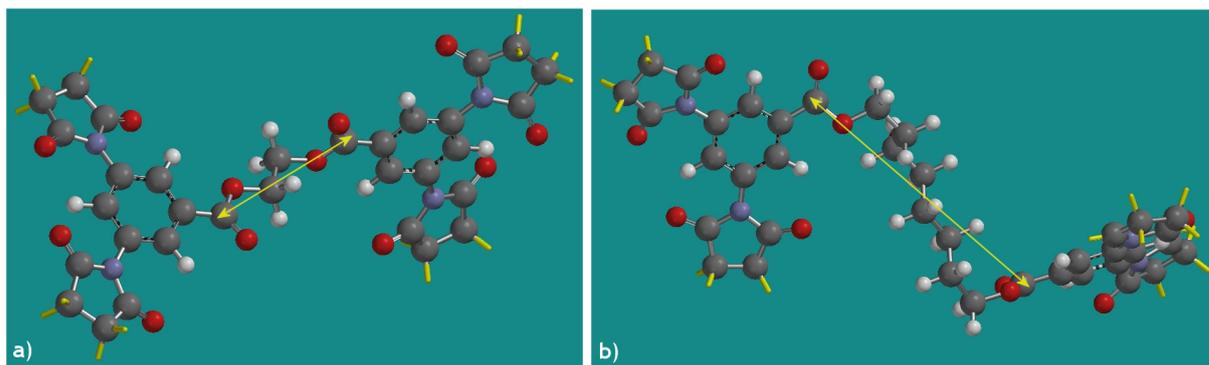


Abb. 5.10: Bestimmung des energetisch günstigsten Abstands der vernetzten Polymerketten mit Spartanⁱ für a) Ethylenglykol und b) Octandiol als Vernetzer

In Tab. 5.9 sind die mit Spartan berechneten energetisch günstigsten und experimentell durch WAXD-Messungen gefundenen Werte für die mittleren Polymerkettenabstände d zusammengestellt. Die Vernetzung mit Ethylenglykol führt zu einem mittleren Kettenabstand, der größer ist als der energetisch günstigste. Alle anderen gefundenen mittleren Kettenabstände liegen teilweise deutlich unter dem energetisch günstigsten. Für Octandiol wurde zum Beispiel ein mittlerer Abstand von 11,050 Å berechnet, in WAXD-Messungen wird aber nur ein Abstand von 5,85 Å gefunden.

Tab. 5.9: Vergleich der mit Spartan berechneten und durch WAXD erhaltenen mittleren Abstände

Vernetzer	mittlerer Abstand d (mit Spartan berechnet) Å	mittlerer Abstand d (durch WAXD erhalten) Å
Ethylenglykol	5,368	6,14
Butandiol	7,056	6,21
Hexandiol	9,064	5,96
Octandiol	11,050	5,85
Decandiol	13,204	5,87
Dodecandiol	14,933	5,88

Zunächst fällt auf, dass alle gefundenen mittleren Kettenabstände geringer sind als beim unvernetzten 9:1-Polymer. Bei der Vernetzung wird demnach das freie Volumen des Polymers durch die Ausbildung eines Netzwerks vermindert, so dass die Selektivität des Polymers zunimmt, während der Fluss abnimmt. Dies zeigen auch die mit unvernetzten und vernetzten 9:1-Membranen durchgeführten Pervaporationsexperimente (vergleiche Kap. 5.2.5). Durch den zur Vernetzung verwendeten Vernetzer scheint aber die Ausprägung dieses Effekts beeinflussbar zu sein, da die durch WAXD ermittelten Kettenabstände unterschiedlich sind.

Im Vergleich der Vernetzer untereinander fällt auf, dass die mittleren Abstände für Ethylenglykol mit $6,14 \text{ \AA}$ und für Butandiol mit $6,21 \text{ \AA}$ die größten der vernetzten Membranen sind. Von Butandiol zu Hexandiol wird der mittlere Abstand mit $5,96 \text{ \AA}$ allerdings geringer und nimmt dann für Octandiol, Decandiol und Dodecandiol nochmal ab, wobei sich die gefundenen Abstände für die Vernetzer mit 8, 10 und 12 C-Atomen kaum voneinander unterscheiden und im Bereich von $5,85 \text{ \AA}$ bis $5,88 \text{ \AA}$ liegen. Dieses Verhalten widerspricht der Spacer-Theorie. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sich die Vernetzer ab einer gewissen Kettenlänge verknäulen und Verschlaufungen ausbilden können. Bei Hexandiol scheint dieses Verhalten zu beginnen, da es sonst einen größeren Kettenabstand als Butandiol aufweisen müsste und bei Octandiol, Decandiol und Dodecandiol ausgeprägt zu sein.

Demzufolge führt die Vernetzung mit Ethylenglykol und Butandiol zu einem relativ weiten Netzwerk, während die Vernetzung mit Octandiol, Decandiol oder Dodecandiol zu einem engmaschigen Netzwerk führt (siehe **Abb. 5.11**). Durch die Vernetzung mit langkettigen Vernetzern würde demnach das freie Volumen des Polymers verringert. Dies wäre eine plausible Erklärung für die in **Kap. 5.2.6** für langkettige Vernetzer gefundenen geringen Flüsse bei hohen Selektivitäten.

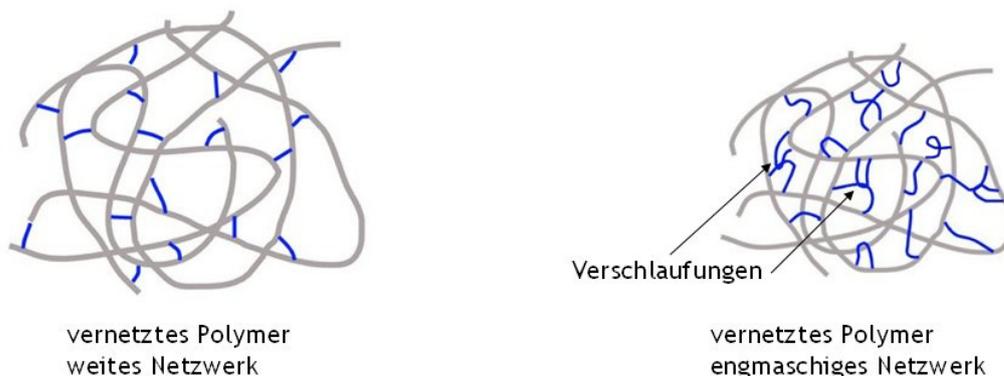


Abb. 5.11: Schematische Darstellung eines aufgeweiteten eines engmaschigen Netzwerkes

5.2 Pervaporationsexperimente

Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Feedtemperatur die Permeabilität von mehrkernigen Aromaten deutlich verbessert. Bei der Untersuchung eines Fünf-Komponenten-Gemischs aus Trimethylbenzol, Naphthalin, Phenanthren, Decalin und *n*-Hexadecan wurde mit einer Butandiol vernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membran bei 100 °C eine Anreicherung von Trimethylbenzol und Naphthalin aber eine Abreicherung von Phenanthren gefunden.^[11] Das gleiche Pervaporationsexperiment wurde später bei 150 °C durchgeführt und eine Anreicherung aller drei aromatischen Komponenten erreicht.^[19, 20] Die Temperaturerhöhung scheint einen großen Einfluss auf die Permeabilität der mehrkernigen Aromaten zu haben. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit temperaturabhängige Messreihen mit mehrkernigen Aromaten durchgeführt. Um auszuschließen, dass die Anreicherung der mehrkernigen Aromaten auf Kopplungseffekten mit gut permeierenden einkernigen Aromaten beruht, wurden binäre Mischungen verwendet. Zunächst wurde der dreikernige Aromat Phenanthren in Pervaporationsexperimenten in einem binären Gemisch mit dem Aliphath *n*-Decan untersucht. *n*-Decan wurde als aliphatische Komponente ausgewählt, da es mit 174 °C einen höheren Siedepunkt als die in der Literatur häufiger verwendeten Aliphaten *iso*-Octan, *n*-Heptan und *n*-Hexan (alle um 100 °C) besitzt und so Trennexperimente bis 150 °C ohne Überschreitung des Siedepunktes durchgeführt werden konnten. Die aromatischen Komponenten wurden mit einem Anteil von 5 Gew. % eingesetzt, da nur bis zu diesem Anteil eine vollständige Löslichkeit der Aromaten in *n*-Decan bei Raumtemperatur gewährleistet werden konnte.

Bei der Verwendung von Phenanthren als aromatischer Komponente wurden bei den Pervaporationsmessungen sehr große Flussschwankungen beobachtet, so dass sinnvolle Trennexperimente nicht möglich waren. Es wurde vermutet, dass das Phenanthren auf der Permeatseite in den Rohrleitungen auskondensiert und dort zu Verstopfungen führt. Die Permeatseite wurde daraufhin so umgebaut, dass sie aus Glasrohrleitungen mit einem größeren Innendurchmesser besteht (siehe Kap. 4.4.1). Verstopfungen sollten so vermieden bzw. zumindest sichtbar gemacht werden. Außerdem wurde entschieden, die Trennexperimente zunächst mit dem zweikernigen Aromat Naphthalin durchzuführen.

Nach dem Umbau der Apparatur wurde ein Gemisch aus 5 Gew. % Naphthalin und 95 Gew. % *n*-Decan mit verschiedenen Membranen untersucht. Dabei waren die Einflüsse der Temperatur, der Konditionierung, der Polymerzusammensetzung und der Vernetzung des Membranmaterials auf den Anreicherungsfaktor und den Fluss von besonderem Interesse.

5.2.1 Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Trenndaten einer Membran zu untersuchen, wurden Pervaporationsexperimente bei Temperaturen von 60 °C bis 150 °C mit einer Octandiol vernetzten 6FDA-4MPD/DABA 49:1-Membran und einem Feedgemisch aus 5 Gew. % Naphthalin und 95 Gew. % *n*-Decan durchgeführt. Die aus der temperaturabhängigen Pervaporationsmessung erhaltenen Trenndaten sind in **Abb. 5.12** dargestellt.

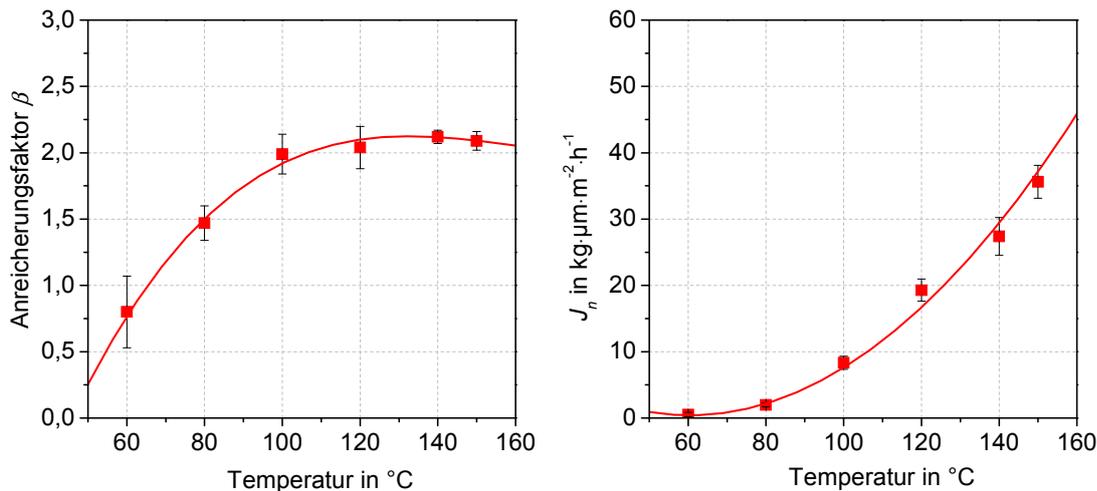


Abb. 5.12: Temperaturabhängige Pervaporationsmessung: 6FDA-4MPD/DABA 49:1 Octandiol vernetzt, Naphthalin(5 Gew. %)/*n*-Decan, 15-20 mbar Permeatdruck

Die Änderung des Anreicherungs faktors β mit der Temperatur ergibt einen kurvenförmigen Verlauf. Bei 60 °C zeigt die untersuchte unernetzte 49:1-Membran keine Anreicherung des Naphthalins. Der Anreicherungs faktor β ist kleiner eins, was einer Abreicherung entspricht. Bei 80 °C erreicht die Kurve einen Anreicherungs faktor von $\beta = 1,5$ und flacht bei 100 °C und $\beta = 2$ stark ab, so dass auch die Werte bei 120 °C, 140 °C und 150 °C nur knapp über $\beta = 2,0$ liegen. Mit der Temperatur steigen die Polymerkettenbewegungen und damit auch der Diffusionskoeffizient, was zu einer verbesserten Anreicherung für Naphthalin führt.

Bemerkenswerterweise geschieht dies bei gleichzeitigem Anstieg des Flusses. Dieser steigt exponentiell von $J_n = 0,5 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 60 °C auf $J_n = 35 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 150 °C. Auch wenn die Anreicherung eine Art Plateau erreicht, führt die Temperaturerhöhung weiterhin zu einer Verbesserung des Flusses.

Ein sehr ähnliches Verhalten zeigen auch alle anderen untersuchten Membranen. Ab 100 °C bzw. 120 °C flachen die Kurven des Anreicherungs faktors ab und erreichen ein Plateau, während der Fluss über den gesamten Temperaturbereich ansteigt. Die Wertetabellen und Diagramme aller Messreihen finden sich im Anhang (**Kap. 8.5**).

5.2.2 Einfluss der aromatischen Komponente

Das Verhalten des Naphthalins mit steigender Temperatur ist bemerkenswerterweise grundsätzlich verschieden vom Temperaturverhalten von zum Beispiel Toluol oder Benzol. Toluol zeigt mit steigender Temperatur zwar auch einen Anstieg des Flusses allerdings unter Verlust der Selektivität. Frahn et al.^[15] fanden für ein Toluol(20 Gew. %)/*n*-Heptan-Gemisch bei 80 °C einen Fluss von $J = 0,69 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei einer Selektivität von $\alpha = 7,3$ gegenüber einem Fluss von $J = 1,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ und einer Selektivität von $\alpha = 6,8$ bei 100 °C. Zum gleichen Ergebnis kamen Schwarz et al.^[16], die mit einem Toluol(20 Gew. %)/*n*-Heptan-Gemisch bei einer Temperaturerhöhung von 50 °C auf 80 °C ebenfalls einen höheren Fluss ($J = 0,36 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ im Vergleich zu $J = 2,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) bei einer verringerten Selektivität ($\alpha = 5,4$ im Vergleich zu $\alpha = 4,8$) fanden. Ebenfalls einen Anstieg des Flusses, allerdings bei verminderter Selektivität ($\alpha = 5,7$ im Vergleich zu $\alpha = 4,0$), beobachteten Ren et al.^[46] bei der Benzol(50 Gew. %)/Cyclohexan-Trennung mit einer 6FDA-4MPD/DABA 4:1-Membran zwischen 60 °C und 110 °C.

Um mehr über den Einfluss der aromatischen Komponente auf die Trenneigenschaften zu erfahren, wurden die Pervaporationsdaten einer 9:1-Membran mit dem Feedgemisch Naphthalin(5 Gew. %)/*n*-Decan mit von Bettermann^[77] erhaltenen Pervaporationsdaten einer 19:1-Membran mit dem Feedgemisch Toluol(5 Gew. %)/*n*-Decan verglichen (siehe **Abb. 5.13**).

