

Konrad Huber

**Pervaporation von Reinflüssigkeiten
und binären Gemischen
durch Membranen von
Polybutylenterephthalat
im Glasübergangsbereich**

Konrad Huber

**Pervaporation von Reinflüssigkeiten
und binären Gemischen durch Membranen
von Polybutylenterephthalat
im Glasübergangsbereich**



Herbert Utz Verlag Wissenschaft
München 1998

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Huber, Konrad:

Pervaporation von Reinflüssigkeiten und binären Gemischen durch
Membranen von Polybutylenterephthalat im Glasübergangsbereich /
Konrad Huber. -

München : Utz, Wiss., 1998

(Physikalische Chemie)

Zugl.: Regensburg, Univ., Diss., 1998

ISBN 3-89675-298-7

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag Wissenschaft 1998

ISBN 3-89675-298-7

Printed in Germany

Druck: Komplan R. Biechteler GmbH, München

Bindung: drucken + binden gmbh, München

Herbert Utz Verlag Wissenschaft, München

Tel.: 089/277791-00 - Fax: 089/277791-01

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Aufgabenstellung	2
2	Grundlagen	3
2.1	Glaszustand	3
2.2	Pervaporation	5
2.3	Diffusionstheorie und Meßmethoden	8
2.3.1	Diffusionstheorie	8
2.3.2	Meßmethoden	9
2.3.2.1	Sorptionskinetik	9
2.3.2.2	Transmissionsmessungen	11
2.3.2.3	Weitere Methoden	12
3	Experimente und Materialien	14
3.1	Pervaporationsapparatur	14
3.1.1	Funktionsweise der Detektoren	15
3.1.2	Kalibrierung und Umrechnung der Detektorsignale	16
3.1.3	Diskussion der Methode	18
3.2	Gravimetrische Sorptionsmessungen	20
3.3	Probenmaterial	21
3.3.1	Kristallinität	22
3.3.2	Glastemperatur	23
3.4	Meßflüssigkeiten	24
4	Modellvorstellungen zur Pervaporation	25
4.1	Löslichkeitsparametermodell	25
4.2	Dual-Sorption-Modell	25
4.3	Theorie des Freien Volumens	28
5	Auswertung differentieller Pervaporationsmessungen	30
5.1	Bisherige Methoden	30
5.2	Anpaßmethode	33
5.3	Finite-Differenzen-Methode	35
5.3.1	Test der Methode	38
5.3.2	Ablauf der Auswertung	40

6	Ergebnisse mit Reinflüssigkeiten	42
6.1	Sorption	42
6.2	Pervaporation von Wasser	45
6.3	Pervaporation von Alkoholen	47
6.3.1	Diffusionskoeffizienten	47
6.3.1.1	Konzentrationsabhängigkeit	47
6.3.1.2	Intrinsische Diffusionskoeffizienten	55
6.3.2	Permeationskoeffizienten	60
6.3.3	Overshoot	63
7	Ergebnisse mit binären Gemischen	67
7.1	Einführung	67
7.2	Trennfaktoren und Permeationsverhältnisse	69
7.3	Zeitabhängiger Trennfaktor	75
7.4	Diffusionskoeffizienten der Alkoholkomponenten	78
7.4.1	Konzentrationsabhängigkeit	78
7.4.2	Intrinsische Diffusionskoeffizienten	80
7.5	Analyse der Flußkopplung	83
7.5.1	Anmerkungen zu Modellvorstellungen	87
8	Zusammenfassung	88
9	Literaturverzeichnis	91

**Pervaporation von Reinflüssigkeiten und
binären Gemischen durch Membranen von
Polybutylenterephthalat im
Glasübergangsbereich**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Konrad Huber
aus Langquaid

Regensburg 1998

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Die Fähigkeit polymerer Systeme, niedermolekulare Substanzen zu lösen und deren Migration zu beeinflussen, hatte bereits in grundlegenden Einsatzgebieten der polymeren Werkstoffe, wie der Automobilindustrie (Reifen, Tanks, Schläuche) und der Verpackungsindustrie (Folien, Kunststoffflaschen), große Bedeutung. Die polymeren Materialien in Form von Membranen stellen dabei nicht nur eine Barriere dar, sondern ermöglichen vielmehr den kontrollierten Austausch von Komponenten des empfindlichen Verpackungsgutes mit der äußeren Umgebung [1].

Eine Membran wird ganz allgemein als stationäre Phase zwischen zwei mobilen Phasen definiert. Unter diesem Begriff wird eine Vielzahl von Strukturen zusammengefaßt, die alle dadurch gekennzeichnet sind, daß sie dem Durchtritt verschiedener Stoffe unterschiedlichen Widerstand entgegensetzen [2].

