

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur (FH) André´ Kamm

aus Mayen

Tag der mündlichen Prüfung:

16.12.2005

Synthese und Charakterisierung von Block- und Copolymermembranen zur Auftrennung von Aromaten/Aliphaten- Mischungen

Gutachter: Herr Prof. Dr. Rüdiger N. Lichtenthaler
Frau Prof. Dr. Claudia Staudt-Bickel

Meinen drei Mädels gewidmet:

Ursula, Kora und Lara

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. R. N. Lichtenthaler für die Annahme als Doktorand und die Möglichkeit dieses interessante Thema bearbeiten zu können
- Frau Prof. Dr. C. Staudt-Bickel für die zahlreichen Diskussionen, die „künstlerische Freiheit“ bei der Arbeit und besonders für die Vermittlung des Kontakts zwischen Herrn Prof. Dr. Lichtenthaler und der BASF AG
- der BASF AG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit
- Herrn Dr. Th. Weber für die Möglichkeit dieses Thema unter den hervorragenden Arbeitsbedingungen in der Abteilung GKS bearbeiten zu können
- meinen beiden „liebsten Laborkolleginnen“ Ina Nussbaum und Meike Sandner und meinem Kollegen Norbert Bischoff für die gemeinsame und lustige Zeit im Labor
- den Herren Dr. A. Fechtenkötter und Dr. T. Pfeiffer für die Bereitstellung der Ethylenco- und terpolymere und die hilfreichen Diskussionen
- Herrn Dr. C. Süling für die Unterstützung in patentrechtlichen Fragestellungen
- allen Helfern für die Durchführung analytischer Messungen bzw. für die Einarbeitung in diverse Geräte: N. Andria, F. Schmidt, H. Prescha, L. Weller, B. Ehrstein, R. Horn und B. Modery
- Herrn Dr. R. Widmaier für die Gespräche und Diskussionen über „die Wunderwelt des Polyvinylpyrrolidons“
- den „Lunchtalkers“ Y. Men, P. Fernandes, S. Gourianova und C. Hadinata
- allen Kollegen des Arbeitskreises Staudt-Bickel für die freundliche Aufnahme während meiner Zeit in Düsseldorf und die diversen Messungen: Sonja Corrs, Daniela Katarzynski, Alexander Mixa, Marcel Lamers, Dirk Schneider und Yasmin Golestani
- Meiner Familie, und besonders meiner Mutter, für die Unterstützung während meines Studiums und dieser Arbeit
- und zuletzt natürlich Kora, die Freud´ und Leid dieser Arbeit mit mir geteilt hat (auch wenn die Blockpolyimide doch nicht als „KORIMID“ bezeichnet wurden)

Zusammenfassung

Bei der Stofftrennung von flüssigen organischen Gemischen durch das Membranverfahren Pervaporation werden an die aktive Membran besondere Anforderungen gestellt. Zwei Faktoren sind neben der Langzeitstabilität von grundlegendem Interesse: der transmembrane Stofffluss und die Trennleistung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Charakterisierung von Hochfluss- wie auch hochselektiven Membranmaterialien für die Trennung azeotroper Aromaten/Aliphaten-Mischungen (Toluol/iso-Oktan).

Hochflussmembranen auf Basis von gummiartigen Polymeren

Membranen mit großen transmembranen Flüssen wurden aus Co- und Terpolymeren des Ethylens hergestellt. Die Copolymere bestanden aus Ethylen und Methacrylsäure (MAS) in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen. Das untersuchte Terpolymer enthielt neben Ethylen (67,1 Gew.-%) und Methacrylsäure (26,2 Gew.-%) auch 4-[[[(4-Benzoylphenoxy)carbonyl]-oxy]-butylacrylat (6,7 Gew.-%) als photoaktive Gruppe, welche zur Photovernetzung des Polymers diente.

An den Co- und Terpolymeren sollte untersucht werden, wie sich der MAS-Anteil im Polymer und verschiedene Vernetzungsarten (ionisch, kovalent und photochemisch) auf die Membranperformance in der Toluol/iso-Oktan-Trennung auswirken.

Der MAS-Anteil im Polymer beeinflusst maßgeblich die filmbildenden Eigenschaften und die Permeabilität. Bei höheren MAS-Anteilen wird der Stofffluss durch die Membran kleiner. Die Selektivität wird durch den MAS-Anteil nicht beeinflusst. In den Pervaporationsexperimenten zeigte sich ferner, dass der transmembrane Stofffluss mit zunehmendem Vernetzungsgrad kleiner wurde. Ein Anstieg in der Trennleistung konnte sowohl bei einer ionischen wie auch einer kovalenten Vernetzung nicht beobachtet werden. Bei den freitragenden photovernetzten Filmen blieb die Trennleistung der Membran mit zunehmender Bestrahlungsdauer konstant. Photovernetzte Kompositemembranen auf einer Polyacrylnitrilunterstruktur zeigten mit zunehmender Bestrahlungsdauer eine höhere Trennleistung.

Hochselektive Membranen auf Basis von Polyvinylpyrrolidon

In den konventionellen Verfahren zur Reindarstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe (Extraktivdestillation und Flüssig-Flüssig-Extraktion) werden der Aromaten/Aliphaten-Mischung selektive Lösemittel, welche eine hohe Affinität zu den aromatischen Komponenten aufweisen, zugesetzt. Ein solches Lösemittel kann zum Beispiel

N-Methylpyrrolidon sein. Es sollte im zweiten Teil dieser Arbeit untersucht werden, ob Polyvinylpyrrolidon auf Grund seiner ähnlichen Struktur als aromaten selektives Membranmaterial genutzt werden kann. Zu diesem Zweck wurden neuartige Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymere hergestellt und in der Aromaten/Aliphaten-Trennung charakterisiert. Ebenfalls wurden Membranen aus Polyvinylpyrrolidon Homo- und Copolymeren und Polyvinylpyrrolidon-Polyimid-Blends untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den Trenndaten aus der Literatur verglichen.

Tendenziell ist das Blendverhalten von Polyvinylpyrrolidon mit Polyimiden gering. Die Blendfähigkeit konnte durch den Einbau von freien Carboxylgruppen in das Polyimidgrundgerüst deutlich verbessert werden. Als Polyimidmatrix diente ein Copolyimid auf Basis von 4,4'-Hexafluoroisopropylidendi(phthalsäureanhydrid) (6FDA), 2,3,5,6-Tetramethylphenylendiamin (4MPD) und 1,3-Diaminobenzoesäure (DABA). Filme dieser Blends zeigten mit zunehmenden Polyvinylpyrrolidonanteil eine Abnahme der mechanischen Stabilität. Ebenso führten kleine Molekulargewichte des verwendeten PVP zu einer Versprödung der Membran.

Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymere wurden über ein neues zweistufiges Verfahren hergestellt. Zunächst wurde aus 6FDA, 4MPD und 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid) (ACVC) ein Polyamidsäure-Makroinitiator hergestellt und N-Vinylpyrrolidon zugesetzt. Während der chemischen Imidisierung konnte der Polyvinylpyrrolidonblock parallel, durch den in der Polymerkette enthaltenen Polymerisationsstarter (ACVC), synthetisiert werden. Es wurde festgestellt, dass der Umsatz an N-Vinylpyrrolidon durch das Variieren des molaren Verhältnisses von 6FDA zu ACVC bis auf 94 % gesteigert werden konnte. Die mechanische Stabilität der entsprechenden Polymerfilme wurde mit größer werdenden ACVC-Anteil kleiner. Durch das Variieren der Menge an N-Vinylpyrrolidon konnten Blockpolymere mit unterschiedlichem Anteilen an Polyvinylpyrrolidon synthetisiert werden. Der Einbau von freien Carbonsäuregruppen in den Polyimidblock durch die 1,3-Diaminobenzoesäure führte zu einer schlechteren Löslichkeit der Blockpolymere in tiefsiedenden Lösemitteln wie zum Beispiel Tetrahydrofuran oder Dichlormethan.

In den Pervaporationsexperimenten zeigten die Membranen aus Polyvinylpyrrolidon Homo- und Copolymeren keine Trennleistung. Teilweise waren diese Membranen in der Feedlösung aus Toluol und iso-Oktan nicht stabil. Bei den Blends konnte in den Trennexperimenten eine leichte Steigerung der Selektivität durch das PVP in der Membran festgestellt werden. Eine Korrelation zwischen dem PVP-Anteil bzw. dem Molekulargewicht des PVP's und der Trennleistung konnte nicht beobachtet werden. Die beste Trennleistung zeigten Membranen

aus den neuartigen Blockpolymeren. Dabei wurde festgestellt, dass das verwendete Lösemittel bei der Membranherstellung einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität besitzt. Der transmembrane Stofffluss wird exponentiell mit zunehmenden PVP-Anteil im Blockpolymeren kleiner. Blockpolyimide, welche DABA im Polyimidblock tragen, zeigten ein außergewöhnliches Verhalten: Während der transmembrane Fluss bei Copolyimiden auf Basis von 6FDA, 4MPD und DABA mit zunehmendem DABA-Anteil deutlich kleiner wird, stieg der Permeatfluss bei den Blockpolyimiden leicht an.

Im direkten Vergleich mit anderen hochselektiven Membranmaterialien aus der Literatur zeigten die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Blockpolyimide eine kleinere Trennleistung. Allerdings konnte gezeigt werden, dass der Polyvinylpyrrolidonanteil im Blockpolymer die Selektivität in der Toluol/iso-Oktan-Trennung maßgeblich beeinflusst. Des Weiteren werden die negativen Eigenschaften von heterogenen Polymerblends (makroskopische Phasenseparation) durch die neuartigen Blockpolyimide umgangen. Das neu entwickelte Verfahren zur Herstellung von Blockpolyimiden kann zur Synthese unterschiedlicher Blockpolymere genutzt werden, so dass die Membraneigenschaften gezielt modifiziert und so maßgeschneiderte Membranpolymere hergestellt werden können.

Summary

In the separation of liquid organic mixtures by the membrane separation process Pervaporation, special demands have to be met by the active membrane. Beside long-term stability, two features are of fundamental interest: the transmembrane flux and the separation performance. Issue of this study was the development and characterization of high flux and highly selective membrane materials for the separation of azeotropic aromatic/aliphatic mixtures (e.g. toluene/iso-octane).

High flux membranes based on rubbery polymers

Membranes with high transmembrane fluxes were made from ethylene (E) co- and terpolymers. The copolymers consisted of ethylene and methacrylic acid (MAS) in different weight ratios. The examined terpolymer contained beside ethylene (67,1 wt-%) and methacrylic acid (26,2 wt-%) also 4-[(4-benzoylphenoxy)carbonyl]-oxy]-butylacrylate (6,7 wt-%) as photoactive group, which was used for photochemical crosslinking of the polymer.

The co- and terpolymers were used to investigate how the amount of MAS and different kinds of crosslinking (ionic, covalent and photochemical) affects the membrane performance in the separation of toluene and iso-octane.

The amount of MAS in the polymer has a significant impact on the film formation properties and the permeability. With higher MAS rates the flow through the membrane material decreases. The selectivity is not affected by the amount of MAS in the polymer. In pervaporation experiments it was shown, that the transmembrane flux decreases with increasing degree of crosslinking. An increase of selectivity did not occur after ionic or covalent crosslinking. Cantilever photochemically crosslinked films showed a constant selectivity with increasing UV irradiation time. The selectivity of photochemically crosslinked composite membranes on a polyacrylonitrile supporting layer increased with irradiation time.

Highly selective membranes based on polyvinylpyrrolidone

In the conventional processes for isolation of pure aromatic hydrocarbons (extractive distillation and liquid-liquid-extraction) a selective solvent, which has a high affinity to the aromatic compounds, is added to the aromatic/aliphatic hydrocarbon mixture, for example N-methylpyrrolidone. Due to their similar chemical structure, in the second part of this study, the suitability of polyvinylpyrrolidone as aromatic selective membrane material was investigated. For this purpose new polyimide polyvinylpyrrolidone blockcopolymers were

synthesized and characterized in the aromatic/aliphatic separation. The results gained from pervaporation experiments were compared with literature data.

The blending behavior of polyvinylpyrrolidone with polyimides is quite bad. The blending ability could be improved by introduction of free carboxylic acid groups into the polyimide backbone. A copolyimide based on 4,4'-Hexafluoroisopropylidenedi(phthalic acid anhydride) (6FDA), 2,3,5,6-Tetramethylphenylenediamine (4MPD) and 1,3-Diaminobenzoic acid provides the polymer matrix. Films of these blends showed a decrease in mechanical properties with an increase of the polyvinylpyrrolidone amount. Low molecular weights of the used polyvinylpyrrolidone led to an embrittlement of the membrane.

Polyimide polyvinylpyrrolidone blockpolymers were synthesized by a new two-stage method. First a polyamic acid macro initiator was synthesized from 6FDA, 4MPD and 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVC), N-vinylpyrrolidone was added. During the chemical imidization, the polyvinylpyrrolidone block was synthesized simultaneously, due to the presence of the polymerization starter (ACVC) in the polymer chain. It was observed, that the rate of N-vinylpyrrolidone could be increased to 94% by variation of the molecular ratio of 6FDA and ACVC. The mechanical stability of the corresponding polymer films decreases with increasing amount of ACVC. By variation of the N-vinylpyrrolidone quantity, blockpolymers with different amounts of polyvinylpyrrolidone were gained. The introduction of free carboxylic acid groups in the polyimide block using 1,3-diaminobenzoic acid led to a degradation of solubility in low boiling solvents, e.g. tetrahydrofuran and dichloromethane.

In the pervaporation experiments, membranes made from polyvinylpyrrolidone homo- and copolymers showed no selectivity. Several membranes were not stable in the feed solution, a mixture of toluene and iso-octane. Membranes made from polyimide polyvinylpyrrolidone blends showed a slight increase of selectivity due to the PVP in the membrane. A correlation between the amount or rather the molecular weight of PVP in the membrane and the selectivity was not observed. Membranes of the new blockpolymers showed the best separation performance. It was observed that the solvent used for the membrane fabrication influences the selectivity significantly. The flux of the membranes decreases exponentially with increasing PVP rate in the blockpolymer. DABA containing blockpolymers showed an unusual behavior: While the flux of copolyimides based on 6FDA, 4MPD and DABA decreases with increasing DABA rate, the permeate flux of DABA containing blockpolymers slightly increases.

In comparison to other highly selective membrane materials that can be found in literature, the synthesized and characterized blockpolyimides showed a lower selectivity. However, it was shown that the amount of polyvinylpyrrolidone in the blockpolymer significantly influences the selectivity in the separation of toluene/iso-octane mixtures. Furthermore the negative behaviors of heterogenous polymer blends (macroscopic phase separation) are avoided through the novel blockpolyimides. The developed process for the production of blockpolyimides can be used for the synthesis of different blockpolymers in order to modify the membrane characteristics specifically and produce tailor-made membrane polymers.

Inhaltsverzeichnis:

1	EINLEITUNG.....	1
2	GEWINNUNG UND REINDARSTELLUNG AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE	5
2.1	Stand der Technik	5
2.1.1	Die Flüssig-Flüssig-Extraktion	8
2.1.2	Die Extraktivdestillation	9
2.1.3	Die Azeotropdestillation.....	10
2.2	Nutzung von Membranverfahren.....	10
2.2.1	Das Lösungs-Diffusions-Modell	11
2.2.2	Beziehung zwischen Polymerstruktur und Membranperformance	14
2.2.2.1	Glasübergangstemperatur	14
2.2.2.2	Das freie Volumen	15
2.2.2.3	Einfluss des freien Volumens und der Glasübergangstemperatur auf die Membranperformance.....	16
2.2.2.4	Quellung von Polymeren.....	18
3	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....	20
4	UNTERSUCHTE MEMBRANPOLYMERE	22
4.1	Polyethylen Co- und Terpolymerisate	22
4.1.1	Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere	22
4.1.2	Ethylen-Methacrylsäure-4-(((4-Benzoylphenoxy)carbonyl)-oxy)-butylacrylat-Terpolymer	24
4.2	Polyvinylpyrrolidon Homo- und Copolymerisate	26
4.3	Polyimid Homo- und Copolymerisate.....	28
4.3.1	Synthese von Polyimiden	28
4.3.1.1	Allgemeines	28
4.3.1.2	Darstellung der verwendeten Polyimid Homo- und Copolymere.....	30
4.3.2	Charakterisierung der Polyimide.....	31
4.3.3	Blendverhalten der hergestellten Polyimid Homo- und Copolymere mit Polyvinylpyrrolidon.....	31
4.4	Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockcopolymere	34
4.4.1	Stand der Technik in der Herstellung von Polyimidblockcopolymeren	34
4.4.2	Vorstellung eines neuartigen Konzepts zur Herstellung von Polyimidblockcopolymeren	36
4.4.3	Synthese und Charakterisierung der Blockpolymere	38
4.4.3.1	Ermittlung der optimalen Prozessführung	38
4.4.3.2	Reproduzierbarkeit des Verfahrens	43
4.4.3.3	Einfluss des Initiator/Monomer-Verhältnisses auf die Synthese.....	44
4.4.3.4	Einfluss von freien Säuregruppen auf den Syntheseumsatz.....	50
4.4.4	Filmbildende Eigenschaften der Blockpolyimide.....	52

5	PERVAPORATIONSEXPERIMENTE	56
5.1	Polyethylen Co- und Terpolymerisate	59
5.1.1	Ionisch und kovalent vernetzte Membranen	59
5.1.2	Photovernetzte Membranen	63
5.1.3	Trennverhalten bei variiertes Feedzusammensetzung	68
5.1.4	Ausblick zur Herstellung von dünnen Kompositemembranen	70
5.2	Polyvinylpyrrolidon Homo- und Copolymere	73
5.3	Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blends	74
5.3.1	Einfluss des Polyvinylpyrrolidonanteils auf die Selektivität der Blendmembran	74
5.3.2	Einfluss des Molekulargewichts des Polyvinylpyrrolidons auf die Trennleistung der Blendmembran	75
5.4	Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockcopolymere	77
5.4.1	Einflüsse auf das Trennverhalten der Membranen	77
5.4.1.1	Verwendete Lösemittel zur Membranherstellung	77
5.4.1.2	Freie Carbonsäuregruppen im Polymer	81
5.4.2	Einfluss des Polyvinylpyrrolidonanteils auf die Sorptions- und Diffusionsselektivität	84
5.4.3	Trennverhalten bei variiertes Feedzusammensetzung	86
5.4.4	Vergleich mit anderen Membranmaterialien	88
5.4.5	Ausblick zur Verwendung der Blockpolyimide bei anderen Trennproblemen	91
6	EXPERIMENTELLER TEIL	95
6.1	Lösungsmittel, Monomere und Initiatoren	95
6.2	Geräte und Methoden	95
6.3	Monomersynthese	97
6.4	Polymersynthese	98
6.4.1	Polyvinylpyrrolidoncopolymere	98
6.4.2	Polyimid Homo- und Copolymere	99
6.4.3	Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymere	101
7	LITERATURVERZEICHNIS	103
8	ANHANG	113
8.1	Abkürzungsverzeichnis	113
8.2	Pervaporationsdaten	115
8.3	Sorptions- und Diffusionsselektivitäten	124
8.4	Sonstige Tabellen	125
8.5	Spektren	127

1 Einleitung

Die Natur strebt nach Perfektion. Viele Prozesse und Strukturen in der Flora und Fauna zeigen ein großes Maß an Effizienz. Durch die natürliche Auslese haben nur solche Verfahren Bestand, die einen Vorteil für den jeweiligen Organismus darstellen. Während der jahrtausendelangen Evolution haben sich Stofftransporte durch Membranen in der Natur etabliert. Jede Zelle, vom Einzeller bis zum Menschen, ist von einer dünnen Haut umgeben. Diese Häutchen (lat. membrana) gewähren den Zellen nicht nur Schutz vor äußeren Einwirkungen, sondern regulieren auch deren Versorgung mit Nährstoffen und den Abtransport von Schadstoffen und Stoffwechselprodukten. Der Transport durch diese natürlichen Membranen kann je nach Funktion der Zelle sehr selektiv erfolgen. Durch die Nierenzellen zum Beispiel werden Inhaltsstoffe aus dem Primärharn selektiv in den Blutkreislauf zurückgeführt und andere Stoffe wie Salze oder Toxine durch den Harn in konzentrierter Form ausgeschieden. Natürliche Membranen sind in der Lage einen aktiven Stofftransport zu realisieren. Dies konnte mit synthetischen Membranen derzeit noch nicht erreicht werden^{[1],[2]}. Ein grundlegendes Ziel der Forschung besteht deshalb darin, ähnlich effiziente synthetische Membranen für technisch relevante Trennprobleme zu entwickeln^[3].

In den verschiedensten industriellen und medizinischen Bereichen werden Membrantrennverfahren bereits kommerziell genutzt. Stark vereinfacht gesehen arbeiten fast alle technischen Membranverfahren nach einem mehr oder minder einheitlichen Prinzip. So überströmt bei der Stofftrennung mit Membranen ein gasförmiges oder flüssiges Gemisch, der sogenannte Feed, die Membranoberseite. Durch einen selektiven Transport durch die Membran treten die membrangängigen Komponenten (Permeanden) bevorzugt aus dem Feed heraus und werden durch die Membran hindurch auf der Membranunterseite als Permeat angereichert. Treibende Kraft für den Stofftransport ist ein Gradient im chemischen Potential der permeierenden Komponenten zwischen der Feed- und der Permeatseite. Das chemische Potential ist eine Funktion der Temperatur T , des Druckes p und der Konzentration c . Unterschiede können je nach Membranverfahren und Membranmaterial auf verschiedene Weise herbeigeführt werden (ΔT ; Δp ; Δc). **Abbildung 1.1** zeigt schematisch die Stofftrennung durch eine Membran.

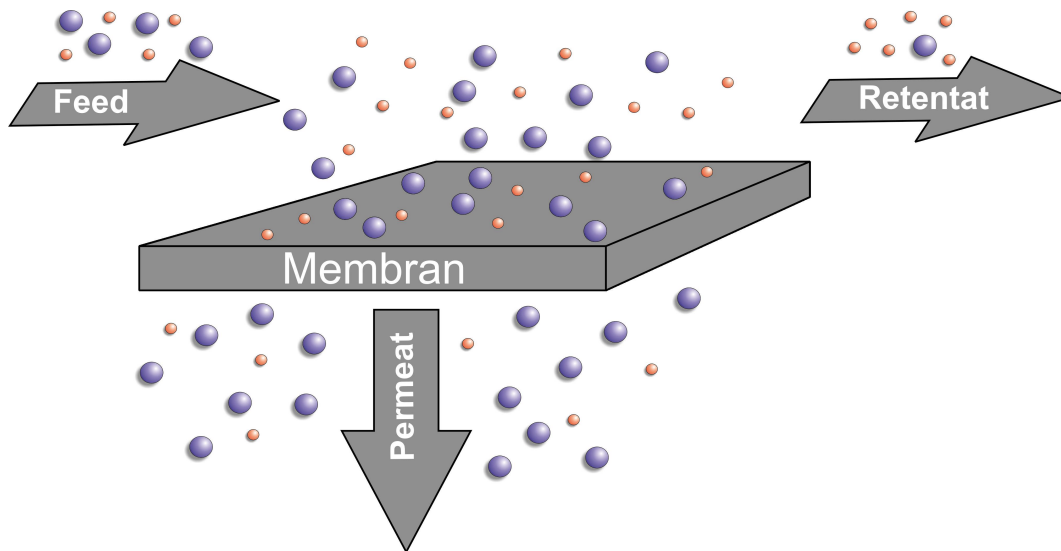


Abb. 1.1 Schema eines Membranverfahrens

Je nach Membranverfahren wird zwischen porösen oder nichtporösen Membranen unterschieden. Dabei ist der Übergang zwischen beiden Membranarten fließend. Wird eine Porengröße von einem Nanometer überschritten, so spricht man von einer porösen Membran. Entsprechend handelt es sich bei kleineren Poren um nichtporöse, dichte Membranen^[4]. Von den porösen Membranen werden die zu trennenden Komponenten entweder zurückgehalten oder durchgelassen. Dieser Membrantyp arbeitet nach einem Siebmechanismus. Bei nichtporösen Membranen erfolgt die Stofftrennung auf Grund eines Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Die entsprechenden Stoffe werden im Membranmaterial gelöst, diffundieren durch die Membran hindurch und werden auf der Rückseite der Membran wieder desorbiert.

Viele der derzeit genutzten Membrantrennprozesse arbeiten mit Membranen auf Basis von Polymeren oder modifizierten Naturstoffen wie zum Beispiel Celluloseacetat. Zwar besteht die Möglichkeit Membranen aus anderen Materialien wie Metallen, Metalloxiden oder Silikaten herzustellen, aber diese finden kaum Anwendung in kommerziellen Anlagen^{[5],[6]}.

Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Membranverfahren, ihre Triebkraft und Anwendungsbeispiele.

Tabelle 1.1 Anwendung von Membranverfahren^{[3],[4],[7],[8],[9]}

Membranverfahren	Membrantyp	Triebkraft	Anwendung
Mikrofiltration	porös	Δp	Partikelabtrennung in der Lackindustrie, Klärung und Konzentrierung in der Getränkeindustrie
Ultrafiltration	porös	Δp	Abwasseraufbereitung, Abtrennung von Öl aus Emulsionen, Trinkwasseraufbereitung
Nanofiltration	porös	Δp	Abwasseraufbereitung
Dialyse	porös, nichtporös	Δc	Entfernung von Toxinen aus menschlichem Blut (künstliche Niere)
Umkehrosmose	nichtporös	Δp	Trinkwassergewinnung durch Meer- und Brackwasserentsalzung, Abwasseraufbereitung,
Elektrodialyse	nichtporös	$\Delta \phi$	Trinkwassergewinnung durch Brackwasserentsalzung, Gewinnung von Chlorgas aus NaCl durch Membranelektrolyse
Dampfpermeation	nichtporös	Δp	Benzindampfrückgewinnung
Gaspermeation	nichtporös	Δp	Trennung von O ₂ /N ₂ , CO ₂ /CH ₄ , H ₂ /N ₂
Pervaporation	nichtporös	Δp	Entwässerung von Lösemitteln, Abwasseraufbereitung, Aromaten-Aliphaten-Trennung

p Druck; c Konzentration; ϕ elektrisches Feld

Zur Trennung von flüssigen (organischen) Gemischen ist die Pervaporation das Membranverfahren der Wahl. Anders als bei der Gas- und Dampfpermeation, bei denen Feed und Permeat gleichphasig vorliegen, ist bei der Pervaporation nur das Permeat gasförmig. Die notwendige Energie zum Übergang in die Gasphase wird hierbei dem Feed entzogen.

Der Begriff der Pervaporation wurde von Kober schon im Jahre 1917 geprägt^[10]. Erst Ende der fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurde das ökonomische Potential dieses Verfahrens von Binning et al. erkannt^[11]. Die erste kommerzielle Nutzung der Pervaporation in großtechnischen Anlagen begann Mitte der siebziger Jahre. Das Verfahren wurde in einem Hybridprozess zur Dehydrierung von Ethanol genutzt^[12].

Die Anwendungsgebiete der Pervaporation sind sehr vielseitig. Generell kann man zwischen hydrophiler und organophiler Pervaporation unterscheiden (**Abb. 1.2**):

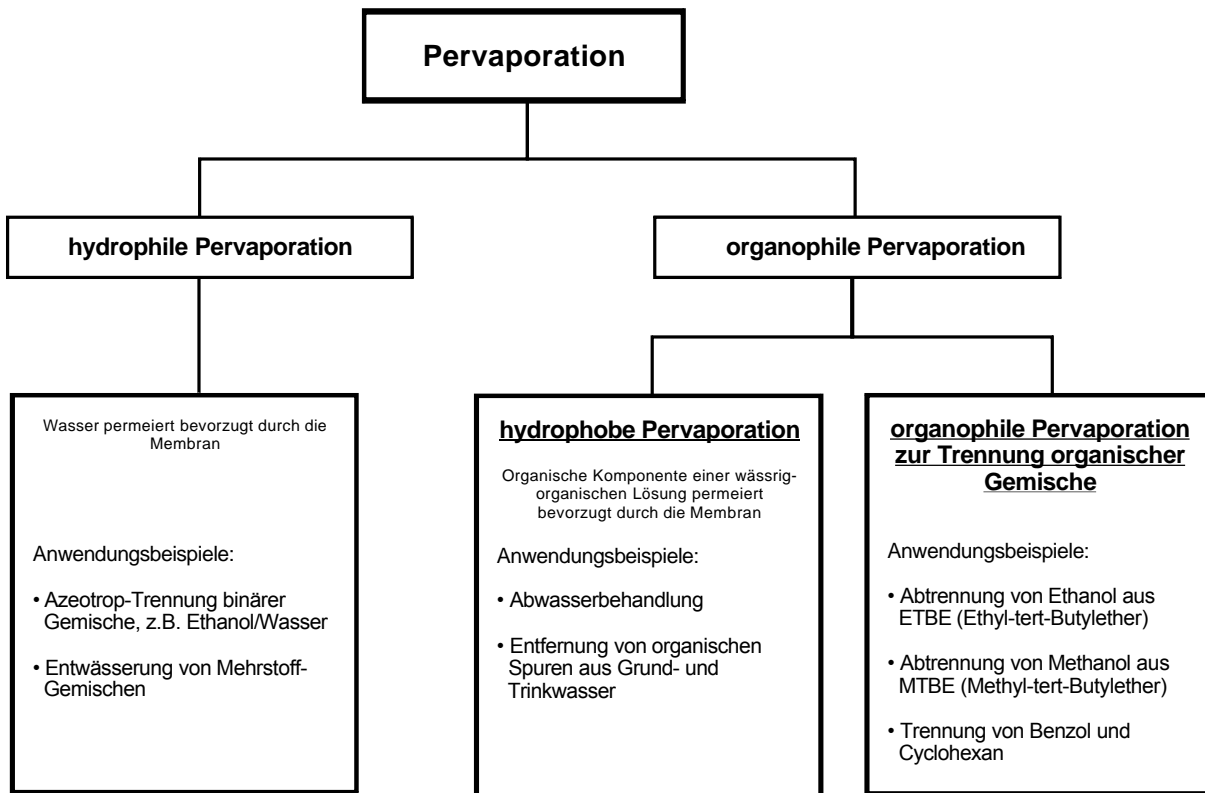


Abb. 1.2 Anwendungsbeispiele von hydrophiler und organophiler Pervaporation^[13]

Eines der technisch interessanten Trennprobleme ist die Reindarstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bei der Gewinnung dieser Chemikalien aus Erdöl oder Kohle fallen diese immer als Gemische mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen an, die durch energetisch und technisch aufwändige Verfahren getrennt werden müssen. Durch eine kompaktere Prozessführung und einen geringeren Energieaufwand stellt die organophile Pervaporation eine attraktive Alternative zur Lösung dieses Trennproblems dar.

2 Gewinnung und Reindarstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe

2.1 Stand der Technik

Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol, die sogenannten BTX-Aromaten, zählen zu den wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Viele Produkte, vor allem aus dem makromolekularen Bereich, werden aus diesen Stoffen hergestellt. **Abbildung 2.1** zeigt eine Übersicht über die Verwendung der BTX-Aromaten.

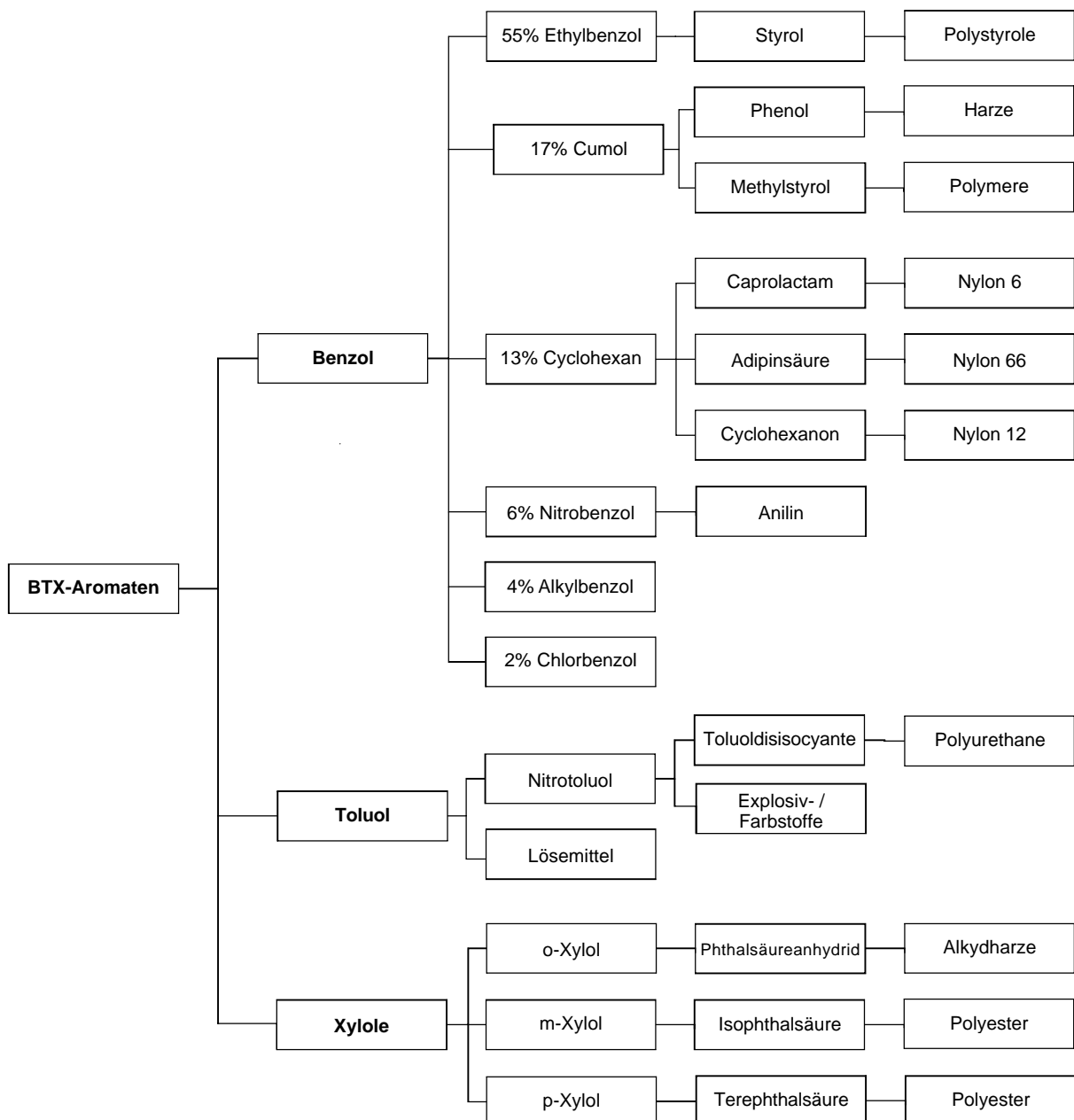


Abb. 2.1 Verwendung von BTX-Aromaten^[14]

Historisch diente Rohbenzol, welches bei der Koksherstellung anfällt, als Quelle für Aromaten. Heute werden nur noch zirka 5% der weltweit produzierten Aromaten aus Rohbenzol gewonnen^[15]. Als bevorzugte Rohstoffquelle wird heute Erdöl verwendet. Eine direkte Isolierung der BTX-Aromaten aus Erdöl ist allerdings auf Grund des niedrigen Aromatenanteils nicht möglich (**Tabelle 2.1**)^[16].

Tabelle 2.1 Aromatengehalt verschiedener Mineralölsorten (in Gew.-%)^[16]

	Libyen	Louisiana Gulf	West Texas	Venezuela	Nigerian	Iranian
Benzol	0,07	0,15	0,18	0,15	0,11	0,19
Toluol	0,37	0,45	0,51	0,60	0,92	0,56
C ₈ -Aromaten	0,56	0,50	1,10	1,10	1,47	1,05

Durch Raffinerieprozesse wird das Erdöl destillativ aufgearbeitet und man erhält das Rohbenzin, das sogenannte Naphtha. Der Aromatenanteil im Naphtha beträgt je nach Qualität 10-25 Gew.-%^[17]. Für eine wirtschaftliche Gewinnung der BTX-Aromaten muss der Anteil an aromatischen Komponenten größer als 20 Gew.-% sein. Aus diesem Grund wird das Rohbenzin weiter verarbeitet. Durch katalytisches Reformieren kann der Aromatenanteil bis auf 55 Gew.-% angereichert werden und man erhält das sogenannte Reformatbenzin. Eine andere Möglichkeit den Aromatenanteil zu erhöhen ist das Steamcracking. Dabei werden die aliphatischen Komponenten des Naphthas zu Olefinen wie Ethen und Propen umgesetzt. Die aromatischen Bestandteile des Rohbenzins durchlaufen den Steamcrackingprozess ohne zu den Crackgasen umgesetzt zu werden. Das hieraus erhaltene Pyrolysebenzin enthält bis zu 72 Gew.-% aromatische Kohlenwasserstoffe^{[15],[16]}. Reformat- und Pyrolysebenzin unterscheiden sich nicht nur durch den Gesamtaromatenanteil, sondern auch durch die Zusammensetzung der BTX-Aromaten (**Tabelle 2.2**).

Tabelle 2.2 Zusammensetzung verschiedener Aromatenquellen (in Gew.-%)^[15]

	Rohbenzol	Reformatbenzin	Pyrolysebenzin
Benzol	65	4	38
Toluol	18	17	20
Xylole	6	18	5
Ethylbenzol	2	5	4
Höhere Aromaten	7	11	5
Nichtaromaten	2	45	28

Pyrolysebenzin ist besonders reich an Benzol und Toluol, während Reformatbenzin einen hohen Anteil an Xylole aufweist und vorwiegend für die Produktion der Xylolaromaten verwendet wird. Weltweit werden etwa 25% aller Aromaten aus Pyrolyse- und zirka 70% aus Reformatbenzin gewonnen^[15]. Rohbenzol dient, wie bereits erwähnt, nur noch mit 5% als Ausgangsprodukt für die Produktion aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Von den BTX-Aromaten besitzt Toluol den geringsten kommerziellen Wert. Toluol kann über den Toluol-Disproportionierungs-Prozess (TDP) zu Benzol und p-Xylol umgewandelt werden und dient ebenfalls als Vorprodukt für die Benzol- und Xylol-Produktion^[18].

Viele aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe bilden mit den BTX-Aromaten azeotrope Gemische, die durch eine konventionelle Destillation nicht getrennt werden können (**Tabelle 2.3**).

Tabelle 2.3 Siedepunkte einiger Nichtaromaten und ihrer Azeotrope mit Benzol^[16]

	Siedepunkt [°C]		Benzolanteil im Azeotrop [Gew.-%]
	Kohlenwasserstoff	Azeotrop	
Benzol	80,1	-	-
Cyclohexan	80,6	77,7	51,8
Methylcyclopentan	71,8	71,1	9,4
n-Hexan	69,0	68,5	9,7
2,2-Dimethylpentan	79,1	75,9	46,3
2,3-Dimethylpentan	89,8	79,2	79,5
2,4-Dimethylpentan	80,8	75,2	48,3
n-Heptan	98,4	80,1	99,3
2,2,3-Trimethylbutan	79,9	75,6	50,5
2,2,4-Trimethylpentan	99,2	80,1	97,2


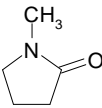
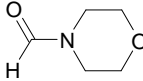
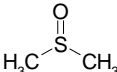
Zur Reindarstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Rohbenzol, Reformat- und Pyrolysebenzin müssen daher aufwändige und kostenintensive Verfahren wie die Flüssig-Flüssig-Extraktion, die Extraktivdestillation und die Azeotropdestillation verwendet werden.

2.1.1 Die Flüssig-Flüssig-Extraktion

Zur Gewinnung von Aromaten bei niedrigen Konzentrationen (20-65 Gew.-%) ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion (FFE) das derzeit genutzte Verfahren. Die FFE arbeitet nach dem Prinzip, dass sich Aromaten besser als die Aliphaten in einer polaren Phase lösen^[19]. Durch die Ausbildung eines Zweiphasensystems kann die polare, aromatenreiche Phase abgetrennt werden. Die Aromaten werden durch einen Stripprozess isoliert und das reine Lösemittel wird dem Extraktionsprozess anschließend wieder zugeführt. Die Vorteile der FFE sind, dass bei diesem Prozess alle BTX-Aromaten aus einem Feedstrom von den Aliphaten getrennt werden können. Zu hohe Konzentrationen an aromatischen Komponenten oder falsche Extraktionsmittel führen dazu, dass kein Zweiphasensystem ausgebildet werden kann. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens steigt jedoch mit dem Aromatengehalt in der Mischung^[20]. Weitere Nachteile der FFE sind die hohen Investitionskosten, die komplexe Extraktorauslegung, der große Energieverbrauch und die Problemanfälligkeit während des Betriebs durch z.B. Emulsionsbildung im Extraktor^[21].

An die Extraktionsmittel werden Anforderungen wie eine hohe Selektivität und eine hohe Kapazität für aromatische Komponenten gestellt. Im Laufe der Jahre haben sich bestimmte Lösemittel und Prozesse in der FFE etabliert (**Tabelle 2.4**).

Tabelle 2.4 Übersicht der FFE-Prozesse und der verwendeten Lösemittel


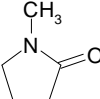
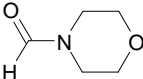
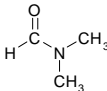
Prozess	Firma	Lösemittel		Referenz
		Name	Struktur	
Udex	UOP Dow	Glykol	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_n-\text{H}$	[19]
Tetra	UCC	Tetraethylglykol	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_4-\text{H}$	[19]
Sulfolane	Shell UOP	Sulfolan		[22]
Arsolvan	Lurgi	N-Methylpyrrolidon		[15]
Morphylex	Uhde	N-Formylmorpholin		[23]
DMSO	IFP	Dimethylsulfoxid		[24]

Es zeigt sich jedoch, dass keines der verwendeten Lösemittel beiden Anforderungen (hohe Selektivität und Kapazität) gerecht wird^[25]. Wu et al. berechneten, dass sich bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion jährlich bis zu 100000 US\$ pro Anlage einsparen ließen, wenn die Aromatenausbeute in der polaren Phase um ein Prozent gesteigert würde^[26].

2.1.2 Die Extraktivdestillation

Für die großtechnische Gewinnung der BTX-Aromaten aus Pyrolysebenzin oder anderen Aromaten/Aliphaten-Mischungen mit mittleren Aromatenanteilen von 65-90 Gew.-% wird die Extraktivdestillation (ED) genutzt^[19]. Der Extraktivdestillation liegt, ähnlich wie der Flüssig-Flüssig-Extraktion, das Prinzip zu Grunde, dass polare, hochsiedende Lösemittel eine höhere Affinität zu Aromaten als zu Aliphaten aufweisen. Hieraus resultiert, dass der Dampfdruck der Aromaten im Vergleich zu dem der Aliphaten stärker reduziert wird, so dass die Nichtaromaten leichter abdestilliert werden können^{[14],[27]}. Im Sumpf der ED-Kolonne verbleibt eine Mischung aus Aromaten und dem polaren, hochsiedenden Lösemittel. Die Aromaten werden in einem weiteren Destillationsschritt vom Lösemittel getrennt und das reine Lösemittel fließt dem Extraktivdestillationsprozess wieder zu.

Tabelle 2.5 Bezeichnung von Extraktivdestillationsprozessen und der genutzten Lösemittel

Prozess	Firma	Lösemittel		Referenz
		Name	Struktur	
Tetra	Union Carbide	Tetraethylglykol	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_4-\text{H}$	[24]
Sulfolane	Shell-UOP	Sulfolan		[22]
Distapex	Lurgi	N-Methylpyrrolidon		[28]
Morphylane	Uhde	N-Formylmorpholin		[23]
DMF	IFP	Dimethylformamid		[24]

Die Vorteile der Extraktivdestillation gegenüber der Flüssig-Flüssig-Extraktion sind die wesentlich kleineren Investitionskosten, die einfache Prozessführung und ein geringerer

Energiebedarf. Nachteilig wirkt sich auf den Prozess die Tatsache aus, dass nur einzelne Aromaten, d.h. nur Benzol, Toluol oder Xylol aufgearbeitet werden können und dass die Ausbeuten im Vergleich zur FFE deutlich geringer ausfallen^[21]. Es besteht heute die Möglichkeit die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der Extraktivdestillation zu koppeln, um eine ökonomischere Prozessführung zu erreichen^[14].

2.1.3 Die Azeotropdestillation

Bei Stoffströmen mit sehr hohen Aromatenkonzentrationen (>90 Gew.-%) wird die Azeotropdestillation zur Reindarstellung der Aromaten verwendet. Bei diesem Verfahren wird der Mischung ein polares, niedrig siedendes Lösemittel, welches tiefsiedende Azeotrope mit nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen eingehen kann, zugegeben. Solche Lösemittel können Amine, Alkohole, Ketone oder Wasser sein. Durch den kleineren Siedepunkt des Azeotrops können die Aliphaten über Kopf abdestilliert und so von den Aromaten getrennt werden. In der Praxis wird dieses Verfahren nur zur Isolierung von Benzol oder Toluol verwendet^{[19],[24]}.

2.2 Nutzung von Membranverfahren

Auf Grund des großen Potentials, welches die Pervaporation in der Trennung von organischen Gemischen zeigt, wurde in den letzten 20 Jahren sowohl industriell als auch universitär sehr stark auf diesem Gebiet geforscht^{[29],[30],[31]}. Viele Polymere wurden im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit in der Pervaporation untersucht und charakterisiert. Verschiedene Übersichtsartikel geben Aufschluss über diese Forschungsergebnisse^{[29],[30],[31],[32]}.

Eine industrielle Nutzung der Pervaporation in der Aromaten/Aliphaten-Trennung erfolgt derzeit noch nicht. Aus diesem Grund ist es schwierig dieses Verfahren mit den konventionellen Trenntechniken zu vergleichen. Rautenbach und Albrecht^[33] führten Vergleichsrechnungen zwischen der Pervaporation, der Extraktivdestillation und einem Hybridprozess durch. Sie kamen zu der Schlussfolgerung, dass ein Hybridprozess aus Pervaporation und Extraktivdestillation kostengünstiger als die Extraktivdestillation alleine wäre. Neuere Studien von Staudt-Bickel^[34] zu dieser Thematik kommen zum gleichen Ergebnis. Die Industrie steht diesen Hybridprozessen jedoch verhalten gegenüber, da bisher keinerlei Daten und Erfahrungen über Langzeitversuche vorliegen.

Durch eine neue Richtlinie der Europäischen Union^[35] ist die petrochemische Industrie verstärkt unter Druck geraten. Nach dieser Richtlinie ist der maximale Benzolgehalt in Ottokraftstoffen auf ein Prozent und der Gesamtaromatengehalt auf 35 Prozent limitiert. Bei Abtrennung von Mindermengen an Benzol oder anderer Aromaten ist die Pervaporation im Vorteil gegenüber den bisher genutzten Verfahren. So testet derzeit Aral Aromatics zusammen mit Sulzer Chemtec und PolyAn eine Pilotanlage in einem Hybridprozess um Mindermengen an Benzol aus Ottokraftstoffen zu entfernen^{[36],[37],[38]}. Die bisherigen Ergebnisse sind sehr vielversprechend und zeigen, dass die Pervaporation auch über einen langen Zeitraum (inzwischen >1,5 Jahre) in diesem industriellen Prozess genutzt werden kann, ohne dass sich Selektivität oder Permeabilität der Membran ändern^{[36],[37],[38]}.

Aus diesen Gründen ist es wichtig weiterhin neue Membranmaterialien zu entwickeln und den Zusammenhang zwischen Polymerstruktur, transmembranem Stofftransport und Trennleistung zu untersuchen, zu verstehen und zu verbessern. Dies gewährleistet, dass bessere und effektivere Membranmaterialien geschaffen werden können, die in Pervaporationsanlagen eine Alternative zu den konventionellen Trennverfahren bieten könnten.

2.2.1 Das Lösungs-Diffusions-Modell

Graham postulierte 1866 den noch heute gültigen Mechanismus für den Stofftransport durch eine nichtporöse Membran. Er untersuchte die Permeation verschiedener Gase durch einen Naturkautschukfilm und stellte fest, dass Kohlendioxid die höchste Permeanz aller untersuchten Gase aufwies. Graham folgerte, dass sich Kohlendioxid besser in den Kohlenwasserstoffketten des Kautschuks löst und somit schneller durch die Membran permeiert; „...*Carbonic acid being soluble in ether and volatile oils, it is not wonderful that it is also dissolved by the hydrocarbons of rubber.*“^[39] Dies war die Grundlage des von ihm entwickelten Lösungs-Diffusions-Modells^[39], welches sich zur makroskopischen Beschreibung des Stofftransports durch eine nichtporöse Membran eignet.

Entsprechend diesem Modell lässt sich der Stofftransport in Termen von Löslichkeit (S_i) und Diffusion (D_i) beschreiben. Dabei wird ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Permeanden und der jeweiligen Membrangrenzschicht vorausgesetzt. So werden zunächst die Feedkomponenten an der Oberfläche der Membran sorbiert, diffundieren durch diese hindurch und werden schließlich an der Rückseite der Membran desorbiert. Das Produkt aus dem Löslichkeitskoeffizienten (S_i) und dem Diffusionskoeffizienten (D_i) wird als Permeabilität (P_i) bezeichnet.

$$P_i = S_i \cdot D_i \quad (2-1)$$

Dabei handelt es sich beim Löslichkeitskoeffizient (S_i) um einen thermodynamischen Parameter, der die Wechselwirkung zwischen dem permeierenden Stoff und dem Membranmaterial beschreibt. Im Gegensatz dazu, stellt der Diffusionskoeffizient (D_i) eine kinetische Größe dar, die beschreibt wie schnell ein Molekül durch die Membran transportiert wird. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist von der Molekülgröße und -gestalt, der Packungsdichte sowie der Beweglichkeit der Polymerketten abhängig^{[40],[41]}.

Der einfachste Ansatz zur mathematischen Beschreibung des transmembranen Stoffflusses geht von Fick'scher Diffusion aus. Danach lässt sich der Fluss J einer Komponente i durch eine Membran durch das erste Fick'sche Gesetz beschreiben, wobei Kopplungen und Wechselwirkungen mit anderen Permeanden nicht berücksichtigt werden^[42].