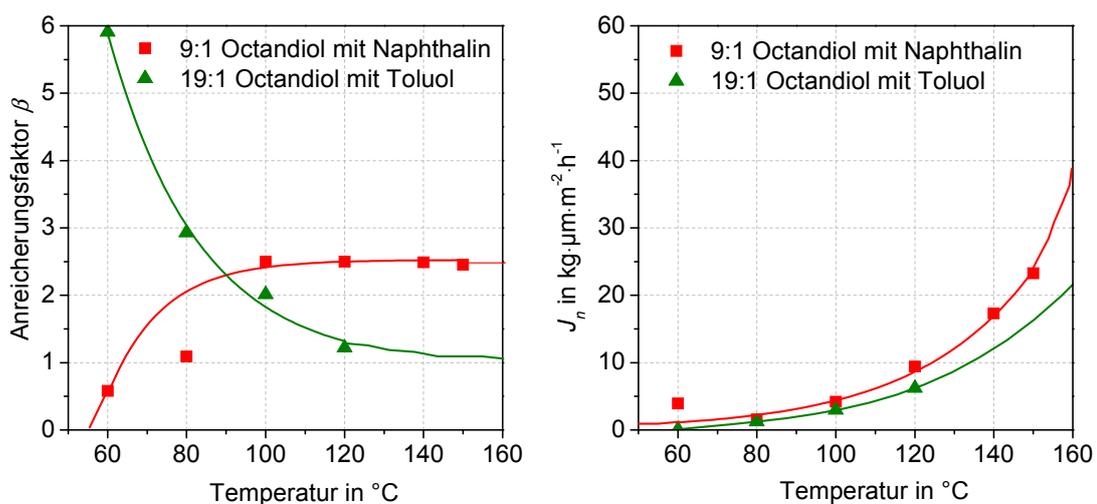


Abb. 5.13: Variation der aromatischen Komponenten: 6FDA-4MPD/DABA 9:1 mit Octandiol vernetzt und Naphthalin im Vergleich zu 6FDA-4MPD/DABA 19:1 mit Toluol^[77], 15-20 mbar Permeatdruck

Die Daten sind nur bedingt vergleichbar, da die verwendeten 6FDA-4MPD/DABA-Membranen unterschiedliche Polymerzusammensetzungen aufweisen. Es ist aber deutlich zu erkennen, dass sich das temperaturabhängige Anreicherungsverhalten von Naphthalin und Toluol grundsätzlich unterscheidet bzw. sogar gegenläufig ist. Während die Anreicherung von Naphthalin mit steigender Temperatur zunimmt und bei ca. 100 °C ein Plateau erreicht, ist die Anreicherung von Toluol bei 60 °C sehr gut und nimmt mit steigender Temperatur ab, so dass bei 120 °C praktisch keine Anreicherung mehr vorhanden ist. Die Unterschiede im Fluss sind sehr gering. Obwohl Naphthalin mit der stärker vernetzten 9:1-Membran untersucht wurde, ist der Fluss größer als der des Toluols mit der 19:1-Membran.

In ihrem Temperaturverhalten scheinen sich mehrkernige Aromaten also grundsätzlich von den einkernigen zu unterscheiden.

5.2.3 Einfluss der Konditionierung

Bereits in früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die Konditionierung von Membranen eine gute Methode zur Vergrößerung des Flusses ist, ohne die Anreicherung stark zu vermindern. Ren et al.^[46] führten Pervaporationsexperimente mit Benzol(50 Gew. %)/Cyclohexan-Mischungen bei 60 °C durch und fanden, dass der Fluss einer mit Ethylenglykol vernetzten konditionierten 6FDA-4MPD/DABA 4:1-Membran um 40 % höher war als der Fluss der unvernetzten Membran. Pithan^[11] fand sowohl größere Flüsse als auch höhere Selektivitäten für eine konditionierte und mit Octandiol vernetzte 6FDA-4MPD/DABA 4:1-Membran bei der Trennung einer Toluol/Cyclohexan-Mischung bei 60 °C. Bei der Untersuchung eines Multi-Komponenten-Gemischs wurde durch Konditionierung eine Erhöhung des Flusses bei gleichzeitig verbesserter Selektivität bei einer Butandiol vernetzten 6FDA-4MPD/DABA 19:1-Membran erreicht, während die Butandiol vernetzte 9:1-Membran etwas an Selektivität verliert.^[19, 22]

Um den Einfluss der Konditionierung auf die Pervaporationsergebnisse genauer beurteilen zu können, wurde eine unkonditionierte 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzte Membran mit einer konditionierten Membran der gleichen Sorte verglichen. Die Temperaturabhängigkeit des Anreicherungs-faktors und des Flusses sind in **Abb. 5.14** dargestellt.

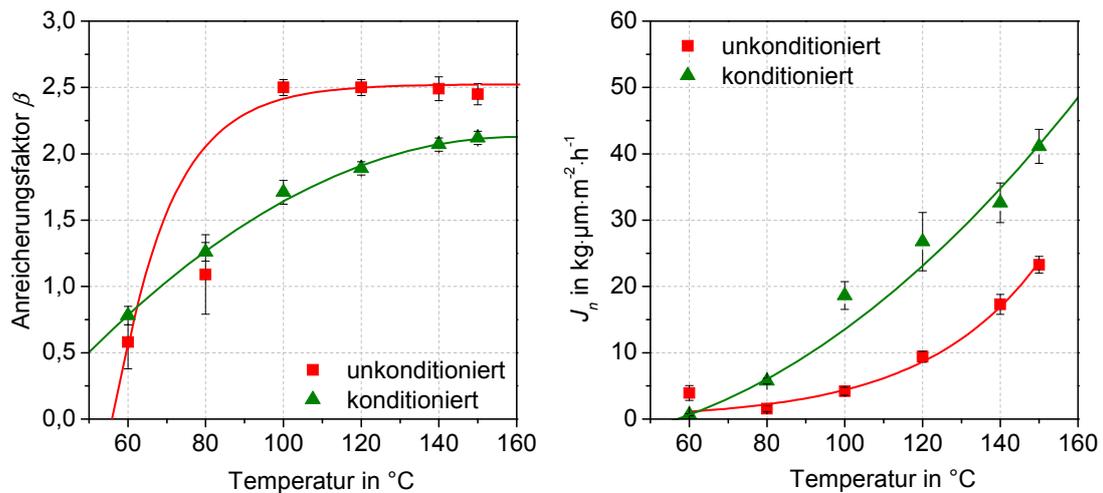


Abb. 5.14: Vergleich unkonditioniert und konditioniert: 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt, Naphthalin(5 Gew.%) / *n*-Decan, 15-20 mbar Permeatdruck

Die unkonditionierte Membran zeigt bessere Anreicherungs-faktoren. Während diese bei 100 °C schon einen Anreicherungs-faktor von $\beta = 2,5$ aufweist, der dann relativ konstant bleibt, liegt der der konditionierten Membran bei $\beta = 1,7$ und steigt auch nur noch bis auf $\beta = 2,1$ bei 150 °C an. Wie zu erwarten war, ist der Fluss der konditionierten Membran entsprechend höher. Er beträgt bei 150 °C $J_n = 41 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, während die unkonditionierte Membran nur einen Fluss von $J_n = 23 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ erreicht.

Auch im Vergleich der unkonditionierten mit der konditionierten 6FDA-4MPD/DABA 49:1 Octandiol vernetzten Membran (siehe **Abb. 5.15**) hat die konditionierte Membran einen etwas kleineren Anreicherungs-faktor ($\beta = 2,1$ im Vergleich zu $\beta = 2,0$ bei 150 °C) und einen größeren Fluss ($J_n = 61 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ im Vergleich zu $J_n = 36 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) als die unkonditionierte Membran.

Während der Konditionierung dringen Toluolmoleküle in die Mikrohohlräume der Membran ein und weiten diese auf (vergleiche **Kap. 3.3.4**). Dadurch vergrößert sich das freie Volumen des Polymers. Dies führt dazu, dass die Permeabilität der Feedkomponenten erleichtert wird. Dadurch kann es zu einem kleinen Verlust der Selektivität der Membran kommen. Dass das nicht immer der Fall sein muss, wurde in der dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit gezeigt. Dort wurde für eine konditionierte 6FDA-4MPD/DABA 19:1 mit Butandiol vernetzte Membran im Vergleich zur unkonditionierten Membran bei der Trennung eines Multikomponenten-Gemischs sowohl ein höherer Fluss als auch ein besserer Anreicherungs-faktor ($\beta = 1,7$ gegenüber $\beta = 2,1$) gefunden.^[19] Ob eine Konditionierung die Selektivität einer Membran verschlechtert, sie kaum beeinträchtigt

oder verbessert, scheint nicht pauschal beantwortbar zu sein, sondern vom jeweiligen Membranmaterial und den Feedkomponenten abzuhängen. In allen Fällen führt eine Konditionierung aber zu einem verbesserten Fluss, während die Änderung der Selektivität durch die Konditionierung meist eher gering ist.

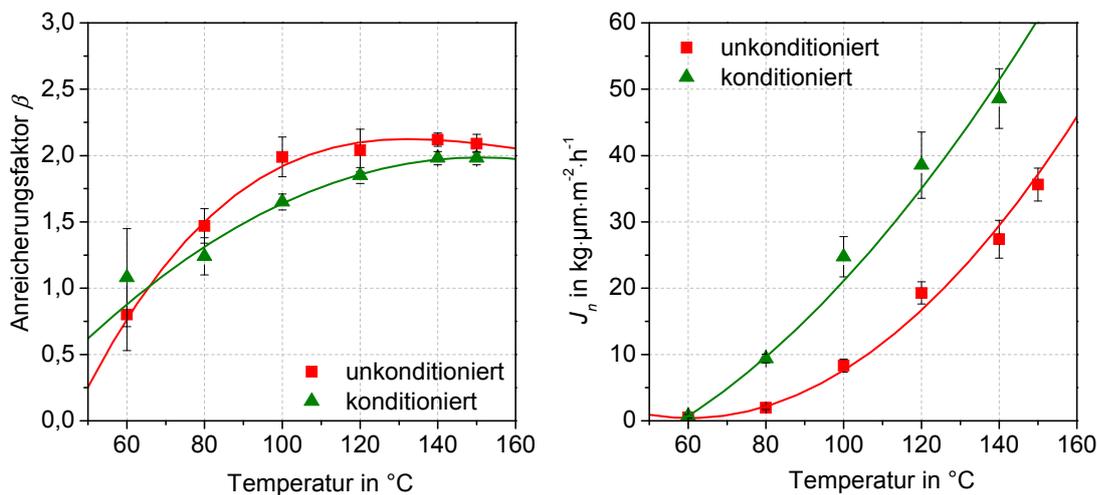


Abb. 5.15: Vergleich unkonditioniert und konditioniert: 6FDA-4MPD/DABA 49:1 Octandiol vernetzt, Naphthalin(5 Gew.%) / *n*-Decan, 15-20 mbar Permeatdruck

5.2.4 Einfluss der Polymerzusammensetzung

Um den Einfluss der Polymerzusammensetzung und des damit verbundenen Vernetzungsgrades beurteilen zu können, wurden die Trenndaten einer 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzten Membran mit denen einer 6FDA-4MPD/DABA 49:1 Octandiol vernetzten Membran verglichen. Die Trenndaten wurden in **Abb. 5.16** graphisch zusammengestellt.

Aus **Abb. 5.16** erkennt man, dass die 9:1-Membran mit dem höheren Anteil des Carboxylgruppen tragenden Diamins DABA einen besseren Anreicherungsfaktor als die 49:1-Membran hat, die weniger DABA enthält. Ab 100 °C erreichen beide Anreicherungskurven ein Plateau, die 9:1-Membran bei $\beta = 2,5$ und die 49:1-Membran etwas darunter bei $\beta = 2,1$. Wie zu erwarten, zeigt die weniger DABA enthaltende 49:1-Membran einen höheren Fluss als die 9:1-Membran. Bei 150 °C wurde ein Fluss von $J_n = 36 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ im Gegensatz zu $J_n = 23 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei der 9:1-Membran ermittelt. Diese Ergebnisse korrelieren mit Literaturangaben. Xu et al.^[12] beobachteten bei der Trennung eines Toluol(50 Gew. %) / *iso*-Octan-Gemischs eine mit zunehmendem DABA-Anteil steigende

Selektivität bei verminderter Permeabilität. Sie führen dies auf höhere Packungsdichten der DABA enthaltenen Polymere zurück. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen untereinander, könnte es zu einer Art Vernetzung des Polymers kommen.

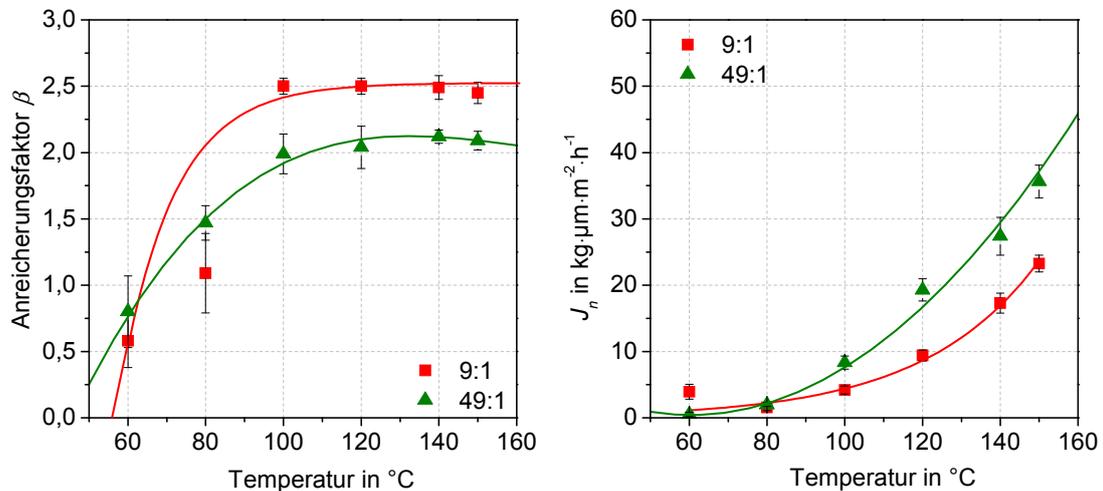


Abb. 5.16: Variation der Polymerzusammensetzung: 6FDA-4MPD/DABA 9:1 bzw. 49:1 Octandiol vernetzt, Naphthalin(5 Gew.%) / *n*-Decan, 15-20 mbar Permeatdruck

Ein sehr ähnliches Verhalten zeigen die Octandiol vernetzten Membranen im konditionierten Zustand in Abb. 5.17. Die Kurvenverläufe der Anreicherungs-faktoren der 9:1- und der 49:1-Membran liegen bei $\beta = 2,0$ bzw. $\beta = 2,1$ (150 °C) fast aufeinander, wobei der höhere Wert der 9:1-Membran zuzuordnen ist. Beim Fluss ist der Unterschied deutlicher ausgeprägt. Bei 150 °C liefert die 49:1-Membran mit $J_n = 61 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ im Vergleich zu $J_n = 41 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ der 9:1-Membran den höheren Fluss.

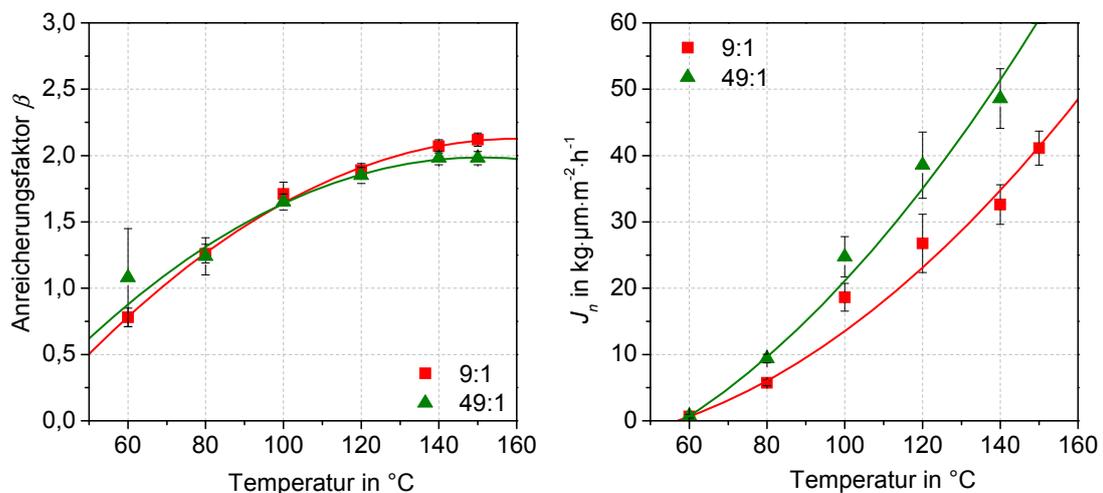


Abb. 5.17: Variation der Polymerzusammensetzung: 6FDA-4MPD/DABA 9:1 bzw. 49:1 Octandiol vernetzt, konditioniert, Naphthalin(5 Gew.%) / *n*-Decan, 15-20 mbar Permeatdruck

Durch die stärkere Vernetzung des 9:1-Polymers bildet dieses ein engmaschigeres Netzwerk, was sowohl zu einer verbesserten Selektivität gegenüber der bevorzugt permeierenden Komponente Naphthalin als auch zu einem insgesamt kleineren Fluss führt.