Membranprozesse haben in den letzten beiden Jahrzehnten in vielen Bereichen der technischen Chemie, der Medizintechnik und der Wasseraufbereitung als technisch einfache und wirtschaftliche Verfahren zur Trennung von molekularen Gemischen Anwendung gefunden. Bestimmte Membranprozesse, wie die Hämodialyse in der „künstlichen Niere“ oder die Umkehrosmose in der Meerwasserentsalzung, haben sich bereits etabliert [3].

Die Pervaporation, die Permeation von Flüssigkeiten durch Polymermembranen, verbindet die Möglichkeit der Abtrennung von organischen Komponenten aus flüssigen Gemischen mit den Vorteilen des geringeren Energieaufwands gegenüber konventionellen Methoden. Azeotrope Gemische, die durch einfache Destillation nicht mehr zu trennen sind, können mittels der Pervaporation dehydriert werden. Mittlerweile existieren Anlagen, die in großtechnischem Maßstab Ethanol-Wasser-Gemische dehydrieren [4]. Da es sich bei der Pervaporation um einen komplexen Prozeß handelt, sind trotz einer Vielzahl empirischer Daten die grundlegenden Aspekte weitestgehend ungeklärt.

Neben diesen praktischen Anwendungen hat der Transport niedermolekularer Substanzen durch Polymere eine grundlegende Bedeutung in der Polymerforschung, da er sehr sensitiv auf morphologische Veränderungen im Material reagiert. Niedermolekulare Verbindungen fungieren gleichsam als „Sonden“ zur Strukturaufklärung. Andererseits können Flüssigkeiten oder Dämpfe auch strukturelle Veränderungen im Polymeren induzieren. Daher bedarf es großer Sorgfalt bei der Interpretation experimenteller Befunde.

Während die Transportvorgänge in Polymeren weit über der Glastemperatur oder in Elastomeren durch ideale Modelle beschrieben werden können, treten in polymeren Gläsern zusätzliche Effekte auf, die aus dem Nichtgleichgewichtszustand dieser Materialien resultieren. Für die Permeation von Gasen durch polymere Gläser existieren ebenfalls Modellvorstellungen [5]. Aufgrund der größeren Wechselwirkung zwischen dem Polymeren und den Flüssigkeitsmolekülen zeigen sich bei der Pervaporation jedoch Befunde, deren Beschreibung durch die ideale Diffusionstheorie nicht möglich ist.

1.2 Aufgabenstellung

Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine Pervaporationsapparatur in der Weise zu erweitern, daß bei der Pervaporation binärer Flüssigkeitsgemische die Signale der einzelnen Flüssigkeitskomponenten über die gesamte Meßdauer getrennt erfaßt werden können. Insbesondere sollte dadurch auch der instationäre Anfangsbereich der Pervaporationsmessungen detailliert aufgezeichnet werden und zwar für beide Komponenten eines Gemisches während einer Messung.

Da keine ausreichende Methode der Auswertung von Pervaporationsmessungen in Hinblick auf Abweichungen von der idealen Diffusionstheorie existiert, war es ein weiteres Ziel, eine solche zu entwickeln. Speziell sollte diese Methode Aussagen über eine funktionelle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der diffundierenden Flüssigkeitsmoleküle treffen können.

Mit Hilfe dieses Auswerteverfahrens sollte es möglich werden, vorhandene Modelle der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten direkt zu überprüfen. Besondere Beachtung sollte dabei der Temperaturbereich des Glasübergangs erfahren, da hier weder Messungen noch Modellvorstellungen existieren. Bei binären Gemischen sollte das neue Verfahren Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit der Polymermembran und der Komponenten untereinander aufzuzeigen.

Pervaporationsmessungen wurden einerseits mit Reinflüssigkeiten aus der homologen Reihe der Alkohole und andererseits mit entsprechenden Alkohol-Wasser-Gemischen bei verschiedenen Zusammensetzungen vorgenommen. Die Temperatur wurde dabei im Bereich der Glastemperatur des Probenmaterials und darüber hinaus variiert.

2 Grundlagen

2.1 Glaszustand

Wie mittels mechanischer Untersuchungen erkannt wurde, handelt es sich beim Übergang vom Glaszustand in den gummiartigen Zustand um ein rein kinetisches Phänomen [6]. Beim Unterschreiten der Glasstemperatur T_g kommt es zum Ausfrieren der α -Prozesse, welche die Beweglichkeit der Kettensegmente durch Rotationen um die kovalenten Bindungen in der Hauptkette charakterisieren. Die Kettenbeweglichkeit wird erheblich eingeschränkt. Geschieht der Übergang in den Glaszustand hinreichend schnell, kommt der größte Teil der inneren Freiheitsgrade des Polymers, welche durch die α -Prozesse dargestellt werden, nicht ins thermische Gleichgewicht [6]. Der Glaszustand stellt sich als Nicht-Gleichgewichtszustand einer „unterkühlten Flüssigkeit“ dar.