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial c_i^M}{\partial z} \quad (2-2)$$

Der Ausdruck c_i^M beschreibt die Konzentration der diffundierenden Substanz i in der Membran und z ist der Längskoordinatenabschnitt senkrecht zur Flussrichtung durch die Membran. Wird die Gleichung integriert so erhält man:

$$J_i = D_i \cdot \frac{(c_i^{M \text{ Feed}} - c_i^{M \text{ Permeat}})}{l} \quad (2-3)$$

Dabei sind $c_i^{M \text{ Feed}}$ und $c_i^{M \text{ Permeat}}$ die Konzentrationen der Komponente i in der Membran an der Feed- bzw. Permeatseite und l die Schichtdicke der Membran. Beim Stofftransport von Gasen durch eine nichtporöse Membran ist die Gleichgewichtskonzentration c_i eines Gases i , welches in einem Polymer gelöst ist, eine Funktion seines Partialdruckes p_i .

$$c_i = S_i(c) \cdot p_i \quad (2-4)$$

Eingesetzt in Gleichung 2-3 ergibt sich bei der Trennung von Gasen für den Fluss J der Komponente i :

$$J_i = D_i \cdot S_i \frac{(p_i^{M \text{ Feed}} - p_i^{M \text{ Permeat}})}{l} = P_i \frac{(p_i^{M \text{ Feed}} - p_i^{M \text{ Permeat}})}{l} \quad (2-5)$$

Bei der Trennung zweier flüssiger Komponenten i und j durch eine Membran sind, anders als bei Gasen, der Diffusions- und Löslichkeitskoeffizient auf Grund der größeren Löslichkeit im Polymer nicht mehr konstant. Allerdings sind beide Koeffizienten stark abhängig von der Zusammensetzung der Feedmischung^[40].

$$P_i = S_i(c_i, c_j) \cdot D_i(c_i, c_j) \quad (2-6)$$

Zur Beschreibung der Trennleistung eines Membranmaterials dient der sogenannte Trennfaktor bzw. die Selektivität α . Dabei muss zwischen dem idealen und dem realen Trennfaktor unterschieden werden. Aus dem Verhältnis der Permeabilitäten zweier Komponenten i und j lässt sich die ideale Selektivität α einer Membran ermitteln.

$$\alpha_{i/j}^{ideal} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i}{S_j} \cdot \frac{D_i}{D_j} \quad (2-7)$$

Das Verhältnis aus S_i/S_j wird als Löslichkeits- oder Sorptionsselektivität und das Verhältnis aus D_i/D_j als Diffusionsselektivität bezeichnet.

$$\alpha_{i/j}^{ideal} = \frac{S_i}{S_j} \cdot \frac{D_i}{D_j} = \alpha_{i/j}^{sorption} \cdot \alpha_{i/j}^{diffusion} \quad (2-8)$$

Die ideale Selektivität ist über Reinstoff-Permeationsmessungen zugänglich. Bei der Trennung von Stoffgemischen kann es, anders als bei Reinstoffmessungen, zu Wechselwirkungen einzelner Komponenten untereinander kommen. Aus diesem Grund existiert fast immer eine Diskrepanz zwischen dem idealem Trennfaktor und dem experimentell ermittelten realen Trennfaktor. Der reale Trennfaktor ist wie folgt definiert:

$$\alpha_{real} \equiv \frac{x_i^{Permeat} / x_j^{Permeat}}{x_i^{Feed} / x_j^{Feed}} \quad \text{oder} \quad \alpha_{real} \equiv \frac{w_i^{Permeat} / w_j^{Permeat}}{w_i^{Feed} / w_j^{Feed}} \quad (2-9)$$

Wobei x_i oder x_j den Molenbruch und w_i oder w_j den Gewichtsbruch der Komponente i oder j im Feed bzw. Permeat und i die bevorzugt permeierende Komponente darstellt.

2.2.2 Beziehung zwischen Polymerstruktur und Membranperformance

Im Prinzip können sowohl amorphe als auch teilkristalline Polymere als nichtporöse Membranmaterialien genutzt werden. Bei teilkristallinen Polymeren ist allerdings die Diffusion der Moleküle durch die kristallinen Regionen im Polymer gehemmt^[40]. Aus diesem Grund werden bevorzugt amorphe Polymere verwendet. Zwischen der Membranperformance und der Polymerstruktur bzw. den Polymereigenschaften, wie zum Beispiel dem freien Volumen, dem Glasübergangspunkt und der Löslichkeit besteht ein Zusammenhang.

2.2.2.1 Glasübergangstemperatur

Amorphe Polymere besitzen, anders als (teil)kristalline Polymere, keinen Schmelzpunkt, sondern gehen beim Erwärmen von einem glas- in einen gummiartigen, plastischen Zustand über. Die Temperatur bei der dieser Übergang stattfindet, wird als Glasübergangstemperatur (T_g) bezeichnet.

Oberhalb der Glasübergangstemperatur besitzt das System so viel Energie, dass die Monomersegmente in der Polymerkette Rotationsbewegungen (Kurbelwellenbewegungen) ausführen können (**Abb. 2.2**). Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur ist die Segmentbeweglichkeit entlang der Polymerkette stark herabgesetzt und das Polymer liegt in einen hartem, glasartigen Zustand vor^[43].

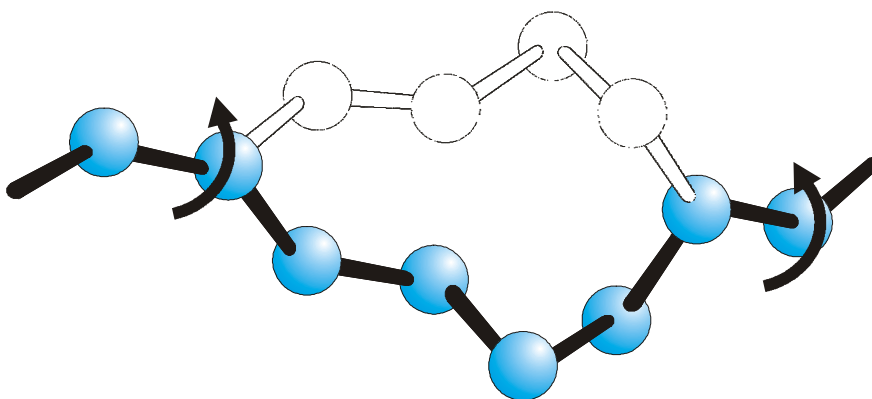


Abb. 2.2 Rotation von Kettensegmenten in einer Polymerkette

Die gesteigerte Kettenbeweglichkeit an der Glasübergangstemperatur hat eine große Änderung der physikalischen Eigenschaften des Polymers zur Folge. So ändert sich oberhalb der T_g die Dichte, die spezifische Wärmekapazität, die mechanischen Eigenschaften und die Diffusionsgeschwindigkeiten von Gasen oder Flüssigkeiten durch das Polymer um nur einige zu nennen^[44].

2.2.2.2 Das freie Volumen

Als das freie Volumen wird der unbesetzte Raum zwischen den einzelnen Polymerketten bezeichnet. Diese Hohlräume entstehen durch den ungeordneten, statistisch geknäulten Zustand eines amorphen Polymers. Das spezifische Volumen (V_s) eines Polymers ist experimentell zugänglich. Es stellt die Summe aus dem freien Volumen (V_f) und dem durch die Polymerketten besetzten Volumen (V_p) dar. Das besetzte Volumen kann mathematisch durch die Gruppenbeitragstheorie berechnet werden^{[40],[43]}.

$$V_s = V_f + V_p \quad (2-10)$$

Das spezifische Volumen und somit auch das freie und besetzte Volumen eines Polymers sind temperaturabhängig (**Abb. 2.3**).

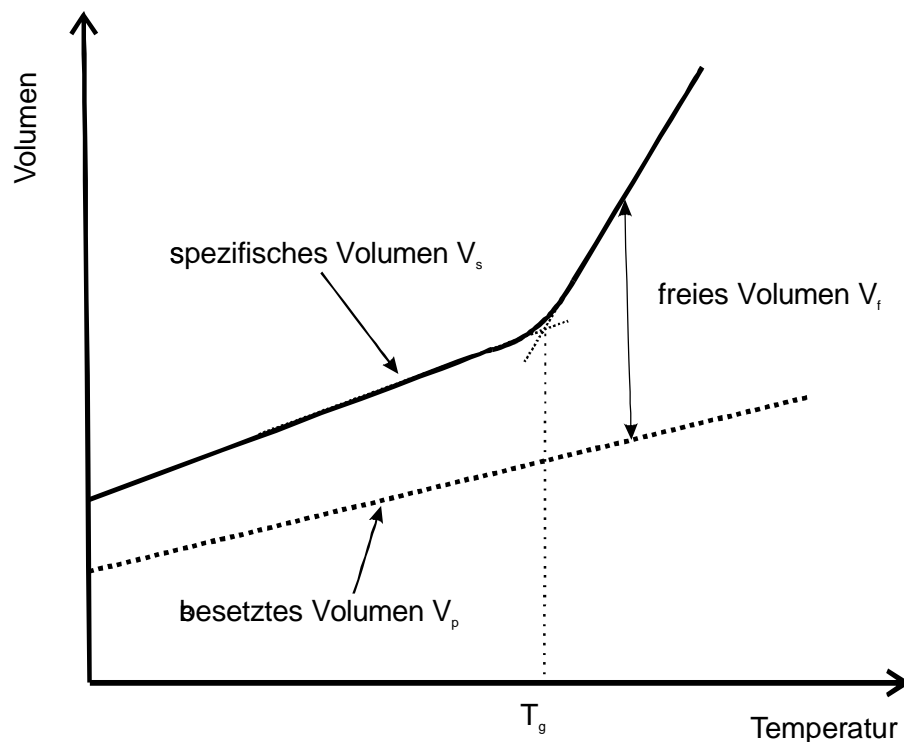


Abb. 2.3 Änderung des spezifischen Volumens bei Temperaturerhöhung^[45]

Während das besetzte Volumen, ungeachtet dessen ob sich das Polymer im glas- oder gummiartigen Zustand befindet, linear temperaturabhängig ist, verhält sich das freie Volumen nur im glasartigen Zustand analog. Beim Erreichen der Glasübergangstemperatur expandiert das freie Volumen um einen sehr viel größeren Faktor als im glasartigen Zustand (**Abb. 2.3**).^{[45],[46]}

2.2.2.3 Einfluss des freien Volumens und der Glasübergangstemperatur auf die Membranperformance

Makroskopisch lässt sich der Stofftransport durch eine nichtporöse Membran durch das Lösungs-Diffusions-Modell gut erklären. Zur mikroskopischen und molekularen Beschreibung der Diffusion der Moleküle wurde eine Reihe von theoretischen Modellen entwickelt, die sich auf das freie Volumen, Energie- und Struktureffekte oder sonstige Faktoren beziehen^{[47],[48]}. Modelle auf Basis des freien Volumens konnten in Computersimulationen genutzt werden, um den Stofftransport durch die Membran besser zu veranschaulichen^{[49],[50],[51],[52]}.

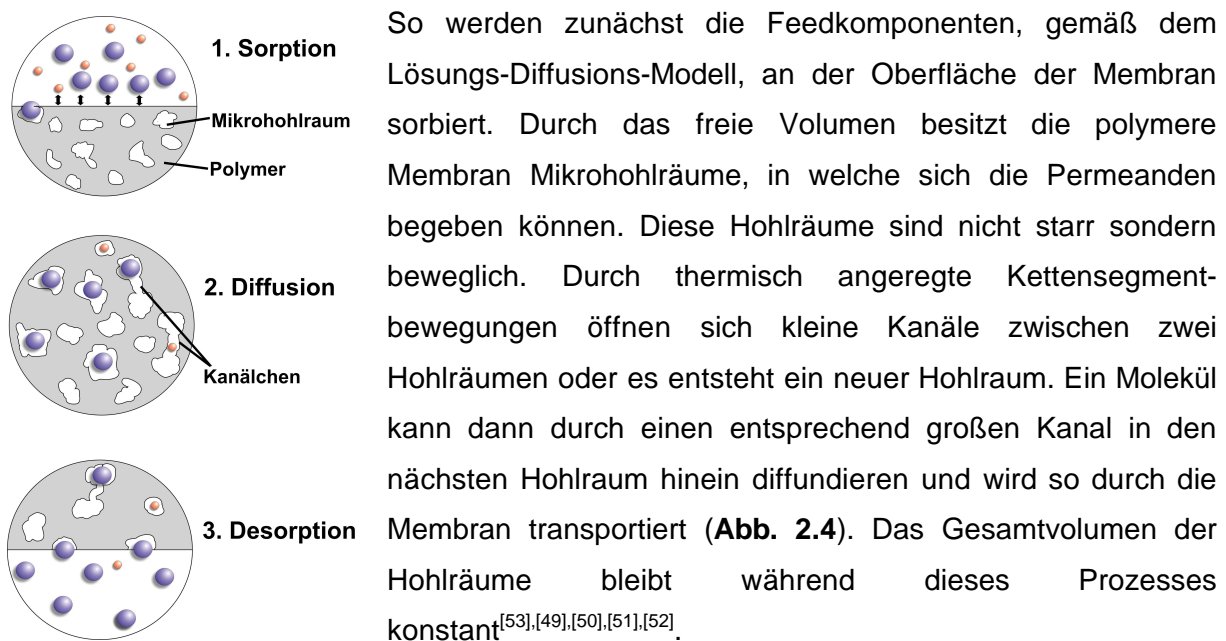


Abb. 2.4 Diffusion von Molekülen durch eine nichtporöse Membran

Brown und Park^[54] untersuchten die Diffusionsgeschwindigkeit von Benzol durch verschiedene Membranpolymere. Sie konnten einen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D_0 von Benzol bei unendlicher Verdünnung und der Glasübergangstemperatur der unterschiedlichen Polymere feststellen. Mit zunehmender Glasübergangstemperatur sank der Diffusionskoeffizient von Benzol (**Abb. 2.5**). Brown und Park schlussfolgerten, dass das freie Volumen bei den Polymeren mit niedrigen Glasübergangstemperaturen bei der Messtemperatur (25°C) sehr viel größer ist als das freie Volumen der Polymere mit höheren Glasübergangstemperaturen. Die Diffusion von Benzol erfolgt dadurch schneller.

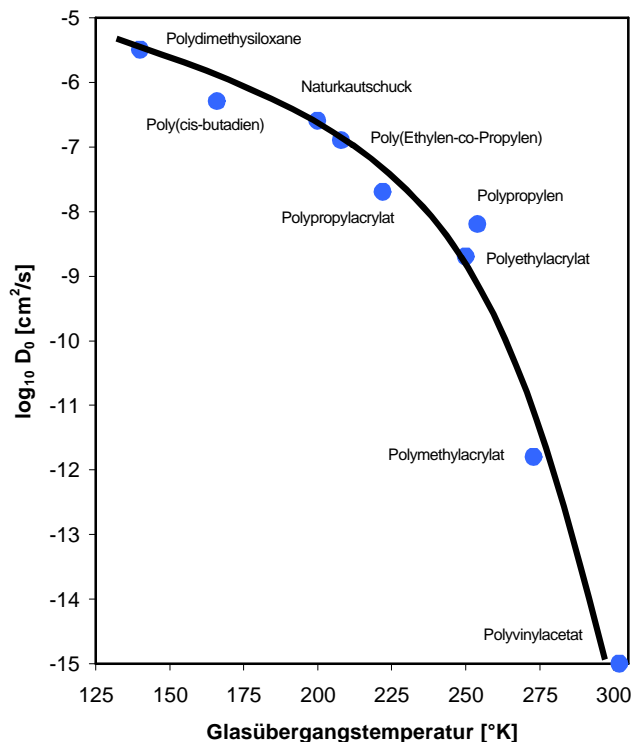


Abb. 2.5 Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D_0 von Benzol und der Glasübergangstemperatur verschiedener Polymere^[54]

Neben dem freien Volumen hat die Beweglichkeit der Polymerketten ebenfalls einen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit durch eine Membran. Durch den plastischen Charakter von Polymeren mit niedrigen Glasübergangstemperaturen können sich bei diesen Membranen schneller und einfacher Kanälchen zwischen den einzelnen Hohlräumen in der Polymermatrix ausbilden. Dies führt dazu, dass die Moleküle schneller durch die Membran permeieren können. Im Vergleich zu glasartigen Polymeren sind die Kanäle bei gummiartigen Polymeren (u. a. durch Kurbelwellenbewegungen der Polymerketten) breiter und der Einfluss der Molekülgröße auf die Diffusionsgeschwindigkeit wird kleiner. Hieraus resultiert, dass die Unterschiede zwischen den Diffusionskoeffizienten verschiedener Permeanden in gummiartigen Polymeren sehr viel kleiner als in glasartigen sind (**Abb. 2.6**). Dies spiegelt sich in einer kleineren Diffusionsselektivität und somit auch in der Gesamttrennleistung der Membran wieder.

Eines der Grundprobleme bei allen Membranmaterialien ist, dass eine hohe Selektivität fast immer mit einer niedrigen Permeabilität und umgekehrt verbunden ist („upper-bound“ Regel nach Robeson)^[55]. Ein Ziel der Membranforschung ist es, die Permeabilität einer Membran unter Beibehaltung der Selektivität zu erhöhen.

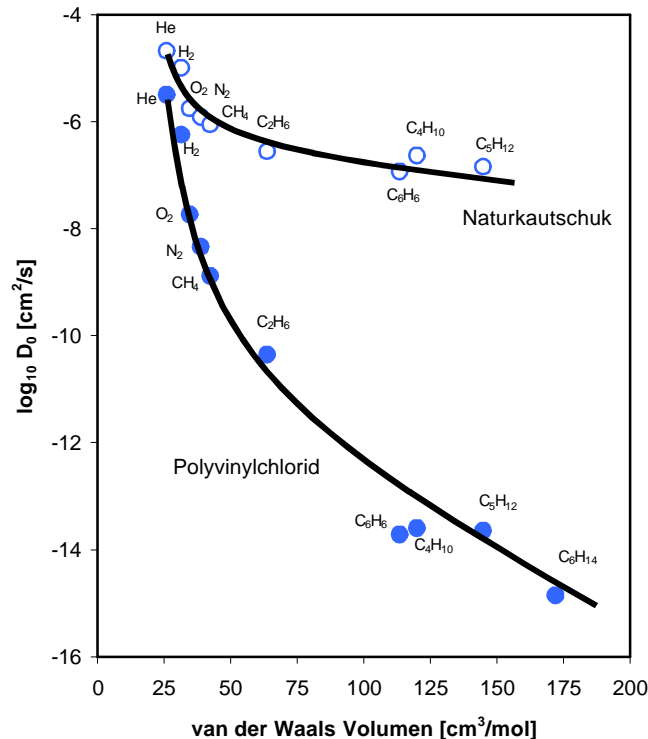


Abb. 2.6 Diffusionskoeffizienten verschiedener Stoffe in glasartigem Polyvinylchlorid und gummiartigem Naturkautschuk aufgetragen gegen das van der Waals Volumen^[56]

Ein Ansatz aus der Gastrennung greift auf Modifikationen des Polymergrundgerüsts zurück. So konnte das freie Volumen durch den Einbau von voluminösen CF_3 -Gruppen in Polyimide erhöht werden. Gleichzeitig wurde eine Einschränkung der Rotation der Polymerketten erreicht. Dies führte zu einer deutlich höheren Permeabilität bei konstanter Trennleistung^[57].

2.2.2.4 Quellung von Polymeren

Um die Selektivität eines Membranmaterials zu verbessern besteht die Möglichkeit die Löslichkeit der Permeanden im Polymer zu erhöhen. Dies führt jedoch bei vielen Membranverfahren, die nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus arbeiten, dazu, dass die polymere Membran quillt. Im äußerstem Fall löst sich die Membran (partiell) auf.

Durch die Quellung reichern sich die Permeanden in den Hohlräumen zwischen den einzelnen Polymerketten an. Die Moleküle reduzieren dabei die Packungsdichte und erhöhen die Kettenbeweglichkeit des Polymers. Sanders^[58] konnte zeigen, dass die Glasübergangstemperatur einer mit Kohlendioxid gequollenen Membran signifikant kleiner ist als die der ungequollenen Membran. Die Konsequenz der erhöhten Kettenbeweglichkeit ist meist eine erhöhte Permeabilität bei gleichzeitigem Verlust an Trennleistung.

Eine Möglichkeit die Quellungsresistenz von Membranmaterialien zu erhöhen ist eine Vernetzung^{[41],[46]}. Funktionelle Gruppen im Polymer können eine chemische bzw. photochemische oder physikalische Vernetzung ermöglichen. Die Vernetzung hat zur Folge, dass die Aufweitung der Struktur auf ein bestimmtes Maß reduziert wird und somit auch die unerwünschten Effekte der Quellung. Ein weiterer Weg die Quellung von Membranmaterialien zu minimieren ist das Beimischen von quellungsresistenten Polymeren, das sogenannte Blending. Hierdurch können Quellungseffekte zurückgedrängt werden^[59]. Allerdings ist die Mischbarkeit von polymeren Materialien untereinander meist so gering, dass kein homogenes System entsteht. Die meisten Polymere neigen bei Blendversuchen zu Phasenseparation. Aus diesem Grund ist das Herstellen von vernetzten Membranmaterialien der am häufigsten gewählte Weg, die Quellungserscheinungen zu minimieren.

3 Motivation und Zielsetzung

In vielen industriellen Prozessen zur Trennung von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen kann die Pervaporation eine attraktive Alternative oder Ergänzung darstellen. Je nach Anwendung werden an die Membranen unterschiedliche Anforderungen gestellt. Zwei Faktoren sind neben der Langzeitstabilität der Membranen von grundlegendem Interesse: die Selektivität und der Fluss durch die Membran. Ein großtechnischer Prozess, bei dem sowohl Hochfluss- als auch hochselektive Membranen genutzt werden könnten ist das Steamcracking.

Beim Steamcracking werden, wie bereits angesprochen, aus Rohbenzin Olefine wie Ethylen oder Propylen gewonnen. Naphtha enthält je nach Qualität zwischen 10 und 25 Gewichtsprozent aromatische Bestandteile, welche nicht zu den gewünschten Produkten umgewandelt werden können^[17]. Durch den weltweit wachsenden Bedarf an Ethylen und Propylen und die limitierten Produktionskapazitäten wurde vorgeschlagen eine Membraneinheit vor den Steamcracker zu schalten und so den Aromatenanteil im Naphtha zu reduzieren^{[17],[60]}. Durch dieses Verfahren könnte die Produktion der Crackgase erhöht werden. Ferner könnte für die Herstellung von Ethylen und Propylen auch minderwertiges, kostengünstiges Naphtha mit einem hohen Aromatenanteil verwendet werden, da die Aromatenfraktion durch die Membran minimiert bzw. entfernt würde. Für diese Anwendung ist eine Membran mit großen Flüssen und moderater Selektivität erforderlich, da die Aromatenfraktion aus dem Naphtha nur entfernt und nicht in großer Reinheit isoliert werden soll. Die im Permeat angereicherten Aromaten könnten dann über konventionelle Verfahren^[60] oder eine weitere Membraneinheit^[17] aufgearbeitet werden.

Gummiartige Polymere zeigen in der Regel große transmembrane Flüsse. Ein Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung von Hochflussmembranen auf der Basis von gummiartigen Co- und Terpolymeren aus Ethylen und (Meth)acrylsäurederivaten. Neben dem Einfluss des Methacrylsäureanteils im Membranpolymer sollten auch verschiedene Vernetzer und Vernetzungsmethoden untersucht und deren Einfluss auf die Membranperformance ermittelt werden.

Die zweite Möglichkeit zur Nutzung der Pervaporation in einem Steamcrackingprozess ist das Nachschalten einer Membraneinheit an den Ausgang des Steamcrackers. Das Pyrolysebenzin ist reich an Aromaten. Hier könnte eine hochselektive Membran alleine oder in einem Hybridprozess zur direkten Reindarstellung der Aromaten genutzt werden.

Zur Erhöhung der Selektivität einer Membran gab es Ansätze, die sich an den konventionellen Trennverfahren orientieren. Bei den derzeit verwendeten Verfahren wie Flüssig-Flüssig-Extraktion und Extraktivdestillation werden der Aromaten/Aliphaten-Mischung selektive Lösemittel zugegeben. Solche Lösemittel sind zum Beispiel Sulfolan (Tetrahydrothiophene-1,1-dioxid), N,N'-Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon. Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einbau von Sulfolanderivaten in Polyimide die Selektivität dieser Membranen gegenüber unmodifizierten Polyimidmembranen deutlich gesteigert wurde^{[61],[62],[63]}.

Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist vom strukturellen Aufbau dem N-Methylpyrrolidon sehr ähnlich. Aus diesem Grund wäre es naheliegend, dass Membranen aus Polyvinylpyrrolidon einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität in der Aromaten/Aliphaten-Trennung aufweisen sollten.



Abb. 3.1 Chemische Struktur von N-Methylpyrrolidon (a) und Polyvinylpyrrolidon (b)

Bisherige in der Literatur beschriebene Untersuchungen liefern unterschiedliche Ergebnisse. So zeigte der Polyvinylpyrrolidonanteil in Membranen aus Polyetherimid/Polyvinylpyrrolidon Blends einen starken Einfluss auf die Selektivität in der Dampftrennung von Toluol und Methanol^[64]. Im Gegensatz dazu zeigten die mit N-Vinylpyrrolidon (NVP) photomodifizierte Polyacrylnitrilmembranen keinerlei Trennleistung bei der Trennung von Toluol/Heptan-Gemischen^[65].

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es deshalb, systematisch zu untersuchen wie sich der PVP-Anteil einer Membran auf die Trennleistung in der Aromaten/Aliphaten-Trennung auswirkt. Dabei stand die Herstellung und Charakterisierung neuartiger Blockcopolymerer auf der Basis von Polyimid und Polyvinylpyrrolidon und deren Anwendung in der Pervaporation im Mittelpunkt. Ferner sollten neben den Membranen aus Blockpolymeren auch Membranen aus PVP Homo- und Copolymeren und Membranen aus Polymerblends untersucht werden.

4 Untersuchte Membranpolymere

4.1 Polyethylen Co- und Terpolymerisate

4.1.1 Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere

Hohe transmembrane Flüsse bei moderaten Selektivitäten können häufig mit gummiartigen Membranpolymeren erreicht werden^{[66],[67],[68],[69]}. Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) ist ein sehr gut zu verarbeitendes Polymer. Membranen aus Polyethylen und seinen Propf- und Copolymerisaten zeigten bei einer Reihe verschiedener Trennprobleme eine gute Performance^{[70],[71],[72],[73]}. Es sollte untersucht werden, ob Copolymere aus Ethylen (E) und Methacrylsäure (MAS) als Membranmaterialien in der Aromaten/Aliphaten-Trennung nutzbar sind.

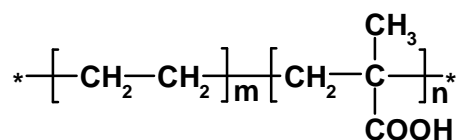


Abb. 4.1 Struktur von Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer

Die Copolymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung an Ethylen und Methacrylsäure, wurden von der BASF AG in einem radikalischen Hochdruckpolymerisationsprozess synthetisiert. Der MAS-Anteil wurde vom Hersteller durch die Säurezahl des Polymers bestimmt. Weiterhin wurden die Polymere mittels Dynamischer Differenz Kalorimetrie (DSC) charakterisiert. **Tabelle 4.1** gibt die Zusammensetzung und Ergebnisse der Analytik der Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere wieder.

Tabelle 4.1 Übersicht über die untersuchten E-co-MAS

Polymer	Zusammensetzung [Gew.-%]		Säurezahl [mg KOH/g]	T _g [°C]	Smp [°C]	Schmelzenergie [J/g]
	Ethylen	MAS				
A	95,6	4,4	28,4	- ¹⁾	105	118,9
B	92,5	7,5	48,9	- ¹⁾	101	108,8
C	79,7	20,3	132,0	- ¹⁾	82	45,8
D	72,8	27,2	177,0	12	76	24,6
E	61,5	38,5	251,0	- ²⁾	70	7,9

¹⁾keine T_g zwischen -150 und +100°C gefunden, ²⁾T_g fällt mit Schmelzpeak zusammen

Bei den Polymeren A, B und C ist auf Grund des sehr breiten Schmelzpeaks keine Glasübergangstemperatur festzustellen. Bei Polymer E fällt die T_g mit dem Schmelzpeak

zusammen, da der MAS-Anteil bereits mit 38,5 Gew.-% sehr groß ist. Reine PMAS besitzt eine T_g von 228°C ^[44].

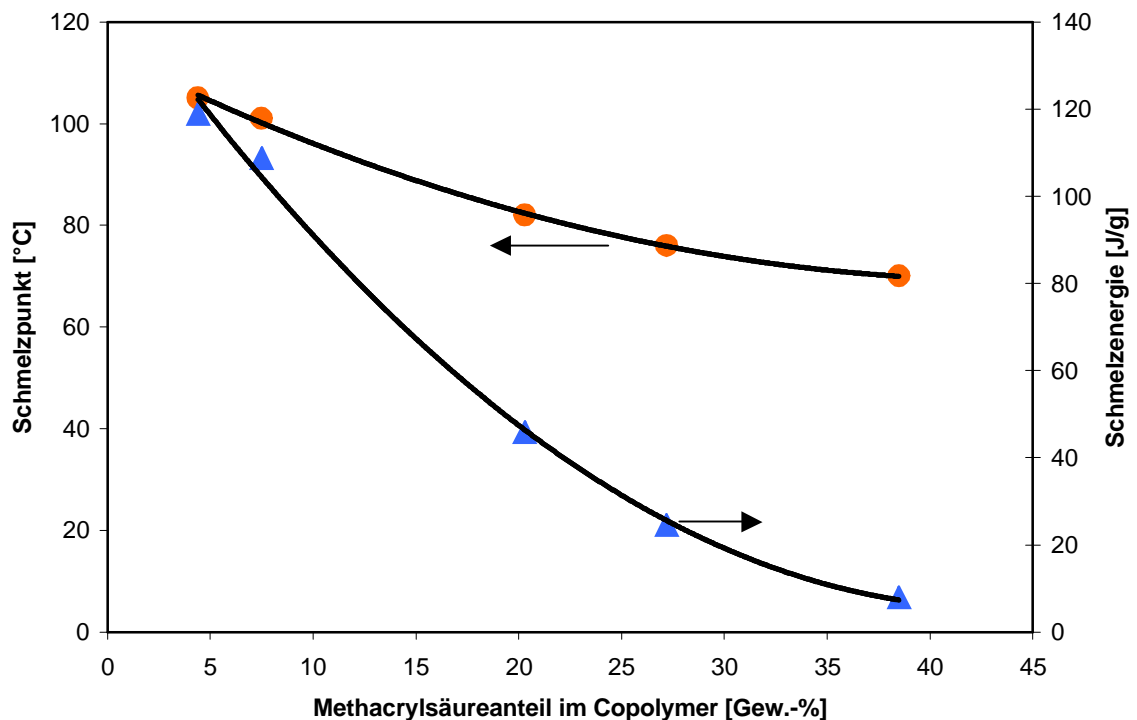


Abb. 4.2 Schmelzpunkte und Schmelzenergie von E-co-MAS in Abhängigkeit von MAS-Anteil

Ebenso zeigte sich in den DSC-Untersuchungen, dass die Kristallinität der Ethylencopolymere mit größeren MAS-Anteil deutlich kleiner wird. Dies wird beim Betrachten der Schmelzenergien der Copolymere deutlich (**Abb. 4.2**). Mit zunehmenden MAS-Anteil werden diese kleiner, da der amorphe Charakter der MAS einen immer größeren Einfluss nimmt. Schmelzpunkte (Smp) und -energien nehmen mit zunehmenden MAS-Anteil in einer Funktion zweiten Grades ab.

Die Löslichkeit der Polymere in THF steigt mit zunehmendem MAS-Anteil. Bei den Polymeren A, B und C zeigt die Lösung eine deutliche Trübung. Die filmbildenden Eigenschaften dieser Polymere sind deutlich schlechter als die der Polymere D und E. Aus diesem Grund wurde bei weiteren Untersuchungen ausschließlich mit den Polymeren D und E gearbeitet.

4.1.2 Ethylen-Methacrylsäure-4-[[4-Benzoylphenoxy]carbonyl]-butylacrylat-Terpolymer

Um die Quellung eines Membranmaterials zu minimieren, kann neben einer kovalenten oder ionischen Vernetzung auch eine Vernetzungsreaktion durch energiereiche Strahlung durchgeführt werden. Ausgiebig untersucht wurde die UV-Vernetzung von Membranpolymeren, welche Benzophenon- oder Benzylgruppen in der Polymerkette tragen^{[74],[75],[76]}. Bei Benzophenonen zum Beispiel wird durch UV-Bestrahlung ein Triplet erzeugt. Das angeregte Benzophenon kann bei einem geeigneten Donor ein Wasserstoffatom abstrahieren. Durch die Rekombination der Radikale wird eine Vernetzungsreaktion erreicht (**Abb. 4.3**)^[76].

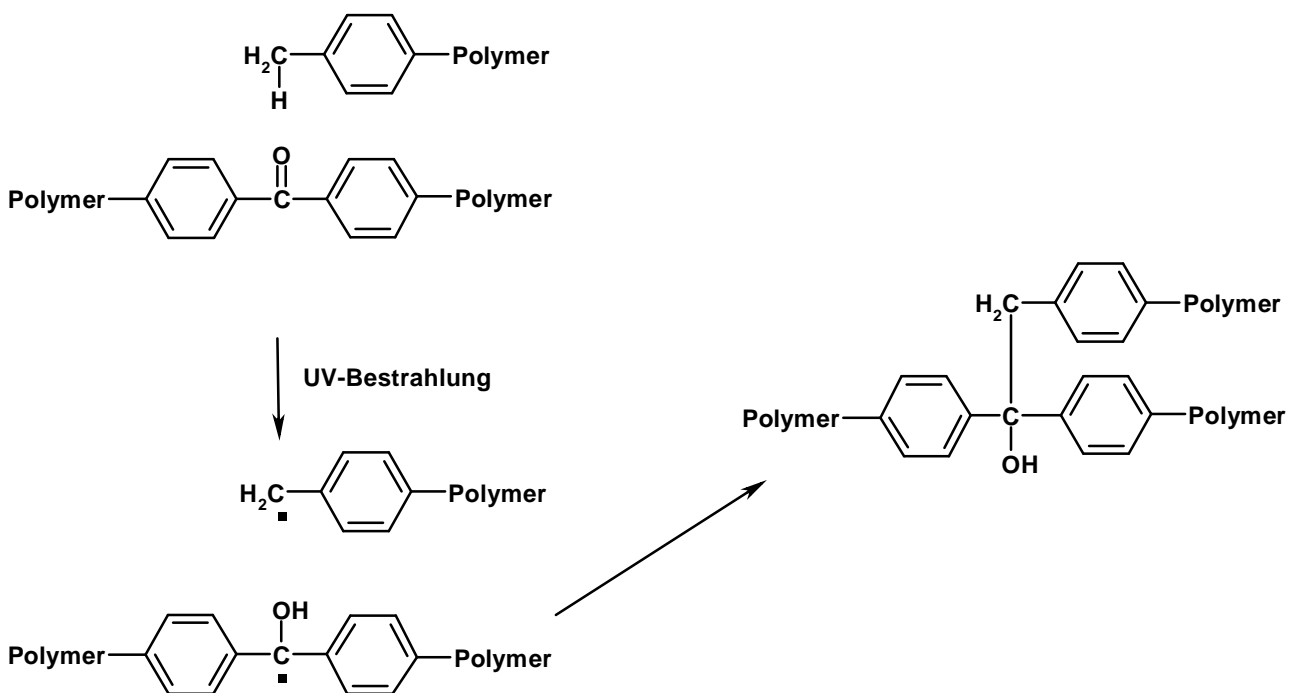


Abb. 4.3 Vernetzungsreaktion von Polymeren durch UV-Bestrahlung nach Lin et al.^[76]

Neben kovalent und ionisch vernetzten Membranen aus E-co-MAS sollten die photovernetzten Membranen eines olefinischen Terpolymers untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde ein Polymer aus Ethylen, Methacrylsäure und 4-[[4-Benzoylphenoxy]carbonyl]oxy]-butylacrylat (BA) (**Abb. 4.4**) von der BASF AG über radikalische Polymerisation in einem Hochdruckreaktor hergestellt.

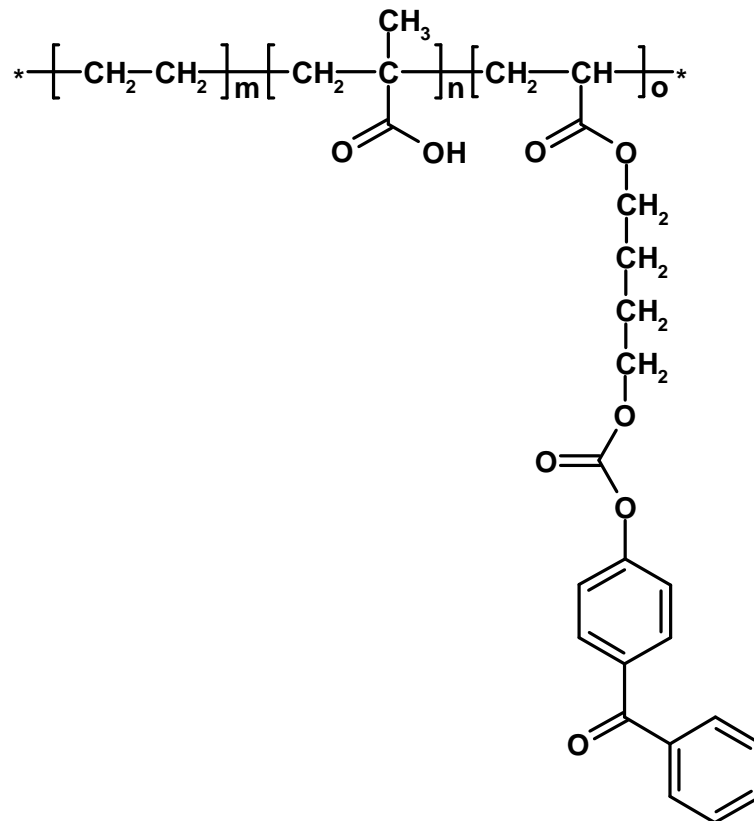


Abb. 4.4 Struktur des verwendeten photovernetzbaren E-co-MAS-co-BA-Terpolymeren

Die genaue Zusammensetzung, die Säurezahl des Polymers und die Ergebnisse der DSC-Untersuchung sind der **Tabelle 4.2** zu entnehmen.

Tabelle 4.2 Übersicht über das untersuchte E-co-MAS-co-BA-Terpolymer

Polymer	Zusammensetzung [Gew-%]			Säurezahl [mg KOH/g]	T _g [°C]	Smp [°C]	Schmelzenergie [J/g]
	Ethylen	MAS	BA				
F	67,1	26,2	6,7	170,6	3	69	19,6

Die filmbildenden Eigenschaften dieses Polymers sind denen des Polymers D ähnlich. Es zeigte sich allerdings, dass die Löslichkeit des photovernetzbaren Terpolymeren in THF schlechter ist.

4.2 Polyvinylpyrrolidon Homo- und Copolymerisate

Die Erfolgsgeschichte des Polyvinylpyrrolidons begann während des zweiten Weltkriegs. Zu jener Zeit wurde PVP in Kombination mit isotonischer Kochsalzlösung als Blutplasmaersatzmittel verwendet^{[77],[78]}. PVP ist ein nichtionisches, wasserlösliches und stark hygroskopisches Polymer. Die Synthese des PVP erfolgt bevorzugt über die radikalische Polymerisation in Lösung. Bei der Polymerisation im wässrigen Medium führen acide pH-Werte zu einer Hydrolyse des N-Vinylpyrrolidons. Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass die Synthese im leicht alkalischen Milieu zu hohen Umsätzen und Molekulargewichten führt^{[79],[80],[81]}. PVP zeichnet sich durch eine gute Bioverträglichkeit, geringe Toxizität und der Fähigkeit zur Komplexbildung aus. Aus diesen Fähigkeiten resultieren eine Reihe von medizinischen, pharmazeutischen und technischen Anwendungen^[82].

Die in dieser Arbeit untersuchten PVP Homo- und Copolymerisate wurden freundlicherweise von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Bei den Homopolymerisaten handelt es sich um Polymere der Marken Luvitec und Kollidon. Die einzelnen Polymere unterscheiden sich lediglich in den Molekulargewichten (oder dem K-Wert), Molekulargewichtsverteilungen und der Form. Während die Kollidonmarken als Pulver vorliegen, sind die verwendeten PVPs der Luvitecmarken als wässrige Lösungen erhältlich. Zur besseren Handhabung wurde das Polymer aus der Lösung mittels Gefriertrocknung isoliert.

Die untersuchten Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons wurden im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit synthetisiert und charakterisiert^[82]. Dabei handelt es sich im einzelnen um Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Acrylsäure (AS) bzw. Hydroxymethylmethacrylat (HEMA) (**Abb. 4.5**).

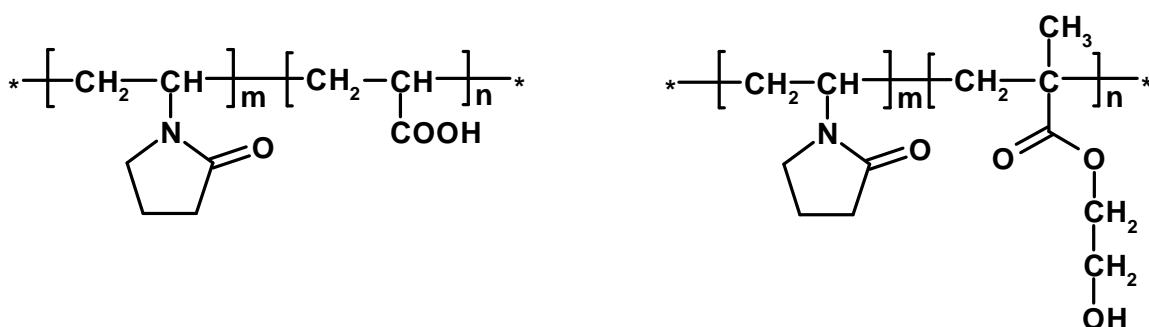


Abb. 4.5 Struktureller Aufbau von NVP-Copolymerisaten, links NVP-co-AS, rechts NVP-co-HEMA

Der Comonomeranteil in diesen Polymeren beträgt jeweils 10 Gewichtsprozent. Durch die funktionellen Hydroxy- oder Säuregruppen können Vernetzungsreaktionen durchgeführt und somit die Membran stabilisiert werden.

Die Polyvinylpyrrolidonprodukte der BASF werden ausschließlich mit dem K-Wert deklariert. Der von Fikentscher eingeführte K-Wert wird viskosimetrisch bestimmt und stellt ein Maß für das Molekulargewicht eines Polymers dar^[83]. Der K-Wert wird nach folgender Formel berechnet:

$$K = \frac{\sqrt{300c \cdot \log \eta_{\text{rel}} + (c + 1,5c \cdot \log \eta_{\text{rel}})^2} + 1,5c \cdot \log \eta_{\text{rel}} - c}{0,15c + 0,003c^2} \quad (4-1)$$

Dabei ist η_{rel} die relative Viskosität, der Quotient aus der Viskosität der Polymerlösung und des Lösemittels, und c die Konzentration der Polymerlösung^[82]. Im Vergleich zu anderen viskosimetrischen Methoden (Grenzviskosität bzw. Staudinger-Index) ist bei der Bestimmung des K-Wertes nur eine Messung erforderlich. Daher wird der K-Wert häufig in der Industrie zur schnellen und einfachen Charakterisierung makromolekularer Stoffe verwendet.

Bei den Luvitec- und Kollidonmarken sind neben den K-Werten auch die Molekulargewichte bekannt. Bei den Copolymerisaten wurde nur der K-Wert des Polymer bestimmt. Eine Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte nicht. Von allen Polymeren wurde die Glasübergangstemperatur mittels DSC bestimmt. **Tabelle 4.3** gibt Aufschluss über die verwendeten PVP Homo- und Copolymere.

Tabelle 4.3 Übersicht über verwendete PVP Homo- und Copolymere

Polymerbezeichnung	K-Wert	Molekulargewicht [g/mol]	Glasübergangstemperatur [°C]	Bemerkung
Kollidon K12 PF	12	2500	108	
Kollidon K30	30	49000	166	
Luvitec K60	60	450000	180	
Kollidon K90 F	90	1250000	180	
Luvitec K115	115	2150000	179	
GK 0352/9	55	^{a)}	178	Copolymer mit 10 Gew.-% Acrylsäure
GK 0352/22	90	^{a)}	182	Copolymer mit 10 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat

^{a)} wurde nicht bestimmt

4.3 Polyimid Homo- und Copolymerisate

Polyimide zählen auf Grund ihrer Eigenschaften wie zum Beispiel einer hohen mechanischen Stabilität, einer niedrigen Dielektrizitätskonstante oder einer großen Temperaturbeständigkeit zu den Hochleistungskunststoffen. Das erste Polyimid wurde vor ca. 100 Jahren von Bogert synthetisiert^[84]. DuPont startete die industrielle Fertigung von Polyimiden in den sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts. Seither werden Polyimide in den verschiedensten Bereichen wie Luft- und Raumfahrt, Elektronik- oder Rüstungsindustrie genutzt. In jüngster Zeit finden Polyimide vermehrt Anwendung als Membranmaterialien in der Gastrennung^[85] oder zur Trennung anderer Stoffgemische^[46].

4.3.1 Synthese von Polyimiden

4.3.1.1 Allgemeines

Zur Darstellung von Polyimiden hat sich ein Zweistufenprozess bewährt. Bei einer einstufigen Prozessführung werden deutlich niedermolekulare Produkte erhalten^[86]. Die Synthese erfolgt bevorzugt aus der Reaktion eines aromatischen Tetracarbonsäurederivates mit einem aromatischen Diamin. Neben den Diestern und dem Diesterdicarbonsäurechlorid der Tetracarbonsäure, wird in der Literatur bevorzugt mit dem Dianhydrid gearbeitet (**Abb. 4.6**).

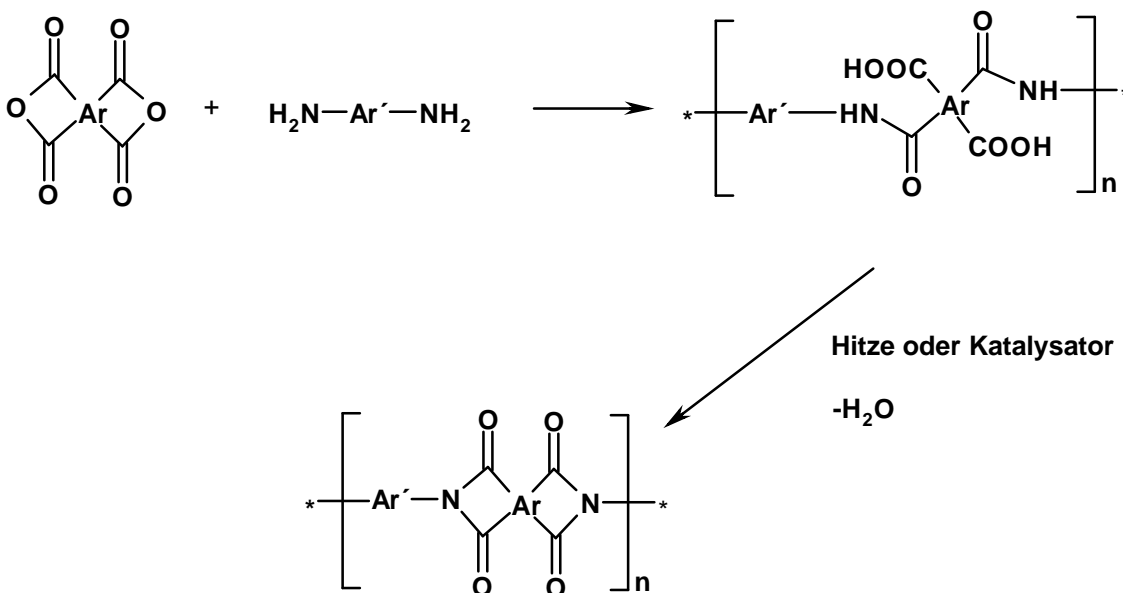


Abb. 4.6 Darstellung von Polyimiden über einen zweistufigen Polykondensationsprozess

Bei der Zweistufensynthese des Polyimids reagiert zunächst das Dianhydrid mit dem Diamin zur Polyamidsäure. Bei der Verwendung von anderen Tetracarbonsäurederivaten, wie zum

Beispiel dem Diesterdicarbonsäurechlorid, entsteht der entsprechende Ester der Polyamidsäure. Die Umsetzung der Polyamidsäure zum Polyimid kann über zwei unterschiedliche Verfahren erfolgen. Durch Tempern der Polyamidsäure bei erhöhten Temperaturen (250-350°C) kann thermisch der Ringschluss zum Polyimid durchgeführt werden^[87]. Man spricht in diesem Falle von einer thermischen Imidisierung. Eine weitere Möglichkeit geht von einer chemischen Ringschlussreaktion aus^{[88],[89],[90]}. Dabei wird zur Polyamidsäure eine Mischung aus einem Trialkylamin ($pK_a > 10,65$) und einem Anhydrid einer niedermolekularen Carbonsäure, wie zum Beispiel dem Essigsäureanhydrid, gegeben. Untersuchungen zeigten, dass bei der Verwendung von schwach basischen, tertiären Aminen das Molekulargewicht des erhaltenen Polyimids kleiner wird^[87].

Das Molekulargewicht ist einer der entscheidenden Faktoren, der sich auf die Filmbildung und somit auch auf die Nutzbarkeit als Membranmaterial auswirkt. Verschiedene Parameter beeinflussen die Bildung von hochmolekularen Polyimiden. So ist es verständlich, dass Feuchtigkeit oder Verunreinigungen der Lösemittel und der Monomere zu einer Reduzierung des Molekulargewichts führen. Ebenso sind zu hohe Temperaturen bei der Reaktion des Dianhydrids und des Diamins zur Polyamidsäure dem Molekulargewicht nicht zuträglich, da diese Reaktion exotherm verläuft und somit das Gleichgewicht wieder zur Seite der Edukte verschoben wird. **Tabelle 4.4** zeigt die Effekte verschiedener Einflussfaktoren auf das Molekulargewicht bei der Synthese eines Polyimids aus Pyromellitsäuredianhydrid und 4,4'-Oxydianilin^[87].

Tabelle 4.4 Effekte einiger Einflussfaktoren auf das Molekulargewicht eines Polyimids^[87]

Faktor	Effekt	Optimale Reaktionsführung
Reaktionstemperatur	>20°C, M_w sinkt bei 20°C, M_w erreicht Maximum < 20°C, M_w sinkt	15-20°C
Reaktionszeit	Innerhalb der ersten 4h steigt das M_w , nach 4h sinkt das M_w der Polyamidsäure	Reaktionszeit sollte nicht zu lang sein, optimal bei 20°C sind 4h
Molekulares Verhältnis von Diamin und Dianhydrid	Ein 1%iger Überschuss eines Monomer kann das M_w um 16-20% verkleinern	1:1
Konzentration der Lösung	M_w wird mit zunehmender Konzentration größer, aber zu hohe Konzentration führt zu schlechteren Eigenschaften des Polyimids	10-20 %

4.3.1.2 Darstellung der verwendeten Polyimid Homo- und Copolymere

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Polyimiden handelte es sich um Polymere auf Basis des 4,4'-Hexafluoroisopropylidendi(phthalsäureanhydrid) (6FDA) und den beiden Diaminen 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin (4MPD) und 1,3-Diaminobenzoessäure (DABA) (**Abb. 4.7**).