5.2.5 Einfluss der Vernetzung

Die 6FDA-4MPD/DABA m:n Polymere bieten mit der Carboxylgruppe des DABAs eine Vernetzungsstelle. Diese kann frei bleiben oder zum Beispiel mit einem Diol vernetzt werden. Der Einfluss dieser Vernetzung wurde an Hand einer unvernetzten und einer Octandiol vernetzten 9:1-Membran untersucht.

In **Abb. 5.18** sind die Temperaturabhängigkeiten des Anreicherungsfaktors und des Flusses einer unvernetzten und einer Octandiol vernetzten 6FDA-4MPD/DABA 9:1-Membran nebeneinander dargestellt. Für die Änderung des Anreicherungsfaktors findet man für die unvernetzte und die Octandiol vernetzte Membran ähnliche Verläufe, wobei die gesamte Kurve der Octandiol vernetzten Membran etwas höher liegt. Bei 150 °C weist die Octandiol vernetzte Membran einen Anreicherungsfaktor von $\beta = 2,5$ auf, während dieser für die unvernetzte Membran bei $\beta = 2,0$ liegt.

Der Fluss beider Membranen steigt mit der Temperatur stark an, wobei die unvernetzte Membran stets einen etwas höheren Fluss zeigt. Bei 150 °C erreicht die unvernetzte Membran einen Fluss von $J_n = 41 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, während für die Octandiol vernetzte Membran ein Fluss von $J_n = 23 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ gefunden wird.

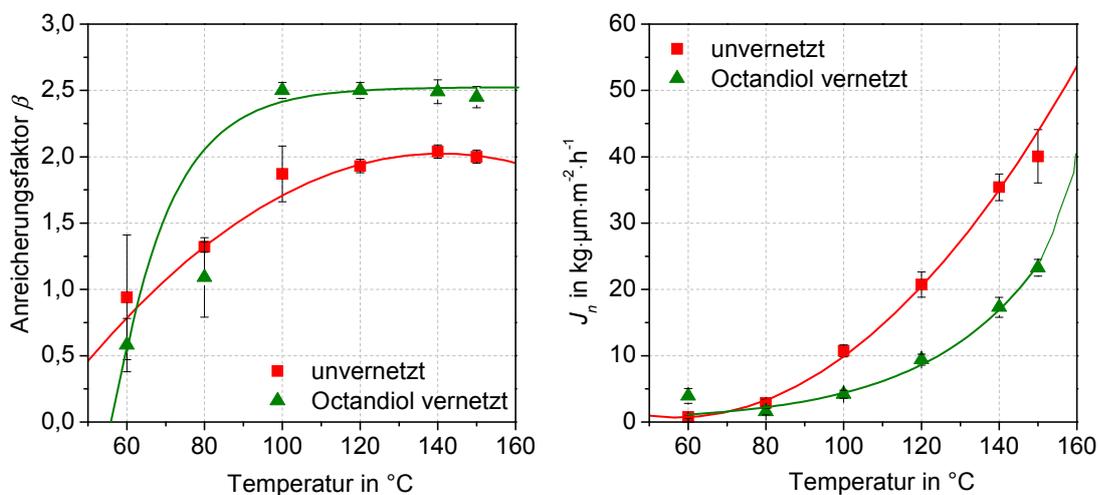


Abb. 5.18: Variation der Vernetzung: 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt und mit Octandiol vernetzt, Naphthalin(5 Gew.%) / *n*-Decan, 15-20 mbar Permeatdruck

Ren et al.^[46] untersuchten das unterschiedliche Verhalten einer unvernetzten und einer mit Ethylenglykol vernetzten 6FDA-4MPD/DABA 4:1-Membran. Sie beobachteten bei der Trennung eines Benzol/Cyclohexan-Gemischs über den gesamten Konzentrationsbereich für die beiden Membranen fast identische Pervaporationsergebnisse. Als Ursache führten sie die schon vor der eigentlichen chemischen Vernetzung vorhandene physikalische Vernetzung an. Durch die chemische Vernetzungsreaktion, die Veresterung der Carboxylgruppen mit dem Diol, bildet sich innerhalb des Polymers ein dreidimensionales Netzwerk aus. Dieses Netzwerk ist allerdings durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen des DABAs bereits latent bzw. in abgeschwächter Form vorhanden, wird aber durch die Veresterungsreaktion und der Überführung in kovalente Bindungen verstärkt.^[46] Die minimal höhere Selektivität und minimal geringere Permeabilität der Ethylenglykol vernetzten 4:1-Membran wird also mit einer nur leichten Verstärkung des bereits vorhandenen Netzwerks erklärt.

Die hier gefundenen Einflüsse der Vernetzung sind ausgeprägter. Ursache hierfür könnte die Art des Vernetzers und die daraus resultierende Form des Netzwerks sein. Durch die Überführung der Wasserstoffbrückenbindungen in eine Ethylenglykol-Vernetzung verändert sich die Struktur bzw. die Maschenweite des Netzwerks, zum Beispiel wie aus den WAXD-Messungen für 9:1-Membranen gefunden von 6,65 Å auf 6,14 Å, während die Octandiol-Vernetzung die mittleren Abstände auf 5,95 Å verringert. Bei einer 4:1-Membran könnten die Abstände auf Grund der stärkeren Vernetzung noch enger sein. In welcher Weise die Vernetzung die Trenneigenschaften beeinflusst, ist demzufolge stark vom Polymer und dem verwendeten Vernetzer abhängig. Der Einfluss der Länge unterschiedlicher Diolvernetzer wird im folgenden Kapitel untersucht.

5.2.6 Einfluss der Vernetzerlänge

In anderen Arbeiten^[11, 19, 85] wurden bereits Diolvernetzer variierender Kettenlängen eingesetzt und unterschiedliche Ergebnisse gefunden. Bei der Toluol/Cyclohexan-Trennung fand Pithan für eine mit dem kurzkettigen Butandiol vernetzte 6FDA-4MPD/DABA 4:1-Membran eine bessere Selektivität bei verschlechtertem Fluss als für die Octandiol vernetzte Membran.^[11] Dagegen beobachtete Wind bei der Gastrennung von CO₂/CH₄-Mischungen für eine Ethylenglykol vernetzte 6FDA-DAM/DABA 4:1-Membran eine geringere Selektivität bei einer verbesserten Permeabilität im Vergleich zu einer Butandiol vernetzten Membran.^[85] In der dieser Arbeit voraus gegangenen Diplomarbeit zeigte die mit dem kürzeren Diol (Butandiol im Vergleich zu Octandiol) vernetzte 6FDA-4MPD/DABA

9:1-Membran in Multikomponenten-Aromaten/Aliphaten-Mischungen ebenfalls eine schlechtere Selektivität bei höherem Fluss.^[19] Dieses Verhalten zeigen auch die mit Naphthalin/*n*-Decan durchgeführten Pervaporationsexperimente. In **Abb. 5.19** sind die temperaturabhängigen Pervaporationsdaten einer Octandiol bzw. Dodecandiol vernetzten 9:1-Membran gegenüber gestellt.

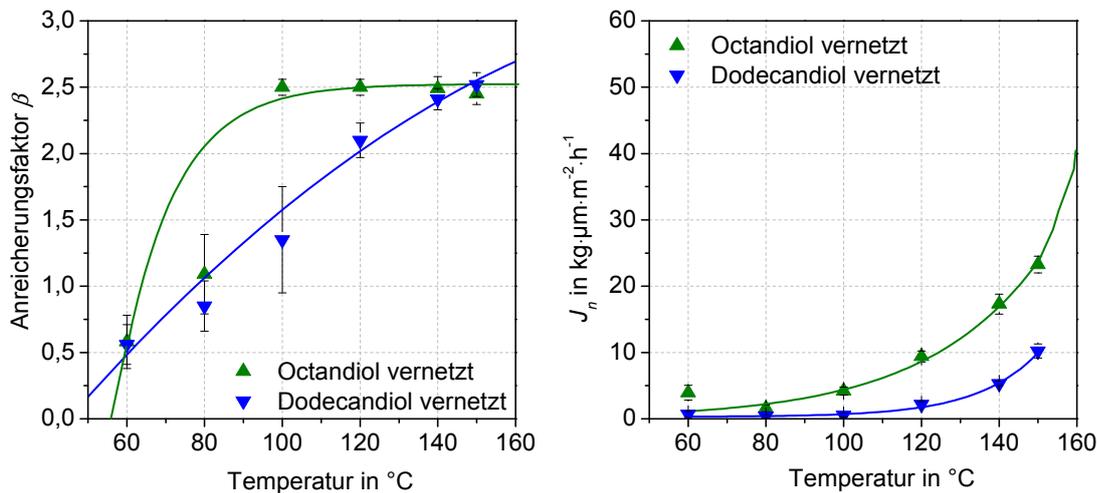


Abb. 5.19: Variation der Vernetzerlänge: 6FDA-4MPD/DABA 9:1 mit Octandiol bzw. Dodecandiol vernetzt, Naphthalin(5 Gew.)/*n*-Decan, 15-20 mbar Permeatdruck

Der Kurvenverlauf der Dodecandiol vernetzten Membran weicht deutlich von dem aller anderen untersuchten Membranen ab und ist deshalb schwer mit dem der Octandiol vernetzten Membran zu vergleichen. Die Steigung der Kurve bleibt über den gesamten Temperaturbereich fast konstant, so dass bei 120 °C kein Plateau erreicht wird. Die letzten beiden Messwerte bei 140 °C und 150 °C liegen allerdings näher beieinander. Eventuell beginnt hier ein flacherer Bereich. Dies müsste in weiteren Messungen bei Temperaturen über 150 °C untersucht werden. Der Anreicherungsfaktor der Dodecandiol vernetzten Membran liegt bei 150 °C wie der der Octandiol vernetzten Membran ebenfalls bei $\beta = 2,5$, bei tieferen Temperaturen allerdings deutlich unter den Werten der Octandiol vernetzten Membran.

Die Flüsse beider Membranen steigen mit der Temperatur exponentiell an. Die Dodecandiol vernetzte Membran hat den geringeren Fluss und erreicht bei 150 °C $J_n = 10 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, im Gegensatz dazu wird für die Octandiol vernetzte Membran ein Fluss von $J_n = 23 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei 150 °C gefunden.

Auch konditionierte Membranen wurden mit unterschiedlichen Vernetzern untersucht. Die temperaturabhängigen Trenndaten konditionierter Butandiol, Octandiol und Dodecandiol vernetzter Membranen sind in **Abb. 5.20** zu finden.

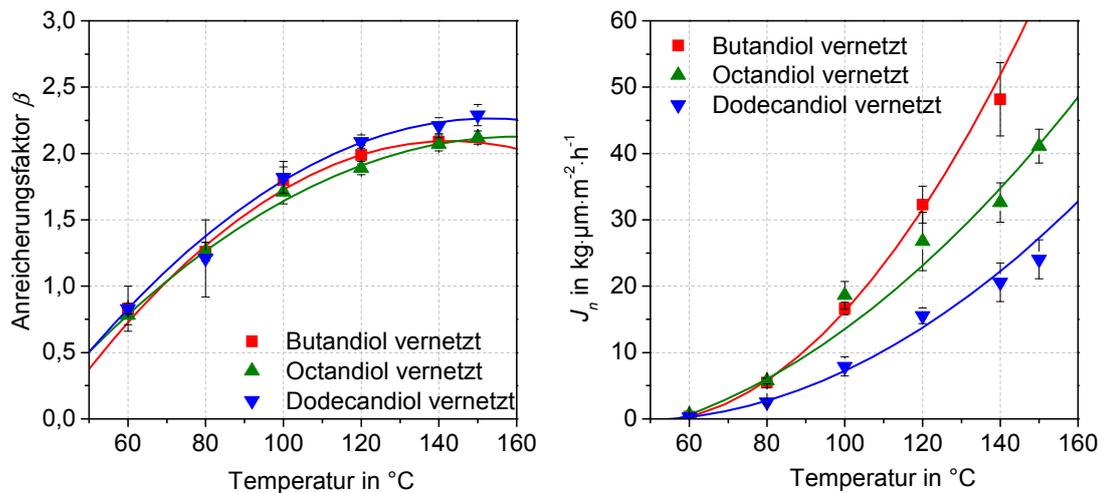


Abb. 5.20: Variation der Vernetzerlänge: 6FDA-4MPD/DABA 9:1 mit Butandiol bzw. Octandiol bzw. Dodecandiol vernetzt, Naphthalin(5 Gew.)/*n*-Decan, 15-20 mbar Permeatdruck

Der Kurvenverlauf der Anreicherungs faktoren ist für alle drei Membranen sehr ähnlich. Die Kurve der Dodecandiol vernetzten Membran liegt etwas über der der Butandiol vernetzten Membran. Die Octandiol vernetzte Membran hat den geringsten Anreicherungs faktor. Bei 150 °C findet man Anreicherungs faktoren von $\beta = 2,3$ (Dodecandiol) bzw. $\beta = 2,1$ (Butandiol) bzw. $\beta = 2,0$ (Octandiol).

Der Anstieg des Flusses mit der Temperatur verläuft wieder bei allen drei Membranen exponentiell. Für die Butandiol vernetzte Membran findet man den größten Fluss, bei 140 °C erreicht sie $J_n = 48 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Die Octandiol vernetzte Membran liegt mit $J_n = 32 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei 140 °C darunter. Den geringsten Fluss bei 140 °C erreicht die Dodecandiol vernetzte Membran mit $J_n = 21 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Bei den konditionierten Membranen haben die unterschiedlichen Vernetzer kaum Auswirkungen auf die Selektivität, während die Permeabilität der Membranen für kurzkettige Vernetzer größer ist. Dies passt zu den in Kap. 5.1.5.2 besprochenen WAXD-Messungen.

5.2.7 Zusammenfassung der Pervaporationsergebnisse

Die Ergebnisse der Pervaporationsmessungen für alle untersuchten Membranen sind in **Abb. 5.21** noch einmal zusammengefasst. Zur besseren Übersicht sind im Diagramm nur die Fitfunktionen dargestellt. Mit fast allen untersuchten Membranen wurde ab ca. 120 °C ein Plateau erreicht, bei dem der Anreicherungs faktor konstant bleibt, je nach Membran bei Werten von β zwischen 1,8 und 2,5. Die Ausnahme bildet die Dodecandiol vernetzte

9:1-Membran, da diese bei 150 °C noch kein Plateau erreicht hat. Der Fluss steigt bei allen untersuchten Membranen mit der Temperatur an, wobei sich die einzelnen Membranen in ihren Flüssen stark unterscheiden.

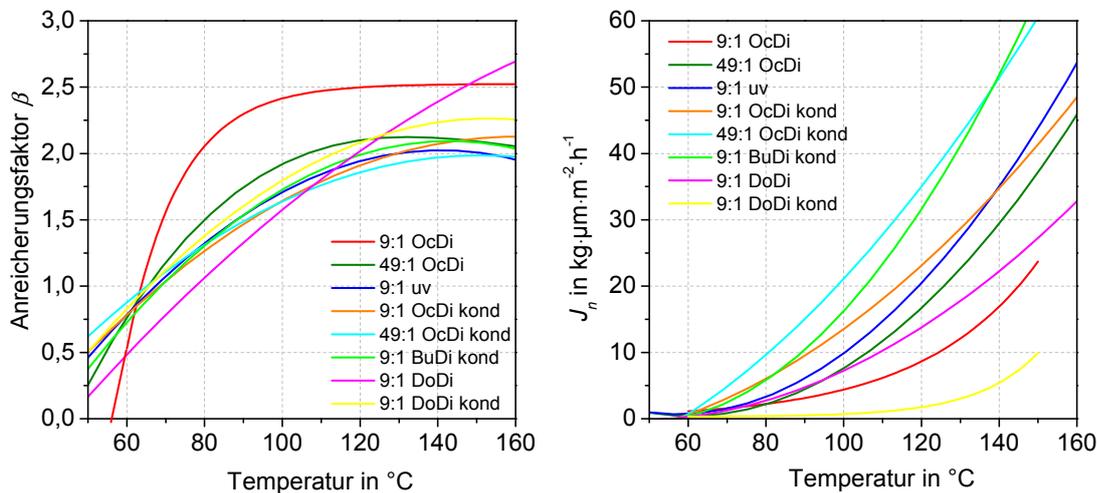


Abb. 5.21: Vergleich der Fitfunktionen aller untersuchten Membranen

Für die Abreicherung von Naphthalin scheint 120 °C eine geeignete Temperatur zu sein, da hier bei fast allen untersuchten Membranen das Plateau des Anreicherungs-faktors erreicht ist und der Fluss ebenfalls akzeptable Werte angenommen hat. Die Pervaporationsdaten bei 120 °C sind für alle Membranen in Tab. 5.10 zusammengestellt.