Durch diese Bezeichnung wird auch bereits eine Aussage über die Morphologie des Glaszustandes gemacht. Hierbei dominiert die Nahordnung; eine Translationssymmetrie fehlt. Dabei existiert eine Verteilung von intermolekularen Abständen, Orientierungen und Bindungswinkeln. Jedoch können viele physikalische Eigenschaften nicht nur über eine Mittelung dieser Topologie beschrieben werden, so daß auch deren Verteilungsfunktionen von Interesse sind [7]. Auf mikroskopischer Skala ist daher die Morphologie von polymeren Gläsern inhomogen. Durch die rasche Abkühlung bei der Überführung in den Glaszustand gelingt es dem Polymeren nicht, seine innere Struktur zu relaxieren. Eine Folge davon sind die Existenz von Mikrohohlräumen. Über die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten der α -Prozesse läßt sich die lineare Ausdehnung der beteiligten kinetischen Einheiten zu 2-3 nm abschätzen, was etwa den statistischen Segmenten typischer Polymerketten entspricht [8]. Diese Dimension stellt eine Obergrenze für die Größe von Mikrohohlräumen in polymeren Gläsern dar. Eine exaktere Bestimmung der Größe dieser Hohlräume wurde in den letzten Jahren durch die Methode der Positronenlebensdauer-spektroskopie möglich. Für die Radien wurden bei verschiedenen Polymeren Werte von 0.25 bis 0.41 nm ermittelt [9, 10]. Durch die Änderung der Hohlraumdimensionen mit der Temperatur ist es weiterhin möglich, die Glasstemperatur T_g des Polymers zu bestimmen [10, 11] (vgl. Abb. 1a).

Die Definition der Glasstemperatur T_g geschieht nicht nur bei polymeren sondern auch bei metallischen Gläsern über die Viskosität η [7]. Bei Abkühlung aus der Schmelze ändert sich η in einem engen Temperaturintervall um viele Größenordnungen. Mit der Bedingung

$$\eta(T_g) = 10^{12} Nm^{-2}s \quad (1)$$

wird T_g festgelegt [6]. Da die Messung so hoher Viskositäten beschwerlich ist, wird sie selten ausgeführt. Vielmehr wird T_g mit kalorimetrischen oder volumetrischen Experimenten festgesetzt. Dabei wird während eines Heiz- oder Kühlprozesses die Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder der Wärmekapazität aufgezeichnet.

Beide zeigen einen typischen Temperaturverlauf, der durch das Auftreten der α -Prozesse oberhalb T_g bedingt ist. Die Bewegung von Kettensegmenten bedingt in ihrer Umgebung das Entstehen von zusätzlichem Freiem Volumen. Diese Bezeichnung wurde gewählt, um den Unterschied zum Eigenvolumen der Moleküle zu betonen. Mit zunehmender Temperatur nimmt das Freie Volumen weiter zu, da sich die vorhandenen Bewegungen verstärken und aufgrund der thermischen Energie neue Bewegungsmoden angeregt werden. Mit der Entstehung von Freiem Volumen ist eine Energieaufnahme verbunden, wodurch die Wärmekapazität höher ist. Der Ausdehnungskoeffizient und die Wärmekapazität weisen bei T_g einen sprunghaften Anstieg auf.

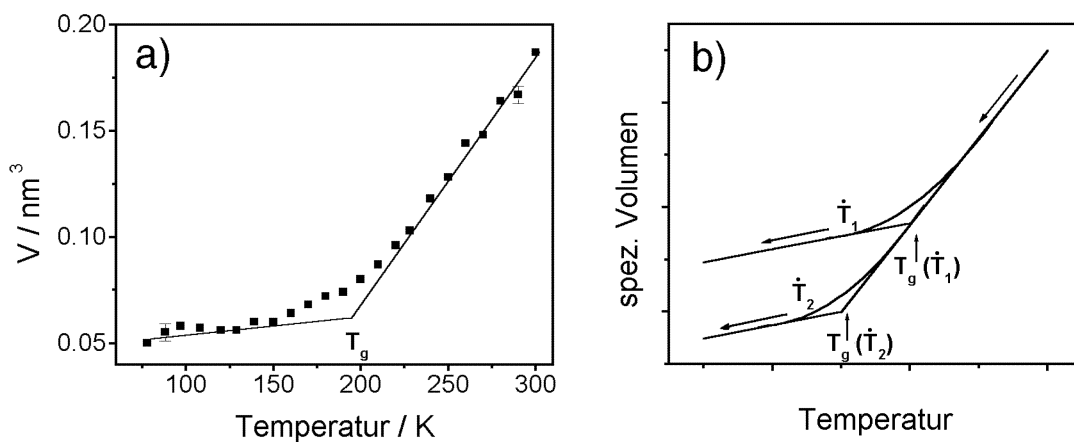


Abb. 1: a) Mittleres Hohlraumvolumen im Bereich der Glastemperatur von PE [10]
 b) Schematische Darstellung der Lage von T_g bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten \dot{T} ($\dot{T}_1 \gg \dot{T}_2$) [12]