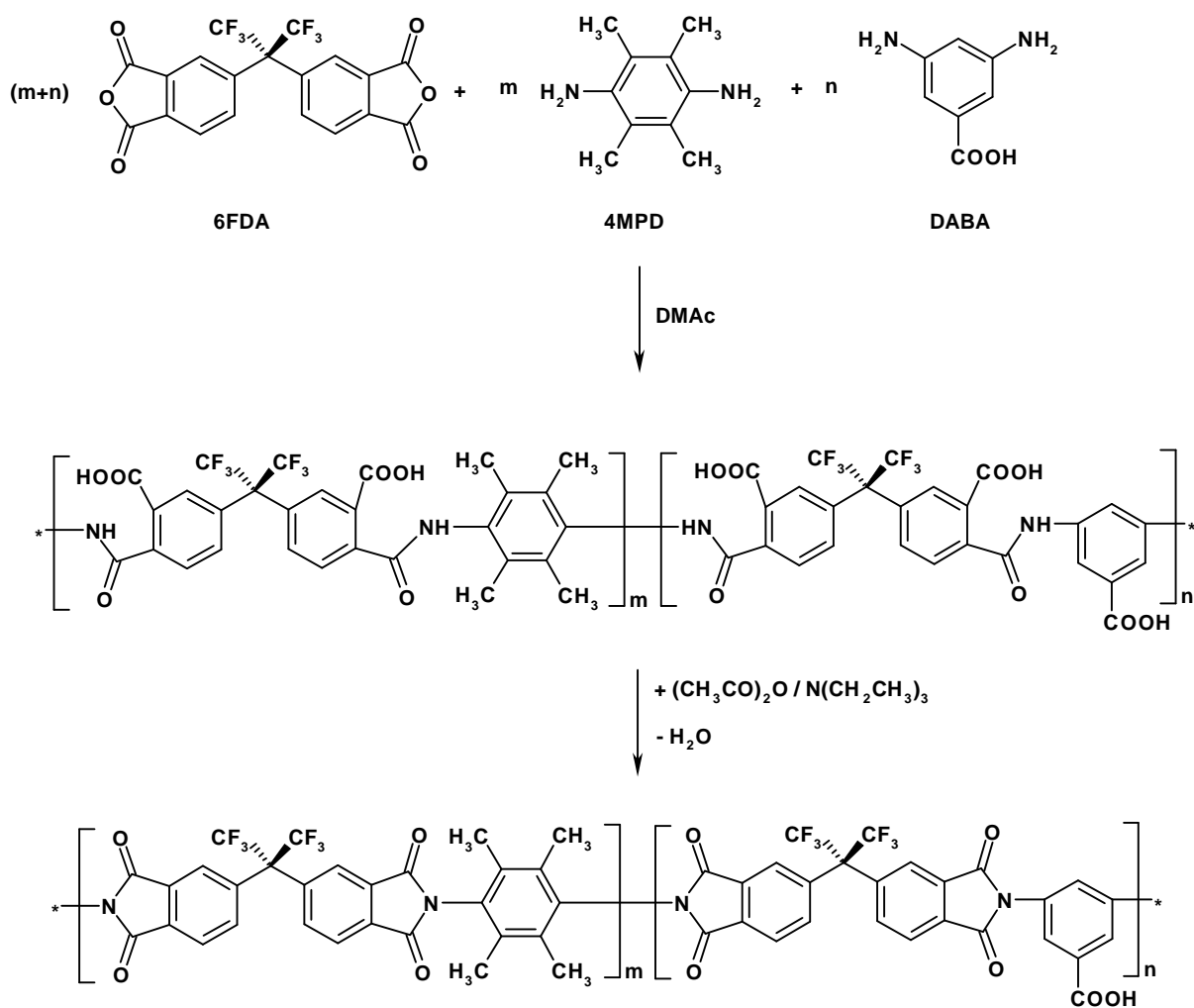


Abb. 4.7 Synthese von Polyimiden auf Basis von 6FDA-4MPD/DABA (m:n)

Die Synthese der verwendeten Polyimide erfolgte über den beschriebenen Zweistufenprozess. Je nach gewünschtem Polymer kann das Verhältnis aus 4MPD und DABA variiert werden. Entsprechend dem Verhältnis von 4MPD zu DABA werden die erhaltenen Polyimide wie folgt deklariert: 6FDA-4MPD/DABA m:n. Dabei steht m:n für das molare Verhältnis der beiden Diamine. Homopolyimide aus 6FDA und 4MPD werden entsprechend mit 6FDA-4MPD bezeichnet.

4.3.2 Charakterisierung der Polyimide

Die hergestellten Polyimide wurden mit verschiedenen Analysemethoden untersucht (¹H-NMR, DSC und GPC). Die ¹H-NMR-Spektren befinden im Anhang. **Tabelle 4.5** gibt Aufschluss über die Ergebnisse der Untersuchungen.

Tabelle 4.5 Molekulargewichte und Glasübergangstemperaturen verschiedener Polyimide

Polymer	Gewichtsmittel	Zahlenmittel	M _w /M _n	Glasübergangstemperatur [°C]
	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]		
6FDA-4MPD	75400	21100	3,6	1)
6FDA-4MPD/DABA 19:1	75800	18800	4,0	1)
6FDA-4MPD/DABA 9:1	71800	36100	2,0	1)
6FDA-4MPD/DABA 4:1	44500	13300	3,3	1)

¹⁾es wurden keine Glasübergangstemperatur unterhalb von 350°C gefunden

Es zeigt sich, dass die Gewichtsmittel der hergestellten Polyimide in einem relativ engen Intervall liegen. Nur das Polymer 6FDA-4MPD/DABA 4:1 zeigt ein deutlich kleineres Molekulargewicht als die übrigen Polymere. Dies korreliert mit vorangegangenen Untersuchungen von Pithan^[46], bei denen das Molekulargewicht mit zunehmendem DABA-Anteil im Polyimid kleiner wurde. Ebenfalls zeigen die Ergebnisse der DSC-Messungen Übereinstimmung mit früheren Arbeiten^{[46],[59]}. Es wurden keinerlei Glasübergangstemperaturen unterhalb von 350°C gefunden.

4.3.3 Blendverhalten der hergestellten Polyimid Homo- und Copolymere mit Polyvinylpyrrolidon

Generell ist die Blendfähigkeit von Polymeren untereinander gering. Die Herstellung von Polymerblends aus PVP und Polyimiden ist schwierig. Als blendfähiges Polyimid wird in der Literatur das Polyetherimid angeführt^[64]. Aus der Literatur ist ebenfalls bekannt, dass PVP starke Komplexe oder Blends mit Polymeren eingehen kann, die freie Carbonsäure- oder Hydroxylgruppen enthalten^{[91],[92],[93],[94],[95]}. Ansätze aus der Gastrennung zur Herstellung von Blends mit Polyimiden und PVP gehen ebenfalls von der Wechselwirkung des Pyrrolidonrings mit Carbonsäuregruppen aus. Bei den Arbeiten von Kim et al. wird zu einer Lösung einer Polyamidsäure Polyvinylpyrrolidon zugegeben. Nach Abdampfen des Lösemittels und einer thermischen Imidisierung wird ein Film eines Polyimid/Polyvinylpyrrolidon Blends erhalten (**Abb. 4.8**)^[96]. Es ist davon auszugehen, dass

die Herstellung der Polyimid/Polyvinylpyrrolidon Blends nur durch die Wechselwirkung des PVPs mit den freien Carbonsäuregruppen der Polyamidsäure möglich ist.

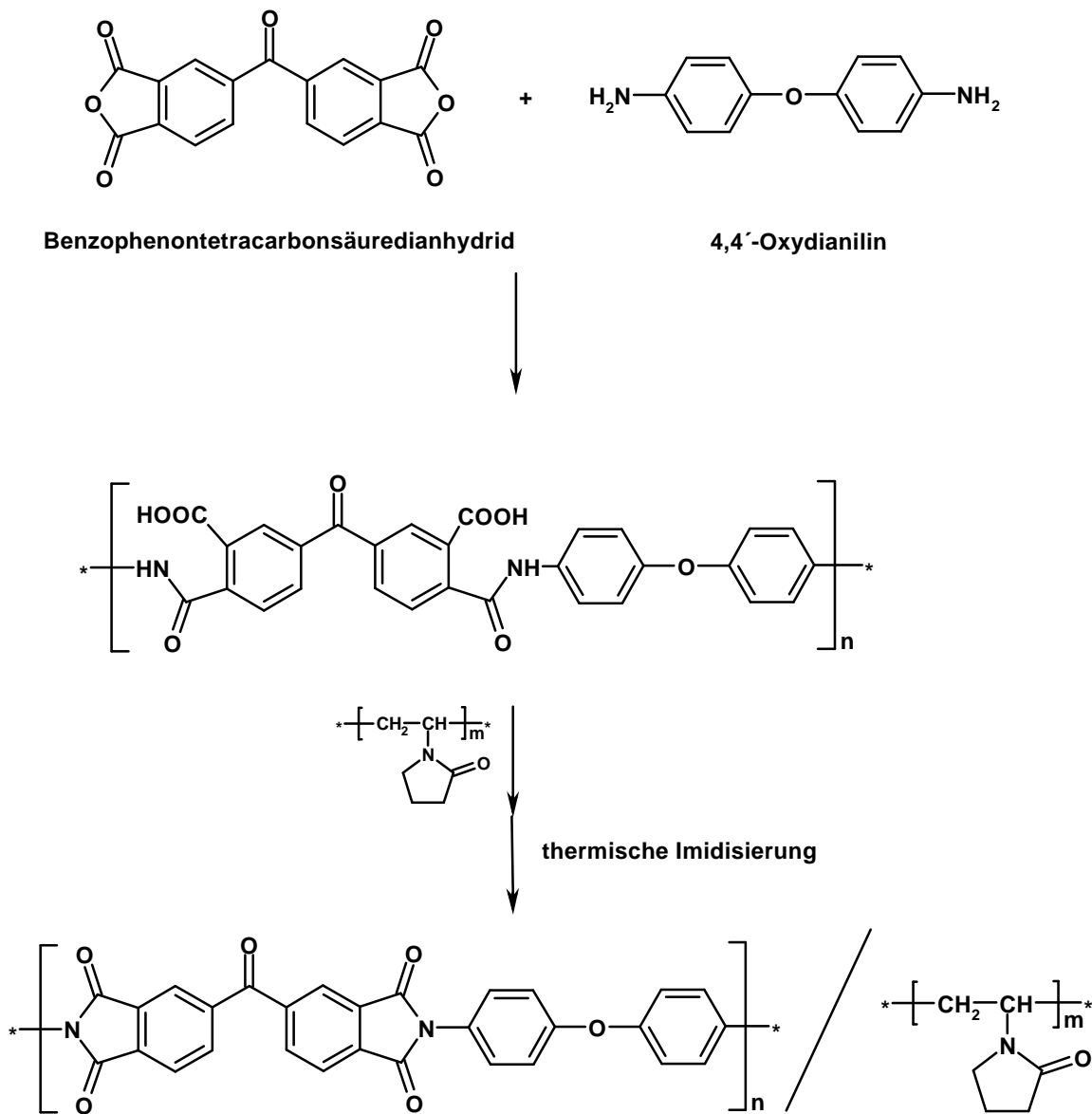


Abb. 4.8 Herstellen von Polyimid/Polyvinylpyrrolidon Blends nach Kim^[96]

Auf die Erkenntnisse von Kim et al.^[96] sollte hier aufgebaut werden. Durch den Einbau von wenigen freien Carbonsäuregruppen in das Polyimidgrundgerüst sollte die Blendfähigkeit des Polyimids mit Polyvinylpyrrolidon gesteigert werden.

Bei Blendversuchen mit 6FDA-4MPD und PVP aus Dichlormethanlösung trat eine makroskopische Phasenseparation auf. Somit ist eine Blendbildung mit diesen Polymer nicht möglich. Die hergestellten Copolyimide, die freie Carbonsäuregruppen tragen, zeigten bei der Herstellung von Polymerblends mit PVP ein deutlich verbessertes Verhalten. Bei allen

drei DABA enthaltenen Polymeren war keinerlei makroskopisch sichtbare Phasenseparationen festzustellen (**Abb. 4.9**).



Abb. 4.9 Polymerblends aus Polyimid und Polyvinylpyrrolidon, links 6FDA-4MPD / PVP; rechts 6FDA-4MPD/DABA 19:1 / PVP

4.4 Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockcopolymer

4.4.1 Stand der Technik in der Herstellung von Polyimidblockcopolymeren

Auf Grund der Tatsache dass Polyimide eine sehr kleine Dielektrizitätskonstante aufweisen werden sie derzeit auch im Bereich der Mikroelektronik eingesetzt. Um die Dielektrizitätskonstante dieser Polymerklasse weiter zu reduzieren, wurde in den vergangenen Jahren stark auf dem Gebiet der Polyimidblock- und Pfropfpolymeren geforscht. Hauptgedanke dieser Forschungen war es, Block- oder Pfropfpolymeren aus einem temperaturlabilen Polymer, wie zum Beispiel Polymethylmethacrylat oder Polystyrol und einem hochtemperaturstabilen Polyimid zu synthetisieren. Durch Mikrophasenseparation entstehen kleine Domänen des temperaturlabilen Polymers in einer Polyimidmatrix. Beim Erhitzen dieses Systems über die Zersetzungstemperatur der Blockkomponente entstehen durch den Polymerabbau Nanohohlräume. Die resultierende Dielektrizitätskonstante der verbleibenden Schicht ist durch dieses Verfahren kleiner als die des verwendeten Polyimids^{[97],[98],[99],[100],[101],[102],[103],[104]}.

Zur Darstellung von Block- und Pfropfpolyimiden wurden verschiedene Methoden entwickelt. So behandelte Chen Polyimide mit Ozon um Peroxidgruppen auf dem Polyimidgrundgerüst zu fixieren. Durch eine anschließende thermische Propfpolymerisation konnten Polyethylenoxidmethacrylsäureester auf das Polyimid aufgepfropft werden^[105]. Die meisten in der Literatur beschriebenen Verfahren arbeiten nach einem relativ einheitlichen Prinzip. Zunächst werden durch eine anionische, kationische, ringöffnende oder kontrollierte radikalische Polymerisation funktionale Oligomere bzw. Polymere mit einer sehr kleinen Polydispersität synthetisiert^[104]. Durch weitere Reaktionen werden diese Oligomere oder Polymere so modifiziert, dass sie terminale Aminofunktionen aufweisen (**Abb. 4.10**)^{[98],[99],[100],[104],[106]}.

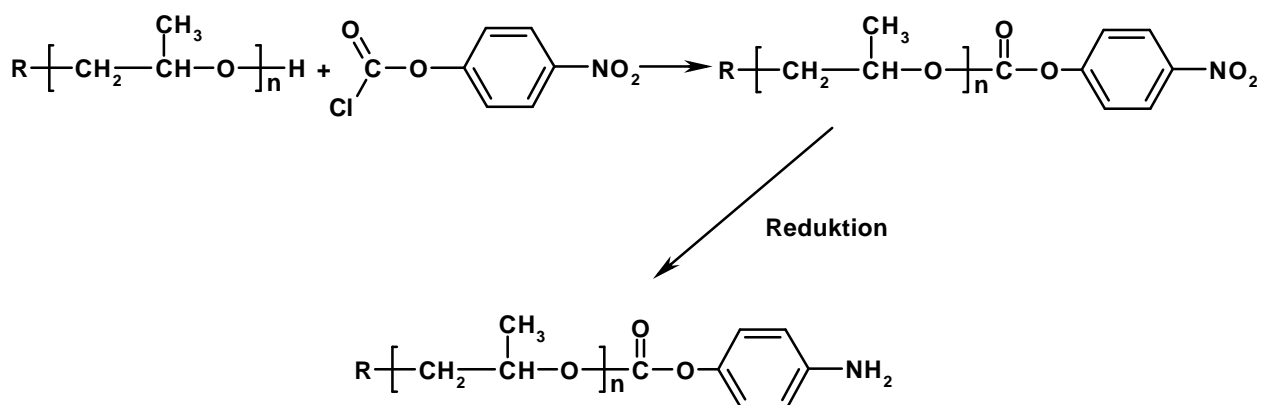


Abb. 4.10 Darstellung von aminofunktionalem Polypropylenoxid^[100]

Die so gewonnenen aminofunktionalen Polymere werden isoliert, aufgereinigt und für die Synthese des Blockpolyimids verwendet (**Abb. 4.11**)^{[98],[99],[100],[104],[106],[107]}.

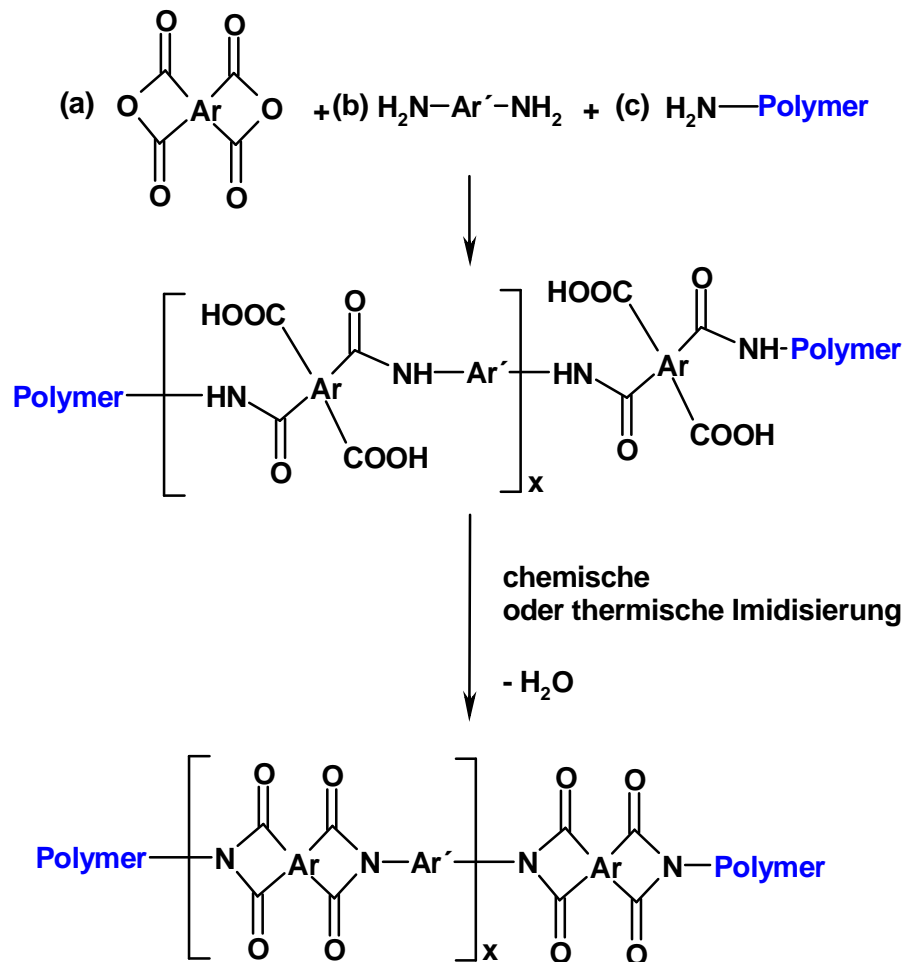


Abb. 4.11 **Synthese von Blockpolyimiden mit aminofunktionalen Polymeren**

Blockpolymere auf der Basis von PVP und Polyimid über das vorgestellte Verfahren darzustellen gestaltet sich als äußerst schwierig. Herschke synthetisierte über radikalische Polymerisation hydroxyfunktionale Oligomere bzw. Polymere des PVPs mit mittleren Molekulargewichten zwischen 500 und 11000 g/mol und einer Polydispersität von 3 bis 6^[108]. In anderen Arbeiten von Kothrade et al.^[109] und Schiavon et al.^[110] konnte funktionales, niedermolekulares PVP mit Polydispersitäten von 4,5 bzw. 2 hergestellt werden. Allerdings sind solche Polydispersitäten für die Verwendung in der Blockpolyimidsynthese zu groß. Das strikte Einhalten der molaren Verhältnisse wäre nicht mehr gewährleistet. Andere Polymerisationsmethoden, wie zum Beispiel die kationische Polymerisation, führen zu niedermolekularen Produkten. Der Umsatz an Monomer ist bei diesen Verfahren allerdings gering^[111]. Aus diesen Gründen sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neuer Weg zur Darstellung von Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockcopolymeren (PI-b-PVP) gefunden werden.

4.4.2 Vorstellung eines neuartigen Konzepts zur Herstellung von Polyimidblockcopolymeren

Ausgangspunkt für das neue Konzept zur Darstellung von Polyimidblockcopolymeren war die Tatsache, dass sich N-Vinylpyrrolidon bevorzugt durch radikalische Polymerisation ins Polyvinylpyrrolidon überführen lässt. Neben der kontrollierten radikalischen Polymerisation können Blockpolymere auch über freie radikalische Polymerisation mit sogenannten Makroinitiatoren dargestellt werden. Bei Makroinitiatoren handelt es sich um Oligomere bzw. Polymere, welche einen Polymerisationsstarter (z.B. eine Peroxid- oder Azogruppe) in der Hauptkette tragen. In der Literatur werden bevorzugt Polyester, Polyamide oder Polyole zu Makroinitiatoren umgewandelt^{[112],[113],[114],[115],[116],[117],[118]}. So reagiert z.B. Polyethylenglykol mit 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid) unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu einen Makroazoinitiator (**Abb. 4.12**).

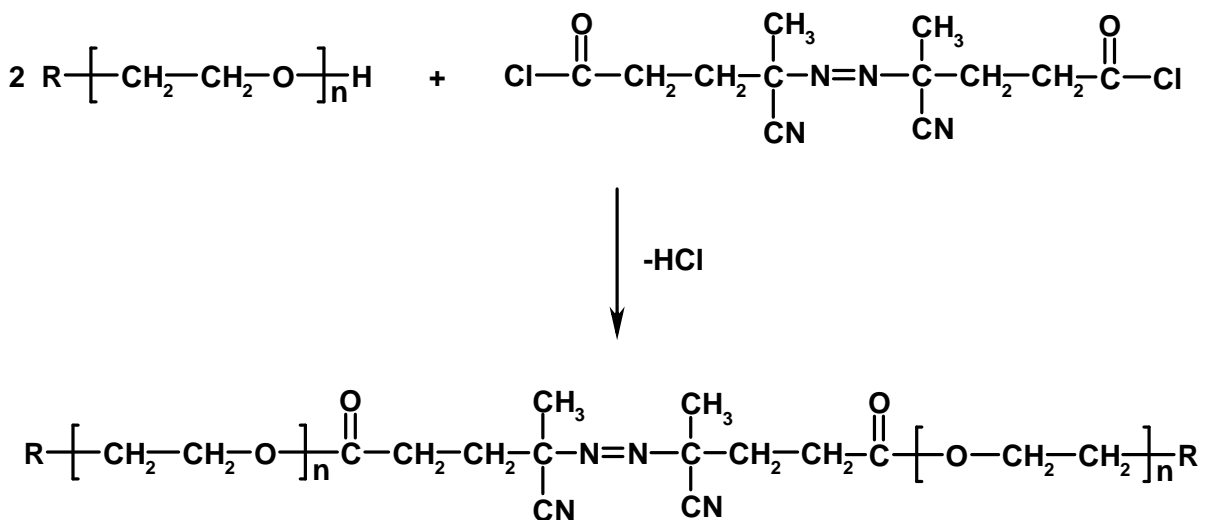


Abb. 4.12 Darstellung eines Makroazoinitiators aus Polyethylenglykol und 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid)^[116]

Durch Zugabe von vinylischem Monomer und Erhitzen des Systems kann thermisch eine radikalische Polymerisation gestartet werden. Je nach Anzahl der Azogruppen in der Hauptkette des Makroinitiators und je nach Rekombination der Radikale, kommt es zur Bildung von unterschiedlichen Blockpolymeren (AB, ABA und [AB]_n). Uyanik zeigte in seinen Arbeiten, dass mit diesem Prozess ebenfalls Blockpolymere aus N-Vinylpyrrolidon synthetisierbar sind^{[119],[120]}.

Das neue Verfahren zur Herstellung von Polyimidblockcopolymeren arbeitet nach einem analogen Prinzip. Da die Synthese eines Polyimids ein Zweistufenprozess ist, soll im neuen Verfahren zunächst ein Polymerisationsstarter in die Hauptkette der Polyamidsäure

eingebaut werden. Die Bildung der Polyamidsäure erfolgt bevorzugt bei Raumtemperatur oder niedrigeren Temperaturen. Hierdurch wird der Polymerisationsstarter während dieses Vorgangs nicht zersetzt. Nach Bildung des Polyamidsäure-Makroinitiators, soll dem System vinylisches Monomer zugesetzt werden, und durch eine freie radikalische Polymerisation die Blockkomponente synthetisiert werden (**Abb. 4.13**).

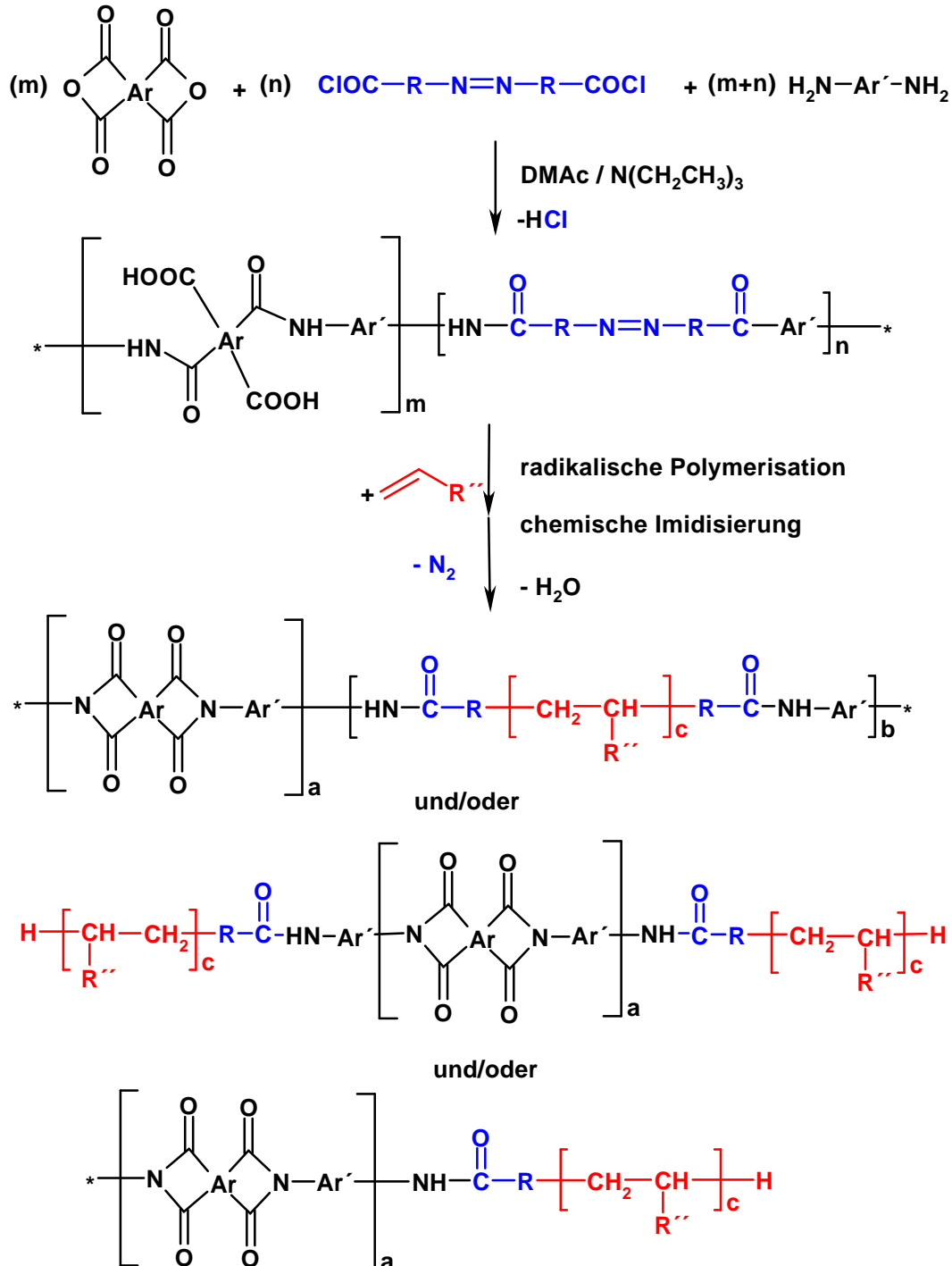


Abb. 4.13 Herstellung eines Polyimidblockpolymers durch ein neuartiges Konzept

Analog der Synthese von Blockpolymeren mit anderen Makroinitiatoren entstehen in diesem Prozess ebenfalls keine einheitlichen Blockpolymere. Es ist davon auszugehen, dass eine

Mischung verschiedenerer Blockpolymertypen (AB, ABA, [AB]_n) vorliegt. Bevorzugt sollte jedoch der Typ des ABA Blockpolymeren dargestellt werden.

4.4.3 Synthese und Charakterisierung der Blockpolymere

4.4.3.1 Ermittlung der optimalen Prozessführung

Die Synthese der neuartigen PI-b-PVP Copolymere wurde in einem Zweistufen-Eintopf-Prozess durchgeführt. Als Monomere für die Darstellung des Polyamidsäure-Makroinitiators diente 6FDA und 4MPD und 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid) (ACVC). Die Synthese und Isolierung des ACVC ist in der Literatur eingehend beschrieben^{[112],[114],[115],[116],[117],[121]}. Der Einfluss der freien Carbonsäuregruppen des DABAs auf die Synthese der Blockpolyimide wurde später noch zusätzlich untersucht. Zunächst sollten die optimalen Parameter zur Darstellung von hochmolekularen Blockpolymeren bestimmt werden. Die Hauptzahl der dargestellten Blockpolymere leitet sich von einem Polyamidsäure-Makroinitiator aus 6FDA/ACVC(m:n)-4MPD ab. Wobei m:n das molare Verhältnis von 6FDA zu ACVC bei der Synthese widerspiegelt.

Bei der Herstellung des Makroinitiators wurde zunächst aus 6FDA und 4MPD eine aminofunktionale Polyamidsäure erzeugt. In einem weiteren Schritt wurde das ACVC zugesetzt, welches mit den endständigen Aminogruppen der Polyamidsäure reagierte. Der dargestellte Polyamidsäure-Makroinitiator wurde nicht isoliert, sondern direkt weiter zum Blockpolyimid verarbeitet.

Die Synthese eines Blockpolyimids über den neuen Polyamidsäure-Makroazoinitiator, kann über zwei unterschiedliche Wege erfolgen (**Abb. 4.14**). Zunächst wurde dem System N-Vinylpyrrolidon zugesetzt. Bei der ersten Möglichkeit zur Darstellung des PI-b-PVP, wurde zunächst eine radikalische Polymerisation für 8 Stunden bei 80°C gestartet, und ein Polyamidsäure-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymer erzeugt. In einem weiteren Schritt kann über eine chemische Imidisierung der Ringschluss zum Polyimid durchgeführt werden. Es zeigte sich bei den Versuchen, dass durch diesen Pfad kein makromolekulares Polyimid-Blockpolymer darzustellen war. Bei dem Versuch das vermeindliche Blockpolymer aus der Reaktionslösung durch Fällung in Wasser zu isolieren, konnte nur eine milchig trübe Dispersion erhalten werden. Es ist davon auszugehen, dass während der radikalischen Polymerisation partiell der Ringschluss zum Polyimid erfolgte und hierdurch Wasser im System frei wurde, welches die Amidbindung der Polyamidsäure hydrolysierte. Dies führte zu einem starken Molekulargewichtsabbau der wasserunlöslichen Polyamidsäure und somit auch zum späteren Polyimid. Bei dem Versuch das Polymer durch Fällung in Wasser zu

isolieren, überwiegen die hydrophilen Eigenschaften des Polyvinylpyrrolidonblocks, so dass eine Dispersion gewonnen wurde.

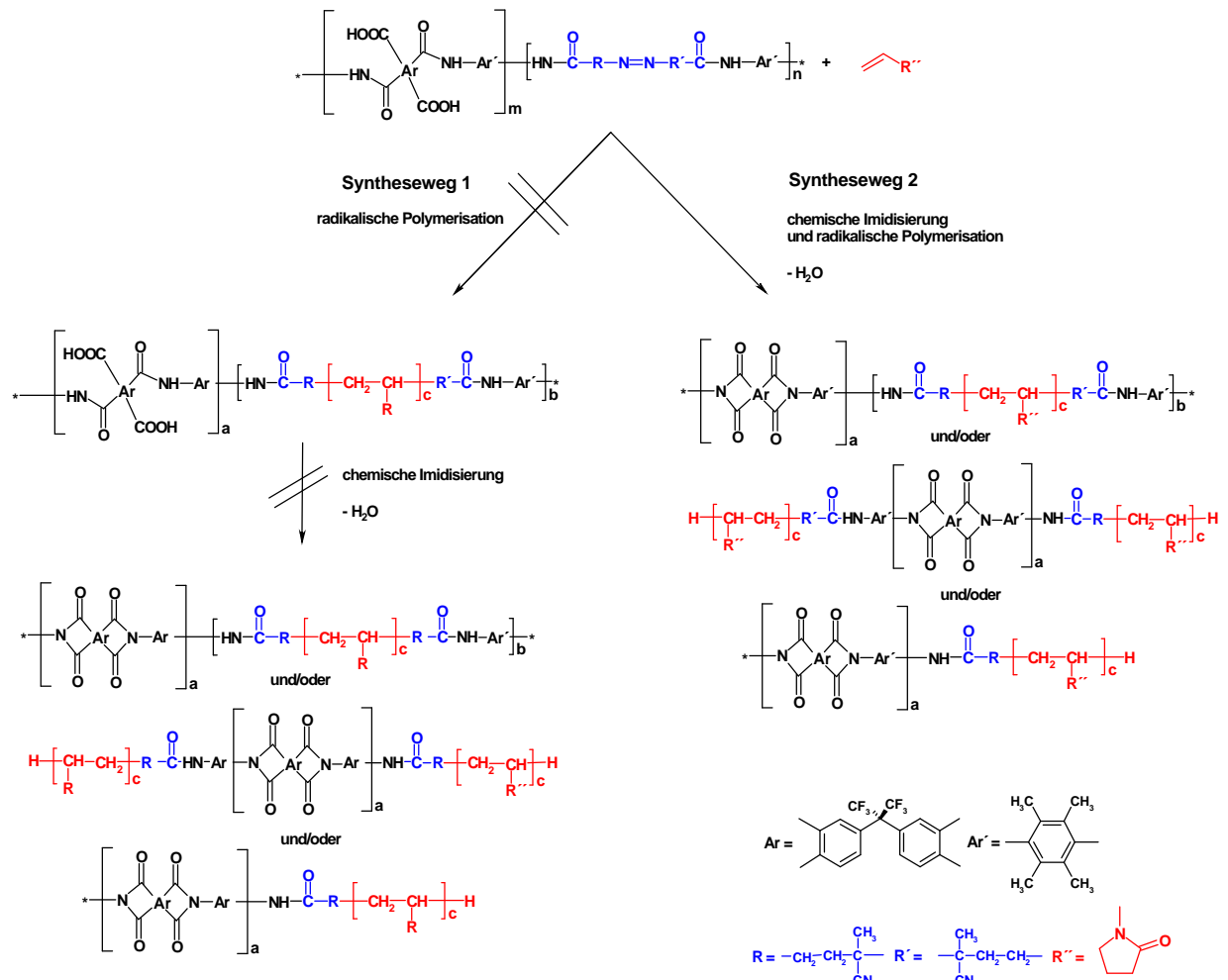


Abb. 4.14 Synthesewege zur Darstellung des Blockpolyimids aus einem Polyamidsäure-Makroazoinitiator

Bei der zweiten Möglichkeit zur Darstellung des PI-b-PVP wurde parallel zur radikalischen Polymerisation (8 h/80°C) die chemische Imidisierung zum Polyimid durchgeführt. Dabei wurde ein Anhydrid einer niedermolekularen Carbonsäure zugefügt, welche als wasserentziehendes Mittel wirkte. Da das bei der Imidisierung freiwerdende Wasser chemisch gebunden wurde, ist der Molekulargewichtsabbau der Polyamidsäure gehemmt bzw. verhindert. Nach Abschluss der radikalischen Polymerisation konnte das Polymer durch Fällung in Wasser isoliert werden. Eventuell entstandenes Homo-PVP wurde durch diesem Vorgang abgetrennt.

Durch verschiedene analytische Methoden ist nachzuweisen, dass ein Einbau des N-Vinylpyrrolidons in die Polymerkette stattfindet. So weisen im Infrarotspektrum des Polyamidsäure-Makroinitiators (**Abb. 4.15**) die Absorptionen bei den Wellenzahlen von 1655

und 1524 cm^{-1} auf typische Amidbindungen hin. Diese Amidbanden treten auf Grund der Imidisierung des hergestellten Homopolyimids (nach gleichen Verfahren, jedoch ohne Zusatz von N-Vinylpyrrolidon) nicht mehr auf. Allerdings ist im Spektrum des Polyimids deutlich bei 1780 cm^{-1} die Schwingung des Polyimid-5-Rings festzustellen. Bei beiden Polymeren ist aber keine Valenzschwingung der $\text{C}\equiv\text{N}$ Gruppe der 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) festzustellen. Wahrscheinlich ist der Anteil im Polymer zu gering um im Spektrum sichtbar zu sein.

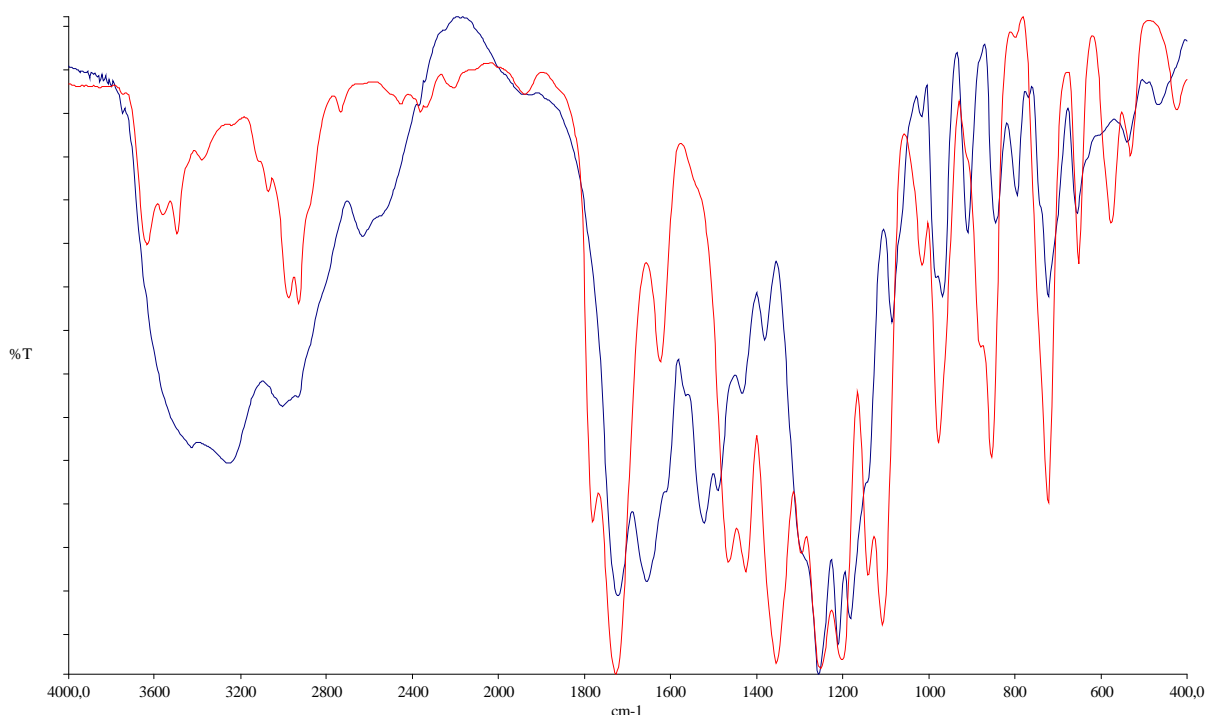


Abb. 4.15 Infrarotspektren des Polyamidsäure-Makroinitiator nach Messung in einem KBr-Pressling (blau) und des resultierenden Homopolyimidfils (rot)

Im Vergleich zwischen dem Infrarotspektrum des Homopolyimids und des PI-b-PVP (**Abb. 4.16**) zeigen sich deutlich weniger Unterschiede. Im Spektrum des Blockpolymeren kommt die Absorption bei 1670 cm^{-1} durch den Lactamring des Polyvinylpyrrolidonblocks zustande. Beide Spektren weisen bei 1780 cm^{-1} die Absorption des Imid-5-Rings auf. Bei dem Blockpolymer ist keinerlei Absorption bei 1524 cm^{-1} festzustellen. Dies bedeutet, dass die Absorption bei 1670 cm^{-1} nur vom Lactamring und nicht von den Amidbindungen der Polyamidsäure stammt. Ferner ist davon auszugehen, dass die Umsetzung der Polyamidsäure zum Polyimid vollständig während des Polymerisationsprozesses stattfindet.

Ähnlich wie in den Infrarotspektren lässt sich der Einbau des N-Vinylpyrrolidons in die Polymerkette durch NMR-Spektroskopie nachweisen. So zeigen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die typischen, in der Literatur beschriebenen Verschiebungen des PVPs^{[122],[123]}.

Exemplarisch für alle hergestellten Blockpolymere ist in **Abbildung 4.17** ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum eines Polyimid-PVP-Blockpolymeren dargestellt.

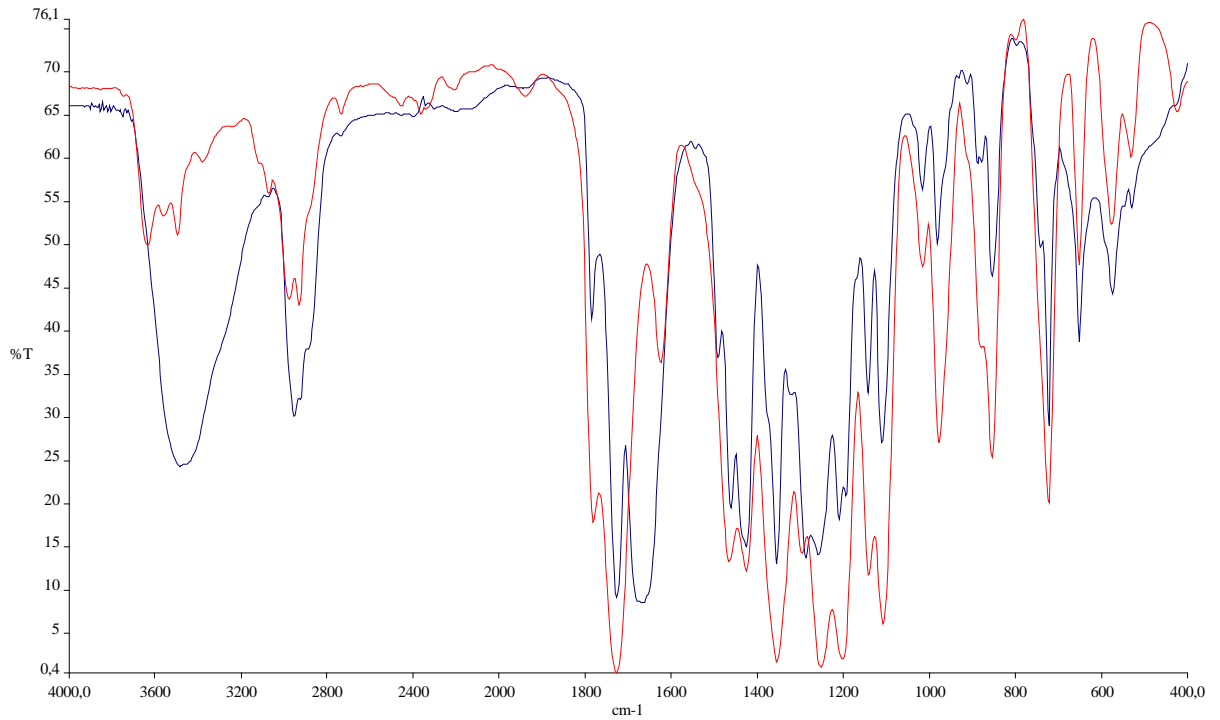


Abb. 4.16 Infrarotspektren vom PI-b-PVP- (blau) und dem Homopolyimid- (rot) Filmen hergestellt mit einem Polyamidsäure-Makroinitiator

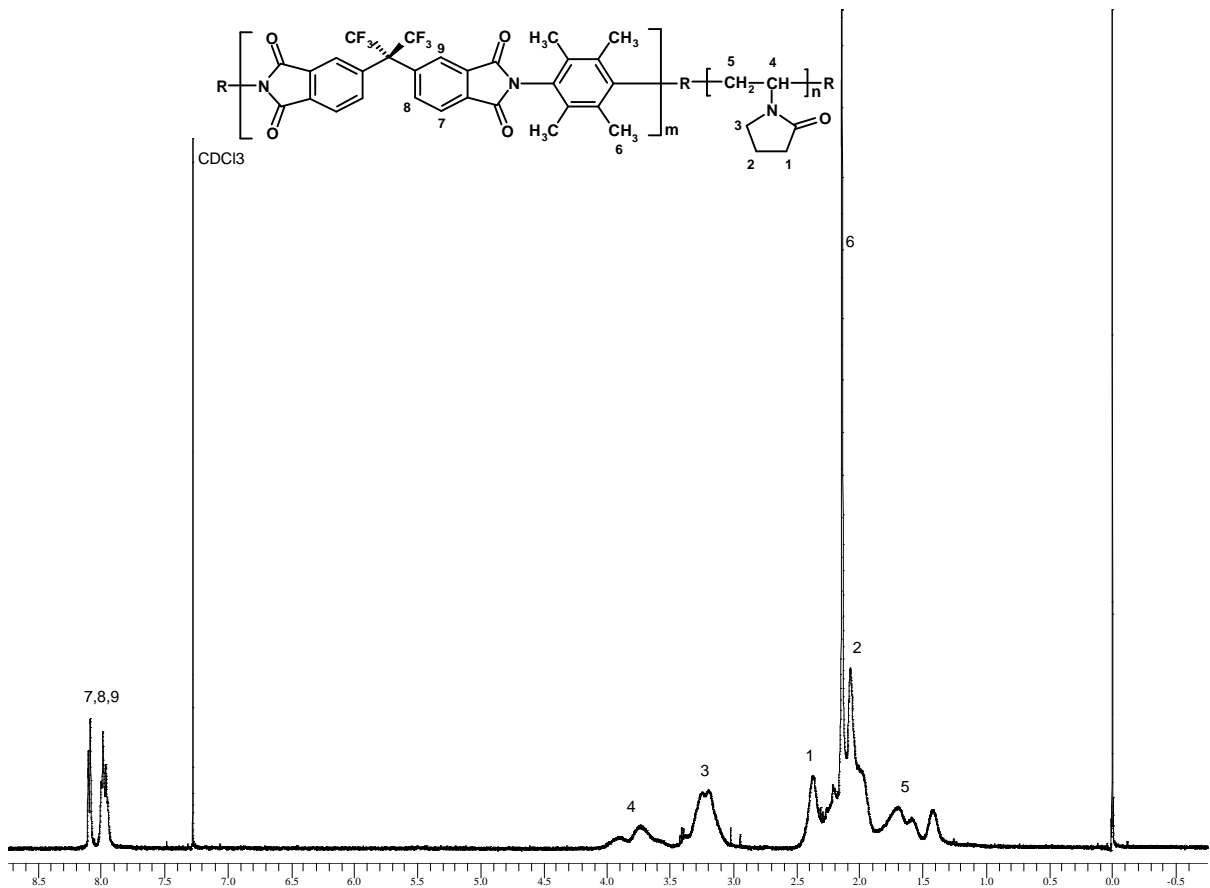


Abb. 4.17 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ von Polyimid-PVP-Blockpolymeren in CDCl_3

Durch die spektroskopischen Methoden wie IR und NMR kann der Einbau des PVP in das Blockpolymer sehr gut nachgewiesen werden. Zur Quantifizierung der Blockanteile sind diese Methoden weniger gut geeignet. Auf Grund der unterschiedlichen thermischen Beständigkeit der einzelnen Blockkomponenten, ist die Thermogravimetrie (TGA) das Mittel der Wahl zur Bestimmung der einzelnen Blockanteile.

Polyimide sind dafür bekannt, dass sie selbst bei sehr hohen Temperaturen noch stabil sind. So zeigen TGA-Untersuchungen von Polyimiden auf Basis von 6FDA und 4MPD auch bei Temperaturen oberhalb von 500°C in Sauerstoffatmosphäre nur einen kleinen Masseverlust^[124]. PVP hingegen zeigt unter Sauerstoffatmosphäre eine stufenweise Zersetzung. Unter Stickstoffatmosphäre zersetzt sich PVP sprunghaft bei einer Temperatur von 450°C. Der Abbau des Polymers ist nahe vollständig. Nur zirka 4% des anfänglichen Polymers verbleiben bei einer Temperatur von 500°C. Bei 600°C lassen sich nur noch 3,4% der Masse nachweisen^[125]

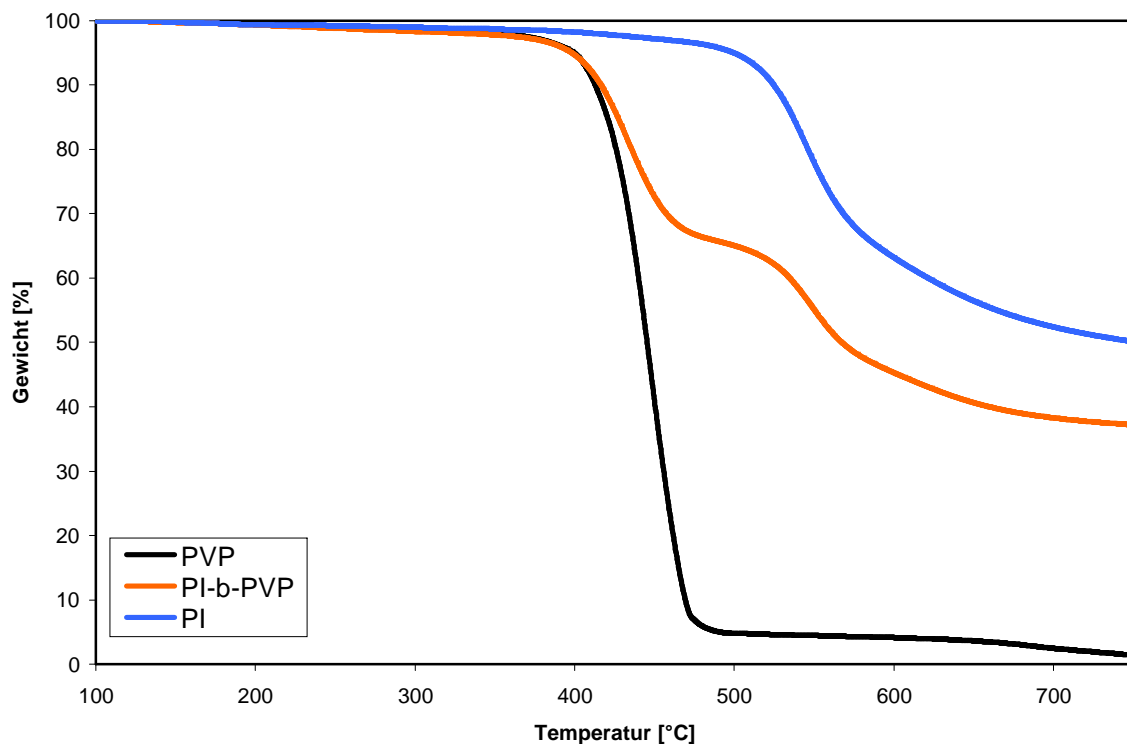


Abb. 4.18 Thermogravimetriekurve von Polyvinylpyrrolidon, Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymer und Polyimidcopolymer unter Stickstoffatmosphäre, Heizrate 10°C/min

Wie aus den Thermogravimetriekurven in **Abbildung 4.18** ersichtlich, zeigt das Polyimidcopolymer aus 6FDA/ACVC(19:1)-4MPD nur einen sehr kleinen Gewichtsverlust bis zu einer Temperatur von 500°C. Das über das neue Verfahren hergestellte Polyimid-

Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymer zeigt bei einer Temperatur von zirka 450°C einen sprunghaften Masseabbau, der auf die Zersetzung des Polyvinylpyrrolidonblocks zurückzuführen ist. Aus den signifikanten Unterschieden der Zerfallstemperaturen und der Masseverluste der Homopolymere können durch thermogravimetrische Messungen die Blockanteile der PI-b-PVP Polymere quantitativ bestimmt werden.