Tab. 5.10: Vergleich der Pervaporationsdaten aller untersuchten Membranen bei 120 °C, Naphthalin(5 Gew. %)/n-Decan, 15-20 mbar

Membran	β	J_n $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
6FDA-4MPD/DABA 9:1 unernetzt	1,93	20,7
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Butandiol konditioniert	1,99	32,3
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol	2,50	9,4
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol konditioniert	1,89	26,8
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Dodecandiol	2,10	2,1
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Dodecandiol konditioniert	2,09	15,5
6FDA-4MPD/DABA 49:1 Octandiol	2,04	19,3
6FDA-4MPD/DABA 49:1 Octandiol konditioniert	1,85	38,6

Auffällig ist, dass sich die für den Anreicherungs-faktor gefundenen Werte in einem engen Bereich von $\beta = 1,85$ bis $\beta = 2,5$ bewegen, während beim Fluss sehr drastische Unterschiede im Bereich von $J_n = 2 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bis fast $J_n = 40 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ gefunden werden.

6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die selektive Abtrennung des zweikernigen Aromaten Naphthalin mit Copolyimidmembranen prinzipiell möglich ist. Weitere Pervaporationsexperimente mit anderen mehrkernigen Aromaten wie Phenanthren oder alkylsubstituierten Aromaten wären sinnvoll, da auch diese Aromaten Bestandteile industriell anfallender Multi-Komponenten-Mischungen sind. Außerdem wäre es interessant, die in dieser Arbeit erhaltenen Trenndaten des Naphthalins mit den Trenndaten einer Multi-Komponenten-Mischung aus zum Beispiel Toluol, Naphthalin, Phenanthren und *n*-Decan der gleichen Naphthalin-Konzentration zu vergleichen, um die auftretenden Kopplungseffekte untersuchen zu können. Die Copolyimidmembranen sollten weiter modifiziert werden, um die Selektivität und Permeabilität der Membran für Naphthalin bzw. mehrkernige Aromaten im Allgemeinen noch zu verbessern. Hier wäre zum Beispiel die Untersuchung von Butandiol vernetzten 6FDA-4MPD/DABA 4:1-Membranen sinnvoll. Die Vernetzung und der größere Vernetzungsgrad der Membran sollten die Selektivität erhöhen, während Butandiol als Vernetzer das bei der Vernetzung größtmögliche erreichbare freie Volumen gewährleistet und damit die Permeabilität erhalten soll. Durch Konditionierung kann die Permeabilität erhöht werden, falls sie zu gering ist.

Die Membran mit der besten Trennleistung könnte dann für die Trennung eines realen Aromaten/Aliphaten-Gemischs in einem Langzeitexperiment eingesetzt werden. Dieser Versuch ist für die Beurteilung der industriellen Umsetzbarkeit extrem wichtig. Es muss gezeigt werden, dass die mit binären Mischungen erzielten Trennleistungen auch mit realen Multi-Komponenten-Mischungen mit nicht zu großen Verlusten erreicht werden können und dass das Membranmaterial der auftretenden chemischen und mechanischen Belastung über einen langen Zeitraum standhalten kann.

Im Hinblick auf die Polymeranalytik scheint besonders die Methode der Säurezahlbestimmung vielversprechend zu sein. Die Genauigkeit der Säurezahlbestimmung muss bestimmt und die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse reproduziert werden. Bisher eignet sich die Methode zur Bestimmung des Veresterungsgrades eines Membranpolymers.

Dies ist ein erster Erfolg für die Membrancharakterisierung. Das eigentliche Ziel, die Bestimmung des Vernetzungsgrades ist noch nicht erreicht, da auch Monoester gebildet werden, die nicht zur Vernetzung beitragen. Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades müssten freie Carboxylgruppen und freie Alkoholgruppen separat bestimmt werden, was unter geeigneten Bedingungen möglich sein könnte. Hierzu sollten in jedem Fall weitere Versuche durchgeführt werden, da die Bestimmung des Vernetzungsgrades ein entscheidendes Problem bei der Membrancharakterisierung darstellt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] T. Melin, Membrantechnik, *Chemie Ingenieur Technik* 78, 1869, 2006.
- [2] T. Melin, Membrantechnik, *Chemie Ingenieur Technik* 75, 1464, 2003.
- [3] R. Knauf, U. Meyer-Blumenroth, J. Semel, Einsatz von Membrantrennverfahren in der chemischen Industrie, *Chemie Ingenieur Technik* 70, 1265, 1998.
- [4] T. Peters, M. Kraume, Entwicklungen und Perspektiven druckgetriebener Membranverfahren, *Chemie Ingenieur Technik* 77, 473, 2005.
- [5] F. Yan, W. A. Goedel, Polymer Membranes with Two-Dimensionally Arranged Pores Derived from Monolayers of Silica Particles, *Chemistry of Materials* 16, 1622, 2004.
- [6] S. Shishatskiy, C. Nistor, M. Popa, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, Polyimide asymmetric membranes for hydrogen separation: Influence of formation conditions on gas transport properties, *Advanced Engineering Materials* 8, 390, 2006.
- [7] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, M. Ramakrishna, Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review, *Journal of Membrane Science* 241, 1, 2004.
- [8] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Vol. 3.*, Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
- [9] P. Shao, R. Y. M. Huang, Polymeric membrane pervaporation, *Journal of Membrane Science* 287, 162, 2007.
- [10] J.-P. Brun, G. Bulvestre, M. Guillou, P. Thirion, R. Pautrat, Process for separation hydrocarbons, US Patent 3930990, 1976.
- [11] F. Pithan, Neuartige Copolyimidmembranen für die Pervaporation zum Einsatz in der Aromaten/Aliphaten-Trennung und der Prozesswasseraufbereitung, doctoral thesis, University of Heidelberg, 2003.
- [12] W. Y. Xu, D. R. Paul, W. J. Koros, Carboxylic acid containing polyimides for pervaporation separations of toluene/iso-octane mixtures, *Journal of Membrane Science* 219, 89, 2003.
- [13] S. Matsui, D. R. Paul, Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by a series of ionically crosslinked poly(n-alkyl acrylate) membranes, *Journal of Membrane Science* 213, 67, 2003.
- [14] G. Sartori, W. S. W. Ho, D. W. Savage, R. E. Noone, R. P. Mastondrea, Non-porous polycarbonate membranes for separation of aromatics from saturates, US Patent 5019666, 1991.

- [15] J. Frahn, G. Malsch, H. Matuschewski, U. Schedler, H. H. Schwarz, Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by photo-modified poly(acrylonitrile) membranes, *Journal of Membrane Science* 234, 55, **2004**.
- [16] H. H. Schwarz, G. Malsch, Polyelectrolyte membranes for aromatic-aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation, *Journal of Membrane Science* 247, 143, **2005**.
- [17] V. S. Cunha, M. L. L. Paredes, C. P. Borges, A. C. Habert, R. Nobrega, Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling, *Journal of Membrane Science* 206, 277, **2002**.
- [18] Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und Rates vom 13. Oktober 1998 über die Qualität von Otto- und Dieselkraftstoffen, **1998**.
- [19] D. Katarzynski, Auftrennung von Kohlenwasserstoffgemischen durch Polymermembranen, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2004**.
- [20] D. Katarzynski, C. Staudt-Bickel, Separation of multi component aromatic/aliphatic mixtures by pervaporation with copolyimide membranes, *Desalination* 189, 81, **2006**.
- [21] D. Katarzynski, C. Staudt, Permeation properties of different aromatic substances in multicomponent aromatic/aliphatic pervaporation experiments, *Desalination* 200, 23, **2006**.
- [22] D. Katarzynski, F. Pithan, C. Staudt, Pervaporation of multi component aromatic/aliphatic mixtures through copolyimide membranes, *Separation Science and Technology* 43, 59, **2008**.
- [23] A. Jonquieres, R. Clement, P. Lochon, J. Neel, M. Dresch, B. Chretien, Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, *Journal of Membrane Science* 206, 87, **2002**.
- [24] J. Neel, in *Introduction to Pervaporation* (Ed.: R. Y. M. Huang), Pervaporation Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [25] H. Matuschewski, U. Schedler, E. Maus, H. E. A. Brüscke, F.-L. Micus, Aromatics Separation from Hydrocarbons on Industrial Scale, *Poster Euromembrane, Hamburg, Germany, 28. Sep. - 1. Oct., 2004*.
- [26] H. Matuschewski, PV-Separation of Aromatic/Aliphatic Hydrocarbons by Photo-Modified Poly(Acrylonitrile) Membranes, *Vortrag Euromembrane, Hamburg, Germany, 28. Sep. - 1. Oct., 2004*.
- [27] F. Brickwedde, M. Schwake, Produktionsintegrierter Umweltschutz mit innovativer Membrantechnik, *Chemie Ingenieur Technik* 77, 600, **2005**.
- [28] H. Matuschewski, U. Schedler, Maßgeschneiderte Pervaporationsmembranen für die Organik/Organik-Trennung, *Chemie Ingenieur Technik* 77, 1004, **2005**.
- [29] Verkaufsbroschüre, Aromatics, Uhde GmbH, **2006**.

-
- [30] K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrielle organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [31] Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus, Schema der Gewinnung von Benzol aus Pyrolysebenzin durch Extraktivdestillation, Mannheim, **2008**.
- [32] A. Chauvel, G. Lefebvre, *Petrochemical Processes, Vol. 1*, Paris, **1989**.
- [33] Verkaufsbroschüre, Sulfolane Process, UOP, **2003**.
- [34] Verkaufsbroschüre, Recovery of pure aromatics Lurgi Distapex Process, Lurgi, **2003**.
- [35] C. Staudt-Bickel, Möglichkeitsstudie durchgeführt für die Arsea Brown Boveri AG, Universität Heidelberg, **1998**.
- [36] R. Rautenbach, R. Albrecht, The Separation Potential of Pervaporation. 2. Progress Design and Economics, *J. Membr. Sci.* 25, 25, **1985**.
- [37] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [38] H. Ohya, V. V. Kudryavtsev, S. I. Semenova, *Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties*, Gordon and Breach Science Publishers S.A., Amsterdam, Netherlands, **1996**.
- [39] T. M. Bogert, R. R. Renshaw, 4-Amino-o-phthalic acid and some of its derivatives, *Journal of the American Chemical Society* 30, 1135, **1908**.
- [40] W. M. Edwards, I. M. Robinson, Polyimides of pyromellitic acid, US Patent 2710853, **1955**.
- [41] A. L. Endrey, Aromatic polyimide particles from polycyclic diamines, US Patent 3179631, **1965**.
- [42] G. M. Bower, L. W. Frost, Aromatic Polyimides, *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* 1, 3135, **1963**.
- [43] R. A. Dinehart, W. W. Wright, Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides, *Journal of Applied Polymer Science* 11, 609, **1967**.
- [44] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier, Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acids, *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* 3, 1373, **1965**.
- [45] M. R. Coleman, W. J. Koros, Conditioning of fluorine-containing polyimides. 2. Effect of conditioning protocol at 8% volume dilation on gas-transport properties, *Macromolecules* 32, 3106, **1999**.
- [46] J. Z. Ren, C. Staudt-Bickel, R. N. Lichtenthaler, Separation of aromatics/aliphatics with crosslinked 6FDA-based copolyimides, *Separation and Purification Technology* 22-3, 31, **2001**.
- [47] K. Inui, T. Noguchi, T. Miyata, T. Urugami, Pervaporation characteristics of methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer membranes ionically crosslinked with

- metal ions for a benzene/cyclohexane mixture, *Journal of Applied Polymer Science* 71, 233, 1999.
- [48] J. H. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Pervaporation properties of ethynyl-containing copolyimide membranes to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures, *Polymer* 40, 3051, 1999.
- [49] K. Okamoto, H. Y. Wang, T. Ijyuin, S. Fujiwara, K. Tanaka, H. Kita, Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through crosslinked membranes of polyimide with pendant phosphonate ester groups, *Journal of Membrane Science* 157, 97, 1999.
- [50] C. Staudt-Bickel, W. J. Koros, Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, *Journal of Membrane Science* 155, 145, 1999.
- [51] W. J. Koros, Membranes: Learning a lesson from nature, *Chemical Engineering Progress*, 68, 1995.
- [52] M. K. Gosh, K. L. Mittal, *Copolyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker Ltd., New York, 1996.
- [53] C. E. Sroog, Polyimides, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, 1191, 1967.
- [54] J. Wind, C. Staudt-Bickel, D. Paul, W. Koros, Solid-state covalent cross-linking of polyimide membranes for carbon dioxide plasticization reduction, *Macromolecules* 36, 1882, 2003.
- [55] J. D. Wind, C. Staudt-Bickel, D. R. Paul, W. J. Koros, The effects of crosslinking chemistry on CO₂ plasticization of polyimide gas separation membranes, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 6139, 2002.
- [56] S. Hess, Modifizierte Copolyimidmembranen zur Auftrennung von gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2003.
- [57] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Philos. Mag.* 32, 401, 1866.
- [58] C. Schepers, Molekulardynamische Simulationen von Sorptions- und Diffusionsvorgängen in Pervaporationsmembranen, Dissertation, Technische Universität, Berlin, 2001.
- [59] A. Fick, On Liquid Diffusion (Reprinted From the London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Vol. 10, Pg. 30, 1855), *J. Membr. Sci.* 100, 33, 1995.
- [60] L. M. Costello, W. J. Koros, Thermally Stable Polyimide Isomers for Membrane-Based Gas Separations at Elevated-Temperatures, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 33, 135, 1995.
- [61] J. G. Wijmans, R. W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science* 107, 1, 1995.

- [62] R. J. Pace, A. Datyner, Statistical Mechanical Model for Diffusion of Simple Penetrants in Polymers .1. Theory, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 17, 437, **1979**.
- [63] H. Fujita, Diffusion in polymer-diluent systems, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 3, 1, **1964**.
- [64] F. Pithan, C. Staudt-Bickel, Crosslinked copolyimide membranes for phenol recovery from process water by pervaporation, *ChemPhysChem* 4, 967, **2003**.
- [65] F. Pithan, C. Staudt-Bickel, S. Hess, R. N. Lichtenthaler, Polymeric membranes for aromatic/aliphatic separation processes, *ChemPhysChem* 3, 856, **2002**.
- [66] M. Schleiffelder, C. Staudt-Bickel, Crosslinkable copolyimides for the membrane-based separation of p-/o-xylene mixtures, *React. Funct. Polym.* 49, 205, **2001**.
- [67] M. R. Coleman, W. J. Koros, Isomeric Polyimides Based on Fluorinated Dianhydrides and Diamines for Gas Separation Applications, *Journal of Membrane Science* 50, 285, **1990**.
- [68] K. Tanaka, M. Okano, H. Kita, K. Okamoto, S. Nishi, Effects of Trifluoromethyl Side-Groups on Gas-Permeability and Permselectivity in Polyimides, *Polymer Journal* 26, 1186, **1994**.
- [69] P. Rölling, Synthese und Charakterisierung photovernetzbarer Membranmaterialien, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, **2007**.
- [70] www.ba-stuttgart.de/fileadmin/ba/Technik/MT/Studierende-downloads/Loesungen_11_-_Werkstoffpruefung.pdf, Berufsakademie Stuttgart, **2008**.
- [71] www.chemie.uni-duesseldorf.de/Faecher/Organische_Chemie/OC2/schmidt/research/equipment, Universität Düsseldorf, **2008**.
- [72] www.pressebox.de/attachment/45996/laserXtens_Metall_Ausschnitt1_FO.jpg, Roell Prüfsysteme GmbH, **2008**.
- [73] Technical Datasheet, Bulletin GS-96-7: Kapton Polyimide Film, DuPont, **1996**.
- [74] Technical Datasheet, DuPont Kapton HN, DuPont, **2006**.
- [75] DIN EN ISO 3682: Bestimmung der Säurezahl in Schwerölen oder Schmierölen,
- [76] A. Mixa, Nutzen und Grenzen der potentiometrischen Säurezahlbestimmung in der Polymeranalytik, AK Seminar, Düsseldorf, 12.-15. Februar, **2007**.
- [77] I. Bettermann, Permeation ein- und mehrkerniger Aromaten durch vernetzte Polyimidmembranen, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2006**.
- [78] C. Rosenauer, Persönliche Mitteilung, MPI Polymerforschung, Mainz, **2007**.
- [79] J. Wieneke, Thermisches Verhalten von Polyimiden, AK Seminar, Düsseldorf, 18.-20. Februar, **2008**.
- [80] www.kern-gmbh.de, Kern GmbH Technische Kunststoffe, Datenblätter, **2008**.