Der Übergang vom Glaszustand in den gummielastischen Zustand vollzieht sich in einem endlichem Temperaturintervall von etwa 10 K . Dieses Intervall wird mittels experimenteller Konventionen eingeschränkt, um T_g präziser angeben zu können. Weiterhin zeigt sich dessen Lage abhängig von der Heiz- oder Kühltemperatur des Experimentes. Bei einer niedrigeren Abkühlgeschwindigkeit kann das Polymer mehr Freies Volumen abbauen (vgl. Abb. 1b). Unter Berücksichtigung der physikalischen Natur des Glasübergangs scheint eine Eingrenzung von T_g auf wenige K ausreichend. Da sich Gläser in einem Nicht-Gleichgewichtszustand befinden, zeigen sie die Tendenz, ihre Struktur zum Gleichgewicht hin zu verändern. Dies zeigt sich z.B. in einer langsamen Abnahme des spezifischen Volumens [13]. Diese Veränderung der Mikrostruktur des Polymeren oder Relaxation, in der Technik als „Altern“ bezeichnet, kann umso schneller geschehen, je geringer der Unterschied zwischen der Lagertemperatur und T_g ist.

Prinzipiell sollte jede Flüssigkeit in den Glaszustand überführt werden können, wenn es gelingt, Kristallisation zu verhindern. Daher spielt die Abkühlgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle bei der Glasbildung. Für metallische Schmelzen mit ihrem starken

Bestreben zur Kristallisation ist eine Abkühlgeschwindigkeit $\dot{T} = 10^6 K/s$ hierzu nötig [7]. Für polymere Schmelzen mit ihrer hohen Viskosität reichen vergleichsweise niedrige Abkühlraten zur Glasbildung aus. Während manche Polymere durch ihre Konformation, z. B. aufgrund sperriger Seitengruppen, nicht kristallisationsfähig sind, ist dies bei den meisten jedoch nicht der Fall, so daß neben einer amorphen auch eine kristalline Phase im Material vorliegt. Nur für die rein amorphen Polymere ist die Bezeichnung der „unterkühlten Flüssigkeit“ absolut treffend. Auch viele kristallisationsfähige Polymere können durch rasches Abschrecken als rein amorphe Gläser gewonnen werden. Oberhalb von T_g kann bei diesen jedoch Rekristallisation auftreten. Teilkristalline Systeme erweisen sich aufgrund der Netzstruktur mit den Kristalliten als Netzpunkten auch oberhalb T_g als formstabil, und der Zustand der Schmelze wird erst über der Schmelztemperatur der Kristalle erreicht [8].

2.2 Pervaporation

Als Permeation wird ganz allgemein das „Hindurchgehen“ niedermolekularer Substanzen durch Festkörper bezeichnet. In bezug auf Polymere ist dabei in engerem Sinne die Durchlässigkeit von Polymermembranen für Gase gemeint. Die Flüssigkeitspermeation verbunden mit einem Phasenübergang flüssig-dampfförmig des Permeenten wird als Pervaporation bezeichnet [14]. Im Experiment wird dabei auf eine Seite der Polymermembran eine Flüssigkeit aufgegeben. Die andere Seite der Membran wird entweder mit einem inerten Trägergas gespült oder evakuiert. Daher werden die Flüssigkeitsmoleküle dort desorbiert und treten in die Dampfphase.

Die Beschreibung dieser Vorgänge in homogenen, festen, amorphen Polymeren ohne Poren geschieht nach dem Lösungs-Diffusions-Modell, welches phänomenologisch von Graham (1866) [15] für die Permeation von Gasen durch Naturkautschuk aufgestellt wurde. Die diesem Modell zugrundeliegenden Vorstellungen haben bis heute die weiteste Verbreitung [1, 16]. Danach vollzieht sich die Permeation und Pervaporation in drei Einzelschritten:

1. Sorption in der Probe

Löslichkeit ist ein allgemeiner Ausdruck, der die Verteilung der Permeentmoleküle in der Polymermatrix beschreibt. Dieses kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen (Adsorption, Absorption, Clusterbildung oder Aufnahme in Mikrolöchern) [17]. Dabei können die Permeentmoleküle mehrere Mechanismen bei der Lösung in einem polymeren Material erfahren. Die Sättigungslöslichkeit eines Permeenten und die Art der Lösung werden durch die Thermodynamik des Systems bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Löslichkeit, die Lösungsenthalpie ΔH_s , setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, der exothermen Kondensationswärme ΔH_c und der endothermen Mischungswärme ΔH_m [18]. Die Größe dieser Anteile bestimmen das Temperaturverhalten der Löslichkeit.