4.4.3.2 Reproduzierbarkeit des Verfahrens

Um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu überprüfen, wurden vier unterschiedlich große Chargen (Charge 1 < Charge 2 und 4 < Charge 3) eines Blockpolymers synthetisiert. Bei den Polymeren handelte es sich um Blockpolyimide auf Basis von 6FDA/ACVC(19:1)-4MPD Polyamidsäure-Makroinitiatoren. Die unterschiedlichen Chargen der Blockpolymere wurden mittels GPC, TGA und DSC charakterisiert. Hauptaugenmerk lag auf dem PVP-Anteil im Blockpolymeren.

Tabelle 4.6 Analysendaten unterschiedlicher Chargen von PI-b-PVP

	PVP-Anteil im Polymer [Gew.-%] ¹⁾	Gewichtsmittel M _w [g/mol]	Zahlenmittel M _n [g/mol]	M _w /M _n	Glasübergangstemperatur [°C]
Charge 1	34,3	44200	18400	2,4	- ²⁾
Charge 2	33,5	33900	11400	3,0	- ²⁾
Charge 3	33,1	25300	8400	3,0	- ²⁾
Charge 4	34,2	41700	11800	3,5	- ²⁾

¹⁾ermittelt über TGA; ²⁾keine Glasübergangstemperaturen unterhalb ≤350°C detektiert

Der Einbau des N-Vinylpyrrolidons in das Blockpolymere verläuft, wie aus **Tabelle 4.6** ersichtlich, sehr reproduzierbar. Die Standardabweichung des PVP-Anteils beträgt 0,6 Gewichtsprozent. Schwankungen zwischen den einzelnen Chargen könnten auf Ungenauigkeiten in der thermogravimetrischen Analyse zurückzuführen sein. Charge 2 und 4 waren von der Ansatzgröße gleich, weisen aber auch einen Unterschied im PVP-Anteil von 0,7 Gew.-% auf. Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen variieren sehr stark zwischen den einzelnen Chargen. Das Initiator/Monomer-Verhältnis und die Temperatur waren während der radikalischen Polymerisation aller Chargen konstant. Die Unterschiede der Molekulargewichte könnten auf unterschiedliche Kettenlängen des Polyimidblocks zurückzuführen sein. Diese These korreliert auch mit der GPC-Analytik, da die mobile Phase bei der GPC aus Tetrahydrofuran (THF) bestand. THF ist ein gutes Lösemittel für 6FDA-4MPD-Polyimide, jedoch ein schlechtes Lösemittel für

Polyvinylpyrrolidon. Folglich machen sich die Unterschiede im Molekulargewicht des PVP-Blocks weniger stark bei der GPC-Analyse bemerkbar, da durch das schlechte Lösemittel das Knäulvolumen dieses Blockes klein ist. Bei den Polyimidblöcken führt ein größeres Molekulargewicht auf Grund der besseren Solvataion zu höheren Knäulvolumina, welche sich bei der GPC-Analyse in größeren Molekulargewichten widerspiegeln. Die Analyse der Glasübergangstemperaturen zeigt, dass keine T_g unterhalb von 350°C festzustellen ist.

4.4.3.3 Einfluss des Initiator/Monomer-Verhältnisses auf die Synthese

Um das neu entwickelte Verfahren zur Darstellung von Blockpolyimiden besser charakterisieren zu können, wurden einige Parameter bei der Synthese der Polymere modifiziert. Es ist aus der Literatur bekannt, dass bei der radikalischen Polymerisation in Lösung der Umsatz der Synthese und das Molekulargewicht der Polymere unter anderem von der Menge an Initiator und Monomer, der Viskosität der Lösung (Trommsdorf-Norisch-Effekt), wie auch dem Käfigeffekt beeinflusst werden. So zeigten frühe Untersuchungen von Smith, dass die Bildung von freien Radikalen bei Makroinitiatoren mit steifen Molekülen in der Hauptkette, wie zum Beispiel aromatische Ringe, auf Grund eines ausgeprägten Käfigeffekts deutlich geringer ist. Die gebildeten Radikale neigen tendenziell zur direkten Rekombination und stehen somit nicht als Initiator für eine radikalische Polymerisation zur Verfügung^[126].

Durch Variation des Initiator/Monomer-Verhältnisses sollte untersucht werden, welche Parameter bei der Synthese einen Einfluss auf den Umsatz, den PVP-Anteil und das Molekulargewicht des Blockpolymers haben. Dabei wurden bei der Synthese zum Einen das Verhältnis von 6FDA zu ACVC verändert und der Anteil an N-Vinylpyrrolidon konstant gehalten und zum Anderen die Menge an N-Vinylpyrrolidon bei konstantem Verhältnis von 6FDA zu ACVC variiert. Alle anderen Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel die Konzentration der Lösung, die Temperatur und die Dauer der radikalischen Polymerisation, wurden nicht modifiziert. Die dargestellten Polymere wurden mittels GPC, DSC und TGA charakterisiert. **Tabelle 4.7** und **4.8** geben Auskunft über die Analysenergebnisse der dargestellten Polymere.

Tabelle 4.7 Analysenergebnisse von PI-b-PVP; Synthese bei konstantem ACVC-Gehalt im Makroinitiator und variiertem NVP-Gehalt

Polymer	6FDA/ ACVC	Starter/ Monomer [mol-%]	Theo. PVP-Anteil [Gew.-%]	Experim. PVP-Anteil [Gew.-%]	Umsatz NVP [%]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]
0a	19:1	- ^{a)}	0	0	- ^{a)}	64200	34100	1,9	- ¹⁾
1a	19:1	3,16	23,2	11,8	50,9	47700	14300	3,3	- ¹⁾
1b	19:1	2,11	31,4	17,3	55,1	32800	11700	2,8	- ¹⁾
1c	19:1	1,55	38,5	23,5	61,0	36800	13500	2,7	- ¹⁾
1d	19:1	0,91	51,6	34,3	66,5	44200	18400	2,4	- ¹⁾
1e	19:1	0,92	51,4	33,5	65,2	33900	11400	3,0	- ¹⁾
1f	19:1	0,93	51,2	33,1	64,6	25300	8400	3,0	- ¹⁾
1g	19:1	0,92	51,5	34,2	66,4	41700	11800	3,5	- ¹⁾
1h	19:1	0,45	68,4	45,9	67,1	31000	13200	2,3	185
1i	19:1	0,30	76,5	54,4	71,1	32300	9200	3,5	188
1j	19:1	0,30	76,8	53,1	69,1	33100	9400	3,5	187

^{a)}keine Zugabe von NVP, ¹⁾keine T_g ≤ 350°C gefunden

Tabelle 4.8 Analysenergebnisse von PI-b-PVP; Variation von ACVC im Makroinitiator bei konstantem NVP-Gehalt bei der Synthese

Polymer	6FDA/ ACVC	Starter/ Monomer [mol-%]	Theo. PVP-Anteil [Gew.-%]	Experim. PVP-Anteil [Gew.-%]	Umsatz NVP [%]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]
1d	19:1	0,91	51,6	34,3	66,5	44200	18400	2,4	- ¹⁾
1e	19:1	0,92	51,4	33,5	65,2	33900	11400	3,0	- ¹⁾
1f	19:1	0,93	51,2	33,1	64,6	25300	8400	3,0	- ¹⁾
1g	19:1	0,92	51,5	34,2	66,4	41700	11800	3,5	- ¹⁾
2a	9:1	1,83	51,6	42,2	81,7	25300	9200	2,8	252
2b	9:1	1,85	51,4	40,4	78,6	26400	15500	1,7	254
3a	4:1	3,51	53,1	50,1	94,4	10500	5700	1,8	221
3b	4:1	3,53	52,9	49,5	93,6	8500	1100	7,7	226

¹⁾keine T_g ≤ 350°C gefunden

Aus den Ergebnissen der untersuchten Polymere wird deutlich, welchen Einfluss der N-Vinylpyrrolidonanteil und der Anteil an Polymerisationsstarter in der Kette des Makroinitiators besitzt. Ausgehend von Polymer 1a zeigt sich bei konstantem ACVC-Anteil im Makroinitiator, dass die Erhöhung des NVP-Anteils auch zu höheren Anteilen an PVP im

Blockpolymer führt. Der Gesamtumsatz von NVP steigt von zirka 50% auf etwa 70% an. **Abbildung 4.19** verdeutlicht graphisch die Zusammenhänge zwischen Initiatoranteil und Umsatz der beiden unterschiedlichen Modifikationen.

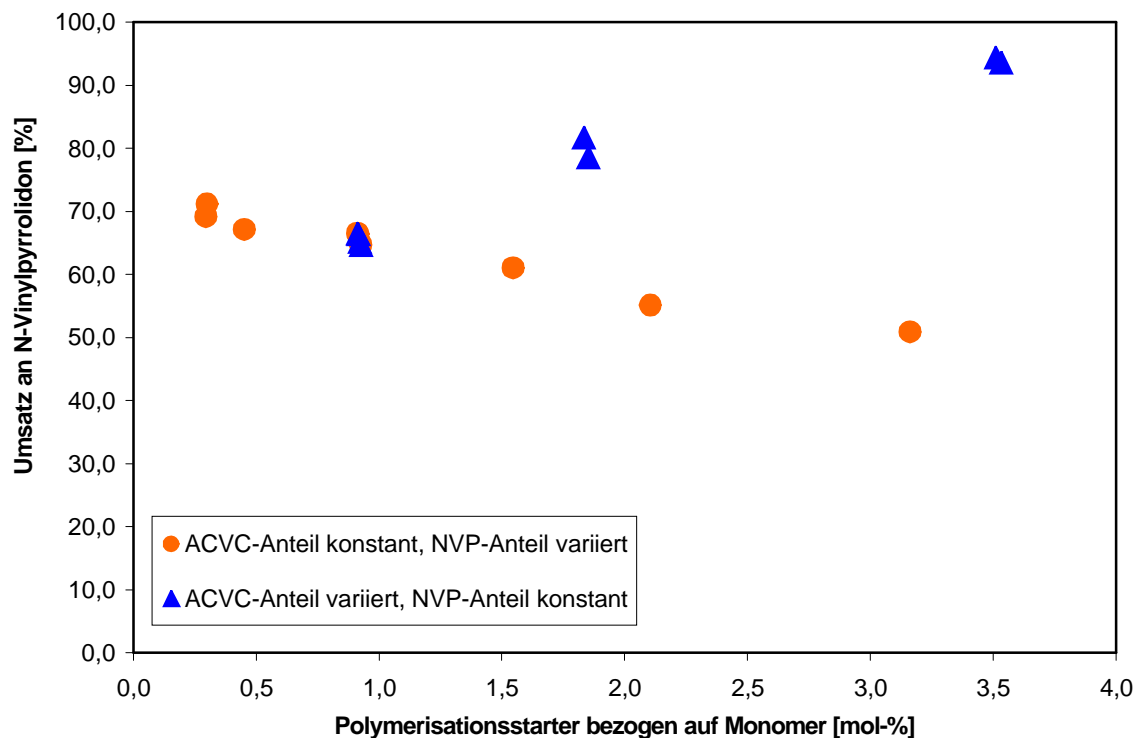


Abb. 4.19 Einfluss des Initiatoranteils auf den Umsatz

In der Regel führt ein hoher Initiatoranteil, bezogen auf das Monomer, auch zu höheren Umsätzen. Bei konstantem ACVC-Anteil ist der Umsatz an NVP beim größten Verhältnis von ACVC zu NVP (Polymer 1a) am geringsten. Mit zunehmenden NVP-Anteil steigt der Umsatz des Monomers von 50% bei Polymer 1a auf etwa 70% bei Polymer 1j an. Dies ist kinetisch zu erklären. Betrachtet man den Idealfall, dass für alle Polymerisationen die gleiche Anzahl an freien Radikalen zur Verfügung stehen, so ist der Umsatz von der Konzentration des Monomeren abhängig. Bei der Synthese des Polymers 1a zum Beispiel befindet sich im Vergleich zu Polymer 1j sehr viel weniger Monomer im Reaktionssystem. Polymer 1a weist einen kleineren Umsatz an Monomer als Polymer 1j auf, obwohl prozentual gesehen mehr Initiator zur Verfügung steht. Auf Grund der größeren Monomerkonzentration bei der Synthese von Polymer 1j können mehr Monomereinheiten pro Zeiteinheit zu den Makroradikalen diffundieren und umgesetzt werden, bevor die Kettenabbruchsreaktion stattfindet. Somit steigt der Gesamtumsatz an NVP und die Kettenlänge des PVP-Blocks an.

Das Variieren des ACVC-Anteils im Makroinitiator von einem 6FDA/ACVC-Verhältnis von 19:1 auf 4:1 führt bei konstanten NVP-Anteilen zu steigenden Umsätzen (von 65% auf 94%).

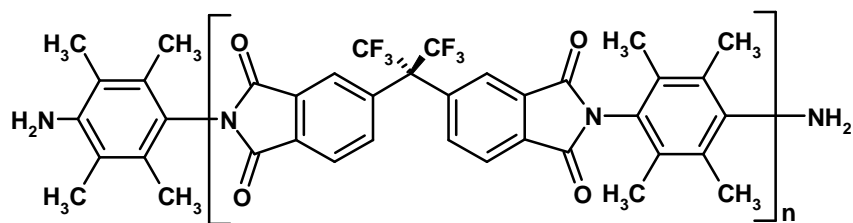
Das Verändern des 6FDA/ACVC-Verhältnisses führt zu einem kleineren Molekulargewicht des Polyimidblocks. Dies hat wahrscheinlich zu Folge, dass der Käffigeffekt bei der radikalischen Polymerisation weniger stark ausgeprägt ist und zu höheren Umsätzen bei diesen Makroinitiatoren führt.

Bei der Betrachtung der Molekulargewichte ist festzustellen, dass bei den Polymeren mit konstanten 6FDA/ACVC-Verhältnis (Polymer 1a-1j) kein einheitlicher Trend vorliegt. Alle Molekulargewichte sind deutlich kleiner als das des Polyimids, welches ohne Zusatz von NVP synthetisiert wurde (Polymer 0a) und schwanken um einen Mittelwert von 35000 g/mol. Das Variieren des 6FDA/ACVC-Verhältnisses führt auf Grund des kleineren Polyimidblocks zu einer starken Verminderung des gesamten mittleren Molekulargewichts des Blockpolymers (**Abb. 4.20**). Der durchschnittliche Polymerisationsgrad n des Polyimidblocks lässt sich nach Carothers wie folgt berechnen^[127]:

$$n = \frac{(1+q)}{(1+q-2p \cdot q)} \cdot \frac{1}{2} \quad (4-2)$$

$$\text{mit } 1 \geq q \geq 0 \text{ und } 1 \geq p \geq 0$$

Dabei ist q das molare Verhältnis der im Unterschuss vorhandenen Komponente (hier 6FDA) zu der im Überschuss vorhandenen (hier 4MPD). p stellt den maximalen Umsatz der im Unterschuss vorhandenen Komponente dar. Für einen Polyimidblock der allgemeinen Formel

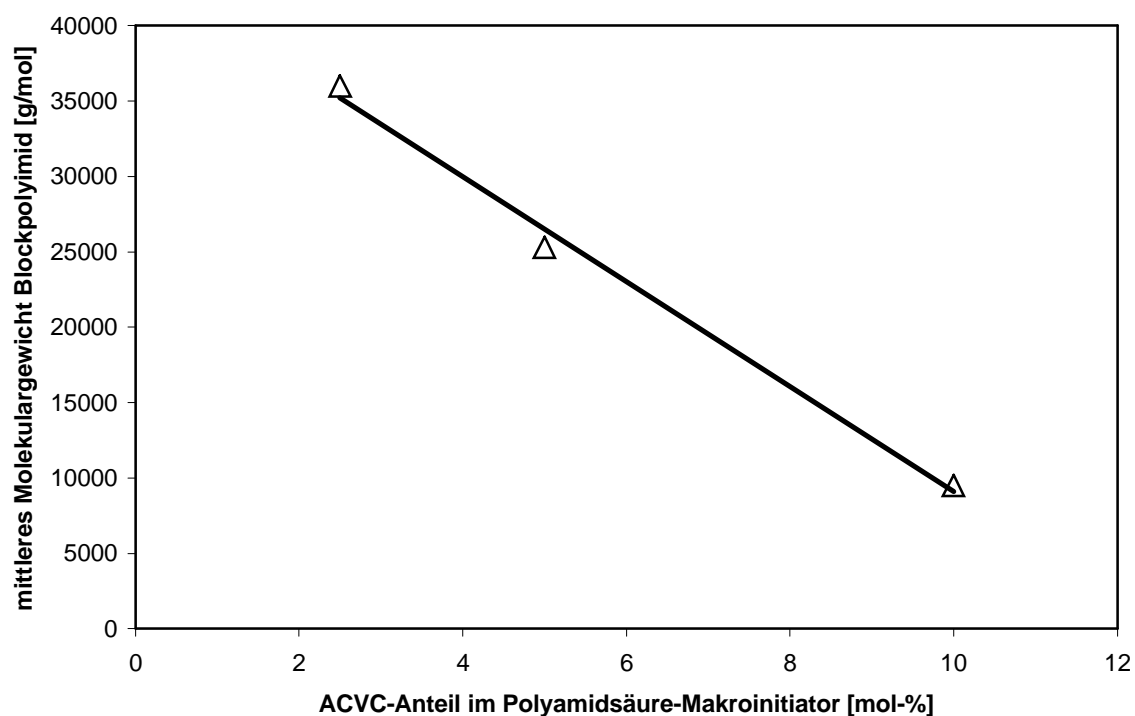


ergeben sich bei der Synthese des Makroinitiators und somit auch des Blockpolyimids bei vollständigem Umsatz ($p=1$) folgende Anzahl der Wiederholungseinheiten n bzw. Molekulargewichte:

Tabelle 4.9 Berechnete Anzahl der Wiederholungseinheiten n und M_w von Polyimidblöcken

6FDA/ACVC	q	n	M_w [g/mol]
19:1	0,95	19	11032
9:1	0,90	8	5312
4:1	0,80	4	2452

Die starke Abnahme des Molekulargewichts ist durch die signifikant kleineren Polyimidblöcke und das größere Initiator/Monomer-Verhältnis, welches ebenfalls zu kleineren PVP-Blöcken führt, zu erklären.


Abb. 4.20 Einfluss des ACVC im Makroinitiator auf das Molekulargewicht des Blockpolyimids

Die Größe der Polyimidblöcke besitzt ebenfalls einen Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen der dargestellten Blockpolymere. Bei den Polymeren, deren 6FDA/ACVC-Verhältnis konstant gehalten wurde (Polymer 1a-1j), ist bei einem PVP-Anteil von 45 Gew.-% ein Glasübergang bei 185°C festzustellen. Das entspricht der T_g von PVP, die in der Literatur zwischen 175 und 185°C angegeben wird^{[81],[91]}. Bei den Polymeren mit kleineren PVP-Anteilen konnte der PVP-Block wahrscheinlich auf Grund eines zu kleinen Wärmestroms nicht detektiert werden.

Das Variieren des 6FDA/ACVC-Verhältnisses und das daraus resultierende kleinere Molekulargewicht des Polyimidblocks führt dazu, dass sich die Polymere 2a, b und 3a, b nicht mehr wie Blockpolymere verhalten. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass es sich bei diesen Polymeren ausschließlich um Copolymere handelt.

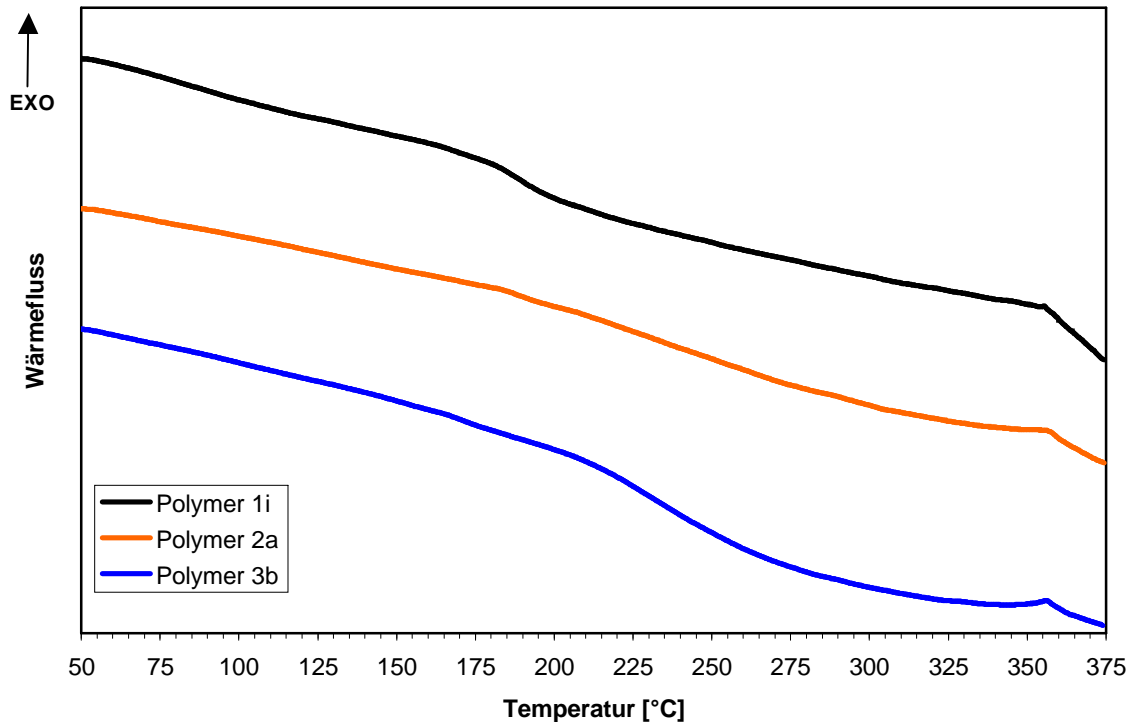


Abb. 4.21 DSC-Plots von unterschiedlichen Blockpolyimiden (Polymer 1i, 2a, 3b; siehe Tabelle 4.7 und 4.8)

Bei dem Polymer 2a (und auch 2b) ist die Glasübergangstemperatur, wie aus **Abbildung 4.21** ersichtlich, über einen sehr breiten Temperaturbereich gestreckt. Eine sauberere Glasübergangstemperatur wie bei den Polymeren 1i und 3b ist bei diesem Polymer nicht festzustellen. Auf Grund des breiten Verlaufs der DSC-Kurve sind die angegebenen Glasübergangstemperaturen von zirka 250 °C nur ein Richtwert. Das Polymer 3b (und auch 3a) verhält sich mehr wie ein statistisches Copolymer. Diese „Polyimid-PVP-Copolymere“ zeigen eine deutliche Glasübergangstemperatur bei etwa 225 °C. Statistische Copolymere weisen in der Regel eine Glasübergangstemperatur auf, die zwischen den Glasübergangstemperaturen der Homopolymere liegt. Der endotherme Peak in den DSC-Plots in **Abbildung 4.21** bei hohen Temperaturen ist auf den beginnenden thermischen Abbau des PVP-Blocks zurückzuführen. Aus diesen Grund konnten keine weiteren Glasübergangstemperaturen von mehr als 350 °C festgestellt werden.

4.4.3.4 Einfluss von freien Säuregruppen auf den Syntheseumsatz

Eine Möglichkeit die Quellungsresistenz von Membranmaterialien zu erhöhen ist der Einbau von funktionellen Gruppen, an denen Vernetzungsreaktionen stattfinden können. Bei Polyimidmembranen werden bevorzugt freie Carbonsäuregruppen in Form des DABAs in die Polyimidstruktur eingebaut^{[46],[59]}. Unvernetzt zeigen diese Membranen auf Grund von Wasserstoffbrückenbindungen eine verbesserte Quellungsresistenz. In diesem Abschnitt sollte untersucht werden, ob und in welchem Maß der Einbau von DABA in die Polyimidstruktur einen Einfluss auf die Synthese des Blockpolyimids besitzt. Zu diesem Zweck wurde nur das Verhältnis von 4MPD/DABA variiert. Das Verhältnis von 6FDA zu ACVC (19:1), die Menge an NVP und alle anderen Reaktionsbedingungen wurden konstant gehalten.

Tabelle 4.10 Analysenergebnisse von dargestellten Blockpolyimiden

Polymer	4MPD/ DABA	Theo. PVP-Anteil [Gew.-%]	Experim. PVP-Anteil [Gew.-%]	Umsatz NVP [%]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]
1d	- ^{a)}	51,6	34,3	66,5	44200	18400	2,4	- ¹⁾
4a	19:1	52,0	32,1	61,7	32000	10200	3,1	- ¹⁾
4b	9:1	52,3	30,8	58,9	40700	20000	2,0	- ¹⁾
4c	4:1	52,5	30,2	57,5	- ²⁾	- ²⁾	- ²⁾	255

^{a)}kein DABA im Polyimid eingebaut, ¹⁾keine T_g ≤ 350°C gefunden, ²⁾unlöslich in THF, keine GPC-Bestimmung möglich

Interessant ist, dass das Polymer 4c eine T_g von 255°C aufweist. Es muss davon ausgegangen werden, dass bei diesem Polymer das Molekulargewicht des Polyimidblocks sehr klein ist und das Polymer sich wie ein statistische Copolymer verhält. Eine Ursache für das kleine Molekulargewicht des Polyimidblocks ist der große DABA-Anteil, da DABA weniger reaktiv als 4MPD ist und schlechter in die Polymerkette eingebaut wird.

Der Einbau von DABA-Gruppen hat einen geringen Einfluss auf den Gesamtumsatz an NVP (**Abb. 4.22**). Der Unterschied zwischen dem Referenzpolymer 1d und dem 4MPD/DABA 4:1 beträgt 9%. Der Umsatz fällt zwischen Polymer 1d und dem Blockpolyimid mit einen Diamin Verhältnis 4MPD/DABA 19:1 mit ca. 5% relativ stark ab. Zwischen den einzelnen DABA-tragenden Blockpolyimiden nimmt der Umsatz an NVP nur noch mit 1,5 bis 2% ab. Als Konsequenz ist festzustellen, dass der Umsatz an NVP durch das Ausbilden von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen verringert wird. Denkbar wäre, dass durch

eine reduzierte Beweglichkeit der Polymerkette weniger freie Radikale zur Polymerisation zur Verfügung stehen (größerer Käfigeffekt) und dadurch der Umsatz kleiner wird.

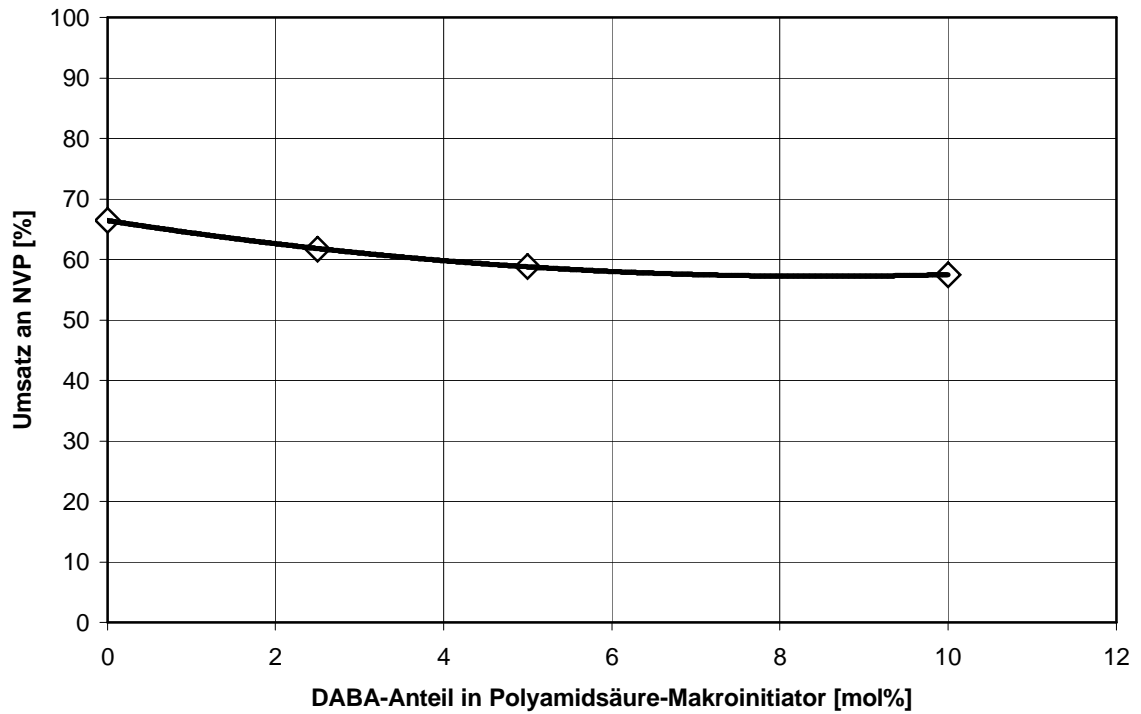


Abb. 4.22 Einfluss von DABA im Makroinitiator auf den Umsatz von NVP

4.4.4 Filmbildende Eigenschaften der Blockpolyimide

Eine der elementarsten Anforderungen an ein Membranmaterial ist das Ausbilden von mechanisch (und auch chemisch) stabilen Filmen. Es sollte überprüft werden, welche der dargestellten Blockpolyimide als Membranmaterialien besonders geeignet sind, ob sich klare, transparente Filme ohne Phasenseparation herstellen lassen und wie sich der PVP-Anteil im Blockpolymer auf die Hydrophilie der Membranen auswirkt.

Zunächst wurden die Löslichkeiten der Blockpolyimide mit denen der Homopolymere verglichen (**Tabelle 4.11**). Es ist auffällig, dass sich das Blockpolyimid in Tetrahydrofuran löst, obwohl PVP unlöslich ist.

Tabelle 4.11 Löslichkeit von PVP, Homopolyimid und Polyimid-PVP-Blockpolymer

	PVP	6FDA-4MPD ¹⁾	6FDA/ACVC(19:1)- 4MPD-b-PVP ^{a)}	6FDA/ACVC(19:1)- 4MPD/DABA(4:1)-b-PVP ^{b)}
Wasser	+	-	(±)	(±)
Ethanol	+	-	(±)	(±)
Dichlormethan (DCM)	+	+	+	(±)
Trichlormethan (TCM)	+	+	+	(±)
N-Methylpyrrolidon (NMP)	+	+	+	+
N,N'-Dimethylacetamid (DMAc)	+	+	+	+
Tetrahydrofuran (THF)	-	+	+	(±)

- unlöslich; (±) Quellungerscheinungen; + löslich; ¹⁾Löslichkeiten gelten ebenso für 6FDA-4MPD/DABA (m:n);
^{a)}Polymer 1e; ^{b)}Polymer 4c

Zur Darstellung der Polymerfilme wurden die PI-b-PVP im entsprechenden Lösemittel gelöst, so dass eine 3-5%ige Lösung entstand. Die Lösung wurde über ein Tuch filtriert und in einen Metallring mit einem Innendurchmesser von 11cm gegossen, der sich auf einer planaren, beheizbaren Fläche befand. Bei den niedrigsiedenden Lösemitteln wie Tetrahydrofuran, Di- und Trichlormethan wurde das Lösemittel bei Raumtemperatur abgedampft. Bei den hochsiedenden Lösemitteln wurde der Untergrund auf eine Temperatur von 80°C beheizt, so dass das Lösemittel schneller abdampfen konnte. Zur Vermeidung von Staubeintrag wurde der Metallring mit einem Trichter abgedeckt.

Die Ergebnisse der Filmherstellung zeigen, dass aus allen Lösemitteln klare, transparente Filme der Blockpolyimide herstellbar sind. Eine Ausnahmeposition nehmen die Blockpolyimide ein, welche DABA-Gruppen im Polyimidblock tragen. Hier zeigt sich, dass mit

zunehmenden DABA-Anteil die Löslichkeit in den niedrigsiedenden Lösemitteln abnimmt. Das Polymer 4c, welches ein 4MPD/DABA-Verhältnis von 4:1 aufweist, ist in den niedrigsiedenden Lösemitteln nicht mehr löslich. Da ein analoges Copolyimid aus 6FDA-4MPD/DABA 4:1 eine gute Löslichkeit in den entsprechenden Lösemitteln zeigt, ist die Unlöslichkeit des Blockpolyimids auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen den freien Carbonsäuregruppen des DABAs und des Lactamrings des PVP-Blocks zurückzuführen.

Die mechanische Beständigkeit der Filme mit sinkendem 6FDA/ACVC-Verhältnis ist deutlich schlechter. So zeigen alle Polymere der Gruppe 1 mit einem 6FDA/ACVC-Verhältnis von 19:1 ausgezeichnete filmbildende Eigenschaften. Die Filme aus den Polymeren 2a und 2b sowie 3a und 3b sind deutlich spröder, wobei die Polymere 2a und 2b stabilere Filme als die Polymere 3a und 3b liefern. Dies ist konform mit der Tatsache, dass der Polyimidblock kleiner wird und die mechanische Stabilität der Membran beeinflusst.

Die Homogenität der Schichtdicke der hergestellten Membranen wird von niedrigsiedenden zu hochsiedenden Lösemittel schlechter. Während Membranen aus THF, DCM und TCM sehr homogen sind und die Schichtdicke des Films um maximal 2 µm schwankt, sind die Schichtdickenunterschiede einer Membranen aus DMAc oder NMP mit bis zu 30 µm deutlich größer. Dabei ist besonders der Mittelbereich der Membran ausgesprochen dick und der Randbereich mit ca. 4 µm sehr dünn. Es ist denkbar, dass das System durch das langsame Abdampfen von NMP oder DMAc genügend Zeit besitzt, sich zu orientieren. Bei den niedrigsiedenden Lösemitteln ist dies nicht möglich, da dem System in kurzer Zeit das Lösemittel entzogen und der Kettenzustand „eingefroren“ wird.

Hydrophilie der Blockpolyimidmembranen

Durch den Einbau von PVP-Blöcken in die Membran wird die Polymermatrix im Vergleich zum reinen Polyimid hydrophiler. Es sollte untersucht werden, wie sich die Hydrophilie der Polymerfilme durch den zunehmenden PVP-Anteil in der Matrix ändert. Kontaktwinkelmessungen dienen zur Bestimmung der Hydrophilie der Oberfläche. Durch Quellungsexperimente in Wasser wurde die Massenzunahme der Membran untersucht.

Für die Bestimmung der Kontaktwinkel wurde aus einer DCM-Lösung der entsprechenden Blockpolyimide (Polymer 1a-1j) über einen Spinncoatingprozess ein dünner, homogener Film auf einem Objektträger hergestellt. Die Filme wurden getrocknet und anschließend der Kontaktwinkel von Wasser auf den Filmen bestimmt.

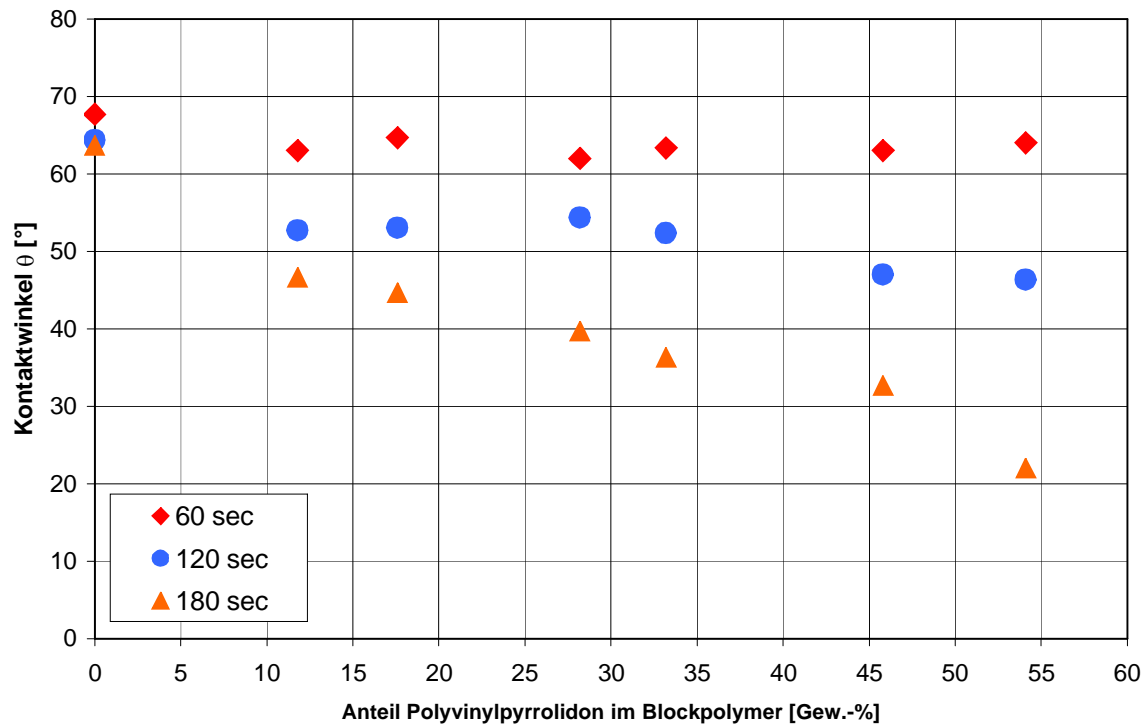


Abb. 4.23 Kontaktwinkel von Wasser auf PI-b-PVP-Filmen in Abhängigkeit von PVP-Anteil und Zeit

Aus den Experimenten geht hervor, dass der Kontaktwinkel mit zunehmenden PVP-Anteil kleiner wird (**Abb. 4.23**). Weiterhin konnte eine Änderung des Kontaktwinkels mit der Zeit beobachtet werden. Während der Kontaktwinkel des Referenzpolymers nach 120 Sekunden einen konstanten Wert erreichte, änderte sich der Kontaktwinkel der Blockpolymere stetig. Nach 180 Sekunden war die letzte Bestimmung des Kontaktwinkels möglich, da danach entweder der Wassertropfen verdunstet oder vollständig aufgenommen war. Das dynamische Verhalten der Oberflächenhydrophilie der Blockpolyimide ist auf Quellungseffekte der Oberfläche zurückzuführen. Hayama et al. zeigten in ihren Untersuchungen von PVP/Polysulfon-Filmen mittels Rasterkraftmikroskopie, dass das Benetzungsverhalten der Blendfilme vom PVP-Anteil und den PVP-Partikeln auf der Oberfläche maßgeblich beeinflusst wird. Sie deuteten diese Ergebnisse so, dass durch die Quellung der PVP-Partikel ein hydrophiler Film auf der Oberfläche entsteht^[144]. Ein ähnlicher Effekt könnte die Abnahme des Kontaktwinkels über den Zeitraum von 180 Sekunden bei den Blockpolyimiden erklären.

Um zu zeigen, dass die gesamte Polymermatrix durch den PVP-Anteil hydrophiler wird, wurden Quellungsexperimente mit verschiedenen Blockpolymeren durchgeführt und die relative Massenzunahme bestimmt. Hierzu wurden Membranen aus Dichlormethanolösung hergestellt und für 48 Stunden im Hochvakuum bei 75°C getrocknet. Anschließend wurde

jede Membran für 96 Stunden in Wasser eingelegt, mit einem Tuch abgewischt und ausgewogen. Die relative Massenzunahme RM ist definiert als:

$$RM = \frac{(m_q - m_t)}{m_t} \cdot 100\% \quad (4-3)$$

Dabei ist m_q die Masse der gequollenen und m_t die der ungequollen, getrockneten Membran.

Abbildung 4.24 gibt Aufschluss über die Ergebnisse der Quellungsexperimente.

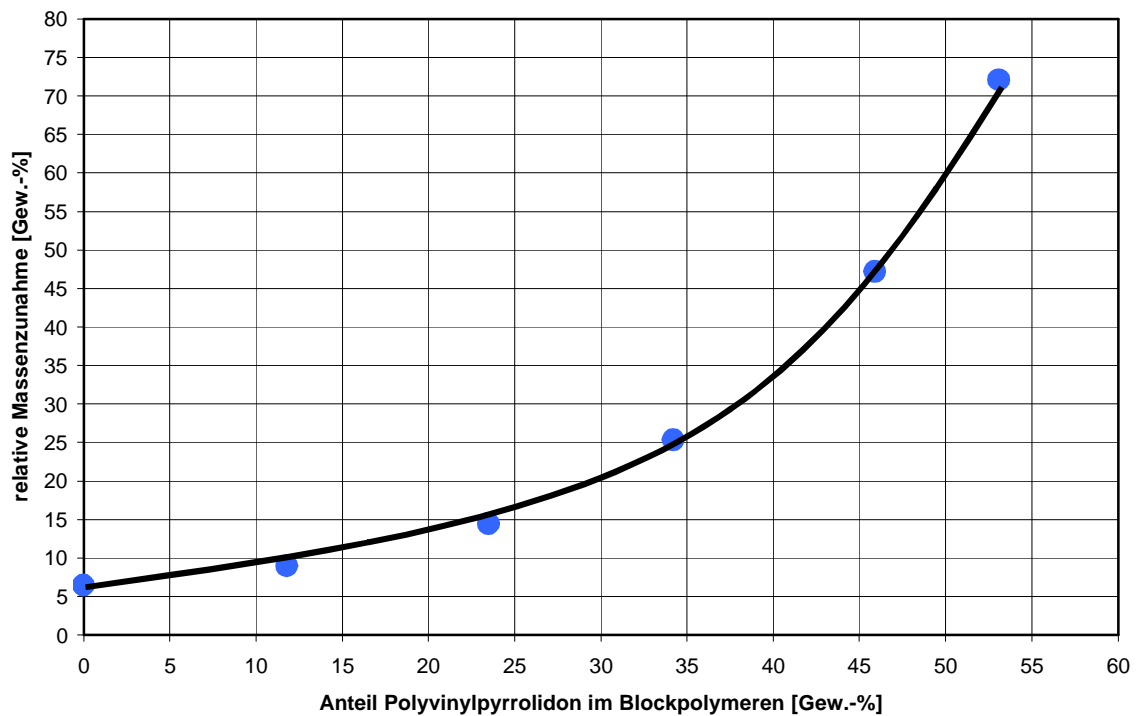


Abb. 4.24 Relative Massenzunahme von PI-b-PVP in Abhängigkeit von PVP-Anteil im Polymer

Kleine Anteile an PVP im Blockpolymer führen zu einer minimal größeren Quellung der Membran in Wasser. So beträgt die RM des Referenzpolymers (Polymer 0a) 6,5%. Bei einem PVP-Anteil von 23,5 Gew.-% hat sich die Quellung mit einer RM von 14,4% etwas mehr als verdoppelt. Ab einem PVP-Anteil von 34 Gew.-% nimmt die Quellung des Membranmaterials sprunghaft zu. Bei einem Blockpolyimid mit einem PVP-Anteil von 53 Gew.-% beträgt die RM bereits 72% und hat sich mehr als verzehnfacht.

Komplett wasserfreie Blockpolyimide zeigten bei PVP-Anteilen von >50 Gew.-%, dass diese Membranmaterialien zunehmend spröder wurden. Dies ist analog zu den PVP-Homopolymeren, bei welchen Wasser als Weichmacher wirkt.

5 Pervaporationsexperimente

Die Trennleistung der neuen Membranpolymere wurde in zwei baugleichen Pervaporationsanlagen untersucht. Lediglich die effektive Membranfläche der Trennzelle variierte zwischen den beiden Apparaturen. In **Abbildung 5.1** ist schematisch der Aufbau der Anlagen dargestellt.

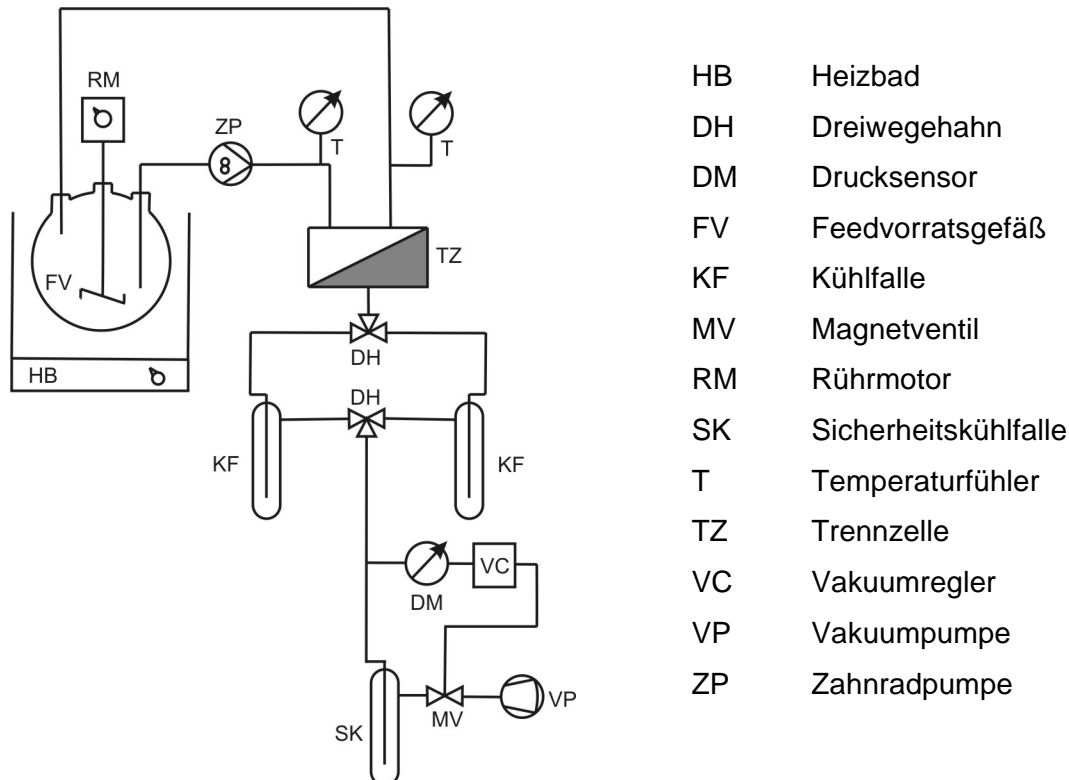


Abb. 5.1 Schematischer Aufbau der Pervaporationsapparatur

Für die Pervaporationsexperimente wurde das zu trennende Stoffgemisch im Feedvorratsgefäß durch ein Ölbad auf die Betriebstemperatur aufgeheizt. Eine Zahnradpumpe förderte die Lösung im Kreislauf durch die Trennzelle, wobei die Temperatur des zu trennenden Gemisches vor und hinter der Trennzelle überprüft wurde. Feed- und Permeatraum wurden durch die Membran in der Trennzelle voneinander getrennt. Permeatseitig erzeugte eine Vakuumpumpe einen Unterdruck, der über einen Drucksensor und Vakuumregler mittels eines Magnetventils auf 15 bis 25 mbar geregelt wurde. Das Permeat wurde in einer Kühlfalle auskondensiert und in bestimmten Zeitintervallen ausgewogen. Die Analyse der Zusammensetzung von Feed und Permeat erfolgte gaschromatographisch, so dass die Selektivität α berechnet werden konnte. Der transmembrane Fluss J des Permeats ist experimentell zugänglich durch:

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (5-1)$$

Dabei ist m die Masse des kondensierten Permeats, A die effektive Membranfläche der Trennzelle und t das Zeitintervall des Kondensierens. Die Membranflächen der Trennzellen betragen $3,32 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ und $5,03 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Dabei wurde die kleinere der Trennzelle ausschließlich zur Charakterisierung der polyolefinischen Co- und Terpolymere verwendet. Die größere der Trennzellen diente zur Untersuchung von Membranen aus Polyimiden, PVP Homo-, Co- und Blockpolymeren.

Die Herstellung der Membranen erfolgte nach einem einheitlichen Verfahren. So wurde das Polymer in einem entsprechenden Lösemittel (THF, DCM, TCM, DMF, NMP oder DMAc) gelöst, so dass eine 3-5%ige Lösung entstand. Bei vernetzbaren Membranpolymeren wurde der Lösung noch eine entsprechende Menge an Vernetzer zugesetzt. Die Lösung wurde über ein Tuch filtriert, um Staubpartikel oder andere Verunreinigungen zu entfernen, und in einen Metallring mit einem Innendurchmesser von 11 cm gegossen. Bei Membranen, die eine ausreichende mechanische Stabilität zeigten, befand sich der Metallring entweder auf einer mit Silikon beschichteten Folie oder auf einem Spiegel. Membranmaterialien, welche zu spröde waren oder eine zu geringe Glasübergangstemperatur aufwiesen, wurden als Kompositemembran auf einer Unterstruktur aus Polyacrylnitril (Firma Sulzer) gefertigt. Die Membranunterstruktur, der Spiegel oder die beschichtete Folie befand sich auf einer planaren, beheizbaren Fläche. Bei den niedrigsiedenden Lösemitteln, wie THF, DCM und TCM, wurde das Lösemittel bei Raumtemperatur abgedampft. Die Temperatur der beheizbaren Fläche betrug bei der Herstellung der Filme aus DMAc, NMP oder DMF 80°C . Nach erfolgreicher Filmbildung wurde der Film im Falle von freitragenden Membranen vom Untergrund gelöst. Die Membranen auf der PAN-Unterstruktur wurden mit einem Messer aus dem Ring herausgeschnitten. Alle Membranen wurden im Trockenschrank bei 75 bis 120°C getempert. Bei den freitragenden Filmen wurde die Schichtdicke zusätzlich mittels einer μm -Schraube bestimmt.

Die freitragenden Membranen wiesen in der Regel unterschiedliche Schichtdicken auf. Um die Massenflüsse miteinander vergleichen zu können, wurde der Fluss durch die Membran auf eine Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ normiert. Dazu wurde der Fluss J mit der Schichtdicke der Membran l multipliziert.

$$J_N = J \cdot l \left[\frac{\text{kg} \cdot \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (5-2)$$

Als Aromaten/Aliphaten-Mischung diente in den Experimenten bevorzugt ein Gemisch aus Toluol und iso-Oktan. Andere Aromaten/Aliphaten-Mischungen (Toluol/Cyclohexan und Toluol/n-Heptan) wurden zur weiteren Untersuchung der Blockpolyimide verwendet.

Alle Pervaporationsexperimente wurden bei einer Temperatur von 60°C und einem Permeatdruck von 15 bis 25 mbar durchgeführt. Die Messung von Fluss und Selektivität erfolgte erst nach Einstellen eines steady-state, d. h. wenn der Fluss durch die Membran konstant war. Über Nacht wurde der Druck auf der Permeatseite auf 100 mbar erhöht und der Feed auf Raumtemperatur abgekühlt. Am nächsten Morgen wurde die Anlage erneut auf Messbedingungen eingestellt.

5.1 Polyethylen Co- und Terpolymerisate

Die Membranen aus den Ethylen-Methacrylsäure Co- und Terpolymeren wurden aus einer Tetrahydrofuranlösung hergestellt. Die Herstellung von freitragenden Membranen aus den Polymeren D und F war auf Grund der niedrigen Glasübergangstemperatur schwierig. Aus diesem Grund wurden alle Membranen des Polymers D (27,2 Gew.-% MAS) auf einer PAN-Unterstruktur hergestellt. Um die Flüsse der unterschiedlichen Membranen vergleichen zu können, wurde die Einwaage aller Membranpolymere mit 500 mg (± 5 mg) konstant gehalten. Die Schichtdicke der so hergestellten Membranen betrug etwa 50 μm . Alle Membranen wurden vor den Pervaporationsexperimenten bei einer Temperatur von 100°C für 24 Stunden getempert.

5.1.1 Ionisch und kovalent vernetzte Membranen

Zunächst sollte untersucht werden, wie sich verschiedene Vernetzungsagenzien auf den Stofffluss und die Trennleistung der Membranen auswirken. Als Vernetzungsmittel dienten Aluminiumacetylacetonat $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ als ionischer und Glycerindiglycidylether GDE als kovalenter Vernetzer.