- [81] Mitglieder des Membranausschusses, Diskussion bei DECHEMA-Fachgruppentagung, Frankfurt, **2007**.
- [82] B. Tiede, *Makromolekulare Chemie, Vol. 2.*, Wiley-VCH, Weinheim, S. 332, **2005**.
- [83] I. Gyenes, *Titrationen in nichtwässrigen Medien, Vol. 2.*, Ferdinand Enke Verlag und Akadémiai Kiadó, Stuttgart und Budapest, **1970**.
- [84] Spartan '06, Version V1.1.0, Copyright 1991-2006 by Wavefunction Inc.
- [85] J. D. Wind, Improving polyimide membrane resistance to carbon dioxide plasticization in natural gas separations, Dissertation, University of Texas, Austin, **2002**.

8.1 Verwendete Geräte und Methoden

¹H-NMR-Spektroskopie:

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem FT-NMR DRX500 der Firma Bruker aufgenommen. Als Lösemittel wurde DMSO-d₆ verwendet.

Gelpermeationschromatographie:

Die Gelpermeationsmessungen wurden mit einem Lichtstreuendetektor und THF als Lösemittel am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

DSC-Messungen:

Die Glasübergangstemperaturen wurden am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie AK Ritter mit einem Mettler Toledo DSC822 bestimmt. Die Proben wurden zunächst mit einer Heizrate von 10 K/min auf 450 °C aufgeheizt, mit 25 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 K/min auf 500 °C aufgeheizt, wieder mit 25 K/min abgekühlt und dann erneut mit 10 K/min auf 500 °C aufgeheizt. Die letzte Aufheizkurve wurde zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur herangezogen.

IR-Spektroskopie:

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer des Typs 5SXB der Firma Nicolet verwendet.

Zugversuche:

Die Zugversuche wurden an einer Zwick 2.5N mit Wärmekammer durchgeführt. Es wurde eine Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min eingestellt.

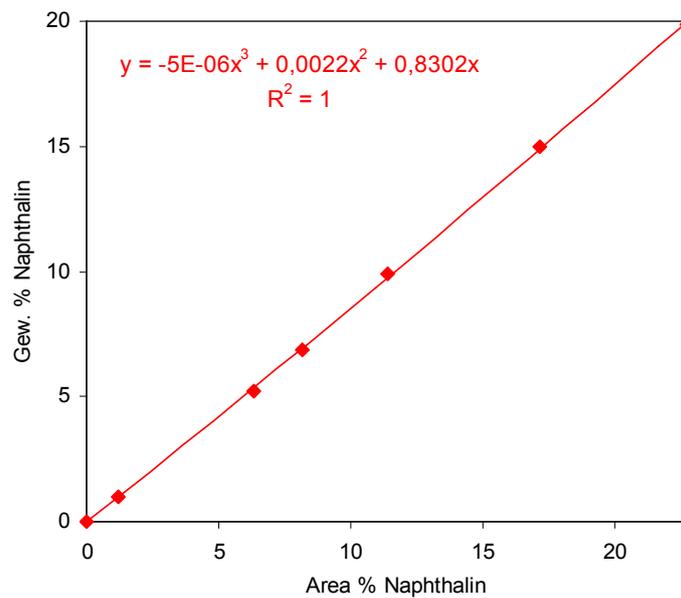
Weitwinkelröntgendiffraktometrie:

Die WAXD-Messungen wurden am Institut für Anorganische Chemie AK Prof. Frank der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Es wurde ein STADI P Diffraktometer der Firma Stoe verwendet.

Strahlung: Cu $K_{\alpha 1}$ (Ge 111 Monochromator)

Detektor: linearer PSD (Position Sensitive Detektor), ca. 7° Öffnungswinkel

Messzeit: 3 Scan bis 40° 2 θ aufaddiert, jeder Scan 6 Stunden 50 Minuten

GC-Kalibrierkurve für Naphthalin

8.2 Verwendete Substanzen und deren Reinigung

Substanz	Bezugsfirma	Reinheit	Reinigung
<i>Feedkomponenten:</i>			
Naphthalin	Lancaster	98 %	-
<i>n</i> -Decan	Merck	> 94 %	-
<i>Monomere:</i>			
6FDA	Lancaster	99 %	Sublimation im Vakuum (mind. 10 mbar), 215 °C Ölbadtemperatur
4MPD	Fluka	> 99 %	Sublimation im Vakuum (mind. 10 mbar), 100 °C Ölbadtemperatur
DABA	Merck	> 99 %	Sublimation im Vakuum (mind. 10 mbar), 195 °C Ölbadtemperatur
<i>Lösemittel:</i>			
DMAc	Merck	> 99 %	über Calciumhydrid einige Stunden unter Rückfluss erhitzen, destillieren
<i>Säurezahlbestimmung:</i>			
Tetra- <i>n</i> -butylammonium-hydroxid	Merck		0,1 molare Titrierlösung in 2-Propanol/Methanol
DMF	T.J. Baker	99,8 %	-
DMSO	Acros	99,9 %	-

8.3 Copolyimidsynthesen

8.3.1 Synthese von 6FDA-4MPD/DABA 4:1

Ansatz:

	<i>M</i> g/mol	Anteile	<i>n</i> mmol	<i>m</i> g	<i>V</i> ml
6FDA	444,25	5	12,5	5,55	
4MPD	164,25	4	10,0	1,64	
DABA	152,13	1	2,5	0,38	
Triethylamin	101,19	15	37,5	3,79	5,0
Acetanhydrid	102,09	15	37,5	3,83	3,5
Dimethylacetamid					~ 22

Durchführung:

Die Synthese des 6FDA-4MPD/DABA 4:1 erfolgt analog zum 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (siehe Kap. 8.3.2).

Ausbeute: 6,91 g (91 %)

8.3.2 Synthese von 6FDA-4MPD/DABA 9:1

Ansatz:

	<i>M</i> g/mol	Anteile	<i>n</i> mmol	<i>m</i> g	<i>V</i> ml
6FDA	444,25	10	30	13,33	
4MPD	164,25	9	27	4,43	
DABA	152,13	1	3	0,46	
Triethylamin	101,19	30	90	9,11	12,6
Acetanhydrid	102,09	30	90	9,19	8,5
Dimethylacetamid					~ 100

Durchführung:

Die 4,43 g 4MPD und 0,46 g DABA werden in einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 250 ml Dreihalskolben vorgelegt und mit 25 ml DMAc versetzt. Nach dem die Diamine vollständig gelöst sind (10 min), werden die 13,33 g des sich nur sehr langsam lösenden 6FDAs in einer Portion im Stickstoffgegenstrom zugegeben und mit 30 ml DMAc in den Kolben gespült. Das Gemisch wird unter Stickstoffatmosphäre über Nacht (20 h) gerührt, wobei die Lösung immer zähflüssiger wird. Am nächsten Tag ist das Gemisch zu einer hellbraunen, klaren, hochviskosen Masse erstarrt, aber noch nicht alles 6FDA gelöst. Es werden nochmals 50 ml DMAc zugegeben und wiederum über Nacht (20 h) unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach dem Lösen des 6FDAs ist die Lösung hellbraun und hochviskos. Ein Gemisch aus 12,6 ml Triethylamin und 8,5 ml Acetanhydrid wird zugegeben und die Lösung für 30 min bei 120 °C Badtemperatur erhitzt und gerührt. Im Anschluss lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gießt das Reaktionsgemisch langsam in 1 l eines Wasser/Ethanol-Gemischs (1:1), wobei das Polymer in hellen spiralartigen Fäden ausfällt. Diese werden abfiltriert, in einem Mixer zerkleinert, anschließend nochmals filtriert und mit Wasser/Ethanol (1:1) und zuletzt mit Ethanol gewaschen. Das hellbraune, feinkörnige Produkt wird zuerst bei Raumtemperatur im Vakuum (24 h, 30 mbar) und anschließend bei 150 °C im Vakuum (24 h, 30 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 17,31 g (95 %)

8.3.3 Synthese von 6FDA-4MPD/DABA 49:1

Ansatz:

	<i>M</i> g/mol	Anteile	<i>n</i> mmol	<i>m</i> g	<i>V</i> ml
6FDA	444,25	50	12,4	5,5087	
4MPD	164,25	49	12,15	1,9960	
DABA	152,13	1	0,25	0,0377	
Triethylamin	101,19	150	37,2	3,7643	5,1565
Acetanhydrid	102,09	150	37,2	3,7977	3,5164
Dimethylacetamid					- 27

Durchführung:

Die Synthese des 6FDA-4MPD/DABA 49:1 erfolgt analog zum 6FDA-4MPD/DABA 9:1 (siehe Kap. 8.3.2).

Ausbeute: 7,04 g (93 %)

8.3.4 Herstellung der Stammlösung und der vernetzten Membran

Zur Berechnung der benötigten Vernetzermenge muss die Stoffmenge der im Polymer enthaltenden Carboxylgruppen bekannt sein. Es wird davon ausgegangen dass das Polymer aus Molekülen einer Wiederholungseinheit $m:n$ mit einer Carboxylgruppe bestehen. Dann berechnet sich M_{Poly} nach Gl. 30.

$$M_{Poly} = m(M_{6FDA} + M_{4MPD}) + n(M_{6FDA} + M_{DABA}) - 2(m + n)M_{H_2O} \quad \text{Gl. 30}$$

Aus M_{Poly} kann für die zur Membranherstellung benötigte Menge Polymer m_{Poly} der Anteil der Carboxylgruppen n_{COOH} nach Gl. 31 berechnet werden.

$$n_{COOH} = \frac{m_{Poly}}{M_{Poly}} \quad \text{Gl. 31}$$

Es kann eine Vernetzerstammlösung angesetzt werden, um größere Menge einwiegen und genauer arbeiten zu können. Mit Hilfe der folgenden Tabelle (Tab. 8.1) können Stammlösungen für verschieden vernetzte 9:1-Membranen hergestellt werden.

Tab. 8.1: Berechnung der Stammlösung für das 9:1-Polymer und verschiedene Vernetzer

9:1	M g/mol	Äquivalent	n mmol	m für 1 Membran g	m für 5 Membranen g
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	190,22	0,6	0,0315	0,0060	0,0300
Ethylenglykol	62,07	6	0,3151	0,0196	0,0978
Butandiol	90,12	6	0,3151	0,0284	0,1420
Hexandiol	118,18	6	0,3151	0,0372	0,1862
Octandiol	146,23	6	0,3151	0,0461	0,2304
Decandiol	174,29	6	0,3151	0,0549	0,2746
Dodecandiol	202,34	6	0,3151	0,0638	0,3188

Zur Herstellung der Vernetzerlösung für Octandiol vernetzte 9:1-Membranen werden dann 300 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 0,2304 g Octandiol in einen 50 ml-Messkolben eingewogen und mit frisch destilliertem DMAc auf 50 ml aufgefüllt.

Zur Herstellung einer Octandiol vernetzten 9:1-Membran werden 0,3 g des Polymers in ein Rollrandglas eingewogen und 10 ml der Stammlösung mit Hilfe einer Messpipette zugegeben. Auf einer Rührplatte wird so lange gerührt bis das Polymer vollständig gelöst ist. Mit Hilfe von etwas Druckluft wird die Polymerlösung durch eine Glasfritte in die Edelstahlschale gegossen. Bei 80 °C lässt man über Nacht (mind. 16 Stunden) das Lösemittel im Ofen verdampfen. Die erhaltenen Filme liegen entweder lose in der Schale oder können mit Hilfe von Wasser vorsichtig aus der Schale herausgelöst werden. Der etwas dickere Rand der Membran wird abgeschnitten und die Membran zwischen zwei Filterpapieren im Trockenschrank bei 150 °C über Nacht (mind. 16 Stunden) vernetzt. Schließlich wird die Membran nochmals über Nacht (mind. 16 Stunden) im Vakuum-trockenschrank (ca. 30 mbar) bei 150 °C .

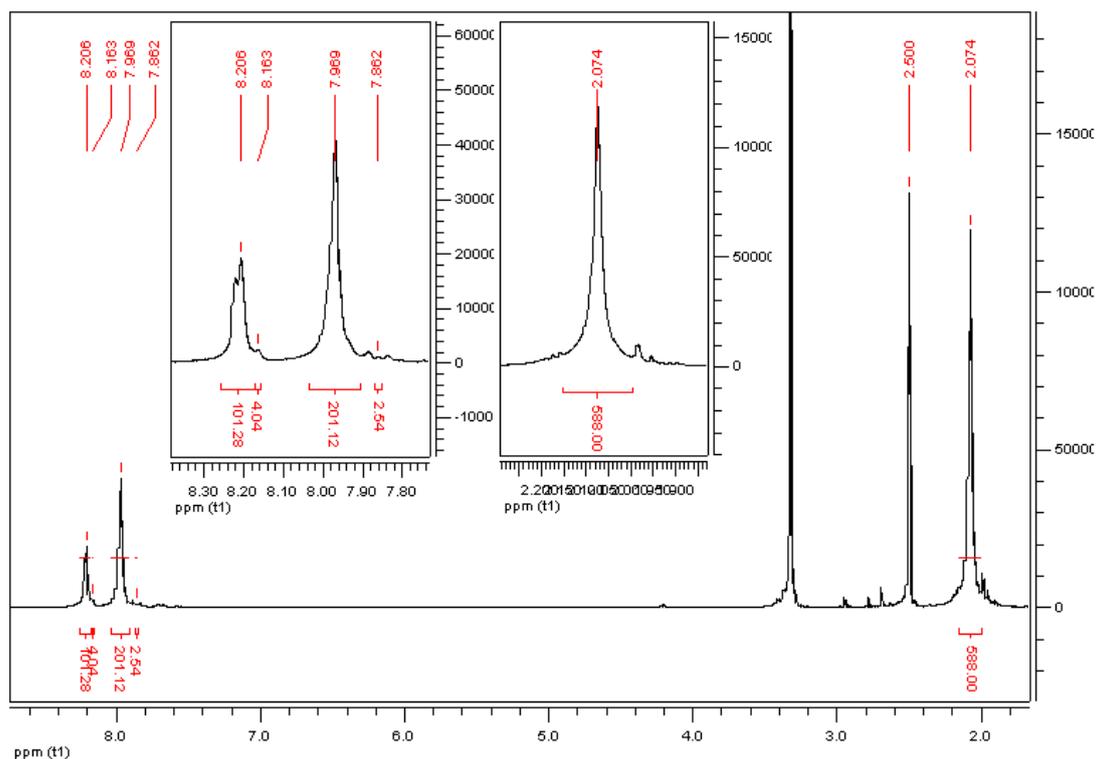


Abb. 8.3: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, DMSO-d_6) von 6FDA-4MPD/DABA 49:1

Tab. 8.2: Zusammenfassung der ^1H -NMR-Daten

δ ppm	Multiplizität	Intensität			Zuordnung
		4:1	9:1	49:1	
2,08	s	48,00 (48)	108,00(108)	588,00 (588)	d
7,87	br. s	0,66 (1)	1,08 (1)	2,54 (1)	e
7,98	br. s	17,49 (20)	40,60 (40)	201,12 (200)	a, c
8,15	br. s	1,51 (2)	2,06 (2)	4,04 (2)	f
8,21	br. s	9,75 (10)	21,30 (20)	101,28 (100)	b