Ideale Löslichkeit liegt vor, wenn die gelösten Moleküle statistisch im Polymer verteilt sind. Hierbei gilt das Henrysche Gesetz, welches einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem umgebenden Druck annimmt. Dieses ist meist bei Gasen über ihrer kritischen Temperatur der Fall [19] (Abb. 2a). Bedingt durch eine größere Affinität zwischen Flüssigkeitsmolekülen und Polymeren weichen die Sorptionsisothermen von Dämpfen deutlich vom idealen Verhalten ab. Mit Zunahme des Partialdrucks des Dampfes steigt die Löslichkeit überproportional an (Abb. 2b). Für eine mathematische Beschreibung findet hier die Flory-Huggins Theorie Anwendung [20].

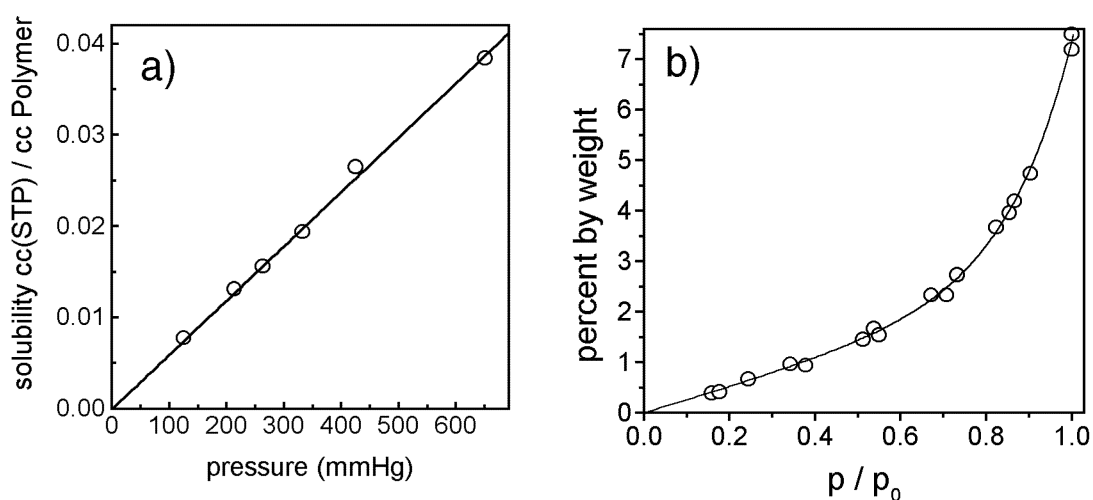


Abb. 2: Sorptionsisothermen von a) Argon in Polyethylterephthalat (Henrysches Gesetz) [21], aufgetragen die Löslichkeit in Abhängigkeit vom Gasdruck, und b) Wasser in Ethylcellulose (Flory-Huggins Theorie) als Gewichtszunahme in Bezug zum relativen Partialdruck [22]

2. Diffusion

Aufgrund der Randbedingungen des Experimentes besteht ein Unterschied in der räumlichen Verteilung der niedermolekularen Komponente in der Polymermembran. Das Gesamtsystem befindet sich daher nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Moleküle versuchen im Rahmen ihrer Bewegungsfreiheit einen Ausgleich herbeizuführen, was über einen Diffusionsvorgang geschieht. Dessen treibende Kraft rührt allgemein aus einem Gradienten im chemischen Potential her. Im Falle der Permeation reduziert sich dieser auf einen Konzentrationsgradienten [23, 24].

Die Diffusion eines Fremdmoleküls durch eine Polymermembran läßt sich als Folge von Platzwechselfvorgängen verstehen. Dazu müssen freie Volumina zur Verfügung stehen, die durch thermische Schwingungen der Polymersegmente entstehen und verschwinden. Ein Molekül ist dann in der Lage einen Diffusionsschritt auszuführen,

wenn einerseits genügend freies Volumen hierfür zur Verfügung steht und das Molekül genügend Energie besitzt, um sich von seiner Umgebung zu lösen, und andererseits das Molekül zum richtigen Zeitpunkt eine Bewegung in die entsprechende Richtung ausführt [25]. Für die Entstehung des freien Volumens ist eine kooperative Bewegung von Segmenten der Polymerketten erforderlich, wozu Potentialbarrieren überwunden werden müssen. Auch das Molekül muß bei der Ausführung des Diffusionsschrittes Energie aufbringen. Aufgrund der hierzu benötigten thermischen Energie weist die Diffusion eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Obwohl diese einfache Vorstellung nicht wirklich atomistisch ist, wird sie in ihrem Grundzügen doch durch Computersimulationen (Molekular Dynamik Simulationen) unterstützt [26].