Abb. 5.2 Struktur von Aluminiumacetylacetonat (links) und Glycerindiglycidylether (rechts)

Bei der Auswahl der Vernetzer wurde darauf geachtet, dass diese ein ähnliches Gewicht pro Vernetzungsäquivalent besitzen, so dass die gewonnenen Daten direkt miteinander verglichen werden konnten. Bei $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ beträgt dieser Wert 108,1 g/Eq und bei GDE 102,1 g/Eq.

Aus dem Polymer D (27,2 Gew.-% MAS) wurden Kompositemembranen mit unterschiedlichen Anteilen an Vernetzer hergestellt. Als Feedmischung diente ein Toluol/iso-Oktan-Gemisch mit 8-10 Gew.-% Toluol.

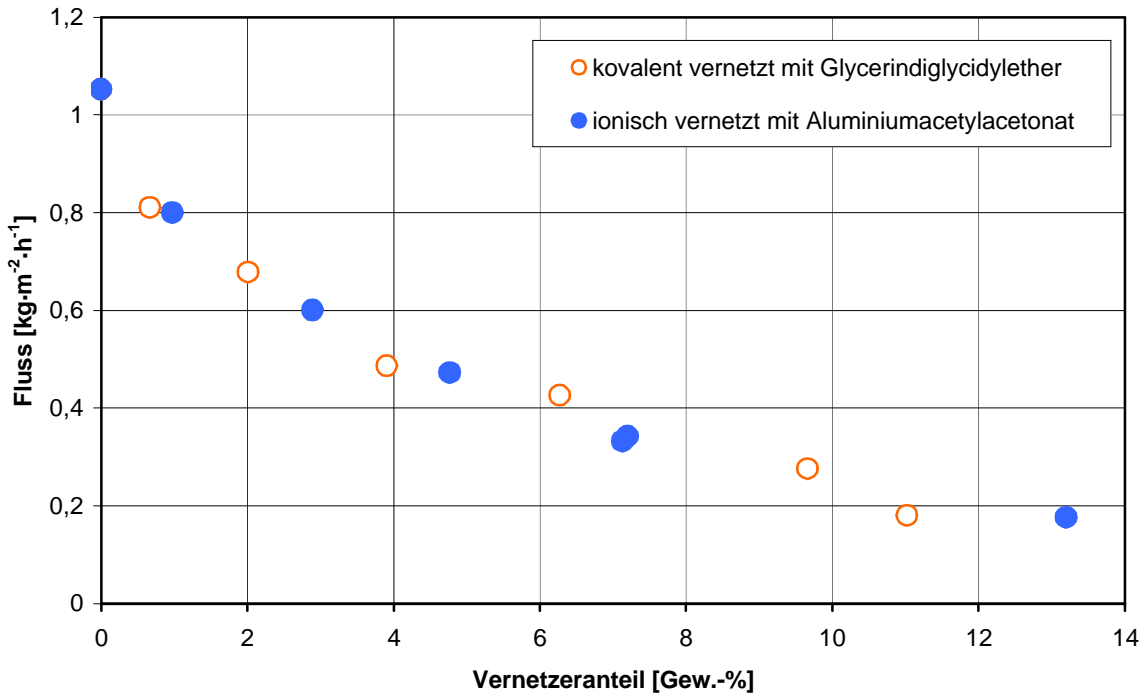


Abb. 5.3 Permeatfluss von unterschiedlich vernetzten Kompositemembranen aus E-co-MAS (27,2 Gew.-% MAS) in Abhängigkeit des Vernetzer-Anteils bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs (10:90) bei 60°C; Permeatdruck 15-25 mbar

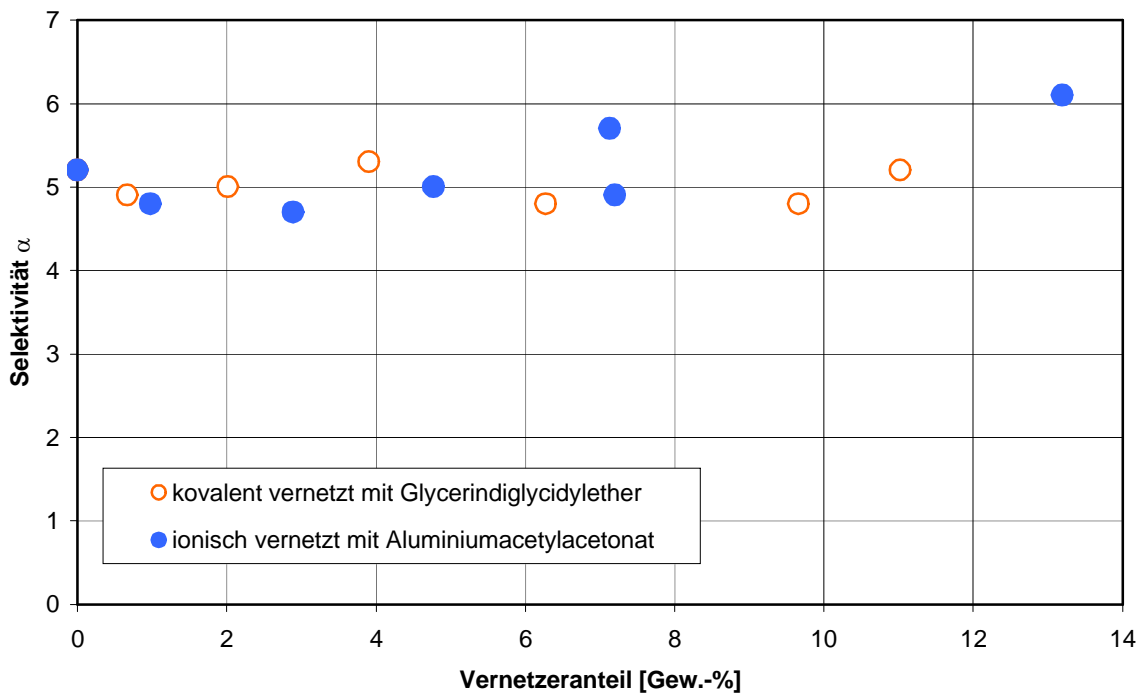


Abb 5.4 Selektivität von unterschiedlich vernetzten Kompositemembranen aus E-co-MAS (27,2 Gew.-% MAS) in Abhängigkeit des Vernetzer-Anteils bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs (10:90) bei 60°C; Permeatdruck 15-25 mbar

Erwartungsgemäß sank der transmembrane Stofffluss mit zunehmendem Vernetzeranteil (**Abb. 5.3**). Ein Unterschied zwischen kovalenter und ionischer Vernetzung war nicht zu beobachten. Der Stofffluss nimmt in beiden Fällen in ähnlichen Dimensionen ab. Bemerkenswert ist, dass der Fluss mit $0,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei 3 Gew.-% Vernetzer noch sehr groß ist. Wie bereits angesprochen betrug die Schichtdicke der Membranen etwa $50 \text{ }\mu\text{m}$. Normalisiert man den Fluss auf diesen Wert, so erhält man einen Stofffluss von $30 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Bei einer Aromatenkonzentration von 10 Gew.-% im Feed ist dies ein sehr großer transmembraner Fluss.

Die Selektivität der Membran wird durch die Vernetzung oder das Vernetzungsgens nicht beeinflusst (**Abb. 5.4**). Die Trennleistung der Membran schwankt um einen Wert von 5. Dies entspricht einem Toluolanteil von etwa 36 Gew.-% im Permeat. Denkbar wäre, dass durch die Vernetzung die Kettenbeweglichkeit nur leicht reduziert wird. Dies würde zu einem kleineren Stofffluss führen. Die Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit wären aber weiterhin zu gering, um einen Anstieg in der Selektivität zu beobachten.

Weiterhin sollte untersucht werden, wie sich der Methacrylsäureanteil im Polymer auf die Performance von vernetzten und unernetzten Membranen auswirkt. Aus dem Polymer E (38,5 Gew.-% MAS) wurden analog zu den obigen Versuchen Membranen mit unterschiedlichen Anteilen an $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ hergestellt und charakterisiert. Auf Grund der deutlich größeren Glasübergangstemperatur konnten aus diesem Polymer freitragende Filme hergestellt werden, die ebenfalls eine Schichtdicke von etwa $50 \text{ }\mu\text{m}$ aufwiesen.

Wie aus den **Abbildungen 5.5** und **5.6** ersichtlich ist, hat die Vernetzung des Polymers E (38,5 Gew.-% MAS) mit $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ keine signifikante Auswirkung auf den Stofffluss. Der Permeatfluss ist mit zirka $0,16 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ deutlich kleiner als bei Polymer D (27,2 Gew.-% MAS), bleibt aber mit zunehmender Vernetzung konstant. Als Ursache wäre denkbar, dass durch den großen MAS-Anteil des Polymers die physikalische Vernetzung durch Wasserstoffbrückenbindungen einen stärkeren Effekt als die ionische Vernetzung ausübt. Die Selektivität der Membranmaterialien ist in beiden Fällen von der Vernetzung unbeeinflusst und schwankt zwischen einem Wert von 5 bis 6.

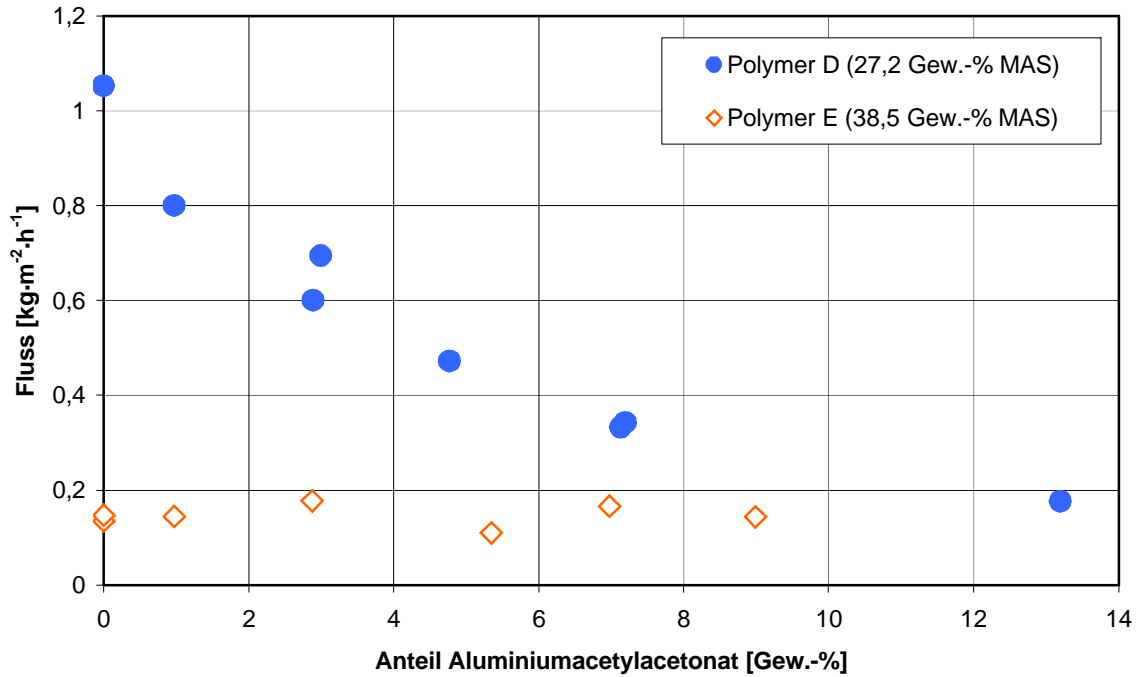


Abb 5.5 Permeatfluss von Membranen aus E-co-MAS mit unterschiedlichen MAS-Anteilen in Abhängigkeit des Vernetzer-Anteils bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs (10:90) bei 60°C; Permeatdruck 15-25 mbar; Schichtdicke etwa 50 μm

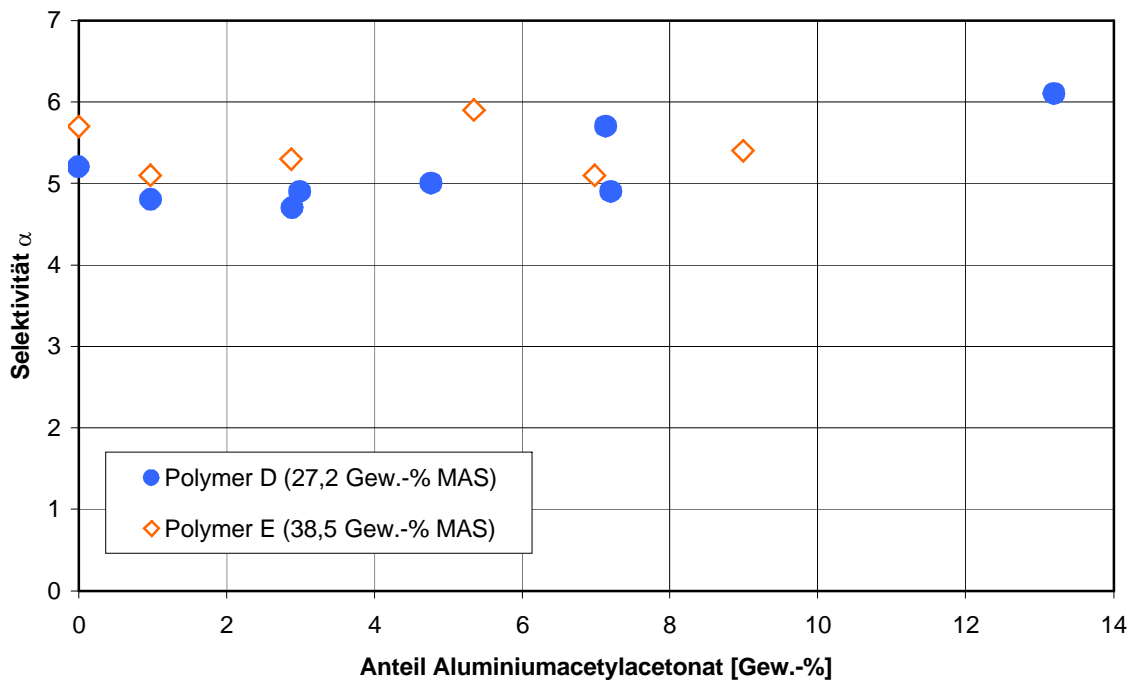


Abb 5.6 Selektivität von Membranen aus E-co-MAS mit unterschiedlichen MAS-Anteilen in Abhängigkeit des Vernetzer-Anteils bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs (10:90) bei 60°C; Permeatdruck 15-25 mbar; Schichtdicke etwa 50 μm

5.1.2 Photovernetzte Membranen

Photovernetzte Membranen wurden durch die Bestrahlung von Filmen des Polymers F hergestellt. Als Strahlungsquelle diente ein UVC-Strahler (Typ UV 2000 F) der Firma Höhnle. Die Leistung der Lampe konnte nicht geregelt werden. Die Bestrahlungsstärke und die Bestrahlung wurden über den Abstand der Lampe zum Substrat und über das Zeitintervall der Bestrahlung geregelt. Als Bestrahlungsstärke BS definiert man die zugestrahlte Leistung Φ bezogen auf die Empfängerfläche A ^[128]:

$$BS = \frac{\Phi}{A} \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (5-3)$$

Als Bestrahlung bzw. Energiedichte H wird das zeitliche Integral der Bestrahlungsstärke BS über einen Zeitraum t bezeichnet^[128]:

$$H = BS \cdot \Delta t = \frac{\Phi}{A} \cdot \Delta t \left[\frac{J}{m^2} \right] \quad (5-4)$$

Der Aufbau der Apparatur zur Bestrahlung der Polymerfilme ist in **Abbildung 5.7** schematisch dargestellt:

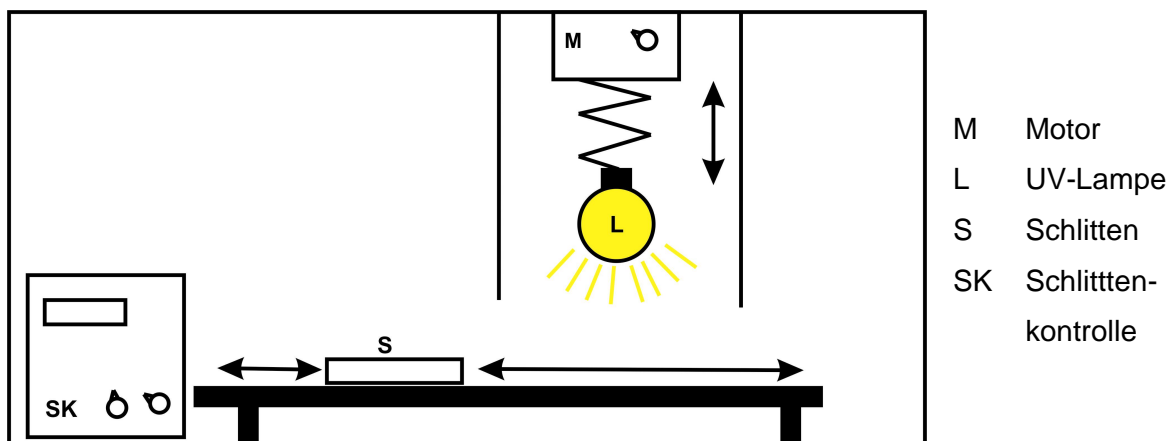


Abb. 5.7 Schematischer Aufbau der Belichtungskammer zur Herstellung von photovernetzten Filmen

Über den Motor M konnte der Abstand der Lampe L zum beweglichen Schlitten S geregelt werden. Auf den Schlitten S wurde das zu bestrahlende Objekt positioniert. Über die Schlittenkontrolle SK konnte die Verweilzeit unter der Lampe geregelt werden. Nach dem Einstellen eines Zeitintervalls und Starten des Versuchs an der Schlittenkontrolle fuhr der Schlitten automatisch unter die Lampe und verblieb während des eingestellten Zeitraums

unter der Lichtquelle. Nach Ablauf der Zeit bewegte sich der Schlitten wieder zurück in die Ausgangsposition.

Die Bestrahlungsstärke wurde mit Hilfe eines UV PowerPuck 2000™ der Firma EIT ermittelt. Dabei wurde für jeden einzelnen UV-Bereich (UV-A, B, C und VIS) die Bestrahlungsstärke bestimmt. In Vorversuchen wurde der optimale Abstand der Lampe zum Schlitten ermittelt, so dass die große Hitze unter der Lampe nicht zu einer thermischen Schädigung der Membran führen konnte. Der Abstand der Lampe wurde für alle Versuche konstant gehalten. Folgende Bestrahlungsstärken wurden ermittelt (**Tabelle 5.1**):

Tabelle 5.1 Ermittelte Bestrahlungsstärken für unterschiedliche UV-Bereiche

UV –Bereich	Wellenlänge [nm]	Bestrahlungsstärke [mW/cm ²]
UV-VIS	395-445	0,356
UV-A	320-390	0,116
UV-B	280-320	0,087
UV-C	250-260	0,009

Die Membranen wurden aus einer THF-Lösung auf einer silikonisierten Folie oder auf einer PAN-Unterstruktur hergestellt. Die Filme wurden für 24 Stunden bei 100°C getempert und anschließend der UV-Strahlung für einen entsprechenden Zeitraum ausgesetzt. Die Filme, die auf einer silikonisierten Folie hergestellt worden sind, konnten nach der Bestrahlung einfach abgelöst werden. Die Schichtdicken der Membranen wurde vermessen und für die Filme für die Pervaporationsexperimente verwendet.

Zunächst sollte überprüft werden, ob die Schichtdicke der Membran einen Einfluss auf die UV-Vernetzung und die Membranperformance besitzt. Es wurden fünf unterschiedlich dicke, freitragende Membranen hergestellt und für 60s bestrahlt, was einer Energiedichte von 34 mJ/cm² entspricht. Die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente (**Abb. 5.8** und **5.9**) zeigen, dass die Schichtdicke der Membran keinen signifikanten Einfluss auf die Vernetzung besitzt. Die graphische Auswertung des Permeatflusses als Funktion der reziproken Schichtdicke zeigt einen linearen Zusammenhang. Analoge Ergebnisse fanden Matsui und Paul^[66] bei ionisch vernetzten Membranen.

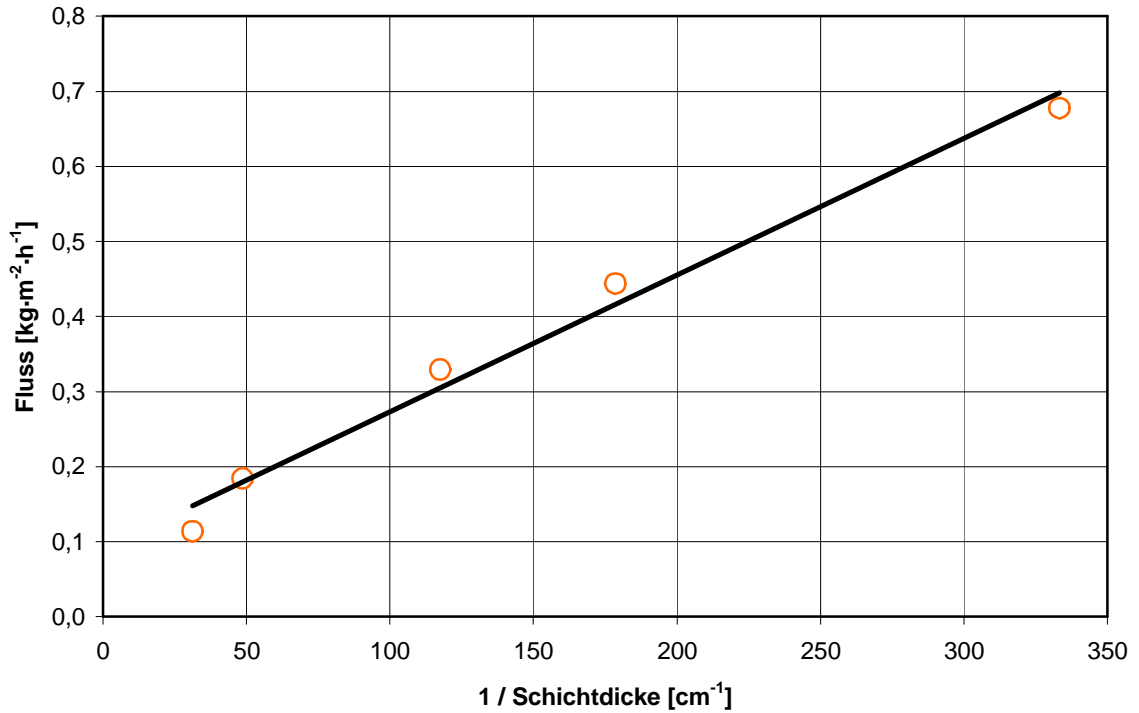


Abb. 5.8 Permeatfluss von Membranen aus E-co-MAS-co-BA bestrahlt mit einer Energiedichte von 34 mJ/cm^2 als Funktion der reziproken Schichtdicke bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs (10:90) bei 60°C ; Permeatdruck 15-25 mbar

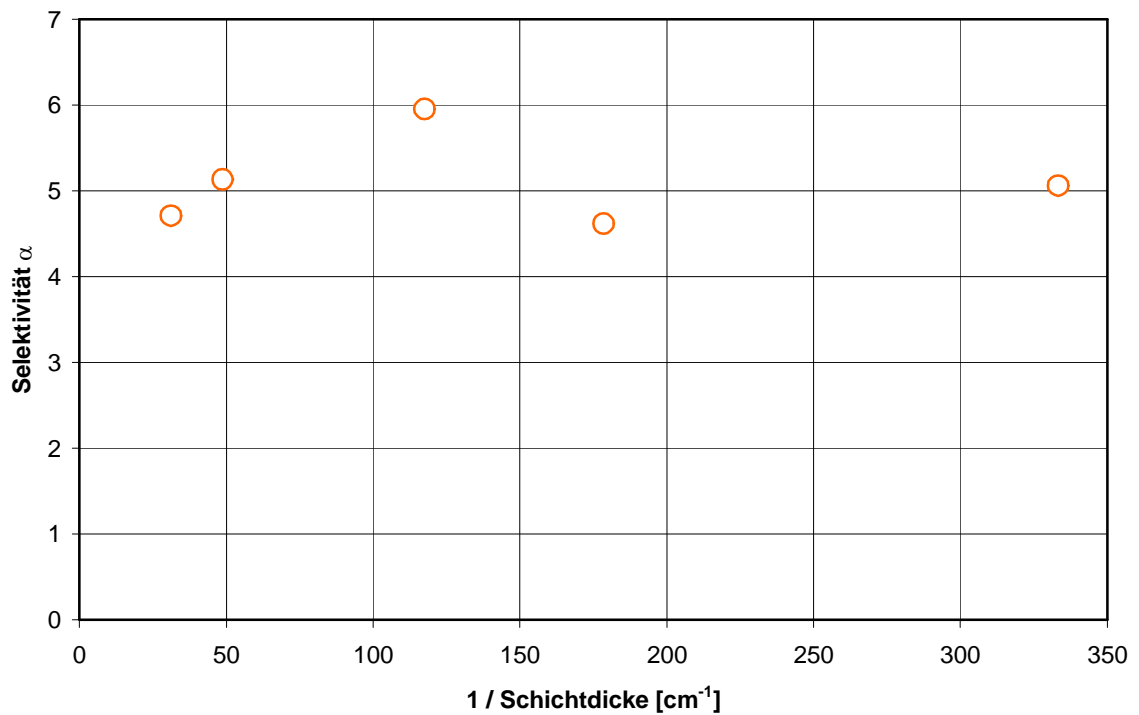


Abb. 5.9 Selektivität von Membranen aus E-co-MAS-co-BA bestrahlt mit einer Energiedichte von 34 mJ/cm^2 als Funktion der reziproken Schichtdicke bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs (10:90) bei 60°C ; Permeatdruck 15-25 mbar

Da die Schichtdicke der Membran augenscheinlich keinen Einfluss auf die Photovernetzung und den dadurch resultierenden Permeatfluss sowie die Selektivität besitzt, wurden weitere Untersuchungen mit einer geeigneten Unterstruktur durchgeführt. In der Praxis wird eine ausreichend dünne Schichtdicke der Membran gefordert. Äußerst dünne Membranen mit einer Dicke von wenigen μm sind als freitragenden Filme nicht mehr herzustellen bzw. zu verarbeiten. Aus diesem Grund wird die aktive Membranschicht auf einer porösen Unterstruktur aufgetragen. Eine solche Membran wird als Kompositemembran bezeichnet.

Es sollte untersucht werden, ob und welchen Einfluss eine Unterstruktur aus Polyacrylnitril (PAN) auf die Membranperformance von photovernetzten Membranen besitzt. Bestrahlungsversuche mit der PAN-Unterstruktur alleine zeigten, dass diese auch längerer UV-Bestrahlung standhält und somit als stützende Schicht in Frage kommt. Die Membranen aus dem Polymer F (500 mg \pm 5mg) wurden aus einer THF-Lösung sowohl auf einer PAN-Unterstruktur als auch auf einer silikonisierten Folie hergestellt. Die freitragenden Membranen dienten als Referenzmaterial, um eventuelle Unterschiede festzustellen. Die Filme wurden bei 100°C für 24 Stunden getempert und anschließend unterschiedlich lange bestrahlt.

Bei der Bestrahlung der Membranen, die auf PAN-Unterstruktur hergestellt wurden, zeigten sich nach etwa 60s braune Verfärbungen der Unterstruktur. Diese Verfärbungen nahmen mit zunehmender Bestrahlungsdauer zu.

Die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente (**Abb. 5.10** und **5.11**) zeigen, dass sowohl freitragende als auch Kompositemembranen mit zunehmender Bestrahlungsdauer eine Abnahme im transmembranen Fluss aufweisen. Dabei zeigt die Kompositemembran einen stärkeren Effekt als die freitragende. UV-Reaktionen zeichnen sich durch ihre Schnelligkeit und durch hohe Umsätze aus^[129]. Das Sinken des Permeatflusses bei den freitragenden Membranen könnte durch Tempereffekte unter der UV-Lampe hervorgerufen werden. Durch die hohen Temperaturen (>100°C) könnten sich die vernetzten Ketten in einer größere Packungsdichte ordnen. Dies würde zu einer Minderung der Diffusionsgeschwindigkeit der Permeanden und somit zu einem kleineren Stofffluss führen. Die Trennleistung der Membranen differieren stärker als der Fluss. Die freitragenden Membranen zeigen mit zunehmender Bestrahlung eine konstante Trennleistung. Die Kompositemembranen zeigten nach 120s Bestrahlung einen Anstieg in der Selektivität. Dies könnte durch die Verfärbung der Unterstruktur hervorgerufen werden. Aus der Gastrennung ist bekannt, dass carbonisierte Membranen eine höhere Trennleistung besitzen^[96].

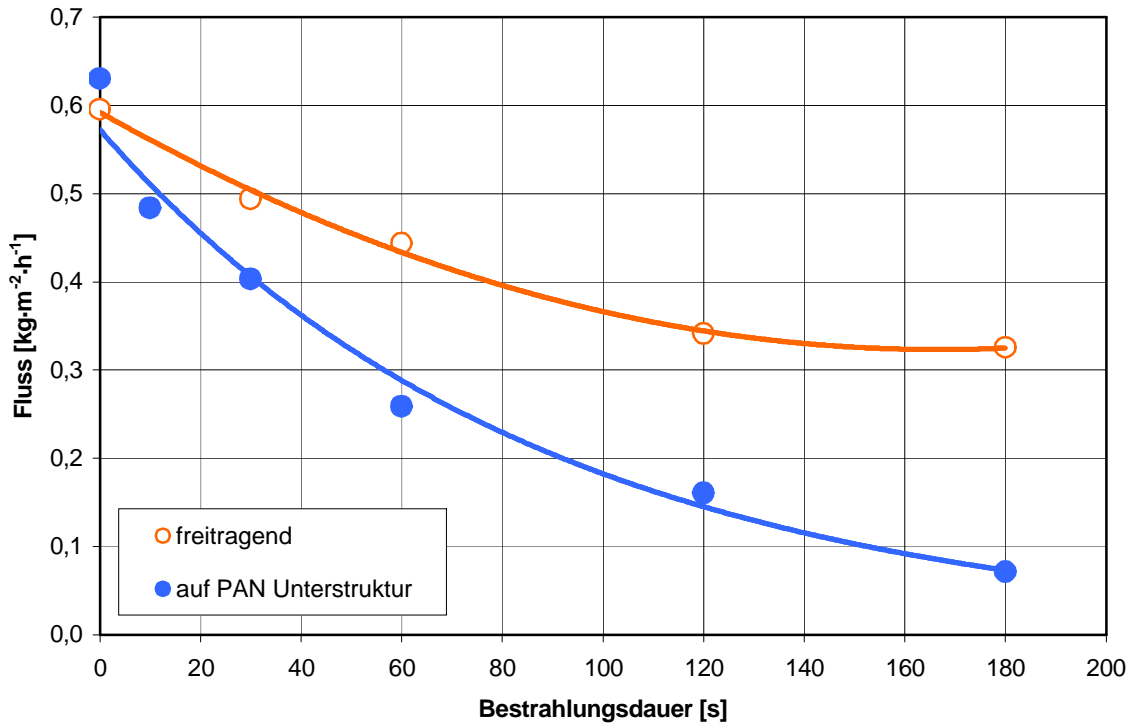


Abb. 5.10 Permeatfluss von freitragenden und Kompositemembranen aus E-co-MAS-co-BA als Funktion der Bestrahlungsdauer (Bestrahlungsstärke $0,568 \text{ mW/cm}^2$) bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs (10:90) bei 60°C ; Permeatdruck 15-25 mbar

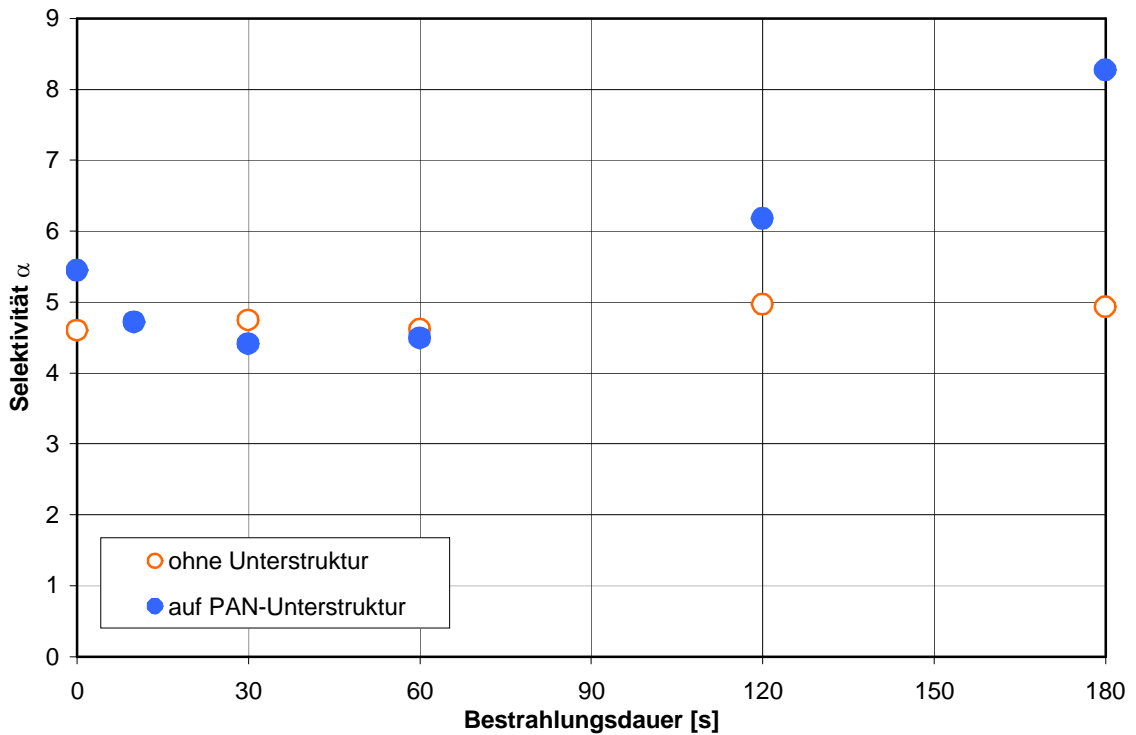


Abb. 5.11 Selektivität von freitragenden und Kompositemembranen aus E-co-MAS-co-BA als Funktion der Bestrahlungsdauer (Bestrahlungsstärke $0,568 \text{ mW/cm}^2$) bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs (10:90) bei 60°C ; Permeatdruck 15-25 mbar

Fasern aus Polyacrylnitril werden in der Technik pyrolysiert um Carbonfasern herzustellen. Durch die UV-Bestrahlung, die hohen Temperaturen und die Schicht aus reaktiven Ethylenterpolymer, könnte sich das Polyacrylnitril (teilweise) umgewandelt haben. Dies könnte die gesteigerte Trennleistung erklären.

5.1.3 Trennverhalten bei variiertes Feedzusammensetzung

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, dass die Co- und Terpolymere des Ethylens sehr große Stoffflüsse bei niedrigen Aromatenkonzentration besitzen. Die Trennleistung eines Membranmaterials ist in der Regel eine Funktion der Zusammensetzung des zu trennenden Gemischs. Steigt der Anteil der bevorzugt permeierenden Komponente im Feed an, so ist ein gesteigerter Massefluss und eine Verminderung der Trennleistung zu beobachten. In diesem Abschnitt sollte untersucht werden, wie sich der Fluss und die Trennleistung bei Erhöhung der Aromatenkonzentration verändern. Zu diesem Zweck wurden aus den Polymeren D und E Membranen mit etwa 7 Gew.-% $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ vernetzt. Ferner wurde eine freitragende Membran aus dem Polymer F hergestellt und 180s bestrahlt. Dies entspricht einer Energiedichte von 102 mJ/cm^2 . Für die Herstellung aller Membranen wurde wiederum die gleiche Masse an Polymer (500 mg ± 5 mg) verwendet, um die Flüsse von Kompositemembranen mit denen von freitragenden Membranen vergleichen zu können.

In den **Abbildungen 5.12** und **5.13** sind die Ergebnisse der Experimente dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Anreicherung von Toluol im Permeat bei allen drei untersuchten Membranen gleich groß ist. Keine der Membranen besitzt eine signifikant größere Trennleistung. Bei höheren Aromatenkonzentrationen wird die Selektivität der Membranen kleiner. Bei einer Toluolkonzentration von 50 Gew.-% im Feed wird Toluol im Permeat auf 75 bis 80 Gew.-% angereichert. Die Selektivität der Membranen liegt in diesem Bereich bei 3,5 bis 4,5. Der transmembrane Fluss ist beim Polymer F, welches photovernetzt wurde, am größten. Ähnlich wie in den vorangegangenen Untersuchungen zeigte sich bei der Membran aus Polymer D (27,2 Gew.-% MAS) ein größerer Fluss als bei der Membran aus Polymer E (38,5 Gew.-% MAS).

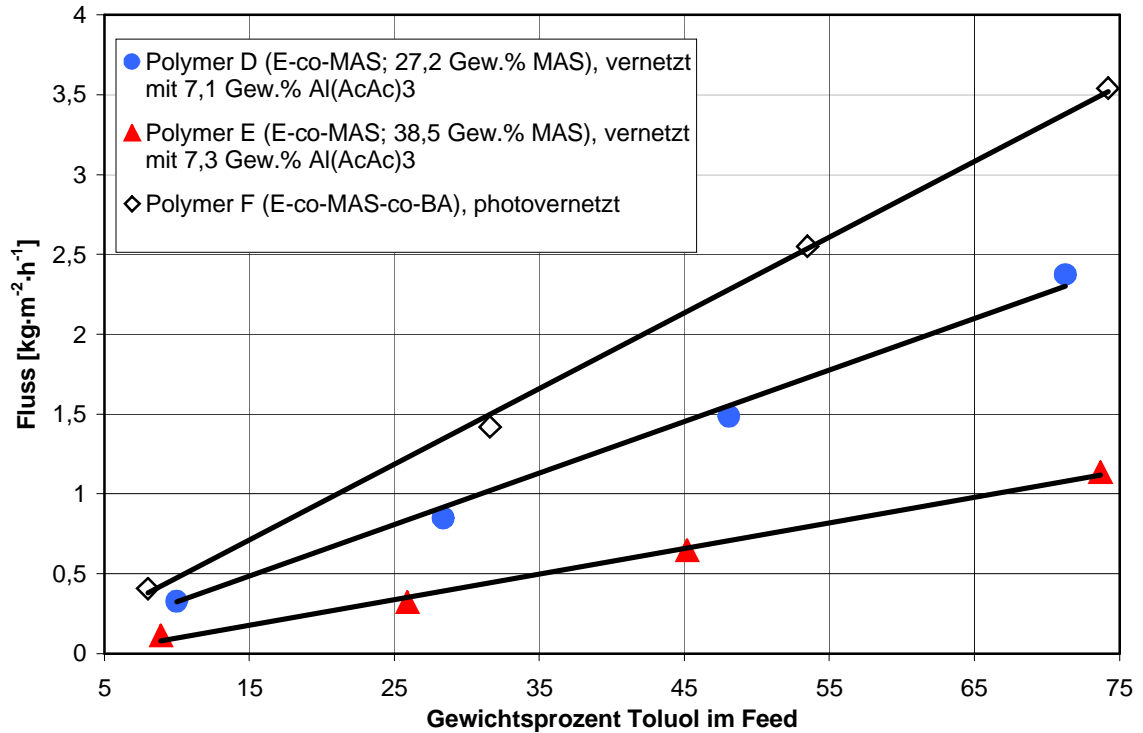


Abb. 5.12 Permeatfluss verschiedener Membranen aus Ethylenco- und terpolymeren als Funktion der Toluolkonzentration im Feed eines Toluol/iso-Oktan Gemischs bei 60°C; Permeatdruck 15-25 mbar

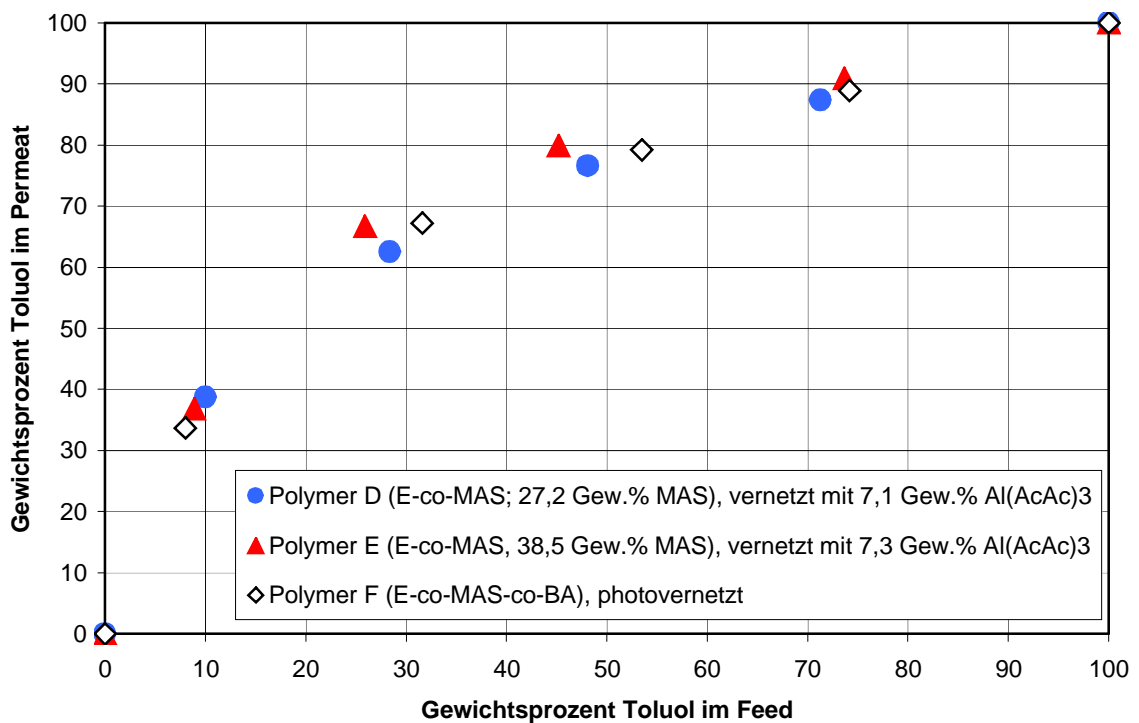


Abb. 5.13 Anreicherung von Toluol im Permeat verschiedener Membranen aus Ethylenco- und terpolymeren als Funktion der Toluolkonzentration im Feed eines Toluol/iso-Oktan Gemischs bei 60°C; Permeatdruck 15-25 mbar

5.1.4 Ausblick zur Herstellung von dünnen Kompositemembranen

Die Membranen aus den untersuchten Co- und Terpolymeren des Ethylens waren mit einer Schichtdicke von etwa 50 μm sehr dick. In der Praxis ist es erstrebenswert eine möglichst dünne aktive Trennschicht zu nutzen. In diesem Abschnitt sollen Anregungen zur Herstellung von dünnen Membranen aus den Ethylen-co- und Terpolymeren gegeben werden.

Zunächst wurde versucht dünne Membranen über Spinncoating herzustellen. Das Polymer E (38,5 Gew.-% MAS) besitzt die größte Löslichkeit in THF. Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration wurden hergestellt, über einen 2 μm -Filter filtriert, 1,5 mL auf eine PAN-Unterstruktur gegeben und mit 3000 Umdrehungen pro Minute (UpM) geschleudert. Die Membranen wurden ohne zu tempern in Pervaporationsexperimenten charakterisiert. Als Feed diente eine Toluol/iso-Oktan-Mischungen mit 8-10 Gew.-% Toluol im Feed. **Abbildung 5.14** zeigt graphisch die Ergebnisse der Versuche:

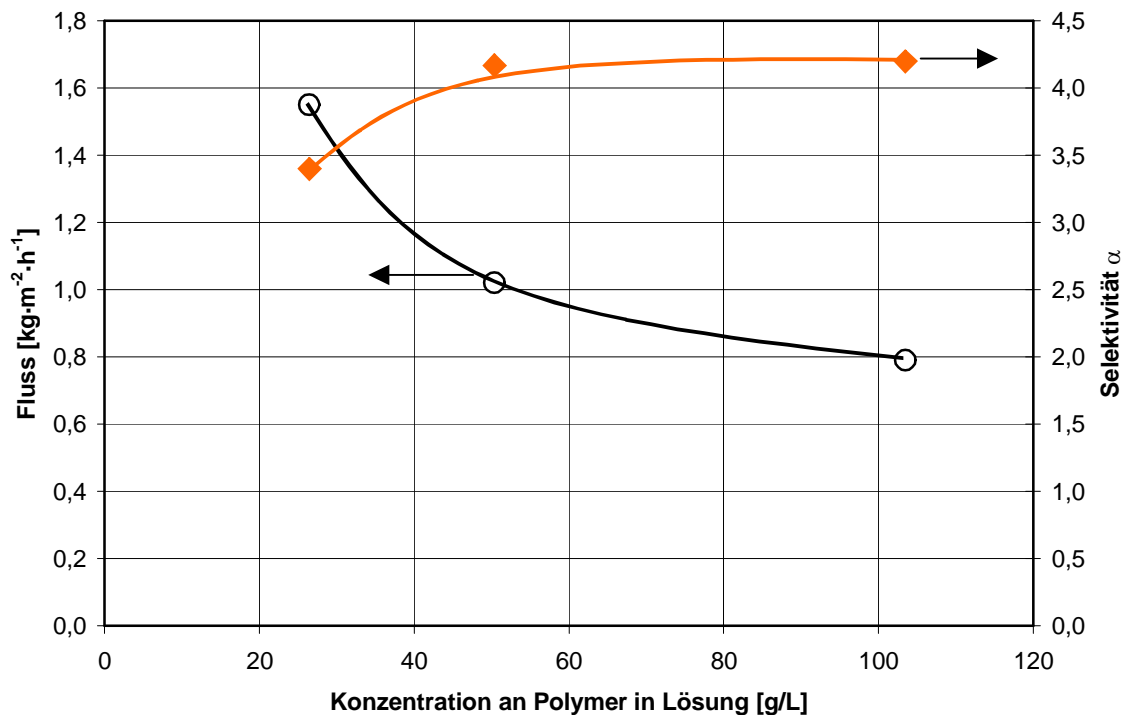


Abb. 5.14 Permeatfluss und Selektivität von hergestellten Kompositemembranen aus Polymer E (38,5 Gew.-% MAS) als Funktion der Konzentration der Polymerlösung, gecoatet mit 3000 UpM, bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs mit 8-10 Gew.-% Toluol, bei 60°C und 15-25 mbar Permeatdruck

Aus den Versuchen wird deutlich, dass die Trennleistung der Membran mit kleiner werdender Schichtdicke schlechter wird. Bei einer Konzentration der Spinnlösung von etwa

25 g/L wird ein transmembraner Fluss von zirka $1,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ erhalten. Die freitragenden Filme des Polymers E zeigten einen normalisierten Fluss von etwa $7 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Hieraus resultiert eine Schichtdicke von 4 bis 5 μm , welches eine attraktive Schichtdicke für eine Kompositemembran darstellt.

Die Membranen aus den Polymeren D und F weisen bessere Permeabilitäten als die Membranen des Polymers E auf. Auf Grund der schlechteren Löslichkeit dieser Polymere ist ein anderes Verfahren zur Darstellung von Kompositemembranen zu empfehlen. Dabei ist das photovernetzbares Polymer F das bevorzugte Membranmaterial. Durch die derzeit gegebenen Möglichkeiten der Polymerverfahrenstechnik bieten sich zwei Methoden zur Herstellung von Kompositemembranen an.

Über moderne Breitschlitzextruder ist es heute möglich dünne Polymerfilme auf einen Untergrund aufzutragen. Die Schichtdicke der Filme ist dabei durch das Polymer limitiert. Bei Polyethylen niedriger Dichte ist es ohne Probleme möglich Filme mit einer Schichtdicke von 10 μm herzustellen^[130].

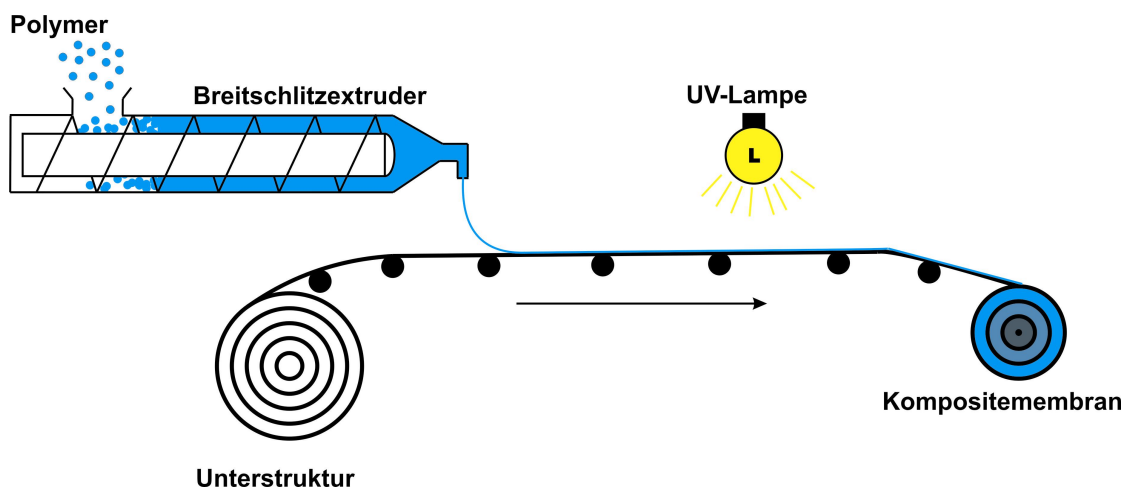


Abb. 5.15 Denkbares Verfahren zur Herstellung von Kompositemembranen aus E-co-MAS-co-BA

Dabei wird zunächst das Polymer in einem Extruder aufgeschmolzen. Über eine Breitschlitzdüse wird die Polymerschmelze auf den Untergrund aufgetragen. Dabei spielen der Abstand der Extruderdüse zum Untergrund, die Temperatur der Schmelze und die Geschwindigkeit des Substrats eine entscheidende Rolle im Hinblick auf die Schichtdicke und die Homogenität des Polymerfilms. Durch das Nachschalten einer UV-Belichtung wäre es durchaus möglich eine vernetzte Membran mit einer Schichtdicke von 10 μm herzustellen (Abb. 5.15). Geht man von kleinen Strahlungsdosen aus so wäre ein transmembraner Fluss von $3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei einer solchen Membran realistisch.

Eine weitere Möglichkeit Kompositemembranen aus den Polyethylen Co- und Terpolymeren herzustellen geht von einem zweistufigen Prozess aus. Durch Folienblasformen, wie es in **Abbildung 5.16** dargestellt wird, ist es möglich Folien mit einer Schichtdicke von 6 bis 8 μm aus Polyethylen herzustellen^[131].