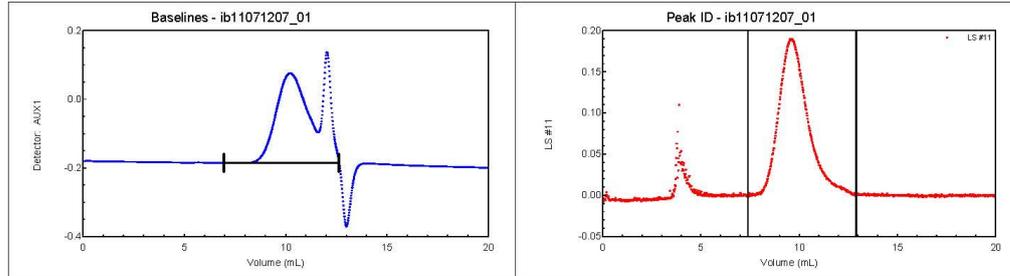
() theoretisch erwartete Intensität

8.4.2 Gelpermeationschromatogramme

6FDA-4MPD/DABA 4:1

ASTRA 4.90.08 summary Report for ib11071207_01

File : L:\...\messungen\2007-4\071207\ib11071207_01.ADF
 Sample ID : s41
 Operator :



COLLECTION INFORMATION

Collection time : Fri Dec 07, 2007 02:01 PM Westeuropäische Normalzeit
 Instrument type : DAWN EOS
 Cell type : K5
 Laser wavelength : 690.0 nm
 Solvent name : thf
 Solvent RI : 1.401
 Calibration constants
 DAWN : 7.0470e-06
 » AUX1 : 4.9428e-05
 Flow rate : 1.000 mL/min

PROCESSING INFORMATION

Processing time : Mon Dec 10, 2007 01:31 PM Westeuropäische Normalzeit
 DAWN/AUX1 delay : 0.200 mL
 Fit method / model : Zimm
 Calculation method : dn/dc + AUX Constant
 Detectors used : 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17

RESULTS

PEAK #1
 Volume (mL) : 7.383 - 12.900
 Slices : 332
 A2 (mol mL/g²) : 0.000e+00
 Fit degree : 1
 Injected Mass (g) : 1.7580e-04
 Calc. Mass (g) : 1.8723e-04
 dn/dc (mL/g) : 0.148
 Polydispersity(Mw/Mn) : 3.303±0.138 (4%)
 Polydispersity(Mz/Mn) : 5.850±0.305 (5%)

Molar Mass Moments (g/mol)

Mn : 1.221e+04 (4%)
 Mw : 4.033e+04 (1.2%)
 Mz : 7.144e+04 (3%)

R.M.S. Radius Moments (nm)

Rn : 0.0 (0%)
 Rw : 10.3 (67%)
 Rz : 12.9 (25%)

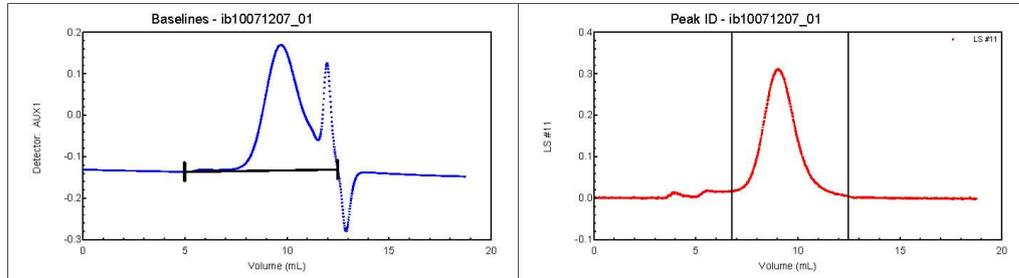
Peak Areas Module v1.01 Report

Detector # : **PEAK #1**
 2 : 0.28519
 3 : 0.26719
 4 : 0.32871

6FDA-4MPD/DABA 9:1

ASTRA 4.90.08 summary Report for ib10071207_01

File : L:\...\messungen\2007-4\071207\ib10071207_01.ADF
 Sample ID : s17
 Operator :



COLLECTION INFORMATION

Collection time : Fri Dec 07, 2007 01:11 PM Westeuropäische Normalzeit
 Instrument type : DAWN EOS
 Cell type : K5
 Laser wavelength : 690.0 nm
 Solvent name : thf
 Solvent RI : 1.401
 Calibration constants
 DAWN : 7.0470e-06
 » AUX1 : 4.9428e-05
 Flow rate : 1.000 mL/min

PROCESSING INFORMATION

Processing time : Mon Dec 10, 2007 01:29 PM Westeuropäische Normalzeit
 DAWN/AUX1 delay : 0.200 mL
 Fit method / model : Zimm
 Calculation method : dn/dc + AUX Constant
 Detectors used : 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17

RESULTS

PEAK #1
 Volume (mL) : 6.767 - 12.483
 Slices : 344
 A2 (mol mL/g²) : 0.000e+00
 Fit degree : 1
 Injected Mass (g) : 2.3300e-04
 Calc. Mass (g) : 2.4351e-04
 dn/dc (mL/g) : 0.148
 Polydispersity(Mw/Mn) : 3.055±0.102 (3.3%)
 Polydispersity(Mz/Mn) : 5.304±0.216 (4%)

Molar Mass Moments (g/mol)

Mn : 2.105e+04 (3%)
 Mw : 6.431e+04 (1.1%)
 Mz : 1.117e+05 (2.6%)

R.M.S. Radius Moments (nm)

Rn : 16.1 (44%)
 Rw : 15.4 (24%)
 Rz : 16.3 (14%)

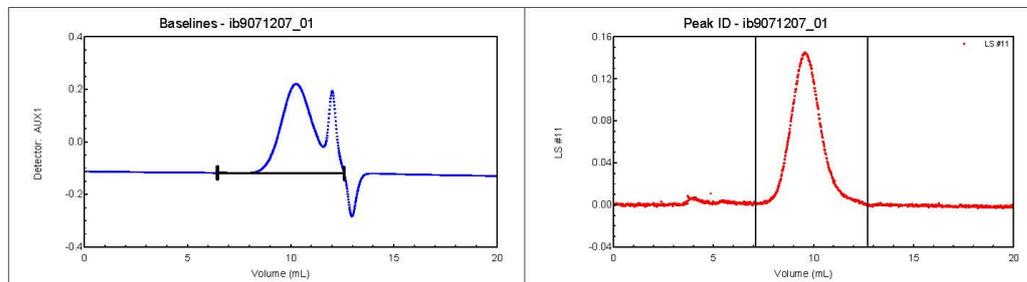
Peak Areas Module v1.01 Report

Detector #	PEAK #1
2	0.55855
3	0.68511
4	0.61468

6FDA-4MPD/DABA 49:1

ASTRA 4.90.08 summary Report for ib9071207_01

File : L:\...\messungen\2007-4\071207\ib9071207_01.ADF
 Sample ID : s16
 Operator :



COLLECTION INFORMATION

Collection time : Fri Dec 07, 2007 12:50 PM Westeuropäische Normalzeit
 Instrument type : DAWN EOS
 Cell type : K5
 Laser wavelength : 690.0 nm
 Solvent name : thf
 Solvent RI : 1.401
 Calibration constants
 DAWN : 7.0470e-06
 » AUX1 : 4.9428e-05
 Flow rate : 1.000 mL/min

PROCESSING INFORMATION

Processing time : Mon Dec 10, 2007 01:28 PM Westeuropäische Normalzeit
 DAWN/AUX1 delay : 0.200 mL
 Fit method / model : Zimm
 Calculation method : dn/dc + AUX Constant
 Detectors used : 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17

RESULTS

PEAK #1
 Volume (mL) : 7.100 - 12.700
 Slices : 337
 A2 (mol mL/g²) : 0.000e+00
 Fit degree : 1
 Injected Mass (g) : 2.0360e-04
 Calc. Mass (g) : 2.3797e-04
 dn/dc (mL/g) : 0.148
 Polydispersity(Mw/Mn) : 3.461±0.219 (6%)
 Polydispersity(Mz/Mn) : 6.831±0.513 (8%)

Molar Mass Moments (g/mol)

Mn : 7.575e+03 (6%)
 Mw : 2.622e+04 (1.3%)
 Mz : 5.175e+04 (4%)

R.M.S. Radius Moments (nm)

Rn : 0.0 (0%)
 Rw : 9.9 (93%)
 Rz : 13.0 (27%)

Peak Areas Module v1.01 Report

Detector #	PEAK #1
2	: 0.23338
3	: 0.12250
4	: 0.26124

8.4.3 DSC

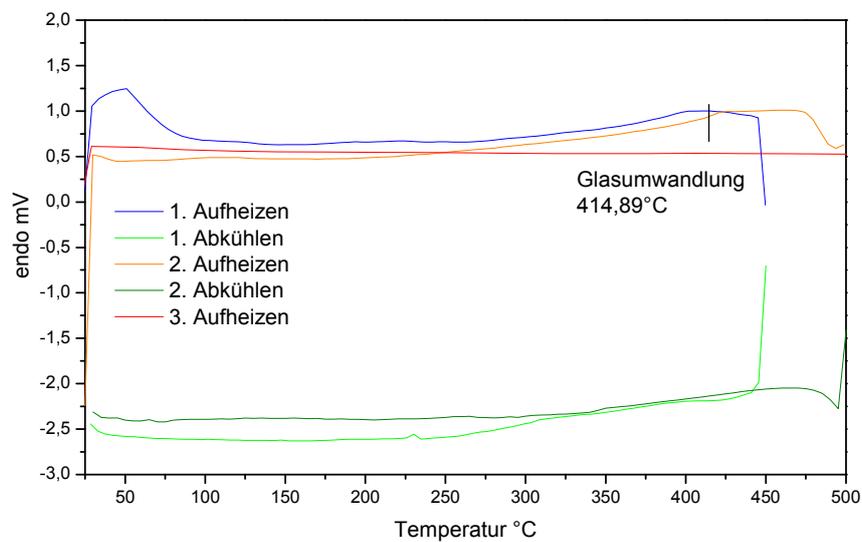


Abb. 8.4: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt

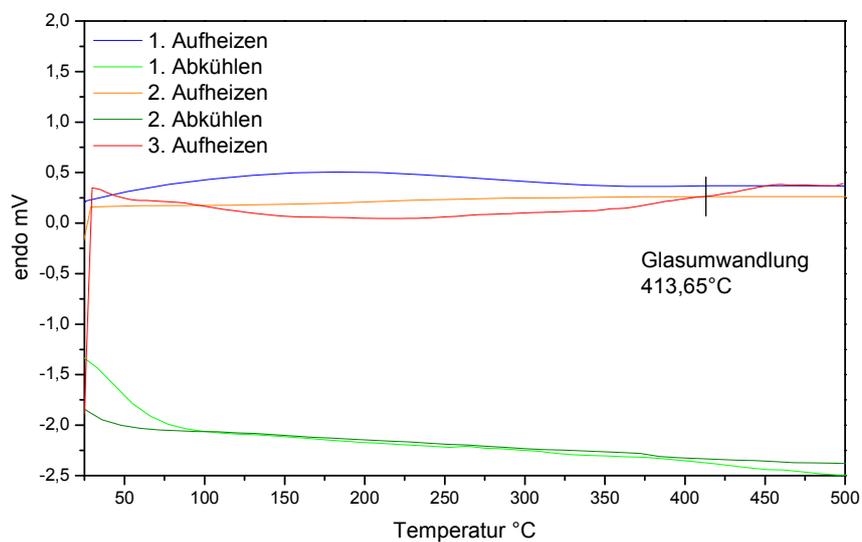


Abb. 8.5: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt

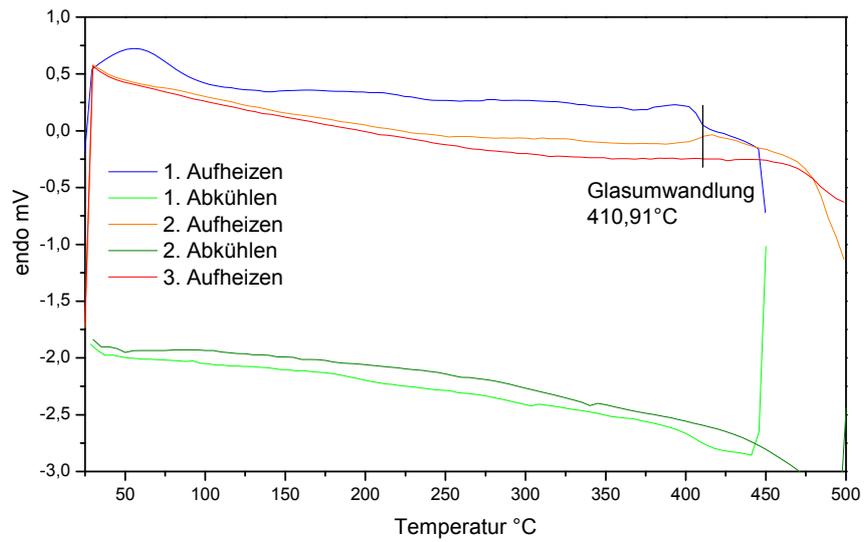


Abb. 8.6: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 4:1 unvernetzt

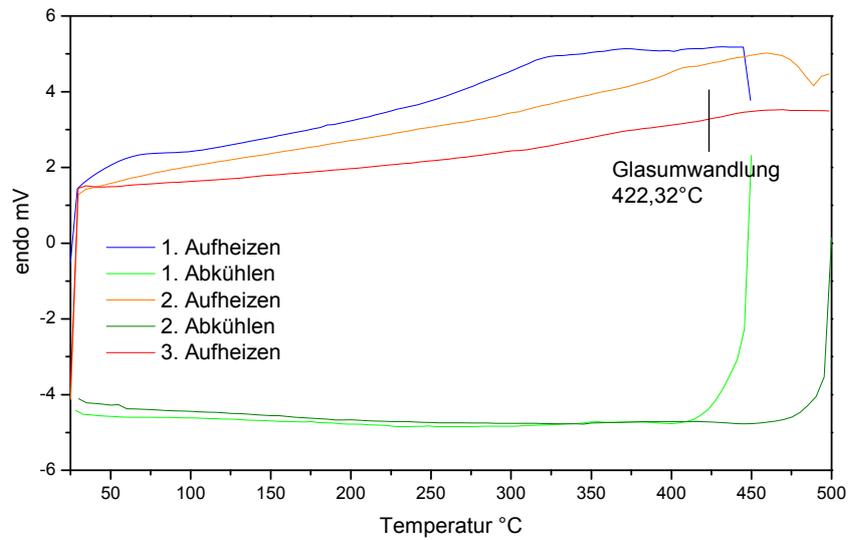
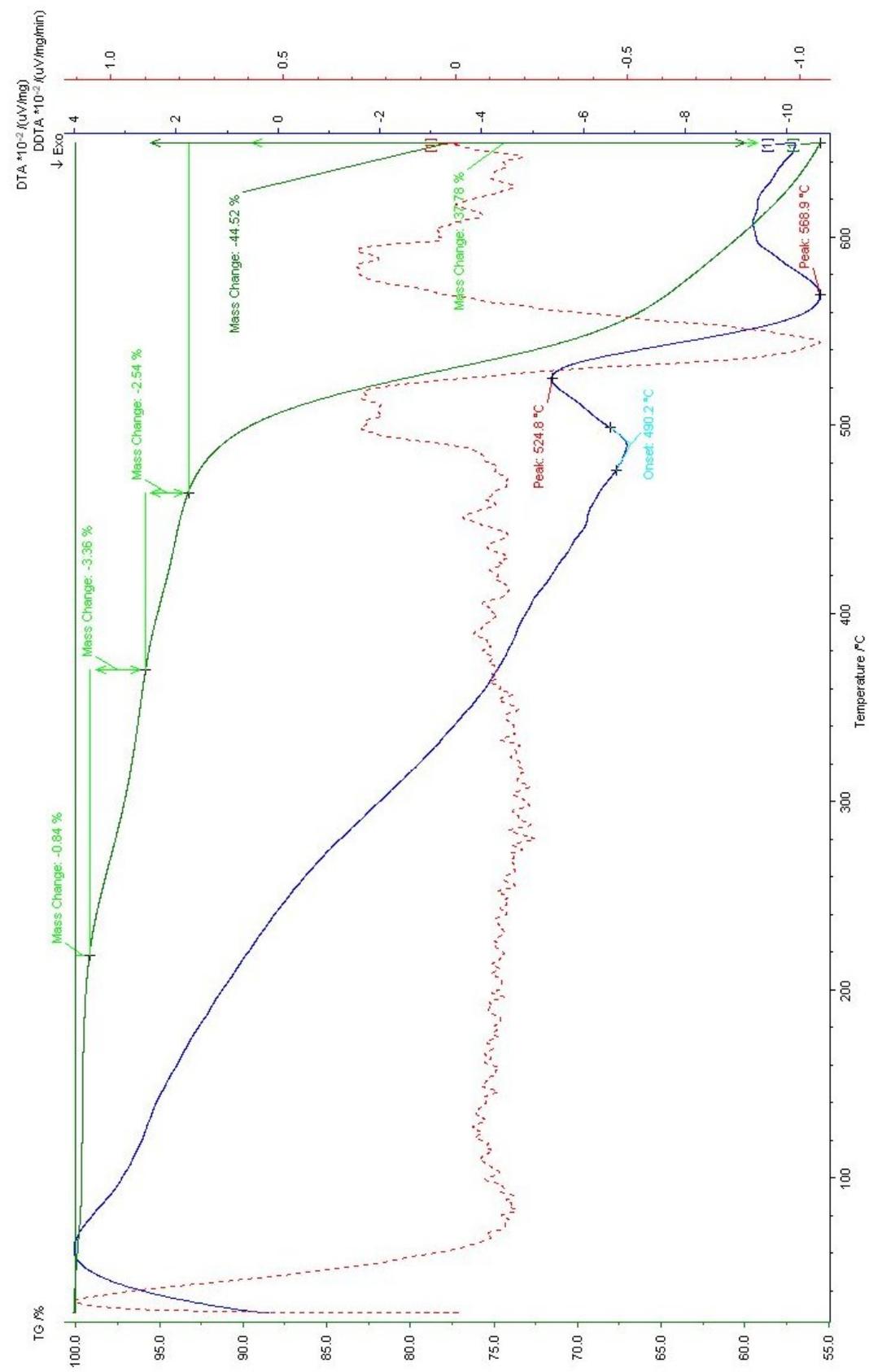