3. Desorption

Nach der Diffusion durch die Membran werden die Moleküle desorbiert. Dieser Schritt läuft im Vergleich zu den anderen schnell ab und kann bei der Diskussion der Pervaporation meist vernachlässigt werden. Bedingung hierfür ist jedoch, daß die Konzentration der desorbierten Moleküle klein bleibt. Anderenfalls verändert sich der Konzentrationsgradient über die Membran und die Kinetik des Prozesses wird beeinflusst [27].

Von diesen dargestellten Einzelschritten ist bei einem Pervaporationsexperiment die Diffusion der Permeentmoleküle durch die Polymermembran der zeitbestimmende Prozeß. Daher wird die Kinetik des Vorgangs durch die Diffusion gelenkt.

Mathematisch läßt sich im idealen Fall das Lösungs-Diffusions-Modell durch die Gleichung

$$P = D \cdot c_s \quad (2)$$

zusammenfassen, wobei D für den Diffusionskoeffizienten, P für den Permeationskoeffizienten und c_s für die Sättigungslöslichkeit (im weiteren nur noch als Löslichkeit bezeichnet) steht. Für die Gültigkeit von Gl. 2 wird die Konzentrationsunabhängigkeit der enthaltenen Größen angenommen. Durch die unabhängige Ermittlung von zwei der Größen aus Gl. 2 ergibt sich die dritte. Hierauf basieren viele Meßverfahren zur Bestimmung der Transportparameter in Polymeren (vgl. Kap. 2.3.2).

Bei der Diffusion handelt es sich, wie beschrieben, um einen aktivierten Prozeß. Dessen Temperaturabhängigkeit folgt daher meist über einen größeren Temperaturbereich einem Arrheniusgesetz [28]

$$D = D_\infty \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (3)$$

mit der absoluten Temperatur T , der allgemeinen Gaskonstanten R und einer Aktivierungsenergie E_D . Der konstante Vorfaktor D_∞ ergibt sich durch Extrapolation der Temperatur gegen unendlich. Abweichungen von Gl. 3 können sich bei Temperaturen ergeben, an denen das Polymer z. B. eine Veränderung der Kettenbeweglichkeit (Glastemperatur)

[12, ?] oder eine Phasenumwandlung (Schmelztemperatur) [30, 31] erfährt. Für die Sorption gilt eine analoge Temperaturabhängigkeit

$$c_s = c_{s,\infty} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right). \quad (4)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Permeation folgt daraus durch Gl. 2

$$P = P_\infty \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \quad (5)$$

wobei die Aktivierungsenergie der Permeation E_P bestimmt ist durch

$$E_P = E_D + \Delta H_s. \quad (6)$$

Im nicht-idealen Fall, wie er bei der Pervaporation vorliegt, ist der schematische Ablauf des Modells weiterhin richtig. Aber sowohl die Löslichkeit als auch der Diffusionskoeffizient sind von der Konzentration der Permeentmoleküle abhängig. Durch eine experimentelle Bestimmung des Permeationskoeffizienten und der Löslichkeit kann über die Gl. 2 nur eine Art Mittelwert oder Effektivwert des Diffusionskoeffizienten angegeben werden [32].

2.3 Diffusionstheorie und Meßmethoden

2.3.1 Diffusionstheorie

Als erster erkannte Fick, daß die Diffusion wie auch die Wärmeleitung ihre Ursache in statistischen molekularen Bewegungen hat, was ihn dazu veranlaßte, für eine quantitative Beschreibung denselben Formalismus zu verwenden [33]. Für ein isotropes, planparalleles System (Membran) ergibt die Aussage, daß der Permeentenfluß j durch eine Fläche proportional dem Konzentrationsgradienten normal zu dieser Fläche ist das erste Ficksche Gesetz,

$$j = -D(c) \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (7)$$

mit dem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(c)$. Mit der Annahme, daß die Zahl der Moleküle insgesamt erhalten bleibt, muß für jedes beliebige Teilvolumen die Kontinuitätsgleichung gelten:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0. \quad (8)$$

Mit Gl. 7 führt Gl. 8 zum zweiten Fickschen Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (9)$$