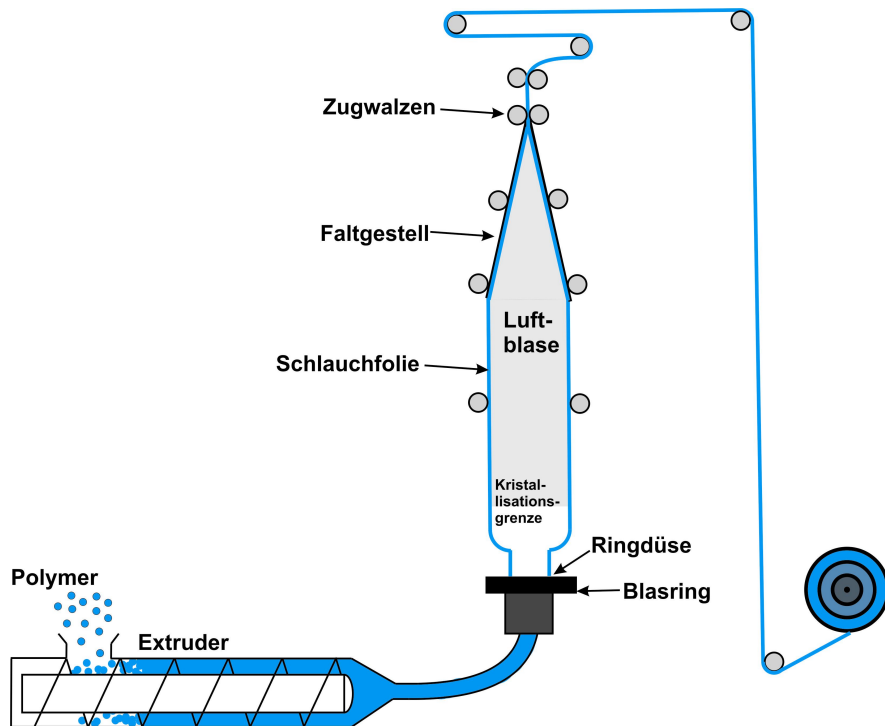


Abb. 5.16 Herstellen von Polymerfolien über Folienblasformen

Die so hergestellten Folien könnten auf eine geeignete Unterstruktur kaschiert und durch UV-Bestrahlung vernetzt werden (**Abb. 5.17**).

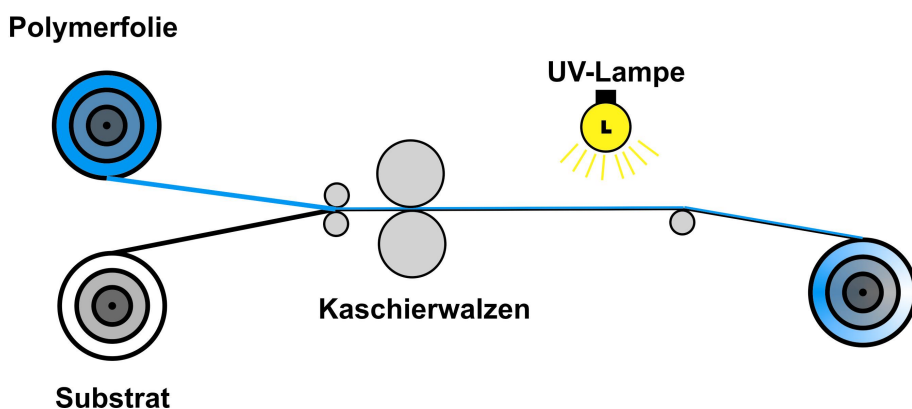


Abb. 5.17 Herstellen von Kompositemembranen über Kaschieren von Folien auf Substrat

Eine Membran mit 6 μm Schichtdicke würde bei kleiner Bestrahlung einen Fluss von etwa $4,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ aufweisen.

5.2 Polyvinylpyrrolidon Homo- und Copolymere

Bei den PVP Homo- und Copolymeren wurden die Membranen aus zwei unterschiedlichen Lösemitteln hergestellt. Membranen aus Kollidon K90 wurden aus Dichlormethan hergestellt. Bei den Membranen aus den Copolymerisaten wurde N,N'-Dimethylacetamid als Lösemittel verwendet. Der Lösung des Copolymers GK 0352/9 (VP-co-AS) wurden noch 3% an Glycerindiglycidylether, bezogen auf den Feststoff, als Vernetzer zugesetzt. Auf Grund des spröden Charakters von wasserfreien PVP-Filmen konnten keine freitragenden Membranen hergestellt werden. Die Membranen wurden bei einer Temperatur von 120°C im Vakuum getempert, um Restlösemittel zu entfernen und bei den Copolymeren eine Vernetzungsreaktion zu initiieren. Die Membranen wurden mit einer Toluol/iso-Oktan-Mischung im Gewichtsverhältnis von 50:50 bei 60°C und 20 mbar Permeatdruck getestet.

Es zeigte sich bei den Pervaporationsexperimenten, dass keine der hergestellten Membranen aus PVP Homo- und Copolymeren eine Trennleistung besaß. Diese Beobachtung ist konform mit den Erkenntnissen von Frahn et al.^[65]. Er fand, dass mit N-Vinylpyrrolidon photomodifizierte Polyacrylnitrilmembranen keinerlei Trennleistung in der Aromaten/Aliphaten-Trennung zeigten. Bei den getesteten Membranen, die makroskopisch keine Defekte nach dem Trennexperiment aufwiesen, musste davon ausgegangen werden, dass sich Mikrodefekte in der Trennschicht gebildet hatten. Es ist festzustellen, dass PVP nicht als Membranmaterial in der Aromaten/Aliphaten-Trennung nutzbar ist. Selbst durch kovalente Vernetzung konnte keine ausreichende Stabilität erzeugt werden.

5.3 Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blends

Die Membranen aus den Polyimid-PVP-Blends wurden aus Dichlormethanlösung hergestellt. Als Polyimidmatrix diente das 6FDA-4MPD/DABA 19:1. Je nach zu untersuchendem Parameter wurde ein entsprechendes PVP der Kollidon- oder Luvitecmarken genutzt. Die hergestellten Blends waren zu spröde, als dass eine freitragende Membran hergestellt werden konnte. Allerdings wurde bei den Versuchen festgestellt, dass die mechanische Stabilität der Filme mit zunehmenden PVP-Anteil schlechter wurde. Die hergestellten Membranen wurden nach dem Abdampfen des DCM bei einer Temperatur von 75°C im Hochvakuum getrocknet und anschließend für die Pervaporationsversuche genutzt. Die Experimente wurden bei einer Temperatur von 60°C und einem Permeatdruck von 20 mbar durchgeführt. Als zu trennendes Gemisch diente eine Toluol/iso-Oktan-Mischung im Verhältnis 50:50.

5.3.1 Einfluss des Polyvinylpyrrolidonanteils auf die Selektivität der Blendmembran

Zur Bestimmung des Einflusses des PVP-Anteils auf die Membranperformance einer Blendmembran wurden verschiedene Membranen mit unterschiedlichen Anteilen an PVP (Kollidon K90) untersucht. Ein direkter Vergleich der Permeatflüsse der Membranen ist nicht möglich, da die Schichtdicke auf Grund der PAN-Unterstruktur nicht bestimmt werden konnte. Die Gesamtmasse an Polymer bei der Herstellung der Blendmembranen war konstant. Lediglich das Gewichtsverhältnis zwischen Polyimid und PVP wurde variiert.

Es ist der Trend zu beobachten, dass der Fluss mit zunehmenden PVP-Anteil, bis auf eine Ausnahme, kleiner wird. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass der PVP-Anteil den transmembranen Fluss maßgeblich beeinflusst. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Schichtdicke mit zunehmenden PVP-Anteil größer wird. PVP besitzt mit $\sim 1,2 \text{ g/cm}^3$ eine etwas kleinere Dichte als das Polyimid ($\sim 1,3 \text{ g/cm}^3$)^{[46],[132]}.

Die Selektivität einer Membran wird definitionsgemäß nicht von der Schichtdicke beeinflusst. Hier zeigt der PVP-Anteil einen leichten Einfluss auf die Trennleistung der Membran (**Abb. 5.18**).

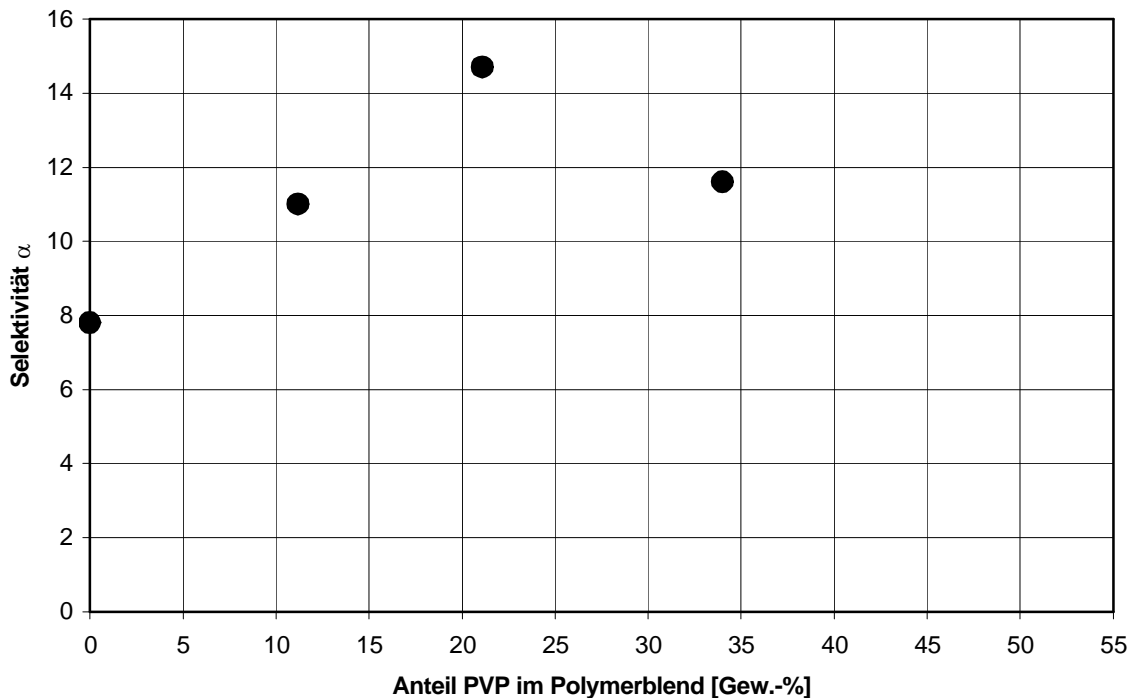


Abb. 5.18 Einfluss des PVP-Anteils in Polymerblendmembranen aus Kollidon K90 und 6FDA-4MPD/DABA 19:1 auf die Selektivität bei der Trennung eines Toluol/Iso-Oktan Gemisch (50:50) bei 60°C; Permeatdruck 20 mbar

Während eine Membran aus 6FDA-4MPD/DABA 19:1 eine Selektivität von 8 aufweist, steigt die Selektivität durch den PVP-Anteil in den Blends im Durchschnitt auf ungefähr 12 an. Bei einem PVP-Anteil von 50 Gew.-% wurde eine Trennleistung von 22 ermittelt. Jedoch ist der Permeatfluss mit $\sim 0,01 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ äußerst gering. Durch Verdünnungseffekte bei der Probenaufarbeitung ist der resultierende Wert stark Fehler behaftet und nur wenig aussagekräftig. Versuche diesen Wert zu reproduzieren schlugen fehl, da weitere Membranen mit einem PVP-Anteil von 50 Gew.-% nicht beständig waren. Es ist davon auszugehen, dass die Selektivität der Membranen durch den PVP-Anteil nur leicht erhöht wird und um einen Wert von zirka 12 schwankt.

5.3.2 Einfluss des Molekulargewichts des Polyvinylpyrrolidons auf die Trennleistung der Blendmembran

Der PVP-Anteil betrug bei allen untersuchten Membranen 34,0 Gew.-% ($\pm 0,1$). Es zeigte sich in den Versuchen, dass das Molekulargewicht einen großen Einfluss auf die mechanische Stabilität der Polymerfilme besitzt. So waren Filme aus Kollidon K12 PF (bzw. Kollidon K 30) und 6FDA-4MPD/DABA 19:1 derart spröde, dass diese Membranen nicht in Pervaporationsexperimenten eingesetzt werden konnten. Die mechanische Stabilität der

Blends wurde mit zunehmendem Molekulargewicht des PVPs besser, jedoch waren diese Membranen weiterhin zu spröde um freitragende Filme herzustellen.

Das Molekulargewicht des PVPs in den Blendmembranen besitzt keinen signifikanten Einfluss auf die Trennleistung der Membran. Die Selektivitäten schwanken hier ebenfalls um einen Wert von zirka 12 bis 13 (**Abb. 5.19**).

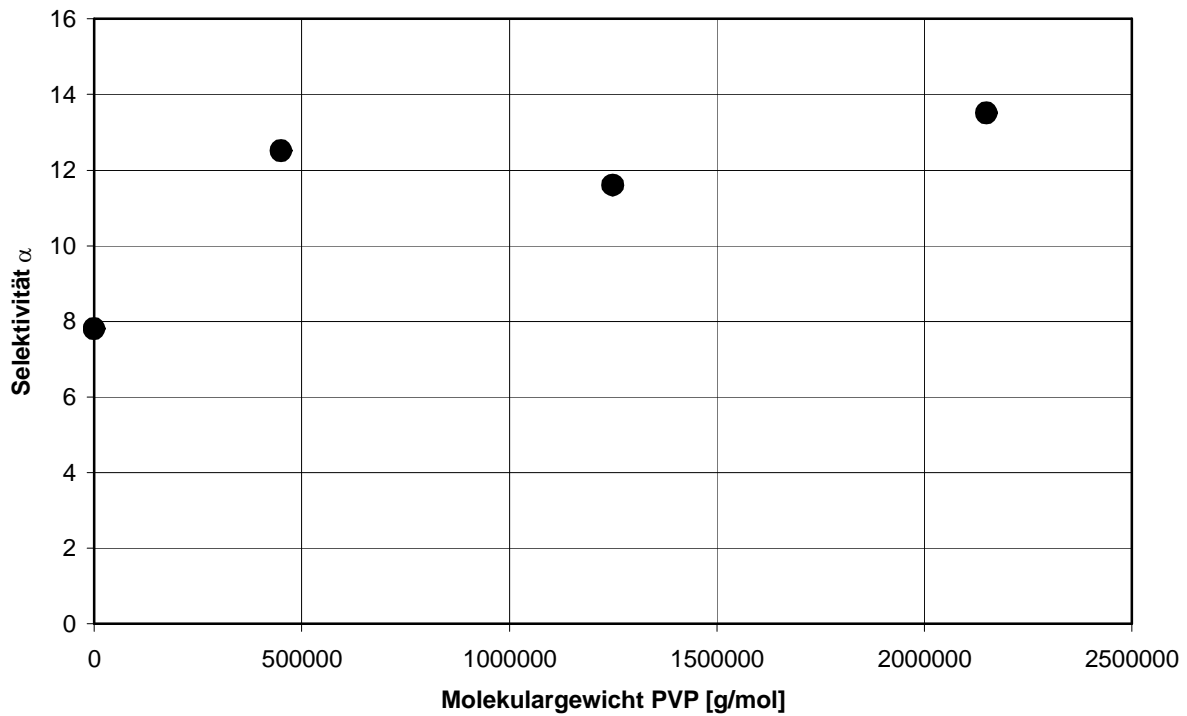


Abb. 5.19 Einfluss des Molekulargewichts des PVPs in Blendmembranen aus 34 Gew.-% PVP und 66 Gew.-% 6FDA-4MPD/DABA 19:1 auf die Selektivität bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan Gemisch (50:50) bei 60°C; Permeatdruck 20 mbar

5.4 Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockcopolymer

5.4.1 Einflüsse auf das Trennverhalten der Membranen

5.4.1.1 Verwendete Lösemittel zur Membranherstellung

Die in Kapitel 4.4.4 beschriebenen Ergebnisse zum filmbildenden Verhalten der Blockpolyimide zeigten, dass das verwendete Lösemittel zur Membranherstellung einen Einfluss auf die Homogenität der Schichtdicke der Membran besitzt. Auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit der verschiedenen Blockkomponenten in einzelnen Lösemitteln sollte untersucht werden, ob ein Einfluss auf die Membranperformance besteht. Zu diesem Zweck wurden von einem Blockpolyimid mit einem PVP-Anteil von 34 Gew.-% Membranen aus unterschiedlichen Lösemitteln hergestellt. Die Membranen wurden bei 75°C im Hochvakuum für 24 Stunden getempert und anschließend in Pervaporationsexperimenten charakterisiert. Die Membranperformance wurde an einer Toluol/iso-Oktan-Mischung im Verhältnis 50:50 bei 60°C untersucht.

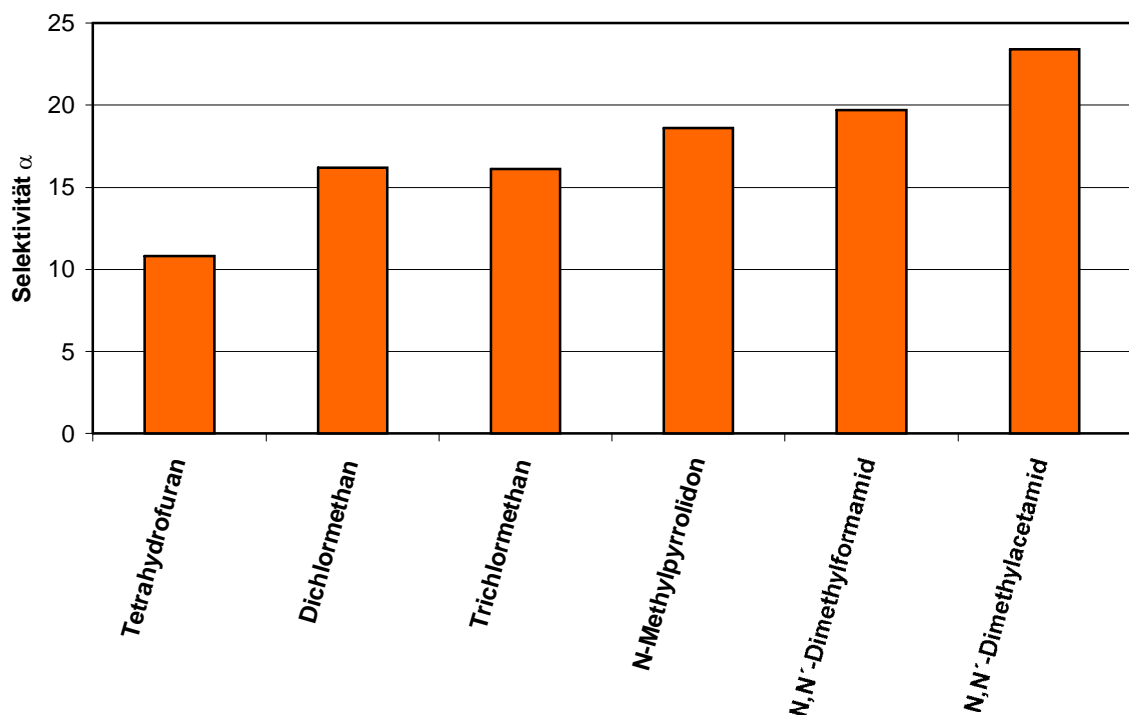


Abb. 5.20 Einfluss des verwendeten Lösemittels zur Membranherstellung auf die Selektivität von Membranen aus PI-b-PVP (34 Gew.-% PVP) bei der Trennung eines Toluol/Iso-Oktan Gemisch (50:50) bei 60°C; Permeatdruck 20 mbar

Das verwendete Lösemittel besitzt einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität der Membran (**Abb. 5.20**). Membranen welche aus Tetrahydrofuran hergestellt wurden, besitzen

mit einer Trennleistung von ungefähr 11 die kleinste Anreicherung von Toluol im Permeat. Filme aus anderen niedrigsiedenden Lösemitteln wie Di- und Trichlormethan zeigen mit einer Selektivität von zirka 16 eine deutlich größere Trennleistung. Unterschiede zwischen DCM und TCM sind auf Grund der ähnlichen Struktur der Lösemittel nicht festzustellen. Die gesteigerte Selektivität der Membranen aus DCM und TCM im Vergleich zu THF könnte auf die bessere Solvation des PVP-Blockes zurückzuführen sein. Auf Grund der schlechten Löslichkeit des PVP-Blockes im THF ist der Volumenanteil des PVPs in der Lösung und somit auch in der Membran klein. Bei DCM und TCM ist dieser durch die gute Löslichkeit größer. Dies könnte zu einer verbesserten Selektivität der Membran führen. Ferner könnte durch die bessere Löslichkeit und den dadurch resultierenden größeren Volumenanteil eine andere Morphologie (durch unterschiedliche Mikrophasenseparationen, **Abb. 5.21**) in der Membran entstehen.

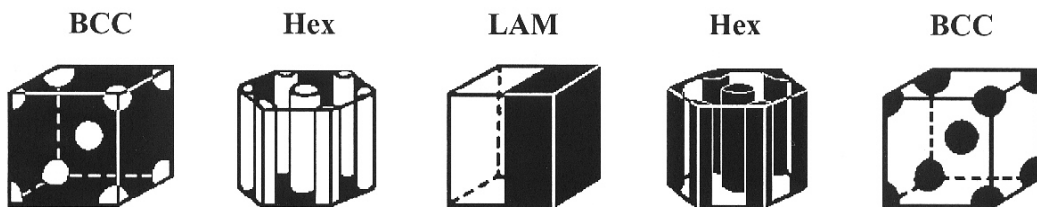


Abb. 5.21 Klassische Gleichgewichtsmorphologien in A-B Diblockcopolymeren, BCC kubisch-raumzentriertes Gitter; Hex hexagonales Gitter; LAM lamellare Schichtstruktur^[133]

Betrachtet man den Idealfall eines Blockpolyimids des Typs AB, so könnten zum Beispiel aus der THF-Lösung sphärische Mikrophasen des PVPs entstehen. Bei DCM auf der anderen Seite wäre es vorstellbar, dass sich der PVP-Block in einem hexagonalen Gitter oder einer lamellaren Schichtstruktur ausrichtet. SAX-Messungen zeigten Unterschiede zwischen den Membranen die aus THF-Lösung und DCM-Lösung hergestellt wurden. Durch die breite Molekulargewichtsverteilung und der Mischung an Blockpolymeren, konnte keine spezifische Struktur zugeordnet werden^[134].

Bei den Membranen, die aus hochsiedenden Lösemitteln hergestellt wurden, ist ein weiterer Anstieg in der Selektivität festzustellen. Die größere Trennleistung dieser Membranen könnte durch die erhöhte Temperatur bei der Darstellung der Filme erklärt werden. Dies könnte durch eine verbesserte Löslichkeit zu einem höheren Volumenanteil des PVP-Blockes führen. Auf anderen Seite wäre es auch denkbar, dass das System durch die langsame Filmherstellung Zeit besitzt sich in einen thermodynamisch günstigeren Zustand zu begeben, also eine sehr große Packungsdichte auszubilden. Dies würde zu einer Verminderung der

Diffusionsgeschwindigkeiten führen, welche sich in einer gesteigerten Diffusionsselektivität widerspiegeln könnte.

Ein Vergleich der Flüsse untereinander ist nur bedingt möglich. Bei den Membranen, die aus hochsiedenden Lösemitteln dargestellt wurden, ist eine Homogenität der Schichtdicke nicht gegeben. Aus diesem Grund ist der Fehler in den normalisierten Flüssen zu groß, als dass ein Vergleich möglich wäre. Die Schichtdicken der Membranen aus THF und DCM sind gut reproduzierbar. Zwischen diesen Membranen ist ein Vergleich der normalisierten Flüsse dementsprechend durchführbar.

Um festzustellen welchen Einfluss der PVP-Anteil im Blockpolymer auf die Trennleistung und den Permeatfluss ausübt, wurden aus den verschiedenen Polymeren (1a-1j) Membranen aus einer THF- und einer DCM-Lösung hergestellt und in der Pervaporationsapparatur vermessen. Als Referenz diente das Polymer 0a.

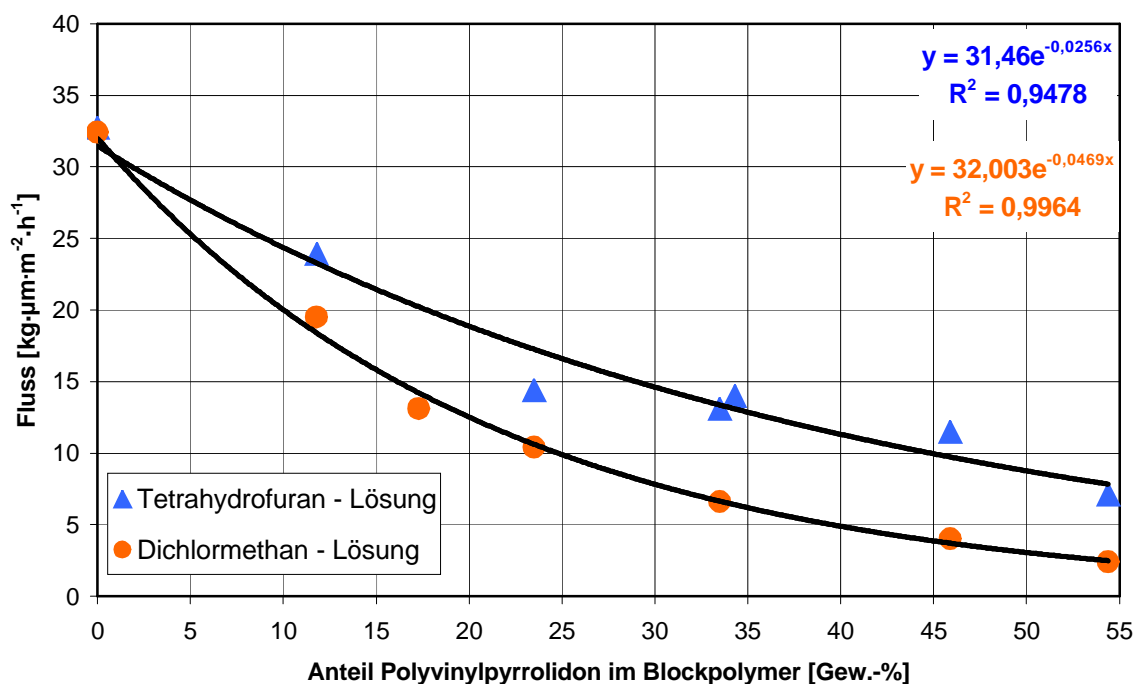


Abb. 5.22 Permeatfluss von Membranen aus PI-b-PVP in Abhängigkeit des Polyvinylpyrrolidonanteils und des verwendeten Lösemittels zur Membranherstellung bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan Gemischs (50:50) bei 60°C; Permeatdruck 20 mbar

Beim Referenzpolymer 0a ist keinerlei Einfluss des Lösemittels auf den Fluss festzustellen (Abb. 5.22). Der transmembrane Fluss ist mit 32,7 bzw. mit 32,4 kg·µm·m⁻²·h⁻¹ konstant. Ein

Unterschied im Fluss wäre nicht zu erwarten gewesen. Aus **Abbildung 5.22** ist ersichtlich, dass mit zunehmenden Masseanteil an PVP im Blockpolymeren der Permeatfluss kleiner wird. Der Abfall des normalisierten Flusses erfolgt exponentiell, welches durch das große Bestimmtheitsmaß deutlich wird. Das verwendete Lösemittel zur Herstellung der Membranen zeigt bei allen Blockpolyimiden einen signifikanten Einfluss. Alle Membranen, die aus einer DCM-Lösung hergestellt wurden, zeigen deutlich kleinere Flüsse als Membranen aus THF-Lösung.

Der Einfluss des Lösemittels spiegelt sich ebenfalls in den Selektivitäten der Membranen wieder (**Abb. 5.23**).

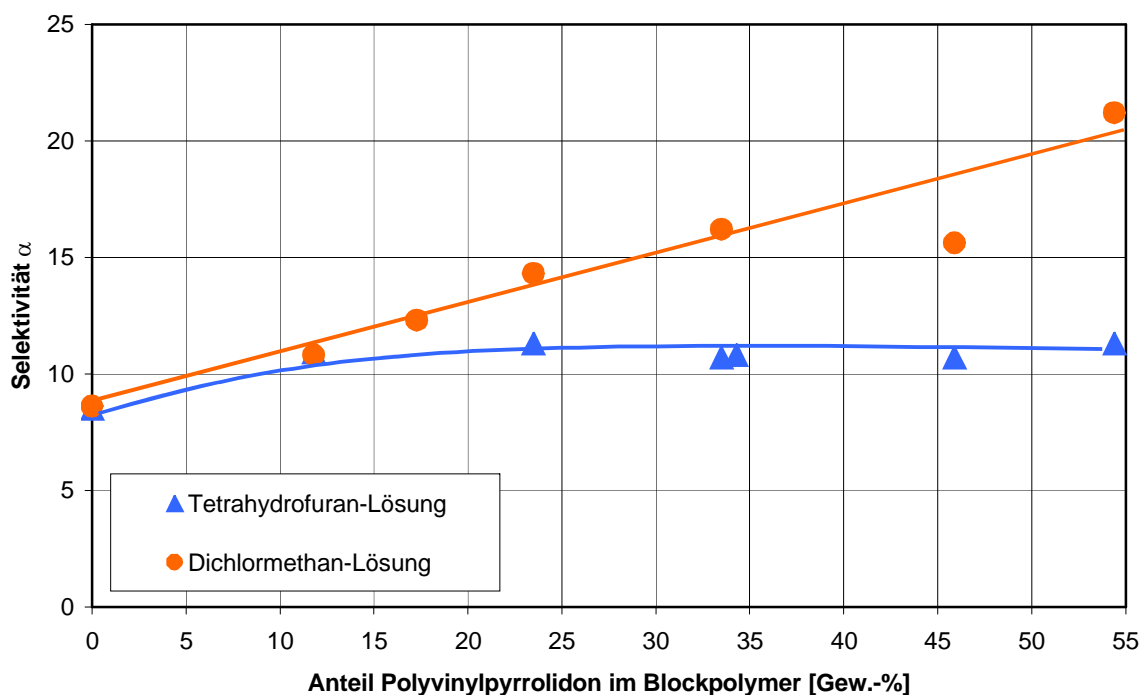


Abb. 5.23 Selektivität von Membranen aus Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren in Abhängigkeit des Polyvinylpyrrolidonanteil und des verwendeten Lösemittels zur Membranherstellung bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan Gemischs (50:50) bei 60°C; Permeatdruck 20 mbar

Die Blockpolyimide besitzen eine deutlich größere Selektivität als das Referenzpolymer 0a (**Abb. 5.23**). Besonders interessant ist, dass die Selektivität bei den Membranen die aus THF-Lösung hergestellt wurden von 8,5 beim Referenzpolymer auf ungefähr 10,5 ansteigt und dann mit zunehmenden PVP-Anteil konstant bleibt. Bei den Membranen aus DCM-Lösung hingegen ist ein annähernd linearer Anstieg der Selektivität mit dem PVP-Anteil im Blockpolymer zu beobachten. Die Selektivität steigt von 8,6 beim Referenzpolymer auf 21,2 beim Blockpolyimid mit einem PVP-Anteil von 54 Gew.-% an. Diese Unterschiede in der

Trennleistung der Membranen sind erneut mit der unterschiedlichen Löslichkeit der Blockkomponenten in den Lösemitteln zu erklären. Der Volumenanteil des PVPs, welcher durch die Solvataion des THFs möglich ist, beschränkt sich auf ein Maximum. Eine weitere Erhöhung des PVP-Anteils durch einen größeren Masseanteil führt zu keiner weiteren oder nur zu einer minimalen Vergrößerung des Volumens. Das solvatisierte Knäulvolumen ist größer als das Volumen des nichtsolvatisierten Knäuls. Dadurch ist der Volumenanteil des PVPs in der Membran trotz steigendem Masseanteil im Blockpolymer nahezu konstant. Hieraus würde eine konstante Selektivität bei zunehmendem Masseanteil von PVP im Blockpolymer resultieren. Anders verhält es sich bei den Membranen aus DCM-Lösung. Hier führt auf Grund der guten Löslichkeit des PVPs ein größerer Massenanteil auch zu einem höherem Volumenanteil, welches sich in einer größeren Selektivität widerspiegelt. Einflüsse durch unterschiedliche Morphologien in der Membran können auch hier nicht ausgeschlossen werden.

5.4.1.2 Freie Carbonsäuregruppen im Polymer

Freie Carboxylgruppen in Polyimiden dienen in der Regel zur Vernetzung der Membran, um die chemische Stabilität zu verbessern. Unvernetzt zeigt sich bei diesen Membranpolymeren, dass die Quellsistenz durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Carbonsäuregruppen größer wird, da die Polymerketten dichter gepackt werden. Durch den Einbau von DABA-Einheiten in den Polyimidblock wurde die Löslichkeit in THF bzw. DCM deutlich geringer. Das Polymer 4c, welches ein Verhältnis von 4MPD:DABA von 4:1 aufweist, ist unlöslich in diesen Lösemitteln. Es sollte untersucht werden, wie sich die DABA-Gruppen in den Blockpolyimiden auf die Trennleistung der Membran auswirken. Alle Membranen wurden aus einer DCM-Lösung hergestellt. Die Ergebnisse wurden mit den Pervaporationsdaten der Polyimide auf Basis von 6FDA-4MPD/DABA (m:n) verglichen. Als zu trennendes Gemisch diente Toluol und iso-Oktan im Verhältnis 50:50.

Die **Abbildungen 5.24** und **5.25** zeigen die Ergebnisse der Pervaporationsexperimente. Wie zu erwarten, fällt der Permeatfluss bei den Copolyimiden mit zunehmenden DABA-Anteil linear von ca. $50 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ beim 6FDA-4MPD auf ungefähr $17 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ beim 6FDA-4MPD/DABA (4:1) ab. Gleichzeitig steigt die Selektivität der Membranen von 6,9 auf 11,3 an.

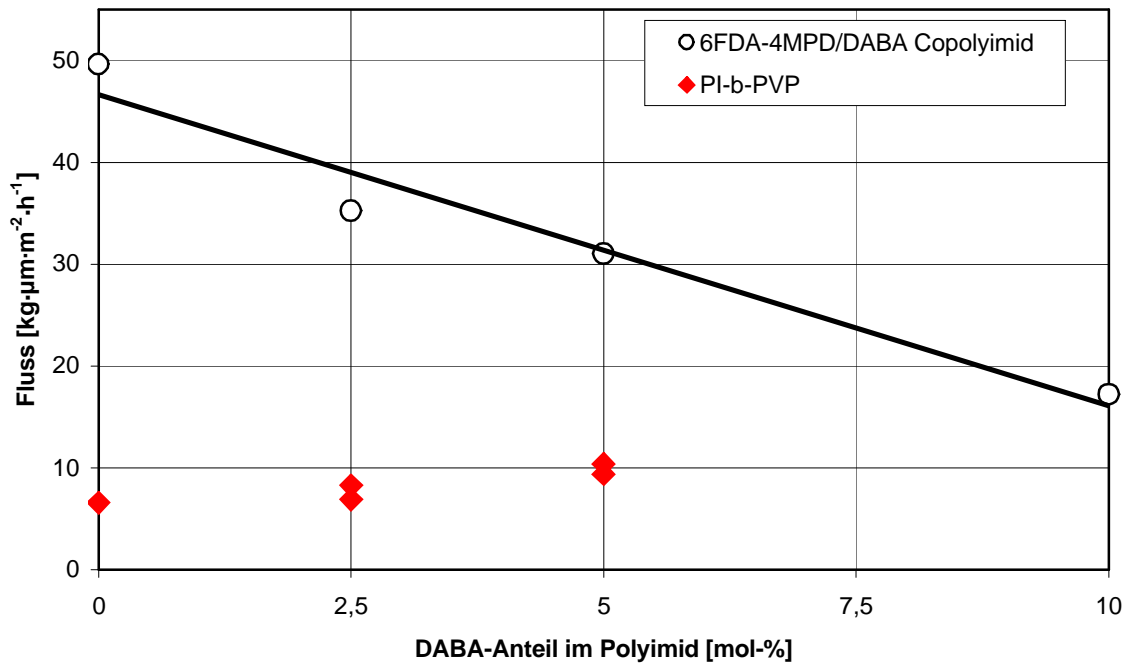


Abb. 5.24 Permeatfluss von Membranen aus Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren und 6FDA-4MPD/DABA Copolyimiden in Abhängigkeit des DABA-Anteils bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan Gemischs (50:50) bei 60°C; Permeatdruck 20 mbar

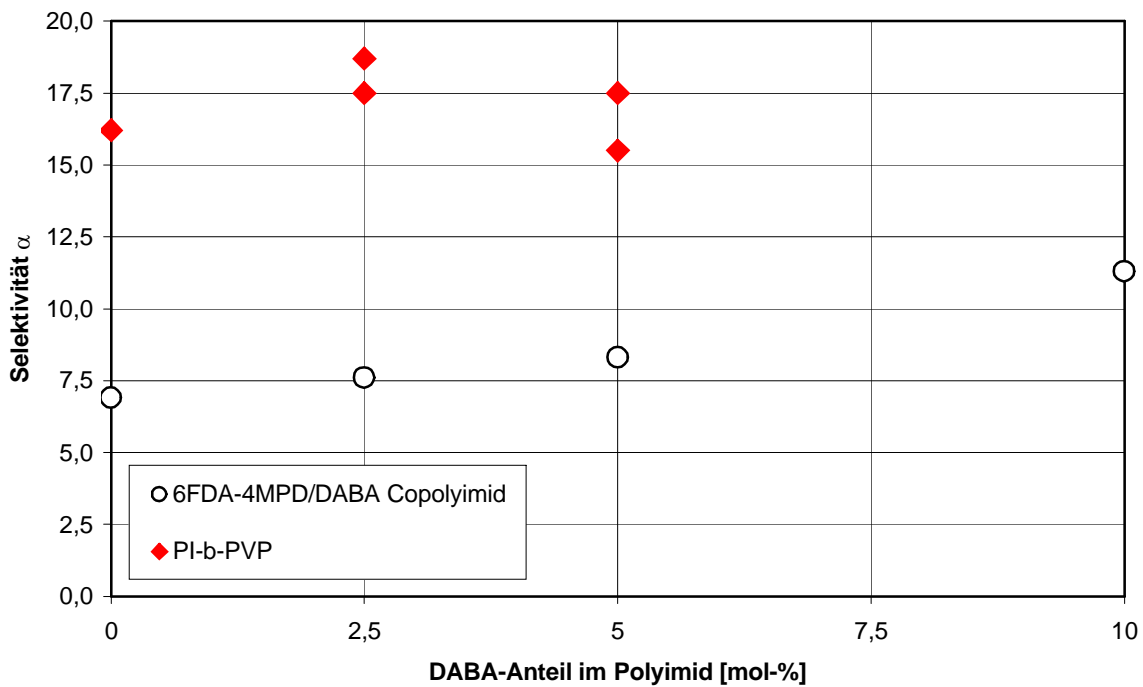


Abb. 5.25 Selektivität von Membranen aus Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren und 6FDA-4MPD/DABA Copolyimiden in Abhängigkeit des DABA-Anteils bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan Gemischs (50:50) bei 60°C; Permeatdruck 20 mbar

Bei den Blockpolyimiden ist festzustellen, dass der Fluss durch die Membran trotz zunehmendem DABA-Anteil nicht kleiner wird. Der Permeatfluss steigt sogar leicht von 6,6 auf zirka $10 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ an. Es stellt sich die Frage, warum keine Abnahme des Flusses zu beobachten ist. Zwar schwanken die hergestellten Blockpolyimide im PVP-Anteil, jedoch ist der Unterschied zwischen dem Blockpolyimid ohne DABA (1e) und dem 4MPD:DABA-Blockpolyimid 9:1 (4b) gerade einmal 2,7 Gew.-%. Durch die Tatsache, dass mit zunehmenden PVP-Anteil der transmembrane Fluss kleiner wird, kann über die in **Abbildung 5.22** ermittelte Exponentialfunktion der theoretische transmembrane Fluss eines Blockpolymers ohne DABA-Gruppen berechnet werden. Hierdurch lässt sich der Effekt des PVP-Anteils auf den Fluss besser abschätzen.

Tabelle 5.2 Theoretisch berechnete und experimentell gefundene Permeatflüsse von Blockpolyimiden

Polymer	PVP-Anteil [Gew.-%]	Permeatfluss [$\text{kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$]	
		berechnet ¹⁾	experimentell
1e	33,5	6,7	6,6
4a	32,1	7,1	7,6
4b	30,8	7,5	9,9

¹⁾berechnete Werte beziehen sich auf Blockpolyimide auf Basis von 6FDA/ACVC(19:1)-4MPD-b-PVP

Der berechnete Anstieg im Fluss durch den kleineren PVP-Anteil ist mit $0,8 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ vergleichsweise gering. Besonders beim Polymer 4b ist der Unterschied zwischen berechnetem und experimentell ermitteltem Fluss mit zirka 30% ausgesprochen groß. Dieses unerwartete Verhalten der Blockpolyimide könnte erneut durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Anders als bei den 6FDA-4MPD/DABA Copolyimiden, bei denen sich Wasserstoffbrückenbindungen durch eine größere Packungsdichte bemerkbar machen, führt das Ausbilden von Wasserstoffbrücken bei den Blockpolyimiden zu einem größeren freien Volumen. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich starke Komplexe zwischen Carbonsäuregruppen und dem Lactamring des PVPs ausbilden können^{[81],[91],[95]}. Bei den Blockpolyimiden könnte dies dazu führen, dass sich die Polymerketten nicht mehr so dicht packen können, da sich inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.

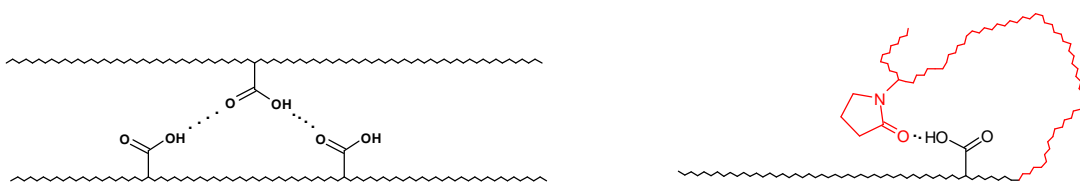


Abb. 5.26 Ausbildung von Wasserstoffbrücken bei Copolyimid (links) und Polyimid-PVP-Blockpolymer (rechts)

Auf Grund des steifen Polymergrundgerüsts des Polyimids müsste sich der PVP-Block bei den Brückenbindungen knäulen bzw. zwischen die Polyimidketten begeben. Durch dieses Verhalten würde die Ordnung der Polymerketten verkleinert und die Packungsdichte sinkt. Ferner könnten durch diesen Prozess weitere Hohlräume entstehen, wodurch das freie Volumen ansteigen würde. Dies würde sich in einer größeren Permeabilität widerspiegeln.

Bei der Selektivität macht sich dieser Effekt ebenfalls bemerkbar. So steigt die Trennleistung der Membran bei den 6FDA-4MPD/DABA Copolyimiden mit zunehmenden DABA-Anteil an. Bei den Blockpolyimiden steigt die Selektivität von etwa 16 auf 17,5 weniger ausgeprägt als bei den Copolyimiden. Dies ist auf die weniger dicht gepackte Polymerstruktur zurückzuführen. Teilweise ist bei den Blockpolyimiden mit einem DABA-Anteil von 5 mol-% im Polyimidblock ein leichter Rückgang in der Selektivität zu beobachten.

5.4.2 Einfluss des Polyvinylpyrrolidonanteils auf die Sorptions- und Diffusionsselektivität

Die bisherigen Ergebnisse der Pervaporationsexperimente zeigten, dass die Trennleistung mit zunehmendem PVP-Anteil größer wird. Da die Trennleistung einer Membran ein Produkt aus der Sorptions- und der Diffusionsselektivität ist, stellt sich die Frage, wie sich der PVP-Anteil auf beide Parameter auswirkt. Generell sollte durch den polaren Charakter des PVPs die Sorptionsselektivität ansteigen, da Toluol stärker polarisierbar ist und einen größeren Löslichkeitskoeffizienten aufweist^[61]. Um dies zu überprüfen wurden die Sorptionsselektivitäten verschiedener Membranen bestimmt. Dazu wurden kleine Membranstücke von ca. 20 mg (hergestellt aus DCM-Lösung) in einer Toluol/iso-Oktan-Mischung (50:50) eingelegt. Die Membranen wurden 72 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 24 Stunden bei der Messtemperatur von 60°C gelagert. Schließlich wurden die Filme aus der Lösung entfernt, mit einem Tuch abgetrocknet und in einem Headspacevial in 1 mL DMAc gelöst. Das Verhältnis des sorbierten Toluols zu dem des sorbierten iso-Oktans wurde mittels Headspace-GC ermittelt. Von jedem untersuchten Membranpolymer wurde eine fünffache Bestimmung durchgeführt. Durch die Ergebnisse konnte die Sorptionsselektivität der Membranen bestimmt werden. Die Diffusionsselektivität errechnete sich nach folgender Formel:

$$\alpha^{\text{diffusion}} = \frac{\alpha^{\text{Pervap}}}{\alpha^{\text{sorption}}} \quad (5-5)$$

Dabei ist α^{Pervap} die experimentell ermittelte Gesamtselektivität, welche in **Abbildung 5.23** dargestellt wird.

Ähnlich wie die Gesamtselektivität, zeigen sowohl die Sorptions- als auch die Diffusionsselektivität einen linearen Anstieg mit zunehmenden PVP-Anteil im Polymer (**Abb. 5.27**). Dabei fällt auf, dass der PVP-Anteil in der Membran einen weniger starken Einfluss auf die Sorptions- als auf die Diffusionsselektivität besitzt. Es ist zu vermuten, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten der Permeanden durch den polaren Charakter des PVP-Blockes unterschiedlich stark beeinflusst wird. Ein Einfluss von Mikrodomänen, welche durch Mikrophasenseparation im Blockpolymer entstehen, kann ebenso nicht ausgeschlossen werden.

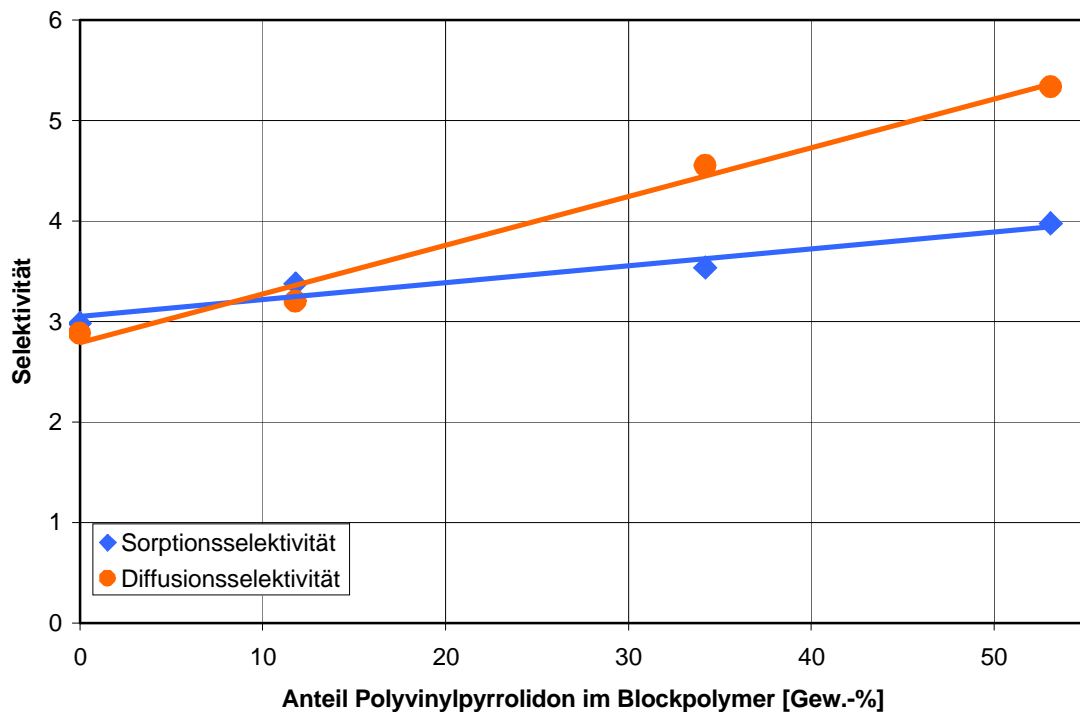


Abb. 5.27 Sorptions- und Diffusionsselektivität von Membranen aus Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren in Abhängigkeit des PVP-Anteils bei der Trennung eines Toluol/iso-Oktan Gemischs (50:50), bei 60°C und 20 mbar Permeatdruck

5.4.3 Trennverhalten bei variiertes Feedzusammensetzung

Anhand eines Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren sollte die Anreicherung von Aromaten im Permeat bei unterschiedlicher Konzentration im Feed untersucht werden. Hierzu wurden Membranen aus einem Blockpolyimid mit einem PVP-Anteil von 34 Gew.-% (Polymer 1g) aus DCM-Lösung hergestellt und die Trennleistung bei wechselnder Zusammensetzung eines Toluol/iso-Oktan-Gemischs untersucht.

Die **Abbildungen 5.28** und **5.29** zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen. Mit zunehmendem Aromatenanteil im Feed ist ein Anstieg des Flusses zu beobachten. Bei einer Toluolkonzentration von 18 Gew.-% ist der Permeatfluss kleiner als $0,05 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Eine genaue Bestimmung des Flusses und des Permeats ist auf Grund der geringen Masse nicht möglich. Es ist allerdings auffällig, dass der Fluss bei einer Feedkonzentration von 50 Gew.-% Toluol mit $3,6 \text{ kg} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ um ca. 40% kleiner ist als in vorangegangenen Untersuchungen (**Abb. 5.22**). Normalerweise sollte der Permeatfluss bei beiden Untersuchungen gleich sein. Durch eine Wiederholung der Experimente konnten beide Flüsse reproduziert werden. Der deutlich kleinere Fluss bei einer Konzentration von 50 Gew.-% Toluol könnte auf den sehr kleinen vorangegangenen Aromatenanteil zurückzuführen sein. Die niedrigen Konzentrationen an Toluol führen zu einer geringen Quellung, welche sich in einem kleineren Permeatfluss widerspiegelt. Ein Anstieg des Flusses bei 50 Gew.-% Toluol im Feed konnte über einen Zeitraum von 7 Tagen nicht beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass die Quellung der Membran ausgesprochen langsam voranschreitet und dadurch kein signifikanter Anstieg im Fluss (bei 50 Gew.-% Toluol) zu beobachten ist. Bei einer weiteren Erhöhung des Aromatenanteils bei beiden Membranen zeigte sich, dass der Reinstofffluss von Toluol in beiden Fällen gleich groß ist. Das Konditionieren der Membran, d.h. eine Quellung mit reinem Toluol, führt bei den neuartigen Blockpolyimiden zu einem erhöhten Permeatfluss. Die Messungen zu niedrigen Konzentrationen zeigten einen deutlich größeren Fluss als bei den unkonditionierten Membranen. So ist der Permeatfluss der konditionierten Membran bei 18 Gew.-% Toluol im Feed 80 mal größer. Bei einem Aromatenanteil von 31 Gew.-% ist immer noch ein fünffach größerer Fluss zu beobachten. Diese Quellungseffekte führen bei den untersuchten Membranen zu einer schlechteren Anreicherung des Toluols im Permeat, was besonders bei niedrigen Toluolkonzentrationen im Feed deutlich wird.