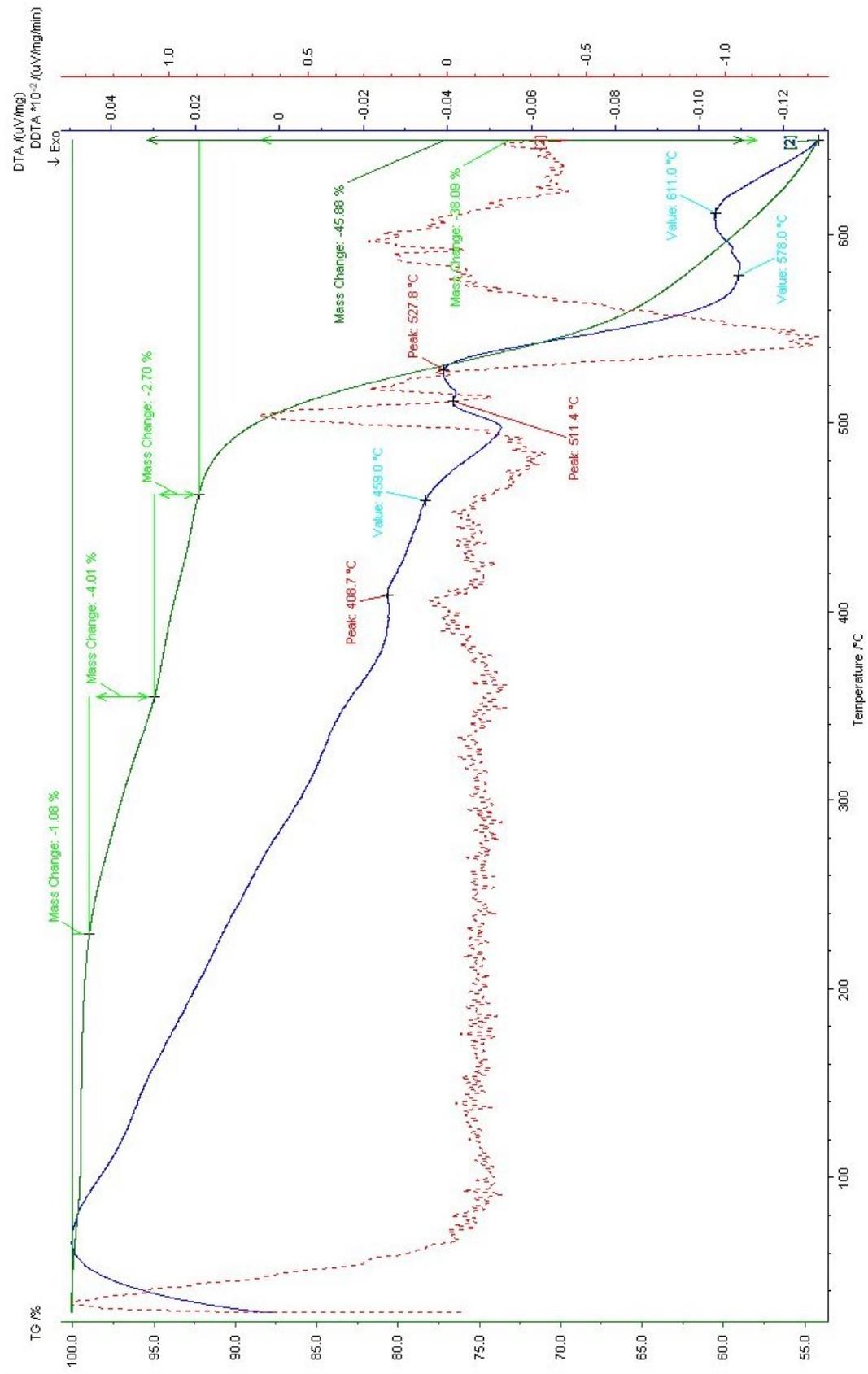
Abb. 8.7: DSC-Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 4:1 Octandiol vernetzt

8.4.4 TGA

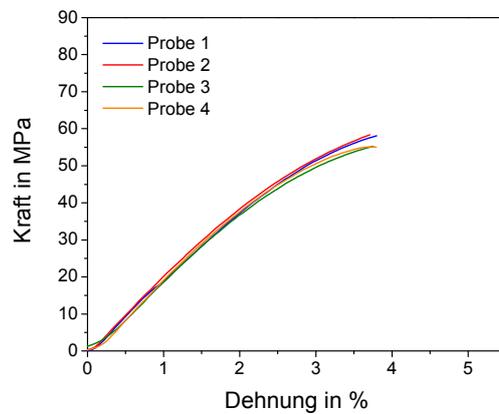
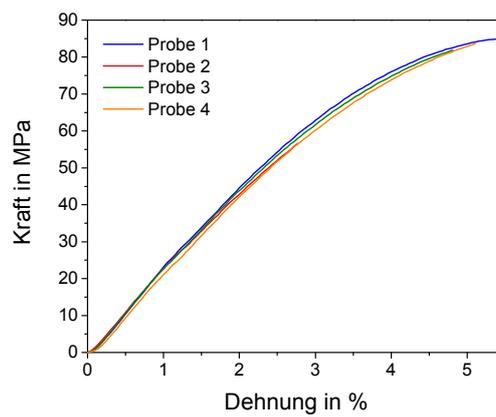
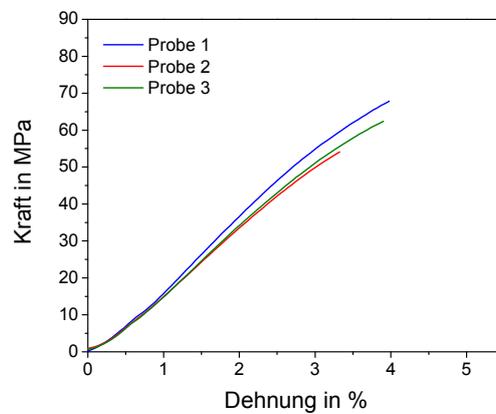
6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt



6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt



8.4.5 Zug/Dehnungs-Versuche

Abb. 8.8: σ/ε -Diagramm von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt, trocken, RTAbb. 8.9: σ/ε -Diagramm von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt, konditioniert, RTAbb. 8.10: σ/ε -Diagramm von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt, trocken, 130 °C

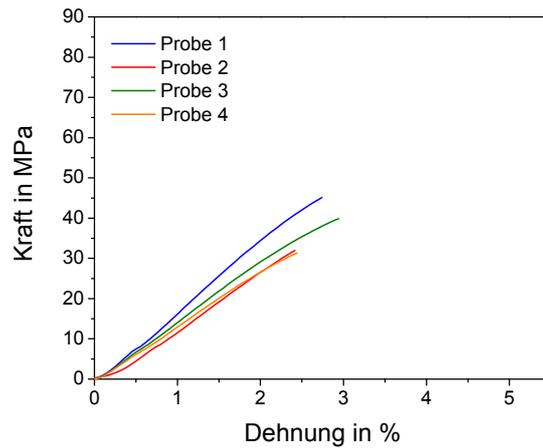


Abb. 8.11: σ/ϵ -Diagramm von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt, konditioniert, 130 °C

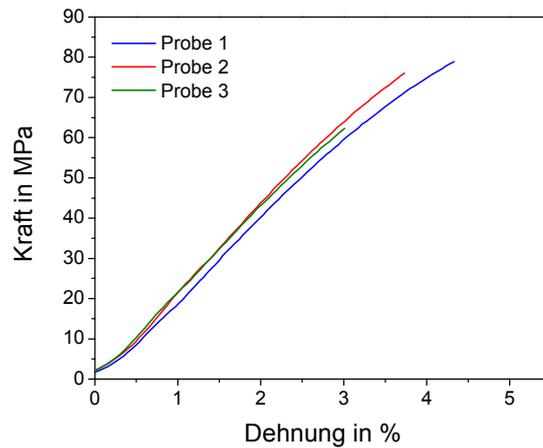


Abb. 8.12: σ/ϵ -Diagramm von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt, trocken, RT

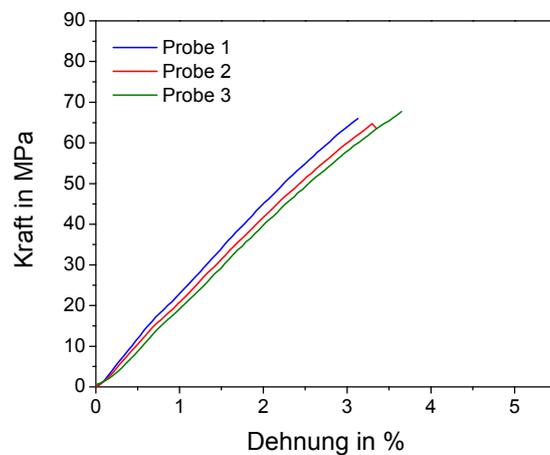


Abb. 8.13: σ/ϵ -Diagramm von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt, konditioniert, RT

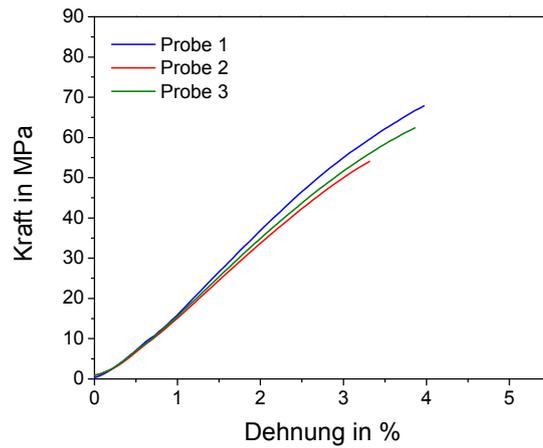


Abb. 8.14: σ/ε -Diagramm von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt, trocken, 130 °C

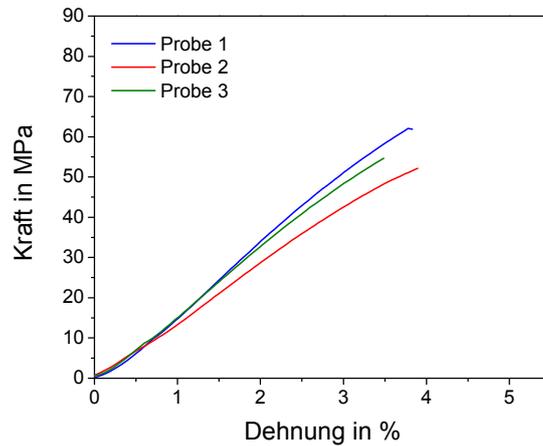


Abb. 8.15: σ/ε -Diagramm von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt, konditioniert, 130 °C

Tab. 8.3: Zusammenstellung aller Zug/Dehnungs-Experimente

	Bedingungen				Reißdehnung ε_R %	Reißspannung σ_R MPa	E-Modul E MPa
	tr.	gequ.	RT	130 °C			
9:1 uv	x		x		3,77 (1,0%)	56,68 (3,1%)	1944 (3,8%)
9:1 uv		x	x		5,10 (5,7%)	83,63 (1,9%)	2260 (2,1%)
9:1 uv	x			x	3,71 (9,2%)	61,28 (11,4%)	1662 (2,8%)
9:1 uv		x		x	2,62 (9,1%)	37,02 (17,8%)	1468 (11,3%)
9:1 OcDi	x		x		3,68 (18,2%)	68,88 (13,5%)	2148 (3,8%)
9:1 OcDi		x	x		3,36 (8,0%)	66,09 (2,3%)	2138 (4,8%)
9:1 OcDi	x			x	3,71 (9,3%)	61,31 (11,3%)	1670 (2,7%)
9:1 OcDi		x		x	3,71 (5,8%)	56,20 (9,4%)	1505 (12,1%)

() prozentuale Standardabweichung

8.4.6 Säurezahlbestimmung

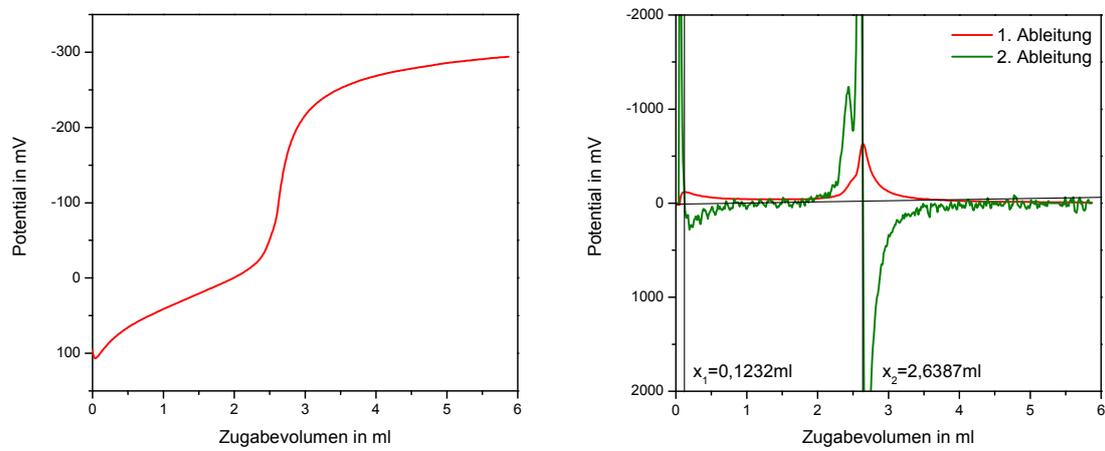


Abb. 8.16: Titrationskurve und Auswertung von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernzt

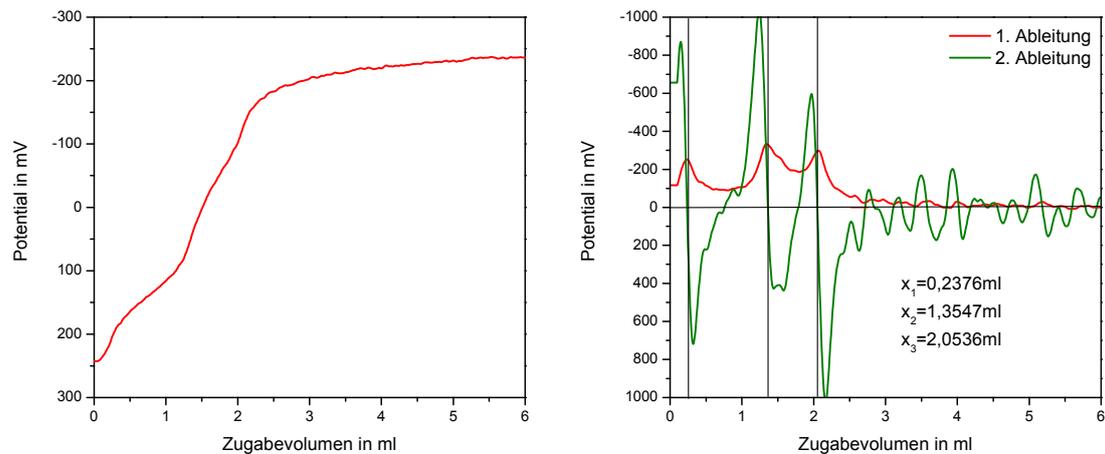
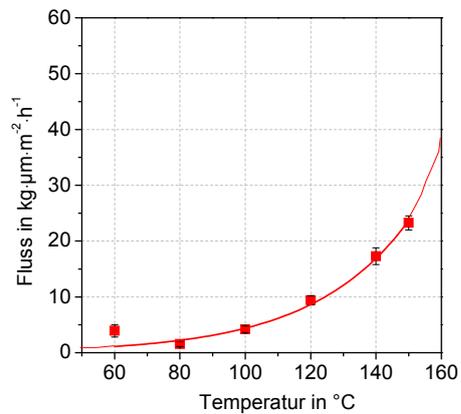
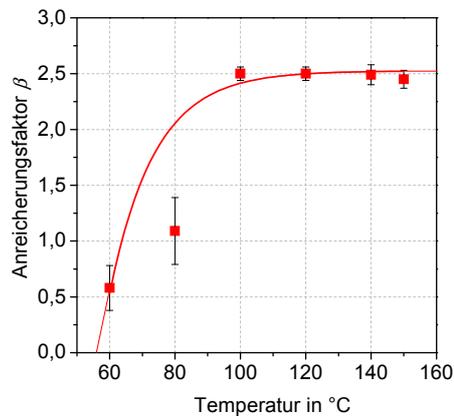


Abb. 8.17: Titrationskurve und Auswertung von 6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol vernetzt

8.5 Pervaporationsdaten

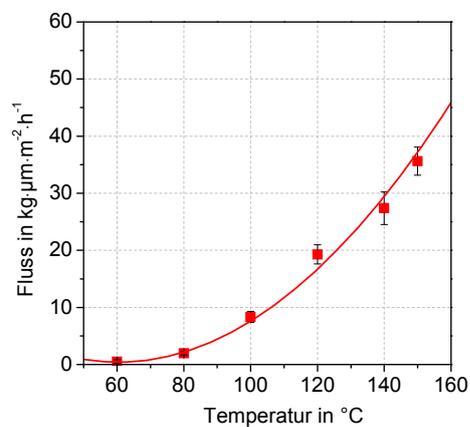
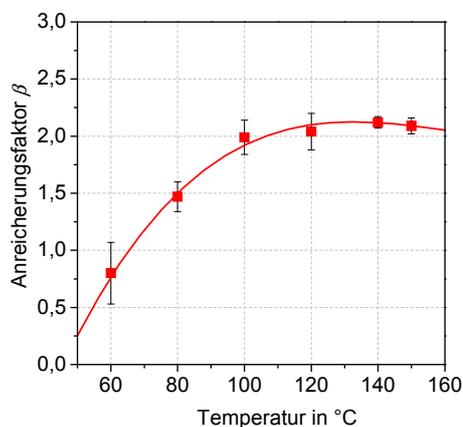
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol

T	β	u_β	$u_{\beta rel}$	J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	u_J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$u_{J rel}$
60	0,58	0,20	34,2%	3,92	1,11	28,4%
80	1,09	0,30	27,8%	1,57	0,49	31,3%
100	2,50	0,06	2,6%	4,19	0,60	14,3%
120	2,50	0,06	2,2%	9,41	0,83	8,8%
140	2,49	0,09	3,8%	17,29	1,50	8,7%
150	2,45	0,08	3,1%	23,26	1,26	5,4%



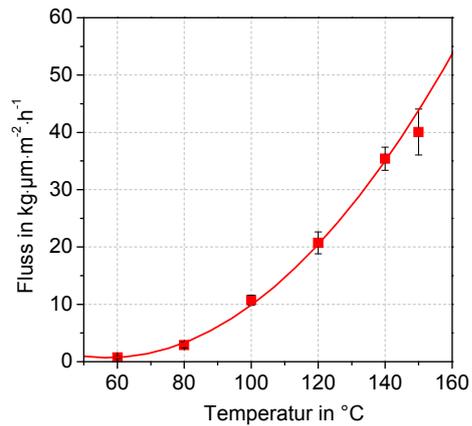
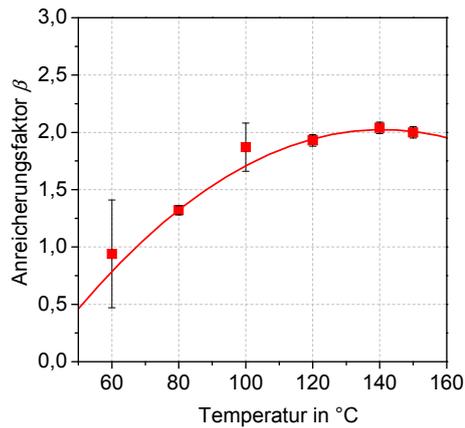
6FDA-4MPD/DABA 49:1 Octandiol

T	β	u_β	$u_{\beta rel}$	J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	u_J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$u_{J rel}$
60	0,80	0,27	33,5%	0,51	0,33	64,0%
80	1,47	0,13	8,5%	1,98	0,30	15,2%
100	1,99	0,15	7,4%	8,32	0,98	11,8%
120	2,04	0,16	8,0%	19,28	1,68	8,7%
140	2,12	0,05	2,6%	27,38	2,86	10,5%
150	2,09	0,07	3,4%	35,63	2,47	6,9%



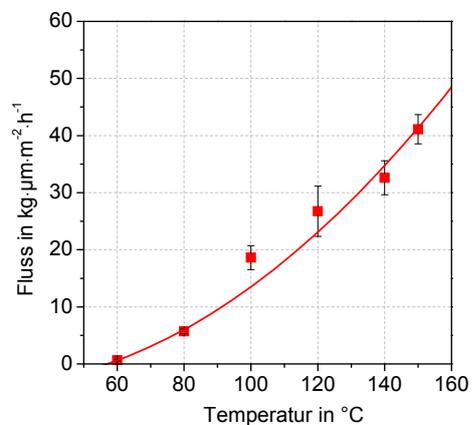
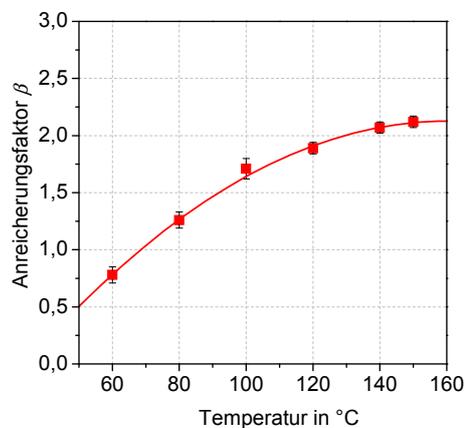
6FDA-4MPD/DABA 9:1 unvernetzt

T	β	u_β	$u_{\beta rel}$	J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	u_J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$u_{J rel}$
60	0,94	0,47	49,7%	0,74	0,15	20,8%
80	1,32	0,04	3,0%	2,89	0,49	17,1%
100	1,87	0,21	11,3%	10,73	0,90	8,4%
120	1,93	0,05	2,7%	20,71	1,90	9,2%
140	2,04	0,05	2,5%	35,41	2,02	5,7%
150	2,00	0,05	2,4%	40,07	4,01	10,0%



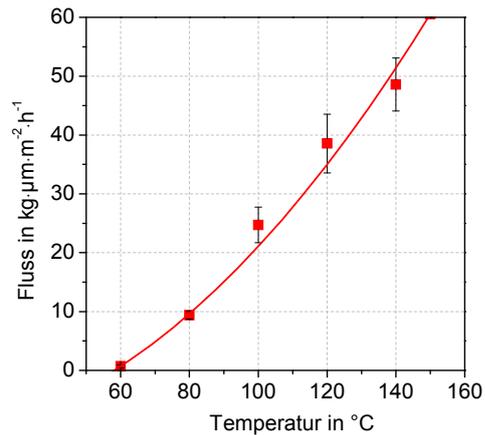
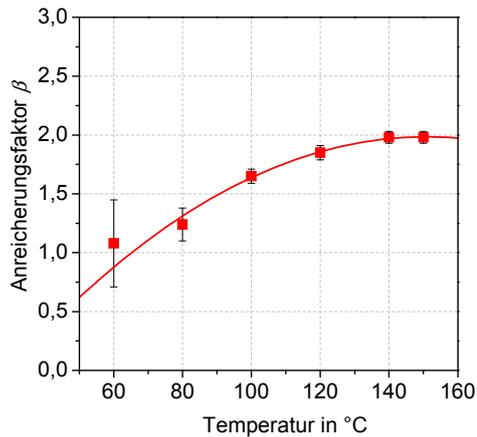
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Octandiol kond.

T	β	u_β	$u_{\beta rel}$	J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	u_J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$u_{J rel}$
60	0,78	0,07	8,3%	0,66	0,16	24,0%
80	1,26	0,07	5,9%	5,71	0,43	7,5%
100	1,71	0,09	5,2%	18,63	2,10	11,3%
120	1,89	0,05	2,5%	26,75	4,40	16,4%
140	2,07	0,05	2,4%	32,61	2,99	9,2%
150	2,12	0,05	2,3%	41,11	2,56	6,2%



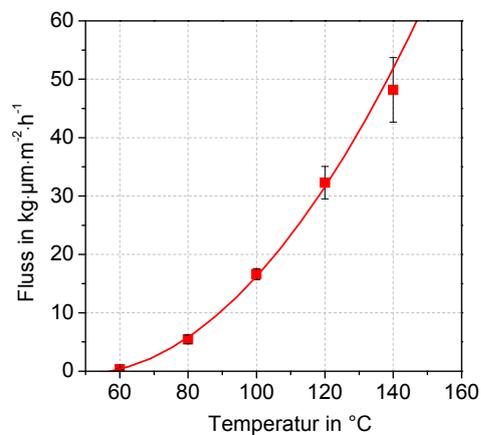
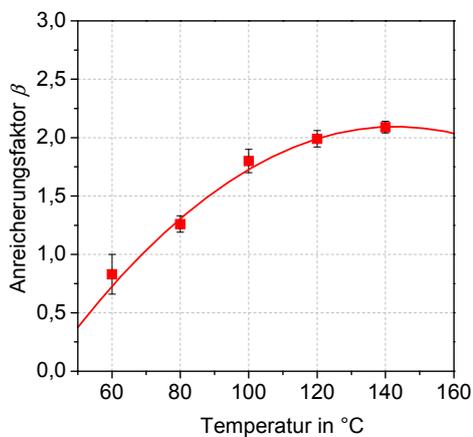
6FDA-4MPD/DABA 49:1 Octandiol kond.

T	β	u_β	$u_{\beta rel}$	J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	u_J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$u_{J rel}$
60	1,08	0,37	34,7%	0,70	0,26	37,4%
80	1,24	0,14	11,7%	9,37	0,64	6,8%
100	1,65	0,06	3,4%	24,73	3,04	12,3%
120	1,85	0,06	3,1%	38,55	5,00	13,0%
140	1,98	0,05	2,7%	48,59	4,50	9,3%
150	1,98	0,05	2,6%	60,55	3,33	5,5%



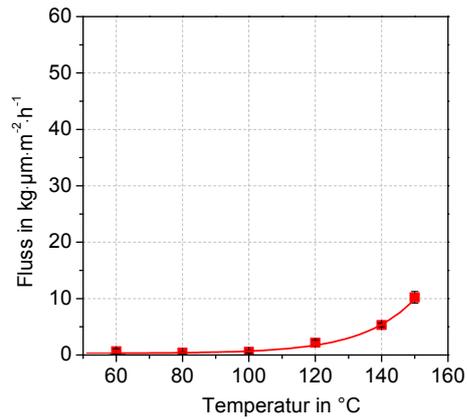
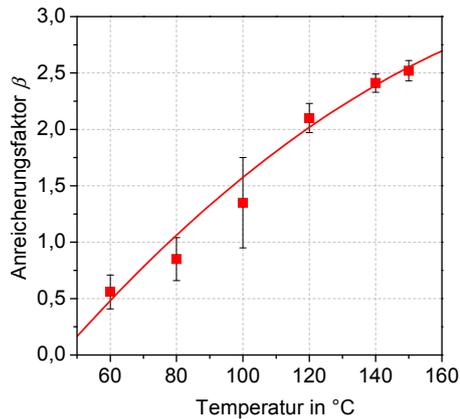
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Butandiol kond.

T	β	u_β	$u_{\beta rel}$	J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	u_J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$u_{J rel}$
60	0,83	0,17	20,5%	0,35	0,08	23,0%
80	1,26	0,07	5,3%	5,45	0,73	13,5%
100	1,80	0,10	5,8%	16,63	0,96	5,7%
120	1,99	0,07	3,4%	32,31	2,78	8,6%
140	2,09	0,05	2,5%	48,18	5,52	11,5%



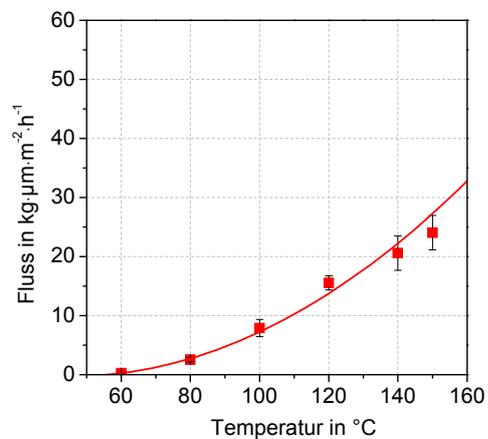
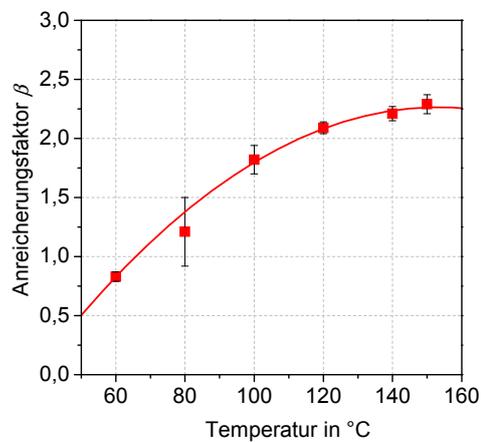
6FDA-4MPD/DABA 9:1 Dodecandiol

T	β	u_β	$u_{\beta rel}$	J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	u_J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$u_{J rel}$
60	0,56	0,15	27,3%	0,67	0,46	69,0%
80	0,85	0,19	22,0%	0,39	0,15	37,5%
100	1,35	0,40	29,7%	0,55	0,25	46,2%
120	2,10	0,13	6,1%	2,17	0,45	20,9%
140	2,41	0,08	3,4%	5,33	0,33	6,2%
150	2,52	0,09	3,6%	10,21	1,05	10,3%



6FDA-4MPD/DABA 9:1 Dodecandiol kond.

T	β	u_β	$u_{\beta rel}$	J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	u_J $\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$u_{J rel}$
60	0,83	0,04	5,0%	0,26	0,04	16,3%
80	1,21	0,29	24,3%	2,53	0,33	12,9%
100	1,82	0,12	6,3%	7,90	1,43	18,0%
120	2,09	0,05	2,4%	15,54	1,19	7,7%
140	2,21	0,06	2,9%	20,58	2,92	14,2%
150	2,29	0,08	3,7%	24,05	2,93	12,2%



Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Zitate wurden kenntlich gemacht.

Daniela Katarzynski
Düsseldorf, den 7.4.2008