Aufgrund der geometrischen Gegebenheiten reicht bei der Permeation die Betrachtung der Fickschen Gleichungen im eindimensionalen Fall aus. Ein Konzentrationsgradient

entsteht hierbei stets normal zur Membranoberfläche, wodurch sich diese Richtung als x-Koordinate anbietet. Für den Fall der Konzentrationsunabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D vereinfacht sich Gl. 9 und unter Berücksichtigung der Randbedingungen des entsprechenden Experimentes können analytische Lösungen $c(x, t)$ angegeben werden. Ist der Diffusionskoeffizient jedoch von der Konzentration oder anderen Größen abhängig, ist eine allgemeine analytische Lösung nicht mehr möglich. Daher wurde eine Vielzahl von Methoden angewandt, um numerische Lösungen zu erhalten [32]. Hierzu ist es aber nötig, die Abhängigkeit $D(c)$ a priori zu kennen [34], oder es wird die Lösung in Form eines Integrals erhalten, welches wieder numerisch zu lösen ist [32].

Ein wünschenswertes Ziel aus der Sicht des Experimentators wäre es, anhand der Ergebnisse eines Experimentes eine konkrete Aussage über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(c)$ und der zeitlichen Entwicklung der Konzentrationsprofile in der Probe zu erhalten.

Im Folgenden werden Meßmethoden zur Ermittlung der Transportgrößen und Verfahren zu deren Auswertung beschrieben. Auf Methoden und Zusammenhänge, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind, wird dabei näher eingegangen.

2.3.2 Meßmethoden

Ziel der „klassischen“ Methoden ist die Bestimmung von zwei der drei Transportgrößen Permeationskoeffizient P , Diffusionskoeffizient D und Löslichkeit c_s , um mit Hilfe von Gl. 2 im idealen Fall die dritte errechnen zu können. Eine Übersicht hierzu haben Felder und Huvad gegeben [35].

2.3.2.1 Sorptionskinetik

Eine Polymerprobe bestimmter Geometrie (üblicherweise ein dünner Film [36] oder monodisperse Kügelchen [37]) wird bei definiertem Druck und Temperatur dem Meßgas oder der Meßflüssigkeit ausgesetzt. Aufgezeichnet wird die Gewichtszunahme in Abhängigkeit von der Meßzeit $M(t)$. Aus dem stationären Endwert der Messung M_∞ ergibt sich die Löslichkeit c_s , welche bei Flüssigkeiten üblicherweise in $\frac{\rho_{\text{Flüssigkeit}}}{\rho_{\text{Polymer}}}$ angegeben wird [38]. Aus dem Verlauf der Sorptionskinetik kann der Diffusionskoeffizient der Fremdmoleküle im Polymeren ermittelt werden. Über die Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes (Gl. 9) im idealen Fall mit den Randbedingungen des Experiments für einen dünnen Film ergibt sich

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2}\right) \quad (10)$$

mit d der Probendicke und D dem Diffusionskoeffizienten [32]. Der Verlauf von Gl. 10 wird in Abb. 3a gezeigt. Durch Näherungen für Gl. 10 unter Verwendung weniger Terme ergeben sich verschiedene Methoden, D aus der Meßkurve zu bestimmen [39]. Mit einer

alternativen Formulierung zu Gl. 10 folgt für den Anfangsbereich einer Messung [40]

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{4}{d} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} . \quad (11)$$

Bei einer Auftragung der Meßwerte gegen die Wurzel der Zeit ergibt sich nach Gl. 11 im Anfangsbereich eine Gerade, deren Steigung durch D bestimmt wird (vgl. Abb. 3b). Im nicht-idealen Fall einer Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ergibt sich mit dieser Methode ein Mittelwert [41], welcher üblicherweise als effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} bezeichnet wird. Die Abhängigkeit der Massenzunahme mit der Wurzel der Zeit (vgl. Gl. 11) bleibt auch für Systeme mit starker Konzentrationsabhängigkeit von D erhalten [32], weshalb deren Diffusionsverhalten in der neueren Literatur unter der Bezeichnung normale, Ficksche oder Case-I Diffusion zusammengefaßt wird [42, 43].