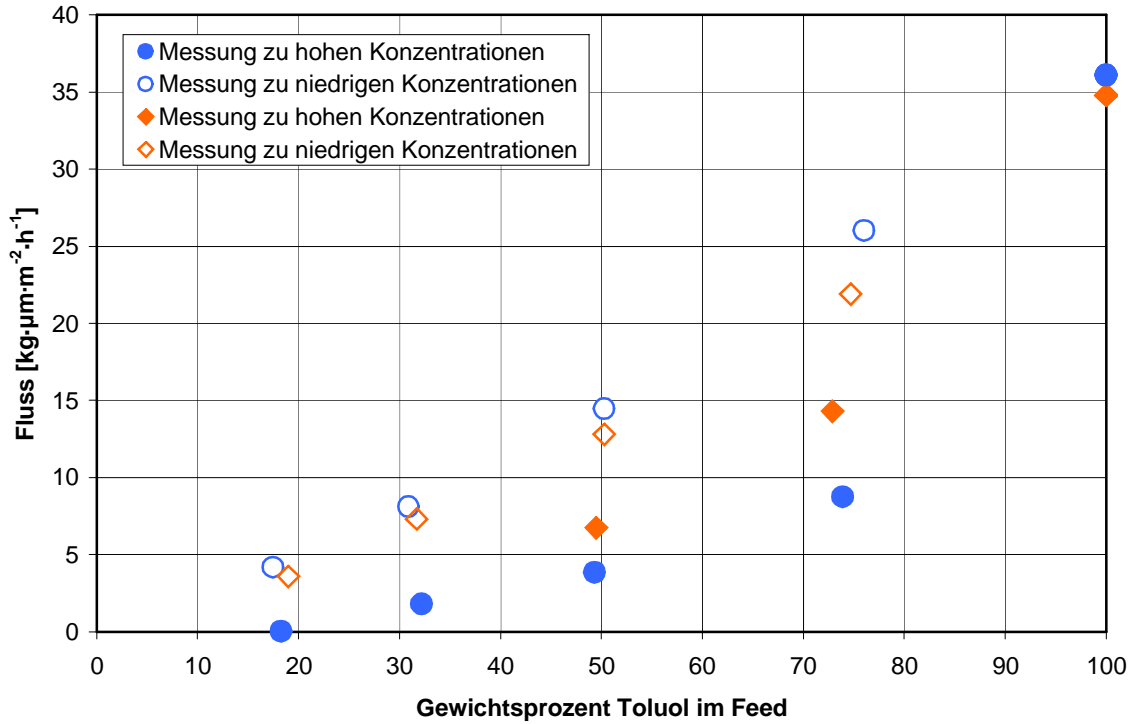


Abb. 5.28 Permeatfluss zweier Membranen aus Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren mit 34 Gew.-% PVP als Funktion der Toluolkonzentration im Feed eines Toluol/iso-Oktan Gemischs bei 60°C; Permeatdruck 20 mbar

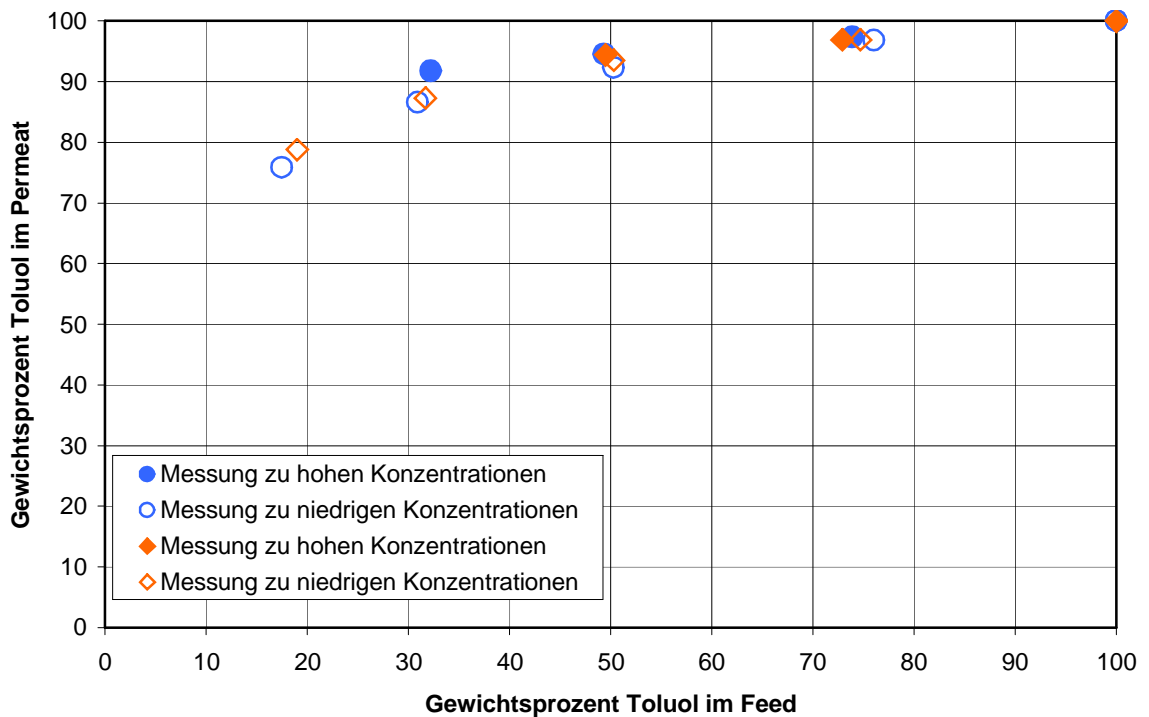


Abb. 5.29 Anreicherung von Toluol im Permeat zweier Membranen aus Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren mit 34 Gew.-% PVP als Funktion der Toluolkonzentration im Feed eines Toluol/iso-Oktan Gemischs bei 60°C; Permeatdruck 20 mbar

5.4.4 Vergleich mit anderen Membranmaterialien

Um die Trennleistung und den transmembranen Fluss einer Membran besser beurteilen zu können ist es wichtig, die Membranperformance mit anderen Membranmaterialien zu vergleichen. Robeson^[55] fand heraus, dass eine Korrelation zwischen transmembranem Fluss und Trennleistung besteht. In der Regel sind beide Parameter gegenläufig. Wird der Fluss gegen die Selektivität in einem Graphen aufgetragen, so findet sich in den meisten Fällen eine Art obere Grenze, die sogenannte upper-bound^[55]. Membranmaterialien mit besonders guter Performance befinden sich (weit) oberhalb dieser Grenze.

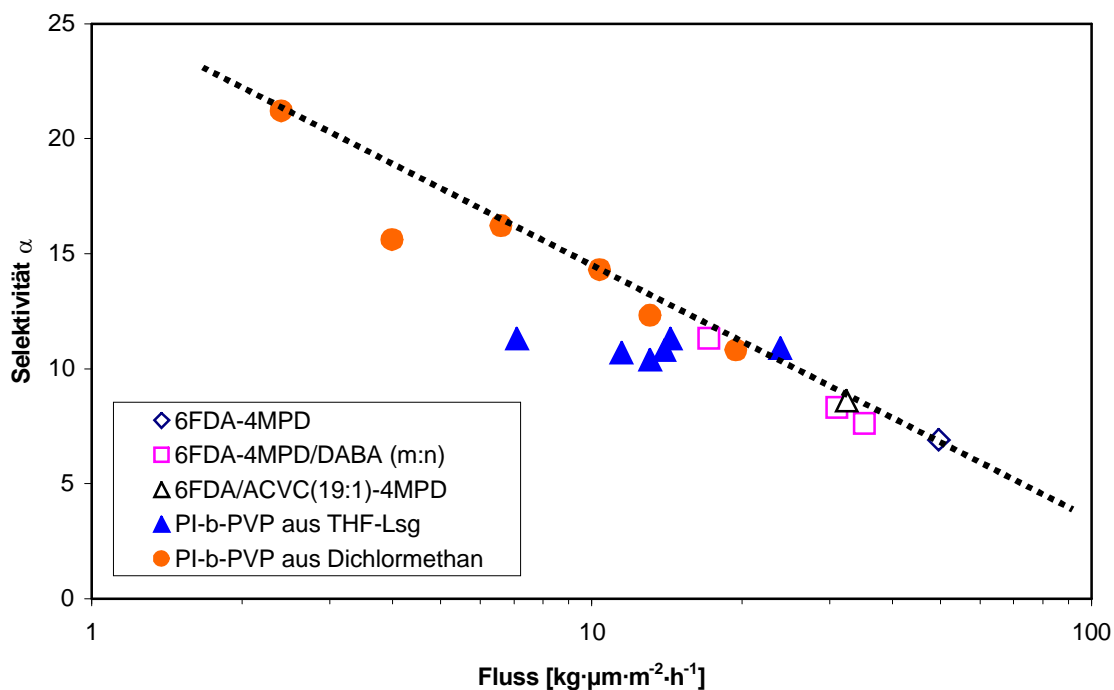


Abb. 5.30 Upper-bound-Diagramm von untersuchten (Co)Polyimiden und Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren in der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen (50:50) bei 60°C und 15-25 mbar Permeatdruck

Das upper-bound-Diagramm der in dieser Arbeit untersuchten Co- und Blockpolyimide zeigt, dass sich alle Membranmaterialien auf oder in der Nähe der upper-bound befinden. Nur die Membranen aus den PI-b-PVP, welche aus THF-Lösung hergestellt wurden, liegen etwas unterhalb der Grenze (**Abb. 5.30**).

Ein direkter Vergleich mit anderen Pervaporationsdaten aus der Literatur gestaltet sich schwierig. Viele Wissenschaftler arbeiten in der Regel mit einer Aromaten/Aliphaten-Mischungen im Gewichtsverhältnis von 50:50. Die Temperaturen der

Pervaporationsexperimente sind hingegen nicht einheitlich. Bei höheren Temperaturen steigt der transmembrane Fluss meist an und die Trennleistung wird häufig schlechter. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich nur mit Pervaporationsdaten sinnvoll, die unter gleichen Bedingungen ermittelt wurden. **Tabelle 5.3** gibt die Pervaporationsdaten unterschiedlicher Membranmaterialien bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen wieder.

Tabelle 5.3 Pervaporationsdaten aus der Literatur für die Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen

Polymer	Toluol im Feed [Gew.-%]	Temperatur [°C]	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität α	Referenz
DSDA-DBBT	60	60	1,2	155	[61]
DSDA-TrMPD/DEB (3:1) +TCNE	45	70	1,1	330	[135]
DSDA-DBBT	59	80	2,8	113	[61]
P(MA-co-AS)	50	100	26	13	[66]
P(EA-co-AS)	50	100	350	3,8	[67]
P(BAc-co-AS)	50	100	850	2,5	[67]
6FDA-TrMPD	50	100	80	3,3	[136]
PET	50	170	4,5	23	[137]
PI-b-PVP (34% PVP)	50	60	6,8	17	-

DSDA-DBBT: Polyimid aus 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid und Dimethyl-3,7-diaminobenzothiophen-5,5'-dioxid; **DSDA-TrMPD/DEB(3:1)+TCNE**: Polyimid aus 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid, 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylendiamin und 2,2'-Diethylnylbenzidin vernetzt mit 10 Gew.-% Tetracyanoethylen; **P(MA-co-AS)**: Copolymer aus Methylacrylat und Acrylsäure vernetzt mit 3 Gew.-% Aluminiumacetylacetonat; **P(EA-co-AS)**: Copolymer aus Ethylacrylat und Acrylsäure vernetzt mit 6 Gew.-% Aluminiumacetylacetonat; **P(BAc-co-AS)**: Copolymer aus Butylacrylat und Acrylsäure vernetzt mit 6 Gew.-% Aluminiumacetylacetonat; **6FDA-TrMPD**: Polyimid aus 4,4'-Hexafluoroisopropylidendi(phthalsäureanhydrid) und 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylendiamine; **PET**: Polyethylenterephthalat

Im direkten Vergleich mit Polyimiden, welche Sulfolanderivate^[61] oder Sulfongruppen^[135] in der Hauptkette tragen, zeigen die Blockpolyimide eine kleinere Trennleistung. Der transmembrane Fluss der PI-b-PVP Membran ist deutlich größer. Es ist zu vermuten, dass die Mikrophasenseparation des PVP-Blocks in der Polyimidmatrix zu den signifikant kleineren Trennleistungen führt. Bei den Polyimiden, die Hao^[61] oder Fang^[135] herstellten und untersuchten, handelte es sich um statistische Copolymere, welche nicht zu einer Mikrophasenseparation neigen. Die aromatische Sulfongruppen sind bei diesen Polymeren homogen in der Matrix verteilt. Bei den PI-b-PVP Membranen ist davon auszugehen, dass sich vereinzelt lokal große Konzentrationen von PVP in der Membran befinden. Dies würde die deutlich kleinere Trennleistung der Membran erklären. Ein Vergleich mit anderen Membranmaterialien, wie zum Beispiel den gummiartigen

Copolymerisaten aus Acrylaten und Acrylsäure^{[66],[67]} ist auf Grund der unterschiedlichen Messtemperaturen nicht möglich. Es ist davon auszugehen, dass diese Membranmaterialien bei ähnlichen Temperaturen größere transmembrane Flüsse und kleinere Selektivitäten zeigen würden.

Um die Blockpolyimide mit Trenndaten aus vorangegangenen Arbeiten vergleichen zu können, wurden Membranen aus PI-b-PVP (PVP-Anteil 34,2 Gew.-%) mit anderen Aromaten/Aliphaten-Mischungen bei 60°C untersucht. **Tabelle 5.4** gibt die Ergebnisse der Trennexperimente wieder.

Tabelle 5.4 Pervaporationsdaten von Blockpolyimidmembranen für die Trennung unterschiedlicher Aromaten/Aliphaten-Mischungen (50:50) bei 60°C und 15-25 mbar Permeatdruck

Aromaten/Aliphaten-Mischung	Fluss [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	Selektivität α
Toluol / iso-Oktan	6,8	17,2
Toluol / Cyclohexan	9,9	4,1
Toluol / n-Heptan	14,1	2,8

Bei der Trennung von Toluol und iso-Oktan besitzt das Blockpolyimid die höchste Trennleistung. Die Selektivität der Membran in der Separation von Toluol aus Gemischen mit anderen Aliphaten nimmt in der Reihenfolge von verzweigten über cyclische zu linearen Aliphaten hin ab. Dies ist primär auf die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der Aliphaten in der Membran zurückzuführen. Dennoch ist ein Rückgang der Selektivität in der Trennung von Toluol/iso-Oktan zu Toluol/Cyclohexan von 17,2 auf 4,1 immens. Im Vergleich mit vernetzten Polyimiden auf Basis von 6FDA-4MPD/DABA (m:n)^[46] ist die Trennleistung des Blockpolyimids in der Toluol/Cyclohexan-Trennung nicht signifikant besser. Das PI-b-PVP ist direkt auf der upper-bound wiederzufinden (**Abb. 5.31**).

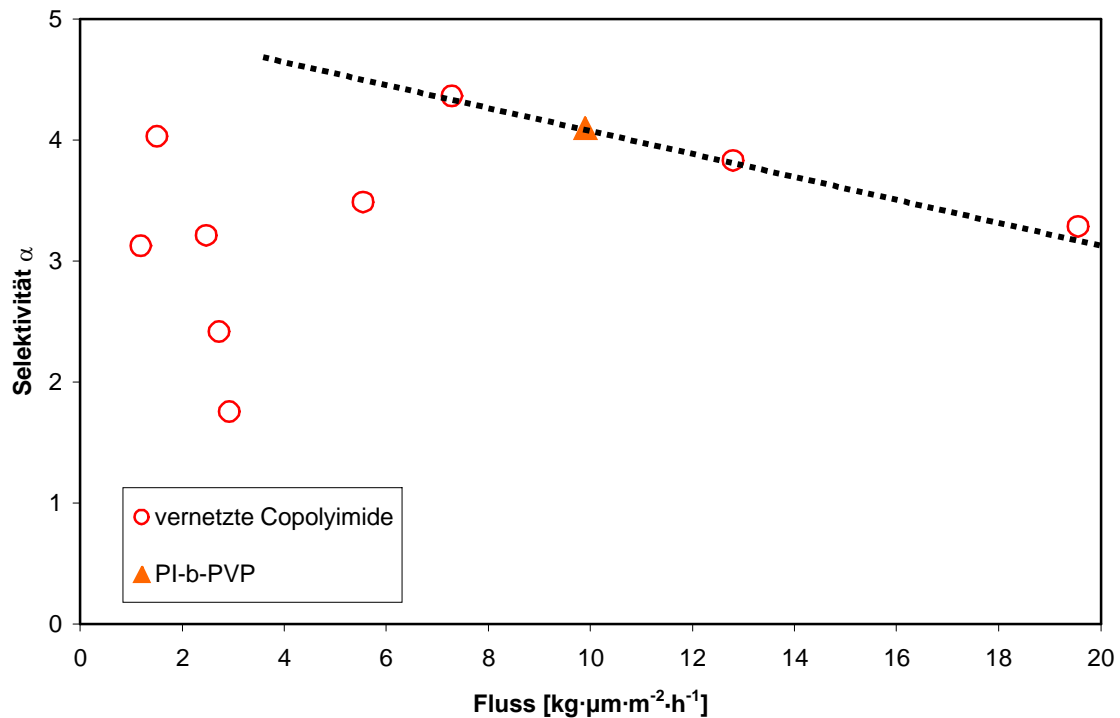


Abb. 5.31 Upper-bound-Diagramm von vernetzten Copolyimiden^[46] und Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymer (34,2 Gew.-% PVP) in der Trennung von Toluol/Cyclohexan-Gemischen (50:50) bei 60°C und 15-25 mbar Permeatdruck

5.4.5 Ausblick zur Verwendung der Blockpolyimide bei anderen Trennproblemen

Die neuartigen Blockpolyimide zeigten in der Aromaten/Aliphaten-Trennung eine gute Membranperformance. Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Blockkomponenten könnten diese neuen Polymere durchaus auch bei anderen Trennproblemen genutzt werden. Denkbare Beispiele gibt es viele. So werden Polyimide derzeit bereits im Bereich der Gastrennung eingesetzt^{[59],[138]}. Membranen aus PVP können bei der Olefin/Paraffin-Trennung mit Silberionen dotiert und als Facilitated Transport Membranen eingesetzt werden. Die Dotierung mit Silberionen führt dabei zu einer gesteigerten Selektivität und Permeabilität^{[138],[139],[140],[141]}. Die Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymere könnten ebenfalls als Facilitated Transport Membranen zum Einsatz kommen, wobei der PVP-Block zur Komplexierung der Silberionen dienen könnte, während der Polyimidblock die nötige Stabilität der Membran gewährleisten würde.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für diesen Membrantyp könnte zum Beispiel die Abwasseraufbereitung sein. In diesem Abschnitt sollte durch Screeningversuche untersucht

werden, ob die neuen Blockpolyimide auch für die Trennung von organisch-wässrigen Stoffgemischen nutzbar sind. Eine vorangegangene Arbeit von Pithan, zur Nutzung von vernetzten Copolyimidmembranen zur Auftrennung von Phenol/Wasser-Gemischen, zeigte, dass Polyimide hier ebenfalls verwendbar sind^[46]. Die transmembranen Flüsse dieser Membranen waren jedoch relativ gering. Die in dieser Arbeit hergestellten Blockpolyimide könnten ein attraktives Membranmaterial für dieses Trennproblem sein. Durch den hydrophilen Charakter des PVP-Blockes sollte der transmembrane Fluss durch die Membran größer werden. Des Weiteren ist aus der Literatur bekannt, dass PVP eine hohe Affinität zu Phenol und Polyphenolen besitzt^{[81],[142]}. Dies könnte zu einem gesteigerten Stofffluss bei gleichbleibender oder verbesserter Selektivität führen.

Um diese These zu überprüfen wurden Pervaporationsexperimente mit einer wässrigen Phenollösung (4,7 Gew.-% Phenol) bei 40°C durchgeführt. Der Phenolanteil von 4,7 Gew.-% wurde gewählt, da Pithan zeigte, dass unkonditionierte Copolyimidmembranen bei diesem Phenolgehalt nur unzureichende Flüsse und Selektivitäten bei einer Temperatur von 60°C aufweisen^[46]. Die kleinere Temperatur von 40°C diente dazu die Bedingungen in der Industrie nachzustellen. Ein Aufheizen des Abwasserstroms auf höhere Temperaturen würde dort zu weiteren Kosten führen. Die Trennexperimente wurden an einer speziellen von Mixa^[143] entwickelten Pervaporationsanlage durchgeführt.

Die Membranherstellung erfolgte aus einer Dichlormethanolösung. Die Membranen wurden vom Untergrund abgelöst und ohne Trocknung in den Pervaporationsexperimenten verwendet. Die Feed- und Permeatproben wurden in ein definiertes Volumen überführt, und der Phenolgehalt mittel HPLC bestimmt. Die **Abbildungen 5.32** und **5.33** geben Aufschluss über die Ergebnisse der Phenolabtrennung.

Wie zu erwarten war, steigt der Stofffluss durch die Membran mit zunehmenden PVP-Anteil an. Die Auswirkung der Quellung werden ab einem PVP-Anteil von etwa 25 Gew.-% deutlich. Der transmembrane Fluss steigt von $3 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ beim Referenzpolymer (0a) auf $5 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei PI-b-PVP mit 54 Gew.-% PVP an. Die Anreicherung des Phenols bleibt trotz des zunehmenden Stoffflusses konstant. Ein leichter Anstieg in der Selektivität ist festzustellen, der aber als nicht signifikant betrachtet werden kann.

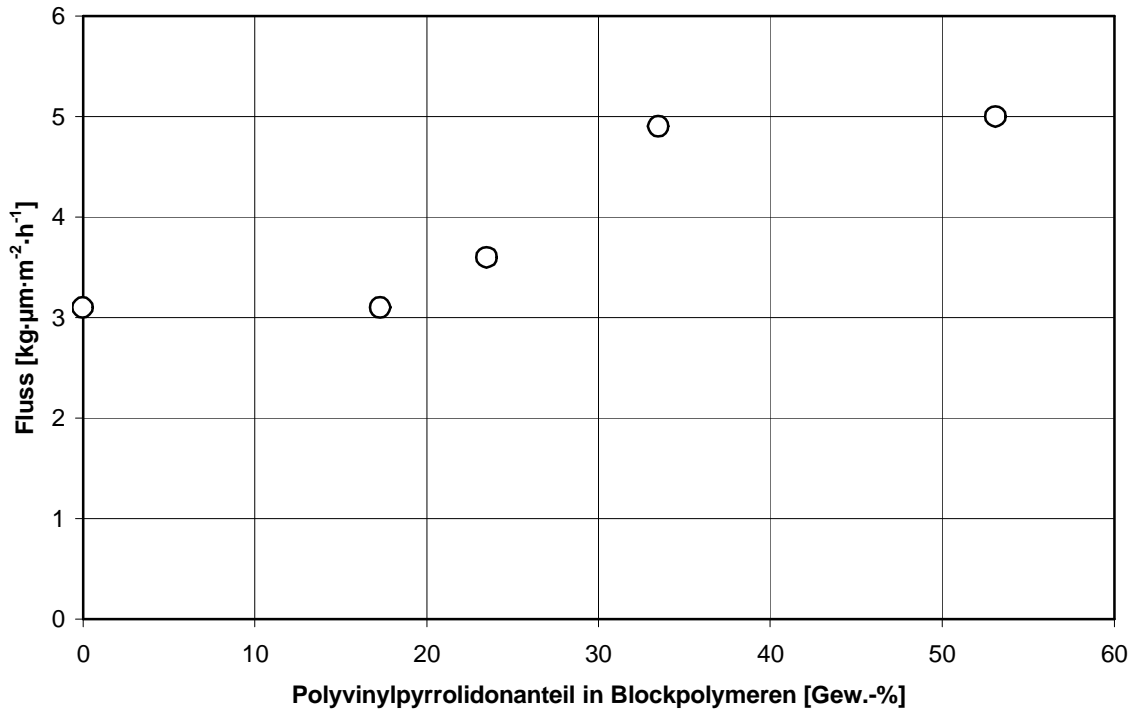


Abb. 5.32 Permeatfluss von Membranen aus Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren in Abhängigkeit des PVP-Anteil bei der Trennung eines Phenol/Wasser-Gemischs (4,7 Gew.-% Phenol) bei 40°C; Permeatdruck 15-25 mbar

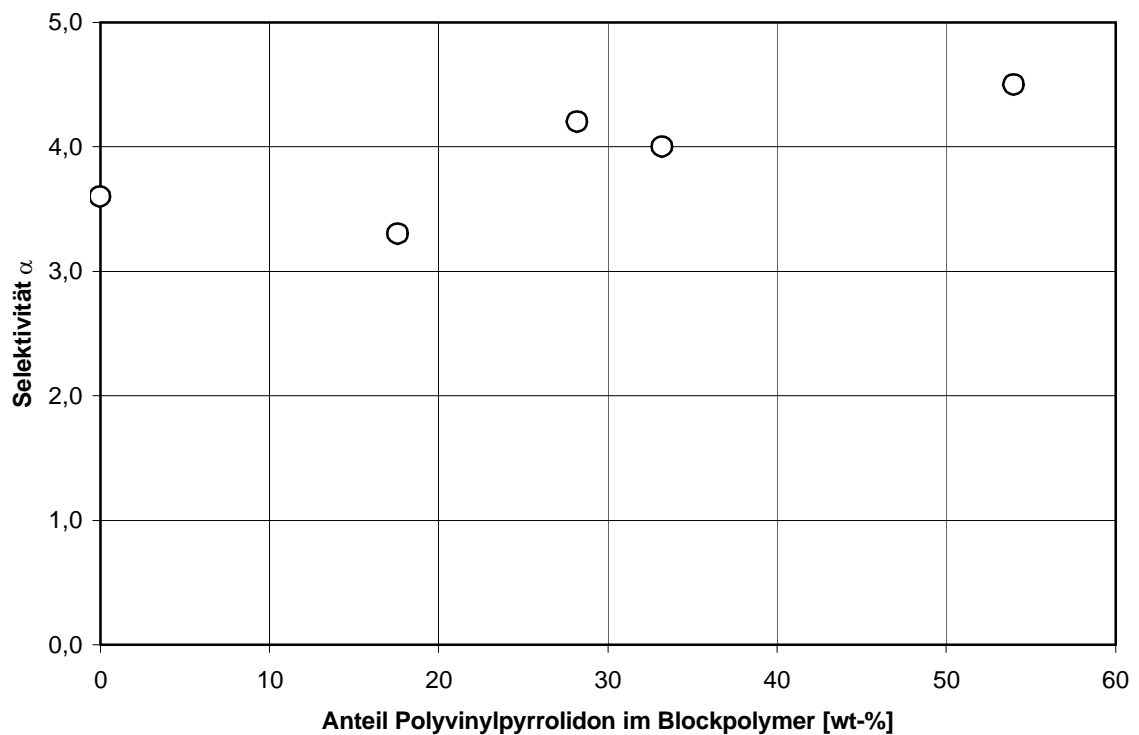


Abb. 5.33 Selektivität von Membranen aus Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren in Abhängigkeit des PVP-Anteils bei der Trennung eines Phenol/Wasser-Gemischs (4,7 Gew.-% Phenol) bei 40°C; Permeatdruck 15-25 mbar

Copolyimide aus 6FDA-4MPD/DABA (4:1), vernetzt mit 1,10-Decandiol, zeigten bei 60°C und einem Phenolanteil von 4,0 Gew.-% einen Fluss $2,3 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Wurde der Phenolgehalt im Feed auf 5,5 Gew.-% erhöht, so stellte sich ein Fluss von zirka $6 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ein. Die Selektivität betrug 1,2 bzw. $4,2^{[46]}$. Die hier untersuchten Blockpolyimide zeigten eine ähnliche Performance bei einer deutlich kleineren Temperatur. Es ist davon auszugehen, dass der Stofffluss der Blockpolyimide bei 60°C deutlich größer als der von Pithan untersuchten Copolyimide ist. Dies müsste in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Ferner könnte die Trennleistung der Blockpolyimide durch Modifikation des Polyimidblockes (stärker fluorierte Monomere) weiter gesteigert werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Lösungsmittel, Monomere und Initiatoren

Lösungsmittel und Chemikalien wurden von Aldrich, BASF AG, Fluka, Lancaster, Merck oder Wako bezogen, und sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4,4'-Hexafluoroisopropylidendi(phthalsäureanhydrid) (Lancaster) wurde vor Gebrauch sublimiert und dicht verschlossen im Dunkeln gelagert.

3,5-Diaminobenzoesäure (Lancaster) wurde aus Wasser umkristallisiert, isoliert mit Eiswasser und mit wenig eiskaltem Aceton gewaschen. Die Trocknung erfolgte im Vakuum bei Raumtemperatur für mindestens sieben Tage.

2,3,4,5-Tetramethylphenylendiamine (Lancaster) wurde aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum für mindesten vier Tage getrocknet.

N,N'-Dimethylacetamid (Aldrich) wurde durch die Reaktion mit Calciumhydrid von Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Vakuum destilliert.

N-Vinylpyrrolidon (BASF AG) wurde über Calciumhydrid gelagert um Feuchtigkeit zu entfernen. Vor jeder Synthese wurde NVP frisch unter Vakuum destilliert.

6.2 Geräte und Methoden

¹H-NMR-Routinespektren wurden in der BASF AG mit einem BRUKER 300 MHz NMR Spektrometer gemessen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan, als Lösemittel deuteriertes Chloroform bzw. Tetrahydrofuran.

Dynamische Differenz Kalorimetrie-[DSC]-Untersuchungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre mit einem METTLER-TOLEDO DSC 30 Gerät durchgeführt. Die Heizrate betrug bei allen Messungen 20°C/min. Alle Polymere wurden zweimal vermessen, wobei die zweite Messung zur Bestimmung von Schmelzpunkt und Glasübergangstemperatur genutzt wurde.

Thermogravimetrische Analysen [TGA] unter einem Stickstofffluss von 10 mL/min erfolgten mit einer METTLER-TOLEDO TGA 50 Thermowaage. Die Proben wurden zunächst bei 100°C für 5 Minuten getrocknet und anschließend mit einer Heizrate von 20°C/min auf 750°C aufgeheizt.

Die **Gelpermeationschromatographie-[GPC]**-Analysen wurden am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Als Trennsäule diente eine MZ-Gel (WSD 300-8mm), als mobile Phase Tetrahydrofuran.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer „Spectrum 1000“ der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Polymerproben wurden entweder mit KBr verpresst oder als Film aus einer Dichlormethanolösung vermessen.

Zur Herstellung von **Schleuderbeschichtungen** [Spinncoating] wurde ein Spinncoater der Firma Convac, Typ Laborbelacker 1001G/ST148 genutzt. Dabei wurden alle Filme mit einer Drehzahl von 3000 Umdrehungen pro Minute aufgetragen.

Kontaktwinkelmessungen wurden an einem Gerät der Firma Krüss, Typ I durchgeführt. Die dünnen Polymerfilme wurden mittels Schleuderbeschichtung aus einer Dichlormethanolösung (10 g/L) auf einen Objektträger aufgetragen, bei 75 °C unter Vakuum getrocknet und vermessen.

Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie-[HPLC]-Messungen zur Bestimmung von Phenol in Feed und Permeatproben wurden am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Als stationäre Phase diente eine unpolare C18 Standardsäule mit einer Länge von 25 cm. Die mobile Phase bestand aus einem Acetonitril-Wasser-Gemisch im Verhältnis 70:30, wobei das Wasser zur Protonierung der Phenolatanionen noch 0,1 Gew.-% Trifluoressigsäure enthielt. Bei einem Fluss von 0,7 mL/min eluiert Phenol nach etwa 4,1 Minuten von der Säule und kann bei 215 nm detektiert werden.

Gaschromatographische [GC] Analysen wurden an zwei unterschiedlichen Geräten und Säulen bestimmt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung von Toluol/iso-Oktan und Toluol/Cyclohexan-Gemischen wurde ein Chromatograph von HP Modell 5980 verwendet. Die Stoffgemische wurden auf einer DB WAX-Säule (0,5 µm, 30m) aufgetrennt. Als Trägergas diente Helium mit einem Fluss von 1mL/min. Das Injektionsvolumen betrug 1 µL. Bei einer Heizrate von 4°C/min und einer Starttemperatur von 50°C eluieren zunächst die

aliphatischen Kohlenwasserstoffe von der Säule. Die Trennung der Toluol/n-Heptan-Gemische erfolgte auf einem Gaschromatographen der Firma Shimadzu (GC 2010). Als stationäre Phase diente eine DB1 Säule.

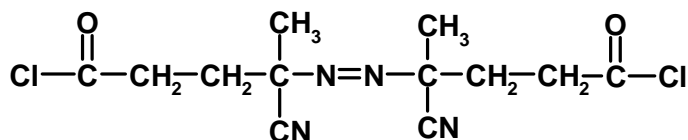
Die Sorptionsselektivität wurde über **Headspace-GC-Messungen** bestimmt. Dazu wurde ein GC-System der Firma Perkin Elmer Sigma 2000 mit einer DB1 Säule (0,25 µm; 30m) und Helium als Trägergas verwendet. Die wie in Kapitel 5.4.2 vorbereiteten Proben wurden 60 Minuten bei 70°C temperiert bevor die Gasphase analysiert wurde. Zur Auftrennung der Komponenten auf der Säule wurde ein Temperaturprogramm mit einer Heizrate von 5°C/min verwendet, wobei die Starttemperatur 50°C und die Endtemperatur 100°C betrug.

6.3 Monomersynthese

4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid):

Die Herstellung des 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid) erfolgte in Anlehnung von die Vorschrift von Meyer et al.^[121]

40g Phosphorpentachlorid wurden in 120 mL Dichlormethan suspendiert und auf eine Temperatur von kleiner 5°C abgekühlt. Anschließend wurden



der gelblichen Suspension 5g 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) in kleinen Portionen langsam zugeführt. Es war darauf zu achten, dass die Temperatur während dieses Prozesses 5°C nicht überschritt. Nach beendeter Zugabe wurde mit 30 mL Dichlormethan nachgespült und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unverbrauchtes Phosphorpentachlorid wurde abfiltriert und das leicht gelbliche Filtrat tropfenweise in 300mL 0°C kaltes, trockenes n-Hexan gegeben und 48 Stunden bei 0°C gelagert. 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid) fiel dabei als weißer flockiger Niederschlag aus. Das Produkt wurde isoliert und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 3,2g ca. 57% der Theorie

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2998; 2948; 2247; 1793; 1445; 1400; 1289; 1233; 1184; 1125; 1050; 964; 881; 766; 685; 619; 499; 437

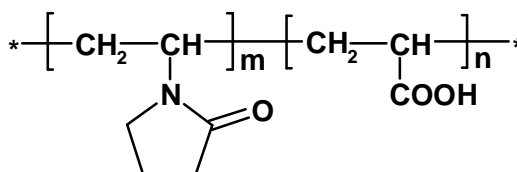
6.4 Polymersynthese

6.4.1 Polyvinylpyrrolidoncopolymere

Die in dieser Arbeit untersuchten Vinylpyrrolidoncopolymere wurden im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit synthetisiert und charakterisiert^[82].

Vinylpyrrolidon-co-Acrylsäure (90:10):

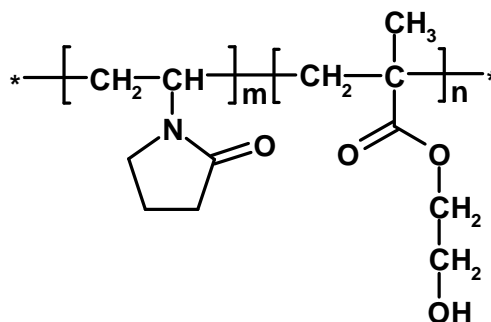
Das Copolymer aus Acrylsäure und N-Vinylpyrrolidon wurde durch Fällungspolymerisation in Essigsäureethylester (EE) hergestellt. In einem 1 L Reaktionsgefäß mit



Ankerrührer wurden 164g EE unter einem leichten Stickstoffstrom auf 75°C aufgeheizt und 1 mL einer Mischung aus 0,33g tertiär-Butylperoktoat und 4,67g EE (Initiator 1) zugesetzt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 4 Stunden jeweils eine Mischung aus 180g N-Vinylpyrrolidon und 78g EE bzw. 20g Acrylsäure und 100g EE zugegeben, wobei dem Reaktionsgefäß während der Zugabe stündlich 1 mL des Initiators 1 zugesetzt wurde. In diesem Zeitraum begann das entstehende Copolymer als feines weißes Pulver auszufallen. Nach Ablauf der 4 Stunden, wurde erneut 1 mL Initiator 1 zugesetzt und eine Stunde bei 75°C gerührt. Um eventuell enthaltenes Restmonomer umzusetzen wurde dem System 1 mL einer Mischung aus 1,00g tertiär-Butylperoktoat und 4,00g EE zugesetzt und bei 90°C eine weitere Stunde gerührt. Eine gaschromatographische Analyse zeigte, dass in der Lösung kein N-Vinylpyrrolidon mehr nachweisbar war. Das Produkt wurde isoliert und bei 75°C unter Vakuum getrocknet.

Vinylpyrrolidon-co-Hydroxyethylmethacrylat (90:10)

Das Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon und Hydroxyethylmethacrylat wurde in wässriger Lösung hergestellt. In einem 1L Reaktionsgefäß wurden 250g Wasser, 0,5g Hydroxyethylmethacrylat und 60g N-Vinylpyrrolidon vorgelegt und 1 mL einer Mischung aus 2,5g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (Wako V50) und 50



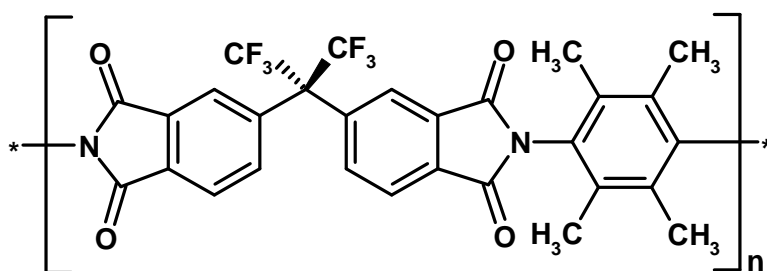
mL Wasser zugesetzt (Initiator 2). Die Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 70°C erhitzt. Bei 70°C wurde eine Mischung aus 19,5g

Hydroxyethylmethacrylat, 120g N-Vinylpyrrolidon und 100g Wasser über einen Zeitraum von 3 Stunden langsam zugegeben. Eine Stunde nach Beginn der Zugabe wurden dem Reaktionssystem 1,5 mL des Initiators 2 und zweimal nach jeweils weiteren 45 Minuten erneut je 1,5 mL des Initiators 2 zugesetzt. Nach beendeter Zugabe, wurde für 1,5 Stunden bei 75°C gerührt. Dem System wurden danach 40 mL Initiator 2 zugesetzt und zwei weitere Stunden bei 85°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine sehr hochviskose Lösung, die mit 200g Wasser verdünnt wurde. Die Lösung enthielt noch etwa 200 ppm N-Vinylpyrrolidon. Der Umsatz an Monomer kann allerdings als vollständig betrachtet werden. Das Polymer wurde über Gefriertrocknung isoliert.

6.4.2 Polyimid Homo- und Copolymere

6FDA-4MPD Polyimid

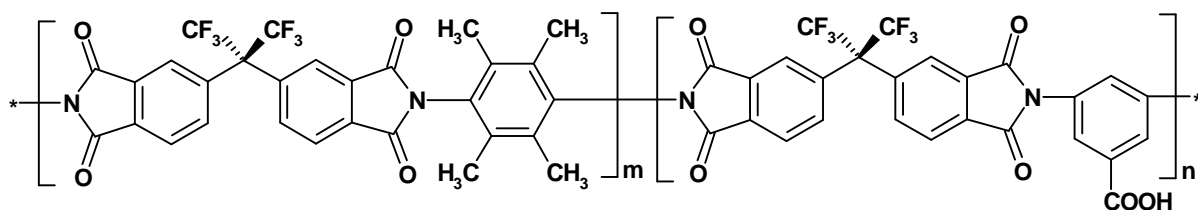
In einem ausgeheizten, wasserfreien Vierhalskolben wurden unter einem leichten Stickstoffstrom 16,5 mmol 4MPD vorgelegt und in 20g DMAc unter Rühren gelöst. Im Anschluss wurden 16,5 mmol



6FDA zugegeben und mit weiteren 20g DMAc verdünnt. Die Reaktion wurde für mindestens 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der entstandenen viskosen Lösung wurden weitere 50g DMAc und eine Mischung aus jeweils 49,5 mmol Triethylamin und Essigsäureanhydrid zugegeben. Danach wurde die Lösung auf 120°C erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen der Polymerlösung auf etwa 40°C wurde diese langsam in 1,8 L dest. Wasser gegeben, wobei das Polymer ausfiel. Das Produkt wurde mechanisch zerkleinert, isoliert und mit dest. Wasser und Ethanol gewaschen, bevor es bei 150°C für 24 Stunden im Vakuum getrocknet wurde.

Die Ausbeute betrug ca. 97% d. Theorie (9,1g)

6FDA-4MPD/DABA m:n



Die hergestellten Copolyimide wurden alle nach einer einheitlichen Synthesevorschrift hergestellt. Lediglich das Verhältnis zwischen 4MPD und DABA variierte (**Tabelle 6.1**).

In einem ausgeheizten, wasserfreien Vierhalskolben wurden die gereinigten Diamine vorgelegt und unter einem leichten Stickstoffstrom in 22% des eingesetzten DMAc unter Rühren gelöst. Anschließend wurde der Lösung das sublimierte 6FDA zugegeben und mit weiteren 22% des DMAc verdünnt. Das System wurde für mindestens 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt bevor der Rest des eingesetzten DMAc zugegeben wurde. Zur chemischen Imidisierung wurde der viskosen Polyamidsäurelösung eine Mischung aus Essigsäureanhydrid und Triethylamin (jeweils 3-fach molarer Überschuss bezogen auf 6FDA) zugesetzt und 30 Minuten bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf etwa 40°C wurde das Polyimid durch Fällen in dest. Wasser aus der Lösung isoliert. Das Produkt wurde mechanisch zerkleinert, von der Lösung abgetrennt und mit dest. Wasser und Ethanol gewaschen, bevor es bei 150°C für mindestens 24 Stunden im Vakuum getrocknet wurde.

Tabelle 6.1 Eingesetzte Stoffmengen bei der Synthese von Copolyimiden

Polymer (m:n)	4MPD [mmol]	DABA [mmol]	6FDA [mmol]	DMAc [g]	Ausbeute [g / %d.Th.]
19:1	19,0	1,0	20,0	109,2	11,2 / 98
9:1	9,0	1,0	10,0	54,6	5,6 / 98
4:1	24,0	6,0	30,0	163,3	16,3 / 95

6.4.3 Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymere

Da die Reaktionsbedingungen für alle hergestellten PI-b-PVP gleich sind, aber die Menge an Edukten variierte (**Tabelle 6.2**), wird im Nachfolgenden eine allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Blockpolymere gegeben:

In einem ausgeheizten, wasserfreien Vierhalskolben wurden das/die gereinigte(n) Diamin(e) vorgelegt und unter einem leichten Stickstoffstrom in 22% des eingesetzten DMAc unter Rühren gelöst. Im Anschluss wurde der Lösung das sublimierte 6FDA zugeben. Mit weiteren 22% des DMAc wurde die Lösung verdünnt und für mindesten 4 Stunden bei Raumtemperatur langsam gerührt. Danach wurde der Reaktion die entsprechende Menge an festem ACVC zugesetzt und mit 18,5% des DMAc nachgespült. Nach 30 Minuten wurde der Lösung eine Menge an Triethylamin (6-fach molarer Überschuss bezogen auf ACVC und 3-fach molarer Überschuss bezogen auf 6FDA) langsam zugegeben, wobei die Viskosität stark ansteig. Vereinzelt färbte sich die Lösung trübe (Polymer 3a,b). Das System wurde für mindestens 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann mit einer Mischung aus Essigsäureanhydrid (3-fach molarer Überschuss bezogen auf 6FDA) und dem restlichen DMAc versetzt. Anschließend wurde die Menge an N-Vinylpyrrolidon zugeben und die Lösung auf 80°C aufgeheizt und für 8 Stunden bei dieser Temperatur und weitere 30 Minuten bei 120°C gerührt. Die Polymerlösung wurde auf etwa 40°C abgekühlt und langsam in 1,5 L dest. Wasser gegossen, wobei das Polymer ausfiel. Das Polymer wurde mechanisch zerkleinert, abfiltriert, mit dest. Wasser und etwas Ethanol gewaschen und bei 75°C im Vakuum getrocknet.

Tabelle 6.2 Eingesetzte Stoffmengen zur Synthese von PI-b-PVP

Polymer	4MPD [mmol]	DABA [mmol]	6FDA [mmol]	ACVC [mmol]	NVP [g]	DMAc [g]	Ausbeute [g / %d.Th.]
0a	30,00	-	28,50	1,50	-	162	16,3 / 96
1a	15,00	-	14,25	0,75	2,55	81	9,3 / 84
1b	10,00	-	9,50	0,50	2,58	54	6,5 / 79
1c	15,00	-	14,25	0,75	5,30	81	10,2 / 74
1d	5,00	-	4,75	0,25	3,01	27	3,7 / 63
1e	15,00	-	14,25	0,75	9,95	81	11,2 / 64
1f	30,00	-	28,50	1,50	17,78	162	24,1 / 69
1g	15,00	-	14,25	0,75	9,00	81	12,1 / 69
1h	10,00	-	9,50	0,50	12,20	54	9,7 / 54
1i	10,00	-	9,50	0,50	18,40	54	11,8 / 49
1j	15,00	-	14,25	0,75	28,00	81	19,3 / 53
2a	5,00	-	4,50	0,50	2,97	27	4,2 / 73
2b	5,00	-	4,50	0,50	2,94	27	4,2 / 73
3a	5,00	-	4,00	1,00	3,05	27	4,5 / 78
3b	15,00	-	12,00	3,00	9,09	81	13,5 / 79
4a	14,25	0,75	14,25	0,75	9,13	81	11,7 / 67
4b	13,50	1,50	14,25	0,75	9,21	81	11,5 / 65
4c	12,00	3,00	14,25	0,75	9,21	81	11,3 / 64

7 Literaturverzeichnis

- [1] G. Czihak, H. Langer und H. Ziegler, Biologie, 6. Auflage, Springer, Berlin, **1996**
- [2] F. Santoso, Untersuchungen zur simultanen Aminierung und Porenöffnung von Polyetherimid-Membranen, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2004**
- [3] D. Paul, Polymermembranen für die Stofftrennung, Chemie in unserer Zeit, 32, **1998**, 197-205
- [4] Y. Chen, K. Meckl und R.M. Lichtenthaler, Nichtporöse Membranen und ihre Anwendung, Chem. Ing. Tech. 65, **1993**, 901-913
- [5] G. Maier, Gas Separation with Polymer Membranes, Angew. Chem. Int. Ed. 37, **1998**, 2960-2974
- [6] E. Staude, Membranen und Membranprozesse, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1992**
- [7] R. Knauf, U. Meyer-Blumenroth und J. Semel, Einsatz von Membrantrennverfahren in der chemischen Industrie, Chem. Ing. Tech. 70, **1998**, 1265-1270
- [8] W. J. Koros, Membranes: Learning a Lesson from Nature, Chem. Eng. Prog. 91, **1995**, 68-81
- [9] K. Ohlrogge, J. Wind und R.-D. Behling, Membranverfahren in der chemischen und petrochemischen Industrie, Erdöl & Kohle – Erdgas – Petrochemie 46, **1993**, 326-332
- [10] P. A. Kober, Pervaporation, Perdistillation and Percrystallization, J. Am. Chem. Soc. 39, **1917**, 944-949
- [11] R. C. Binning, R. J. Lee, J.F. Jennings und E. C. Martin, Separation of Liquid Mixtures by Permeation, Ind. Eng. Chem. 53, **1961**, 45-50
- [12] H. L. Fleming, Consider Membrane Pervaporation, Chem. Eng. Prog. 88, **1992**, 46-52
- [13] F. Lipnizki, S. Hausmanns, P.-K. Ten, R. W. Field und G. Laufenberg, Organophilic pervaporation: prospects and performance, Chem. Eng. J. 73, **1999**, 113-129
- [14] B. Firnhaber, G. Emmrich, F. Ennenbach und U. Ranke, Separation Processes for the Recovery of Pure Aromatics, Erdöl Erdgas Kohle, 116, **2000**, 254-260
- [15] G. Krekel, J. Eberhardt, T. Diehl, G. Birke, H. Schlichting und A. Glasmacher, Developments in Aromatics Separation, Erdöl Erdgas Kohle, 116, Mai **2000**, 248-253
- [16] H.-G. Franck und J. W. Stadelhofer, Industrielle Aromatenchemie, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1987**

- [17] G. W. Meindersma und A. B. de Haan, Economical feasibility of zeolite membranes for industrial scale separation of aromatic hydrocarbons, *Desalination* 149, **2002**, 29-34
- [18] K. Jähnisch, Entwicklungen in der Petrochemie, *Erdöl Erdgas Kohle*, 117, Mai **2001**, 232-234
- [19] K. Weissermel und H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**
- [20] A. A. Gaile, G. D. Zalizhevskii, N. N. Gafur, L. V. Semenov, O. M. Varshavskii, N. P. Fedyanin und E. A. Kaifadzhyan, Separation of Aromatic Hydrocarbons from Reformate. Combined Extraction Fraction-Extraction, *Chem. Techn. of Fuels and Oils*, 40, **2004**, 131-136
- [21] K. Lackner, N-Formyl Morpholine – the Solvent for Aromatics Recovery and its Ranges of Applicability, *Erdöl & Kohle – Erdgas – Petrochemie* 34, **1981**, 26-30
- [22] Verkaufsbroschüre UOP, Sulfolane Process, UOP **2003**
- [23] Verkaufsbroschüre Udhe, Aromatics, Udhe GmbH **2003**
- [24] A. Chauvel und G. Lefebvre, *Petrochemical Processes 1*, 1. Auflage, Édition Technip, Paris, **1989**
- [25] E. G. Hancock, *Toluene, the Xylenes and their Industrial Derivates*, Elsevier, Chem. Eng. Monographs 15, **1982**
- [26] P.-C. Wu, D. Denholm und Z.-G. Li, Improved Operation and Design of BTX Units, *Chem. Eng.* 105, **1998**, 139
- [27] Z. Lei, C. Li und B. Chen, Extractive Distillation: A Review, *Sep. Purif. Rev.* 32, **2003**, 121-213
- [28] Verkaufsbroschüre Lurgi, Recovery of Pure Aromatics Lurgi DISPATREX® Process
- [29] B. Smith, D. Suhanya, S. Sridhar und M. Ramakrishna, Separation of organic-organic mixtures by pervaporation – a review, *J. Membr. Sci.* 241, **2004**, 1-21
- [30] S. I. Semenova, Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal, *J. Membr. Sci.* 231, **2004**, 189-207
- [31] A. Jonquières, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch und B. Chrétien, Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, *J. Membr. Sci.* 206, **2002**, 87-117
- [32] J. P. G. Villaluenga und A. Tabe-Mohammadi, A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes, *J. Membr. Sci.* 169, **2000**, 159-174
- [33] R. Rautenbach und R. Albrecht, The Separation Potential of Pervaporation Part 2: Process Design and Economics, *J. Membr. Sci.* 25, **1985**, 25-54

- [34] C. Staudt-Bickel, Möglichkeitsstudie durchgeführt für Arsea Brown Boveri AG, Universität Heidelberg, **1998**
- [35] Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober, **1998**
- [36] H. Matuschewski, U. Schedler, E. Maus, H. E. A. Brüscke und F.-L. Micus, Aromatics Separation from Hydrocarbons on Industrial Scale, Poster Euromembrane, Hamburg, Germany, 28. Sep. – 01. Oct., **2004**
- [37] H. Matuschewski, PV-Separation of Aromatic/Aliphatic Hydrocarbons by Photo-Modified Poly(acrylonitrile) Membranes, Vortrag Euromembrane, Hamburg, Germany, 28. Sep. – 01. Oct., **2004**
- [38] Prof. Dr. C. Staudt-Bickel, persönliche Mitteilung, **2005**
- [39] T. Graham, On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa, Philos. Mag. 32, **1866**, 401-420
- [40] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2. Auflage, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **1997**
- [41] C. Staudt-Bickel und W. J. Koros, Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, J. Membr. Sci. 155, **1999**, 145-154
- [42] J. G. Wijmans und R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, J. Membr. Sci. 107, **1995**, 1-21
- [43] B. Tieke, Makromolekulare Chemie, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1997**
- [44] J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke, Polymer Handbook, 4. Auflage, Wiley Interscience Publisher, New York, **1999**
- [45] D. I. Bower, An Introduction to Polymer Physics, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, **2002**
- [46] F. Pithan, Neuartige Copolyimidmembranen für die Pervaporation zum Einsatz in der Aromaten/Aliphaten-Trennung und der Prozesswasseraufbereitung, Dissertation, Universität Heidelberg, **2003**
- [47] H. Fujita, Diffusion in Polymer-Diluent Systems, Fortschr. Hochpolym. Forsch. 3, **1961**, 1-47
- [48] S. A. Stern, Polymers for gas separations : the next decade, J. Membr. Sci. 94, **1994**, 1-65
- [49] H. Takeuchi, A jump of small molecules in glassy polymers: A molecular dynamics simulation, J. Chem. Phys. 93, **1990**, 2062-2067
- [50] F. Müller-Plathe, Diffusion of penetrants in amorphous polymers: A molecular dynamic study, J. Chem. Phys. 94, **1991**, 3192-3199

- [51] E. Smit, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, H. Karrenbeld, J. van Eerden und D. Feil, Modelling of the diffusion of carbon dioxide in polyimide matrices by computer simulation, *J. Membr. Sci.* 73, **1992**, 247-257
- [52] H. Takeuchi, Molecular dynamics simulation of diffusion of small molecules in polymers. II. Effect of free volume distribution, *J. Chem. Phys.* 93, **1990**, 9042-9048
- [53] R. J. Pace und A. Datyner, Statistical Mechanical Model for Diffusion of Simple Penetrants in Polymers, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 17, **1979**, 437-451
- [54] W. R. Brown und C. S. Park, Diffusion of Solvents and Swellers in Polymers, *J. Paint. Technol.* 42, **1970**, 16-25
- [55] L. M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Membr. Sci.* 62, **1991**, 165-185
- [56] L. H. Sperling, Introduction to physical Polymer Science, 3. Auflage, Wiley Interscience Publisher, New York, **2001**
- [57] K. Tanaka, M. Okano, H. Kita, K.-I. Okamoto und S. Nishi, Effects of Trifluoromethyl Side Groups on Gas Permeability and Permselectivity in Polyimides, *Polym. J.* 26, **1994**, 1186-1189
- [58] E. S. Sanders, Penetrant-induced plasticization and gas permeation in glassy polymers, *J. Membr. Sci.* 37, **1988**, 63-80
- [59] S. Heß, Modifizierte Copolyimidmembranen zur Auftrennung von gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen, Dissertation, Universität Heidelberg, **2003**
- [60] S. Bitterlich, H. Boss, G. Schuch, R. Sinnen, H. Laib und P. Pässler, Method for Processing Naphtha, Internationale Patentanmeldung Nr. WO 2004/069962, **2004**
- [61] J. Hao, K. Tanaka, H. Kita und K. Okamoto, The pervaporation properties of sulfonyl-containing polyimide membranes to aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures, *J. Membr. Sci.* 132, **1997**, 97-108
- [62] H. Wang, T. Ugomori, K. Tanaka, H. Kita, K.-I. Okamoto und Y. Suma, Sorption and Pervaporation Properties of Sulfonyl-Containing Membrane to Aromatic/Non-Aromatic Hydrocarbon Mixtures, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 38, **2000**, 2954-2964
- [63] J. Fang, K. Tanaka, H. Kita und K.-I. Okamoto, Synthesis of Thioanthrene-5,5,10,10-Tetraoxide-Containing Polyimides via Yamazaki-Higashi Phosphorylation Method and Their Pervaporation Properties to Aromatic/Nonaromatic Hydrocarbon Mixtures, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 38, **2000**, 895-906
- [64] C. Hying und E. Staude, The influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) in polyetherimid/PVP blend membranes upon vapor separation, *J. Membr. Sci.* 144, **1998**, 251-257

- [65] J. Frahn, G. Malsch, H. Matuschewski, U. Schedler und H.-H. Schwarz, Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by photo-modified poly(acrylonitrile) membranes, *J. Membr. Sci.* 234, **2004**, 55-65
- [66] S. Matsui und D. R. Paul, Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by crosslinked poly(methyl acrylate-co-acrylic acid) membranes, *J. Membr. Sci.* 195, **2002**, 229-245
- [67] S. Matsui und D. R. Paul, Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by a series of ionically crosslinked poly(n-alkyl acrylate) membranes, *J. Membr. Sci.* 213, **2003**, 67-83
- [68] V. S. Cunha, M. L. L. Paredes, C. P. Borges, A. C. Habert und R. Nobrega, Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling, *J. Membr. Sci.* 206, **2002**, 277-290
- [69] D. Roizard, A. Nilly und P. Lochon, Preparation and study of crosslinked polyurethane films to fractionate toluene-n-heptane mixtures by pervaporation, *Sep. Pur. Tech.* 22-23, **2001**, 45-52
- [70] I. Şentarih, S. Dinçer und Ö. Tunç Savaşçı, Pervaporation Separation of Methanol-Carbontetrachloride Binary Mixtures Using Low Density Polyethylene Membranes, *Chem. Eng. Tech.* 21, **1998**, 359-364
- [71] J. P. G. Villaluenga, M. Khayet, P. Godino, B. Seoane und J. I. Mengual, Pervaporation of Toluene/Alcohol Mixtures through a Coextruded Linear Low-Density Polyethylene Membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, **2003**, 386-391
- [72] H. Wang, X. Lin, K. Tanaka, H. Kita und K.-I. Okamoto, Preparation of Plasma-Grafted Polymer Membranes and Their Morphology and Pervaporation Properties toward Benzene/Cyclohexane Mixtures, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 36, **1999**, 2247-2259
- [73] H. Wang, K. Tanaka, H. Kita und K.-I. Okamoto, Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes, *J. Membr. Sci.* 154, **1999**, 221-228
- [74] Y. Liu, M. Ding und J. Xu, Gas permeabilities and permselectivity of photochemical crosslinked polyimides, *J. Appl. Polym. Sci.* 58, **1995**, 485-489
- [75] M. S. McCaig und D. R. Paul, Effect of UV crosslinking and physical aging on the gas permeability of thin glassy polyarylate films, *Polymer* 40, **1999**, 7209-7225
- [76] A. A. Lin, V. R. Sastri, G. Tesoro, A. Reiser und R. Eachus, On the Cross-Linking Mechanism of Benzophenone-Containing Polyimides, *Macromolecules* 21, **1988**, 1165-1169
- [77] W. Reppe, C. Schuster und A. Hartmann, Verfahren zur Herstellung von polymeren Vinylverbindungen, *Deutsches Reichspatent Nr. 737663*, **1939**
- [78] W. Reppe, Polyvinylpyrrolidon, Monographien zu "Angewandte Chemie" und "Chemie-Ingenieur-Technik", Nr. 66, Verlag Chemie, Weinheim, **1954**

- [79] J. W. Breitenbach, F. Galinovsky, H. Nesvadba und E. Wolf, Über ein dimeres N-Vinylpyrrolidon und das 1,1-Bis-(1'-pyrrolidonyl)-äthan, Monatsheft Chem. 87, **1956**, 580-592
- [80] E. Senogles und R. A. Thomas, The Kinetics and Mechanism of the Acid-catalysed Hydrolysis of N-Vinylpyrrolidin-2-one, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, **1980**, 825-828
- [81] F. Haaf, A. Sanner und F. Straub, Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses, Polymer J. 17, **1985**, 143-152
- [82] A. Kamm, Copolymerisation von N-Vinylpyrrolidon zur Herstellung funktionaler Membranen, Diplomarbeit, FH Reutlingen, **2003**
- [83] W. Kern und Schulz, in Houben Weyl, 14/1, S. 83ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1961**
- [84] M. T. Bogert und R. R. Renshaw, 4-Amino-o-Phthalic Acid and some of its Derivatives, J. Am. Chem. Soc. 30, **1908**, 1135-1144
- [85] T.-S. Chung, J. Pan, S. L. Liu, S. Mullick und R. H. Vora, Polyimide: Synthesis, Characterization, Blends, and Application *in Advanced Functional Molecules and Polymers*, edited by H. S. Nalwa Volume 4, 157-198, Gordon & Breach Science Publisher, New York, **2001**
- [86] C. E. Sroog, Polyimides, J. Polym. Sci.: Macromol. Rev. 11, **1976**, 161-208
- [87] T. Takekoshi, Synthesis of Polyimides, *in Polyimides – Fundamentals and Applications*, edited by K. Ghosh und K. L. Mittal, 1. Auflage, Marcell Dekker, New York, **1996**
- [88] N. E. Searle, Synthesis of N-Aryl-Maleimides, US Patent Nr. 2 444 536, **1948**
- [89] A. L. Endrey, Process for preparing polyimides by treating polyamide-acids with lower fatty monocarboxylic acid anhydrides, US Patent Nr. 3 179 630, **1965**
- [90] W. R. Hendrix, Process for Preparing Polyimides by treating Polyamide-Acids with Aromatic Monocarboxylic Acids Anhydrides, US Patent Nr. 3 179 632, **1965**
- [91] C. Lau und Y. Mi, A study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone), Polymer 43, **2002**, 823-829
- [92] S. H. Goh und K. S. Siow, Miscible blends of poly(N-vinyl pyrrolidone) with some hydroxyl-containing polymers, Polym. Bull. 23, **1990**, 205-209
- [93] S. H. Goh, W. W. Y. Lau und C. S. Lee, Miscible blends of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) with polysulfone and carboxylated polysulfone, Polym. Bull. 26, **1991**, 319-323
- [94] Q.-T. Nguyen, Z. Ping und J. Néel, High-performances Membranes for Pervaporation I. Poly(vinyl alcohol)-Poly(N-vinyl pyrrolidone) Blends, Polym. Adv. Tech. 5, **1994**, 313-319

- [95] G. Polacco, M. G. Cascone, L. Petarca und A. Peretti, Thermal behaviour of poly(methacrylic acid)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) complexes, *Europ. Polym. J.* 36, **2000**, 2541-2544
- [96] Y. K. Kim, J. M. Lee, H. B. Park und Y. M. Lee, Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Thermally Labile Polymers Containing Polyimide and Their Gas Separation Properties, *Membr. J.* 13, **2003**, 182-190
- [97] J. E. McGrath, S. K. Jayaraman, P. Lakshmanan, J. C. Abed und F. Afchar-Taromi, Polyimide Nanofoams: Materials Design and Development, *Am. Chem. Soc. Polym. Prep.* 37, **1996**, 136-137
- [98] Y. Charlier, J. L. Hedrick, T. P. Russell, A. Jonas und W. Volksen, High temperature polymer nanofoams based on amorphous, high T_g polyimides, *Polymer* 36, **1995**, 987-1002
- [99] K. R. Carter, R. A. DiPietro, J. L. Hedrick, R. D. Miller und P. T. Furuta, Functional Oligomers and Reactive Copolymers for the Generation of thin Film Nanofoams, *Am. Chem. Soc. Polym. Prep.* 38, **1997**, 987-988
- [100] K. R. Carter, R. A. DiPietro, M. I. Sanchez und S. A. Swanson, Nanoporous Polyimides Derived from Highly Fluorinated Polyimide/Poly(propylene Oxide) Copolymers, *Chem. Mater.* 13, **2001**, 213-221
- [101] J. L. Hedrick, J. Labadie, T. Russell, D. Hofer und V. Wakharker, High temperature polymer foams, *Polymer* 34, **1993**, 4717-4726
- [102] J. L. Hedrick, T. P. Russell, J. Labadie, M. Lucas und S. Swanson, High temperature nanofoams derived from rigid and semi-rigid polyimides, *Polymer* 36, **1995**, 2685-2697
- [103] J. L. Hedrick, T. P. Russell, M. Sanchez, R. DiPietro und S. Swanson, Polyimide Nanofoams from Caprolactone-Based Copolymers, *Macromol.* 29, **1996**, 3642-3646
- [104] J. L. Hedrick, K. R. Carter, J. W. Labadie, R. D. Miller, W. Volksen, C. J. Hawker, D. Y. Yoon, T. P. Russell, J. E. McGrath und R. M. Briber, Nanoporous Polyimides, *Advances in Polymer Science*, 41, 1-43, Springer Verlag, Berlin, **1999**
- [105] Y. W. Chen, W. C. Wang, W. H. Yu, E. T. Kang, K. G. Neoh, R. H. Vora, C. K. Ong und L. F. Chen, Ultra-low-k materials based on nanoporous fluorinated polyimide with well-defined pores via the RAFT-moderated graft polymerization process, *J. Mater. Chem.* 14, **2004**, 1406-1412
- [106] R. Jérôme, D. Mecerreyes, D. Tian, P. Dubois, C. J. Hawker, M. Trollsas und J. L. Hedrick, Synthesis of novel polymeric materials based on aliphatic polyester by combination of different controlled polymerization methods, *Macromol. Symp.* 132, **1998**, 385-403
- [107] G. C. Eastmond, M. Gibas, W. F. Pacynko und J. Paprotny, Grafted and segmented hydrophilic polyimides for microfiltration membranes Part I. Synthesis and characterisation, *J. Membr. Sci.* 207, **2002**, 29-41

- [108] L. Herschke, Synthesis and Polymerization of Macromonomers Based on Oligovinylpyrrolidone, Master Thesis, FH Straßburg, **2001**
- [109] S. Kothrade, R. Blankenburg, I. Peters und A. Sanner, Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Homopolymerisaten des N-Vinylpyrrolidons, deutsche Patentanmeldung Nr. 197 27 476, **1997**
- [110] O. Schiavon, P. Caliceti und F. M. Veronese, Synthesis and molecular weight characterization of end-functionalized N-vinyl-2-pyrrolidone oligomers, *Macromol. Chem. Phys.* 196, **1995**, 763-774
- [111] O. Nuyken und W. Billig-Peters, Poly(N-Vinylpyrrolidone) in *Handbook of Polymer Synthesis, Part A*, edited by H. R. Kricheldorf, Macrel Dekker, New York, **1992**
- [112] S.-P. Lee, Über die Darstellung von Block- und Pfropfcopolymeren durch radikalische Polymerisation mit Hilfe von funktionellen Azo-diisobutyronitril-derivaten, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1974**
- [113] K. Matsukawa, A. Ueda, H. Inoue und S. Nagai, Direct Polycondensation of 4,4'-Azobis-4-cyanopentanoic Acid with Diols and Diamines Using 1-Methyl-2-Chloropyridinium Iodide, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 28, **1990**, 2107-2114
- [114] A. Ueda und S. Nagai, Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. IV. Synthesis of a Polyamide-Polystyrene Block Copolymer, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22, **1984**, 1611-1621
- [115] A. Ueda und S. Nagai, Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid (III) Synthesis of a Copolyamide Containing Scissile Azo Linkages in its Main Chain, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22, **1984**, 1783-1787
- [116] A. Ueda und S. Nagai, Block Copolymers Derived fro Azobiscyanopentanoic Acid. VI. Synthesis of a Polyethylenglycol-Polystyrene Block Copolymer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 24, **1986**, 405-418
- [117] A. Ueda und S. Nagai, Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. V. Block Copolymerization Initiated with a Polyethylen Glycol Containing Scissile Azo Linkages in its Main Chain, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* 25, **1987**, 3495-3498
- [118] R. Walz, B. Bömer und W. Heitz, Monomeric und Polymeric Azoinitiators, *Makromol. Chem.* 178, **1977**, 2527-2534
- [119] N. Uyanik, Synthesis and Characterization of a Five-Block Copolymers Prepared by Vinyl Pyrrolidone and a Macro Initiator with Poly(dimethylsiloxane) and Polycaprolactone, *J. Appl. Polym. Sci.* 64, **1997**, 1961-1969
- [120] N. Uyanik, B. Köker und Y. Yildiz, Synthesis and Characterization of Poly(dimethyl siloxane) Containing Poly(vinyl pyrrolidinone) Block Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 71, **1999**, 1915-1922
- [121] T. Meyer, S. Spange, S. Hesse, C. Jäger und C. Bellmann, Radical Grafting Polymerization of Vinylformamide with Functionalized Silica Particles, *Macromol. Chem. Phys.* 204, **2003**, 725-732

- [122] H. Xu, S.-W. Kuo, C.-F. Huang und F.-C. Chang, Characterization of Poly(vinyl pyrrolidone-co-isobutylstyryl polyhedral oligomeric silsesquioxane) Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, **2004**, 2208-2215
- [123] I. Száraz und W. Forsling, A spectroscopic study of the solvation of 1-vinyl-2-pyrrolidone and poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) in different solvents, *Polymer* 41, **2000**, 4831-4839
- [124] P. S. G. Krishnan, R. V. Vora und S. Veeramani, Thermal degradation kinetics of 6FDA/durene diamine/pPDA copolyimides, *Plastics, Rubber and Composites* 31, **2002**, 289-294
- [125] C. Peniche, D. Zaldívar, M. Pazos, S. Páz, A. Bulay und J. S. Román, Study of the Thermal Degradation of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) by Thermogravimetry-FTIR, *J. Appl. Polym. Sci.* 50, **1993**, 485-493
- [126] D. A. Smith, The Thermal Decomposition of Azonitrile Polymers, *Die Makromol. Chemie* 103, **1967**, 301-303
- [127] B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Band II, 1. Auflage, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, **1982**
- [128] K. Foerster, Aushärtungsverhalten und Materialkenngrößen von UV-Klarlacken in Abhängigkeit von der Bestrahlung und der Bestrahlungsstärke, Diplomarbeit, FH Reutlingen, **2002**
- [129] R. Mehnert, A. Pincus, I. Janorsky, R. Stowe und U. Berejka, *UV EB Curing Technology Equipment*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, London, **1998**
- [130] I. Putsch, Firma WINDMÖLLER & HÖLSCHER, persönliche Mitteilung, „K“, Kunststoffmesse, Düsseldorf, **2004**
- [131] L. Miskei, Firma drPACK Packing, persönliche Mitteilung, „K“, Kunststoffmesse, Düsseldorf, **2004**
- [132] Merck Chemiekalien Katalog "ChemDAT" Jahr **2001**
- [133] S. Gourianova, Strukturelle und thermodynamische Parameter der Phasenmorphologie ultradünner Diblockcopolymereschichten untersucht mittels Rasterkraftmikroskopie, Dissertation, Universität Clausthal, **2003**
- [134] Prof. Dr. Y. Men, persönliche Mitteilung **2004**
- [135] J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K.-I. Okamoto, Pervaporation properties of ethynyl-containing copolyimide membranes to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures, *Polymer* 40, **1999**, 3051-3059
- [136] W. Xu, D. R. Paul und W. J. Koros, Carboxylic acid containing polyimides for pervaporation separation of toluene/iso-octane mixtures, *J. Membr. Sci.* 219, **2003**, 89-102
- [137] G. Sartori und W. S. W. Ho, Polyester Membranes for Aromatic/Aliphatic Separation, US Patent Nr. 4 976 868, **1990**

- [138] D. Ayala, A. E. Lozano, J. De Abajo, C. García-Perez, J. G. de la Campa, K.-V. Peinemann, B. D. Freeman und R. Prabhakar, Gas separation properties of aromatic polyimides, *J. Membr. Sci.* 215, **2003**, 61-73
- [138] H. Buschatz, B. Dageförde, K. Jakoby, K.-V. Peinemann und D. Paul, Hochselektive Stofftrennung mit Carriermembranen – Stand der Entwicklung und Erwartungen, *Chem. Ing. Tech.* 73, **2001**, 297-303
- [139] B. Jose, J. H. Ryu, B. G. Lee, H. Lee, Y. S. Kang und H. S. Kim, Effect of phthalates on the stability and performance of AgBF₄-PVP membranes for olefin/paraffin separation, *Chem. Commun.* 20, **2001**, 2046-2047
- [140] B. Jose, J. H. Ryu, Y. J. Kim, Y. S. Kang, S. D. Lee und H. S. Kim, Effect of Plasticizers on the Formation of Silver Nanoparticles in Polymer Electrolyte Membranes for Olefin/Paraffin Separation, *Chem. Mater.* 14, **2002**, 2134-2139
- [141] S. U. Hong, J. H. Jin, J. Won und Y. S. Kang, Polymer-Salt Complexes Containing Silver Ions and Their Application to Facilitated Olefin Transport Membranes, *Adv. Mater.* 12, **2000**, 968-971
- [142] V. Bühler, Kollidon® Polyvinylpyrrolidon for the Pharmaceutical Industry, 7. Auflage, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, **2003**
- [143] A. Mixa, Polymermembranen bei der Entfernung organischer Schadstoffe in der Prozesswasseraufbereitung, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, **2005**
- [144] M. Hayama, K. I. Yamamoto, F. Kohori, T. Uesaka, Y. Ueno, H. Sugaya, I. Itagaki und K. Sakai, Nanoscopic behavior of polyvinylpyrrolidone particles on polysulfone/polyvinylpyrrolidone film, *Biomaterials* 25, **2004**, 1019-1028

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

4MPD	2,3,5,6-Tetramethylphenylendiamine
6FDA	4,4'-Hexafluoroisopropylidendi(phthalsäureanhydrid)
A	Fläche
ACVC	4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid)
ACVS	4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure)
AS	Acrylsäure
BA	4-(((4-Benzoylphenoxy)carbonyl)-oxy)-butylacrylat
BAC	Butylacrylat
BS	Bestrahlungsstärke
c	Konzentration
DABA	1,3-Diaminobenzoessäure
DCM	Dichlormethan
DDBT	Dimethyl-3,7-diaminobenzothiophen-5,5'-dioxid
DEB	2,2'-Diethylnylbenzidin
D _i	Diffusionskoeffizient
DMAc	N,N'-Dimethylacetamid
DMF	N,N'-Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenz Kalorimetrie
DSDA	3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid
E	Ethylen
EA	Ethylacrylat
ED	Extraktivdestillation
EE	Essigsäureethylester
FFE	Flüssig-Flüssig-Extraktion
Gew.-%	Gewichtsprozente
H	Energiedichte
J	Fluss
J _N	normalisierter Fluss
I	Schichtdicke
L	Lampe
M	Motor
MA	Methylacrylat
MAS	Methacrylsäure

mol-%	Molprozente
m_q	Masse gequollener Membran
m_t	Masse trockener Membran
NMP	N-Methylpyrrolidon
NVP	N-Vinylpyrrolidon
p	Druck
P_i	Permeabilität
PI-b-PVP	Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymer
PVP	Polyvinylpyrrolidon
S	Schlitten
S_i	Löslichkeitskoeffizient
SK	Schlittenkontrolle
Smp	Schmelzpunkt
t	Zeit
T	Temperatur
TCM	Trichlormethan
TCNE	Tetracyanoethylen
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TrMPD	2,3,6-Trimethyl-1,3-phenylendiamin
V_f	freies Volumen
V_p	besetztes Volumen
V_s	spezifische Volumen
α	Selektivität
Φ	zugestrahlte Leistung

8.2 Pervaporationsdaten

Polyethylen Co- und Terpolymere

Tabelle 8.1 Pervaporationsdaten von Kompositemembranen aus Polymer D (E-co-MAS; 27,2 Gew.-% MAS) vernetzt mit Aluminiumacetylacetonat bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Anteil Vernetzer [Gew.-%]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
0	8,7	33,1	1,05	a)	5,2
1,0	9,0	32,2	0,80	a)	4,8
2,9	9,7	33,7	0,60	a)	4,7
4,8	9,6	34,5	0,47	a)	5,0
7,1	10,0	38,7	0,33	a)	5,7
7,2	8,7	31,7	0,34	a)	4,9
13,2	7,7	33,6	0,18	a)	6,1

a) Kompositemembran auf PAN-Unterstruktur, Schichtdicke der aktiven Membran zirka 50 µm

Tabelle 8.2 Pervaporationsdaten von Kompositemembranen aus Polymer D (E-co-MAS; 27,2 Gew.-% MAS) vernetzt mit Glycerindiglycidylether bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Anteil Vernetzer [Gew.-%]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
0	8,7	33,1	1,05	a)	5,2
0,7	8,3	30,9	0,81	a)	4,9
2,0	8,8	32,2	0,68	a)	4,9
3,9	9,2	35,2	0,49	a)	5,4
6,3	10,4	35,6	0,43	a)	4,8
9,7	9,5	33,4	0,28	a)	4,8
11,0	8,1	31,5	0,18	a)	5,2

a) Kompositemembran auf PAN-Unterstruktur, Schichtdicke der aktiven Membran zirka 50 µm

Tabelle 8.3 Pervaporationsdaten von Membranen aus Polymer E (E-co-MAS; 38,5 Gew.-% MAS) vernetzt mit Aluminiumacetylacetonat bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Anteil Vernetzer [Gew.-%]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
0	9,0	35,9	0,14	6,9	5,7
1,0	9,4	34,2	0,14	7,8	5,0
2,9	9,9	36,7	0,17	8,5	5,3
5,4	9,3	37,7	0,11	5,5	5,9
7,0	8,9	33,3	0,17	9,3	5,1
9,0	9,9	36,9	0,14	7,2	5,3

Tabelle 8.4 Pervaporationsdaten von Membranen aus Polymer F (E-co-MAS-co-BA) 60 Sekunden bestrahlt mit einer Bestrahlungsstärke von 0,568 mW/cm² bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Schichtdicke [µm]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
30	10,5	37,2	0,68	5,1
56	9,0	31,2	0,44	4,6
85	10,3	40,6	0,33	6,0
205	9,9	36,0	0,18	5,1
320	9,7	33,7	0,11	4,7

Tabelle 8.5 Pervaporationsdaten von Membranen aus Polymer F (E-co-MAS-co-BA) unterschiedlich lange bestrahlt mit einer Bestrahlungsstärke von 0,568 mW/cm² bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Zeitraum [s]	Energiedichte [mJ/cm ²]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
0	0	10,0	33,7	0,60	38,7	4,6
30	17,0	8,7	31,2	0,49	27,2	4,8
60	34,1	9,0	31,2	0,44	24,8	4,6
120	68,2	9,0	32,9	0,34	18,1	5,0
180	102,2	9,2	33,3	0,33	18,9	4,9

Tabelle 8.6 Pervaporationsdaten von Kompositemembranen aus Polymer F (E-co-MAS-co-BA) auf Polyacrylnitril Unterstruktur unterschiedlich lange bestrahlt mit einer Bestrahlungsstärke von 0,568 mW/cm² bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Zeitraum [s]	Energiedichte [mJ/cm ²]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
0	0	8,1	32,8	0,63	a)	5,4
10	5,7	8,7	30,9	0,48	a)	4,7
30	17,0	9,1	30,5	0,40	a)	4,4
60	34,1	8,9	30,5	0,26	a)	4,5
120	68,2	9,6	39,7	0,16	a)	6,2
180	102,2	9,3	46,1	0,07	a)	8,3

a) Kompositemembran auf PAN-Unterstruktur, Schichtdicke der aktiven Membran zirka 50 µm

Tabelle 8.7 Pervaporationsdaten einer Kompositemembran aus Polymer D (E-co-MAS; 27,2 Gew.-% MAS) vernetzt mit 7,1 Gew.-% Aluminiumacetylacetonat bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck und variiertes Feedzusammensetzung

Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
10,0	38,7	0,32	a)	5,7
28,4	62,5	0,85	a)	4,2
48,1	76,6	1,48	a)	3,5
71,3	87,2	2,37	a)	2,7

a) Kompositemembran auf PAN-Unterstruktur, Schichtdicke der aktiven Membran zirka 50 µm

Tabelle 8.8 Pervaporationsdaten einer Membran aus Polymer E (E-co-MAS, 38,5 Gew.-% MAS) vernetzt mit 7,3 Gew.-% Aluminiumacetylacetonat bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck und variiertes Feedzusammensetzung

Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
8,9	36,7	0,11	2,7	5,9
25,9	66,7	0,32	7,7	5,7
45,2	79,9	0,65	15,5	4,8
73,7	90,9	1,14	27,3	3,6

Tabelle 8.9 Pervaporationsdaten einer Membran aus Polymer F (E-co-MAS-co-BA) bestrahlt mit einer Energiedichte von 102 mJ/cm^2 bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C , 15-25 mbar Permeatdruck und variiertes Feedzusammensetzung

Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	J_N [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	α
8,0	33,6	0,41	24,0	5,8
31,6	67,2	1,42	83,7	4,4
53,5	79,3	2,55	150,5	3,3
74,2	88,9	3,54	208,9	2,8

Tabelle 8.10 Pervaporationsdaten von Kompositemembranen aus Polymer E (E-co-MAS, 38,5 Gew.-% MAS) hergestellt über Spinncoating bei 3000 UpM in Abhängigkeit der Konzentration der Spinnlösung bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C , 15-25 mbar Permeatdruck

Konzentration [g/L]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	J_N [$\text{kg}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]	α
103,5	11,7	35,7	0,79	a)	4,2
50,4	10,9	33,7	1,02	a)	4,2
26,5	9,7	26,8	1,55	a)	3,4

a) Kompositemembran auf PAN-Unterstruktur

Membranen auf Basis von Polyvinylpyrrolidon und Polyimiden

Tabelle 8.11 Pervaporationsdaten von Komposite-Blendmembranen aus 6FDA-4MPD/DABA 19:1 und Kollidon K 90 mit variiertem Kollidonanteil bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C und 15-25 mbar Permeatdruck

Kollidonanteil [Gew.-%]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·μm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
0	51,6	89,2	1,53	35,2	7,8
11,2	49,7	91,6	0,17	a)	11,0
21,1	49,9	93,6	0,14	a)	14,7
34,0	50,6	92,1	0,43	a)	11,4
50,0	50,4	95,8	0,02	a)	22,5

a) Kompositemembran, Schichtdicke nicht bekannt

Tabelle 8.12 Pervaporationsdaten von Komposite-Blendmembranen aus 6FDA-4MPD/DABA 19:1 und 34 Gew.-% PVP unterschiedlicher Molekulargewichte bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C und 15-25 mbar Permeatdruck

PVP-Bezeichnung	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·μm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
ohne PVP	51,6	89,2	1,53	35,2	7,8
Kollidon K12 PF	a)	a)	a)	a)	a)
Kollidon K30	a)	a)	a)	a)	a)
Luvitec K60	49,8	92,5	0,07	b)	12,4
Kollidon K90 F	50,6	92,1	0,43	b)	11,4
Luvitec K115	50,9	93,3	0,23	b)	13,4

a) Membran mechanisch nicht stabil b) Kompositemembran, Schichtdicke nicht bekannt

Tabelle 8.13 Pervaporationsdaten von Membranen aus PI-b-PVP (34 Gew.-% PVP) hergestellt aus verschiedenen Lösemitteln bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Lösemittel	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
Tetrahydrofuran	48,9	91,2	0,56	14,0	10,8
Dichlormethan	48,7	93,9	0,29	6,6	16,2
Trichlormethan	50,0	94,1	0,25	7,4	16,0
N-Methylpyrrolidon	49,9	94,9	0,48	a)	18,7
N,N'-Dimethylformamid	49,4	95,0	0,43	a)	19,5
N,N'-Dimethylacetamid	49,6	95,8	0,11	a)	23,2

a) Schichtdicke sehr inhomogen

Tabelle 8.14 Pervaporationsdaten von Membranen aus PI-b-PVP hergestellt aus Tetrahydrofuran bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Polymer	PVP-Anteil [Gew.-%]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
0a	0	49,4	89,2	1,26	32,7	8,5
1a	11,8	49,8	91,5	0,87	23,9	10,9
1c	23,5	49,2	91,5	0,53	14,4	11,1
1d	34,3	48,7	91,1	0,56	14,0	10,8
1e	33,5	49,1	91,2	0,63	13,3	10,7
1h	45,9	49,8	91,4	0,40	11,5	10,7
1i	54,4	50,0	92,0	0,21	7,1	11,5

Tabelle 8.15 Pervaporationsdaten von Membranen aus PI-b-PVP hergestellt aus Dichlormethan bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Polymer	PVP-Anteil [Gew.-%]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
0a	0	49,5	89,4	1,20	32,4	8,6
1a	11,8	49,6	91,4	0,85	19,5	10,8
1b	17,3	49,5	92,4	0,58	13,1	12,4
1c	23,5	49,5	93,3	0,50	10,4	14,2
1e	33,5	48,6	93,8	0,29	6,6	16,1
1h	45,9	49,7	93,9	0,15	4,0	15,6
1i	54,4	49,5	95,4	0,06	2,4	21,2

Tabelle 8.16 Pervaporationsdaten von PI-b-PVP (Polymer 1g, 34,2 Gew.-% PVP hergestellt aus Dichlormethan) bei Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C und 15-25 mbar Permeatdruck und variiertes Feedzusammensetzung

Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·µm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α	Bemerkung
18,3	a)	<0,01	<0,05	a)	Messung zu hohen Konzentrationen
32,2	91,7	0,07	1,8	23,3	Messung zu hohen Konzentrationen
49,3	94,5	0,15	3,8	17,6	Messung zu hohen Konzentrationen
73,9	97,3	0,35	8,7	12,8	Messung zu hohen Konzentrationen
100	100	1,42	36,1	-	Messung zu niedrigen Konzentrationen
76,0	96,8	1,02	26,0	9,5	Messung zu niedrigen Konzentrationen
50,3	92,3	0,57	14,5	11,9	Messung zu niedrigen Konzentrationen
30,9	86,5	0,32	8,1	14,4	Messung zu niedrigen Konzentrationen
17,5	75,8	0,17	4,2	14,8	Messung zu niedrigen Konzentrationen

a) Permeatmenge zu gering zur Bestimmung

Tabelle 8.17 Pervaporationsdaten von PI-b-PVP (Polymer 1g, 34,2 Gew.-% PVP; hergestellt aus Dichlormethan) bei Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C und 15-25 mbar Permeatdruck und variiertes Feedzusammensetzung

Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·μm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α	Bemerkung
49,5	94,4	0,26	6,8	17,2	Messung zu hohen Konzentrationen
72,9	96,9	0,54	14,3	11,6	Messung zu hohen Konzentrationen
100	100	1,42	36,1	-	Messung zu hohen Konzentrationen
74,7	96,9	0,83	21,9	10,6	Messung zu niedrigen Konzentrationen
50,3	93,5	0,48	12,8	14,2	Messung zu niedrigen Konzentrationen
31,7	87,3	0,28	7,3	14,8	Messung zu niedrigen Konzentrationen
19,0	78,8	0,14	3,6	15,8	Messung zu niedrigen Konzentrationen

Tabelle 8.18 Pervaporationsdaten von Membranen aus Polyimid Homo- und Copolymeren 6FDA-4MPD/(DABA m:n) bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Polymer	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·μm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
6FDA-4MPD	49,4	87,1	1,98	49,6	6,9
6FDA-4MPD/DABA 19:1	51,6	89,2	1,53	35,2	7,8
6FDA-4MPD/DABA 9:1	50,1	89,2	1,24	31,0	8,2
6FDA-4MPD/DABA 4:1	49,8	91,8	0,75	17,2	11,3

Tabelle 8.19 Pervaporationsdaten von Membranen aus PI-b-PVP mit/ohne DABA-Gruppen hergestellt aus Dichlormethan bei der Trennung von Toluol/iso-Oktan-Gemischen bei 60°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Polymer	PVP-Anteil [Gew.-%]	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·μm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
1e	33,5	48,6	93,8	0,29	6,6	16,1
4a	32,1	48,4	94,6	0,27	6,9	18,7
4a	32,1	49,7	94,5	0,35	8,3	17,5
4b	30,8	48,6	93,6	0,38	9,4	15,5
4b	30,8	50,5	94,7	0,42	10,4	17,5

Tabelle 8.20 Pervaporationsdaten von Membranen aus PI-b-PVP (Polymer 1g, 34,2 Gew.-% PVP; hergestellt aus Dichlormethan) bei der Trennung verschiedener Toluol/Aliphaten-Mischungen bei 60°C und 15-25 mbar Permeatdruck

Aliphat	Toluol im Feed [Gew.-%]	Toluol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·μm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
iso-Oktan	49,5	94,4	0,25	6,8	17,2
Cyclohexan	50,0	80,4	0,41	9,9	4,1
n-Heptan	50,2	73,9	0,59	14,1	2,8

Tabelle 8.21 Pervaporationsdaten von Membranen aus PI-b-PVP (hergestellt aus Dichlormethan) bei der Trennung von Phenol/Wasser-Gemischen bei 40°C, 15-25 mbar Permeatdruck

Polymer	PVP-Anteil [Gew.-%]	Phenol im Feed [Gew.-%]	Phenol im Permeat [Gew.-%]	J [kg·m ⁻² ·h ⁻¹]	J _N [kg·μm·m ⁻² ·h ⁻¹]	α
0a	0	4,9	15,8	0,19	3,1	3,6
1b	17,3	4,8	14,2	0,16	3,1	3,3
1c	23,5	4,7	17,0	0,18	3,6	4,2
1e	33,5	4,7	16,3	0,20	4,9	4,0
1j	53,1	4,6	17,7	0,23	5,0	4,5

8.3 Sorptions- und Diffusionsselektivitäten

Tabelle 8.22 Bestimmung von Sorptions- und Diffusionsselektivität von Membranen aus Polyimid-Polyvinylpyrrolidon-Blockpolymeren in einer Toluol/iso-Oktan-Mischung (50:50) bei 60°C über Headspace GC

Polymer	PVP-Anteil [Gew.-%]	Toluol sorbiert		iso-Oktan sorbiert		α^{sorp}	α^{pervap} a)	α^{diff} b)
		[mg]	[Gew.-%]	[mg]	[Gew.-%]			
0a	0	6,8	75,6	2,2	24,4	3,0	8,6	2,9
		6,6	75,0	2,2	25,0			
		6,6	76,7	2,0	23,3			
		6,1	77,2	1,8	22,8			
		7,2	74,2	2,5	25,8			
1a	11,8	6,2	77,5	1,8	22,5	3,4	10,8	3,2
		6,2	76,5	1,9	23,5			
		6,6	77,7	1,9	22,3			
		6,0	76,9	1,8	23,1			
		6,4	75,3	2,1	24,7			
1e	33,5	5,0	78,1	1,4	21,9	3,5	16,1	4,6
		4,9	77,8	1,4	22,2			
		5,2	77,6	1,5	22,4			
		4,7	78,3	1,3	21,7			
		4,9	79,0	1,3	21,0			
1j	53,1	3,7	80,4	0,9	19,6	4,0	21,2	5,3
		4,2	79,3	1,1	20,7			
		3,7	82,2	0,8	17,8			
		3,5	79,6	0,9	20,4			
		3,9	79,6	1,0	20,4			

a) aus Tabelle 8.15; b) berechnet aus $\alpha^{\text{pervap}}/\alpha^{\text{sorp}}$

8.4 Sonstige Tabellen

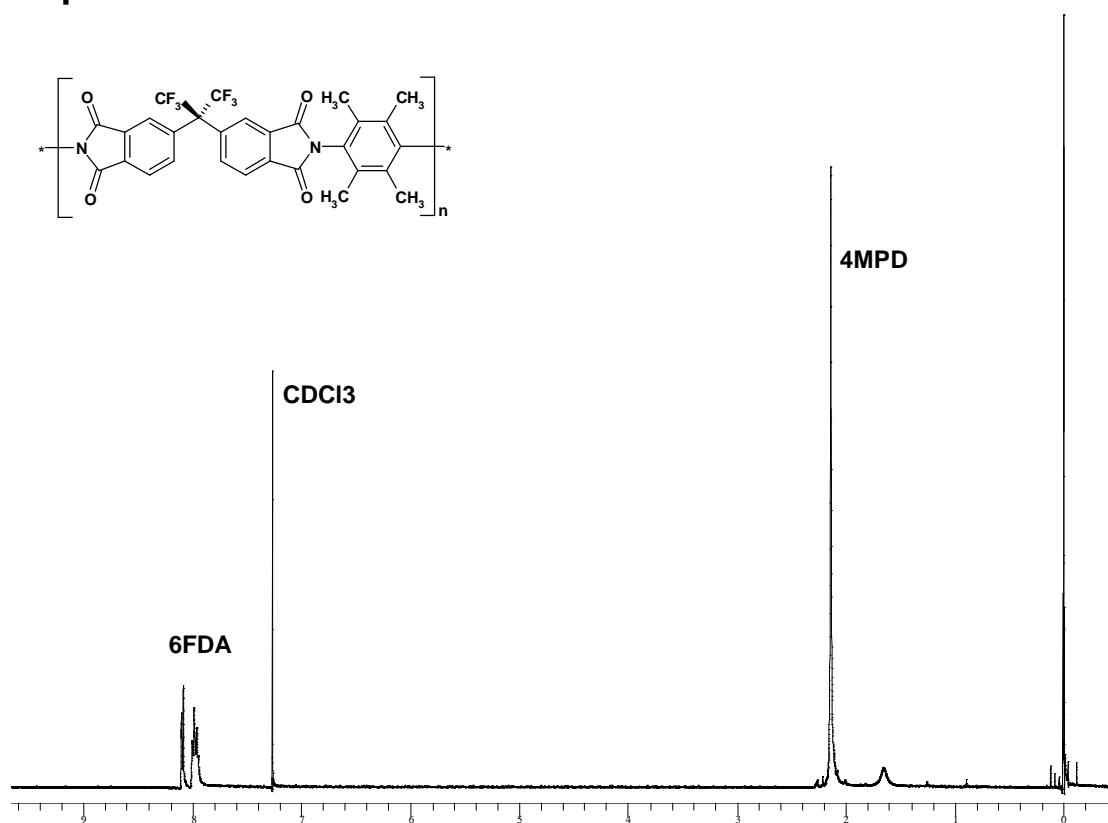
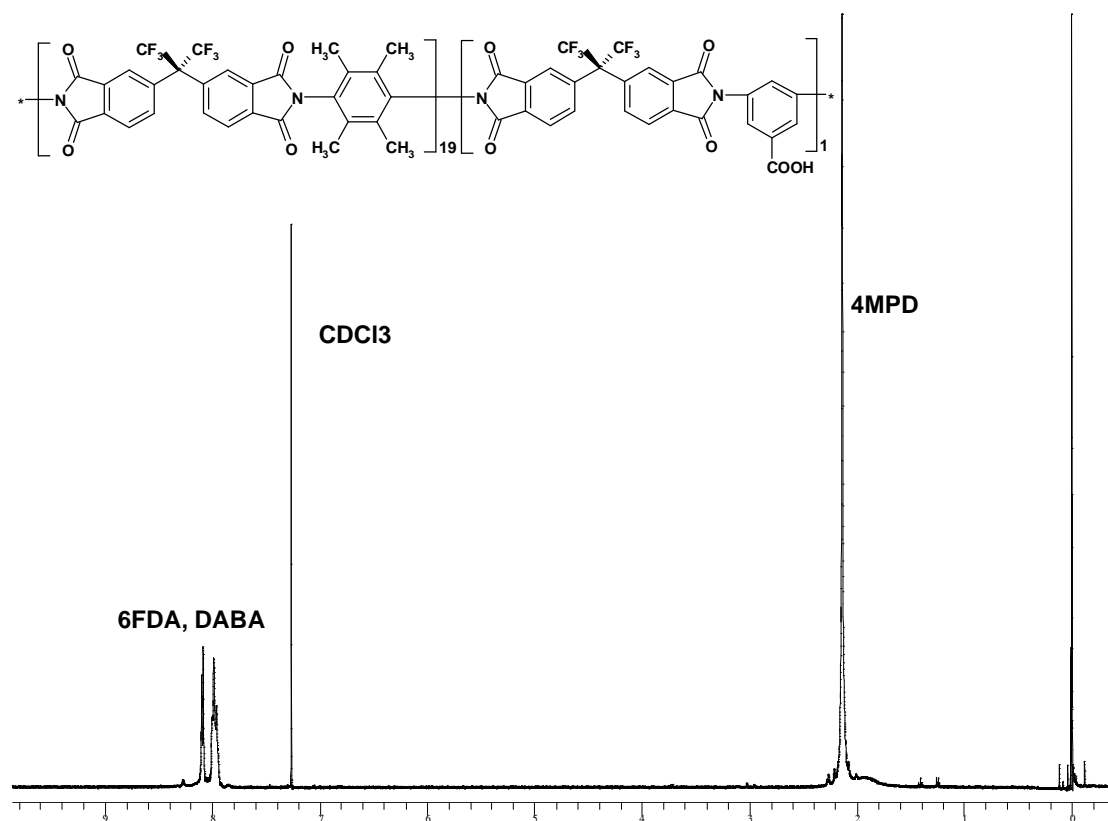
Tabelle 8.23 Kontaktwinkel von Wasser auf PI-b-PVP Schichten nach verschiedenen Zeiten

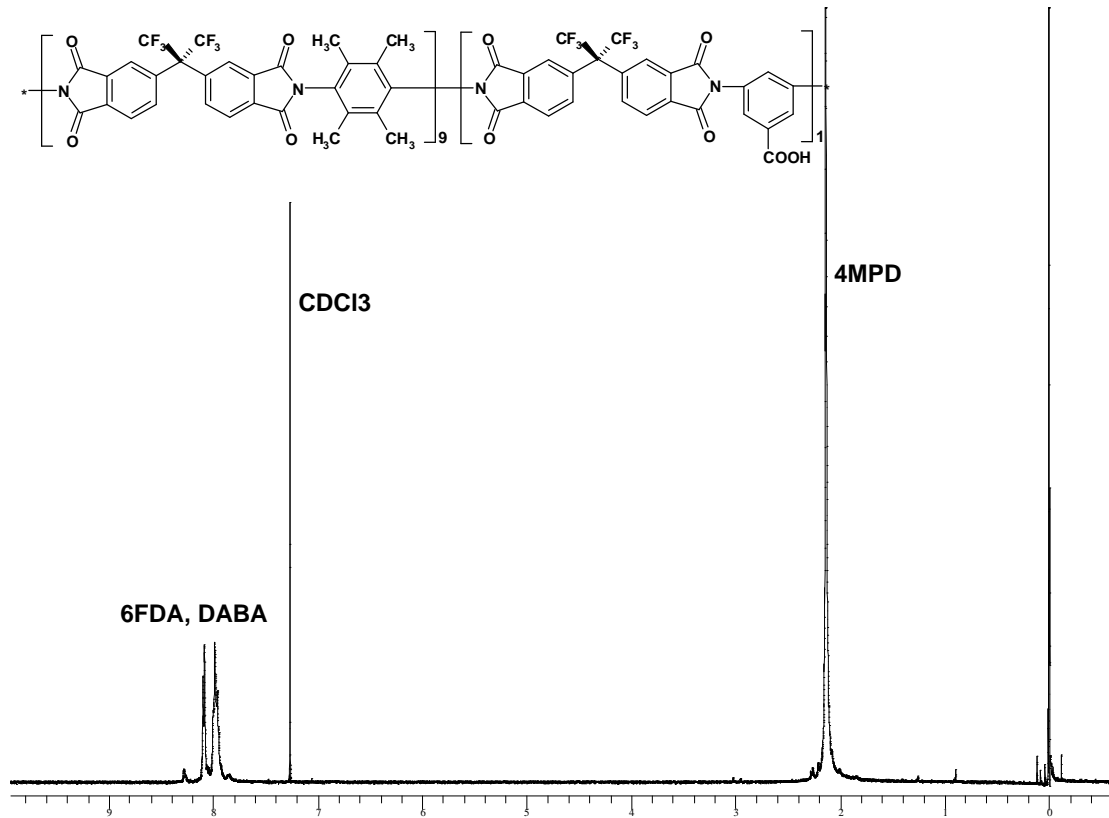
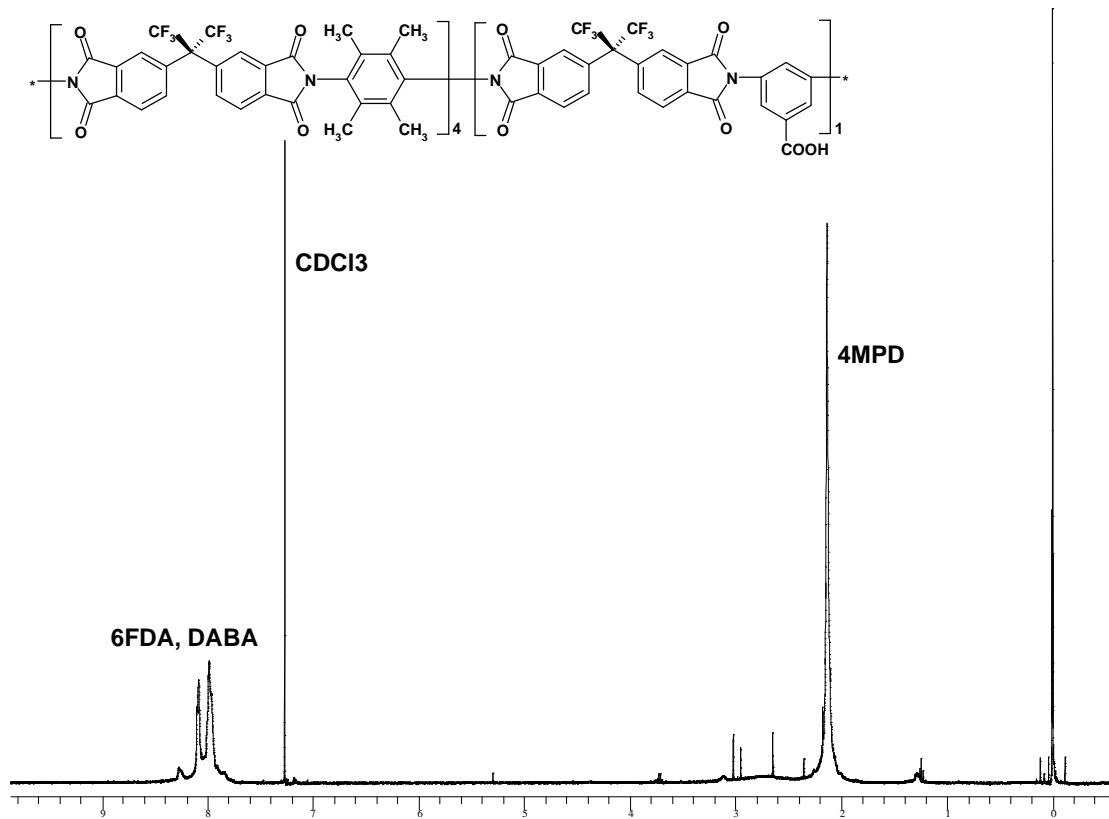
Polymer	Anteil PVP [Gew.-%]	Kontaktwinkel [°]			Mittelwert Kontaktwinkel [°]		
		60s	120s	180s	60s	120s	180s
0a	0	66	65	65	68	64	64
		68	64	65			
		69	64	61			
1a	11,8	64	55	45	63	53	47
		62	51	47			
		63	52	48			
1b	17,3	66	54	46	65	53	45
		65	54	43			
		63	51	45			
1c	23,5	61	54	41	62	54	40
		61	56	39			
		64	53	39			
1e	33,5	63	51	38	63	52	36
		64	55	35			
		63	51	36			
1h	45,9	62	48	32	63	47	33
		64	46	34			
		63	48	32			
1i	54,4	64	47	23	64	46	22
		62	45	22			
		66	47	21			

Tabelle: 8.24 Relative Massenzunahme von PI-b-PVP und Referenzmaterial durch Quellung in Wasser

Polymer	Anteil PVP [Gew.-%]	relative Massenzunahme [%]
0a	0	6,5
1a	11,8	9,0
1c	23,5	14,4
1g	34,2	25,3
1h	45,9	47,2
1j	53,1	72,1

8.5 Spektren

Abb.8.1 ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPDAbb. 8.2. ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 19:1

Abb. 8.3. ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 9:1Abb. 8.4 ¹H-NMR Spektrum von 6FDA-4MPD/DABA 4:1

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.