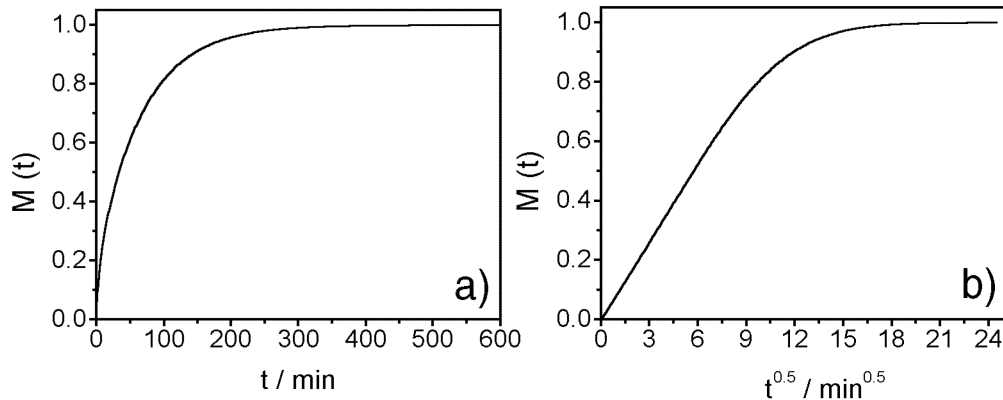


Abb. 3: Massenzunahme bei einer Sorptionsmessung ($D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, $d = 20 \mu\text{m}$)
a) in Auftragung linear mit der Zeit und b) gegen $t^{0.5}$

Aufgrund des geringen apparativen Aufwands hat sich die Sorptionskinetik zur Bestimmung des Diffusionsverhalten etabliert und ihre Zeitabhängigkeit im Anfangsbereich dient der Klassifizierung [44].

So findet sich außer dem bisher erläuterten Fickschen Verhalten das anormale oder Case-II Diffusionsverhalten, welches nicht durch die Fickschen Gesetze beschrieben werden kann [45]. Es wird durch eine lineare Massenzunahme mit der Zeit bei Messungen der Sorptionskinetik charakterisiert [42]. Beobachtet wird es bei bestimmten Systemen von organischen Molekülen in polymeren Gläsern. Die sorbierten Moleküle bewirken eine makroskopische Quellung des Polymeren. Während des Sorptionsvorgangs separiert eine scharfe Front die gequollenen Außenbereiche vom nichtgequollenen glasigen Kern der Probe [46]. Im Gegensatz zum diffusionskontrollierten Fickschen Verhalten wird die Case-II Diffusion als relaxationskontrolliert betrachtet, da die Bewegung der Front durch die erhöhte Beweglichkeit von Polymersegmenten im gequollenen Teil der Probe gelenkt wird [47]. Bei Erhöhung der Meßtemperatur über die Glastemperatur des Polymeren zeigt sich ein kontinuierlicher

Übergang vom Case-II Verhalten zum Fickschen Diffusionsverhalten verbunden mit den entsprechenden Zwischenwerten der zeitlichen Massenzunahme [47, 48].

Durch Sorptionsmessungen bei unterschiedlichen Partialdampfdrücken können Sorptionsisothermen aufgenommen werden, welche eine Aussage über das Maß der Wechselwirkung zwischen den Molekülen des eindiffundierenden Dampfes und dem Polymeren zulassen (vgl. Kap. 2.2 und Abb. 2). Durch die Auswertung der Sorptionskinetik lassen sich hierbei die effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} ermitteln [41, 49]. Dadurch kann eine empirische Konzentrationsabhängigkeit von D_{eff} bestimmt werden. Durch eine Vielzahl von Messungen des Diffusionsverhalten von organischen Dämpfen in Polymeren deutlich über ihrer Glastemperatur manifestierte sich eine exponentielle Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration [50-53]

$$D_{eff} \propto \exp(\gamma c) \quad (12)$$

mit dem Plastifizierungsparameter γ , dessen Wert ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Dampfes und dem Polymeren darstellt. Da dieser Ansatz (Gl. 12) durch die Freie-Volumen-Theorie (vgl. Kap. 4.3) auch eine theoretische Begründung gefunden hat, wird er in der Literatur generell als funktioneller Zusammenhang für $D(c)$ verwendet.

2.3.2.2 Transmissionsmessungen

Die Polymerprobe trennt in Form einer Membran eine geschlossene Meßzelle in zwei Kammern. Zu Meßbeginn wird auf die entgaste Membran der Permeent (das Meßgas oder die Meßflüssigkeit) aufgebracht. Auf dieser Seite („upstream“-Seite) löst sich der Permeent in der Membran und aufgrund eines Druck- oder Konzentrationsgradienten erfolgt der Stofftransport (vgl. Kap. 2.2). Die Art der Detektion der durch die Membran permeierten Moleküle auf der „downstream“-Seite führt zur Unterscheidung in zwei Methoden:

1. Differentielle Methode

Zwischen den beiden Seiten der Membran besteht eine Differenz im Partialdruck, da die permeierten Moleküle durch einen inerten Trägergasstrom kontinuierlich von der „downstream“-Seite entfernt und zu einem Detektor geführt werden. Dort wird der Gasstrom analysiert. Über die Kalibrierung des Detektors kann dessen Signal in den Permeentenfluß $j(t)$ umgerechnet werden. Aus dem stationären Bereich von $j(t)$ kann der Permeationskoeffizient P ermittelt werden und die Analyse des instationären Bereichs läßt Aussagen über den Diffusionskoeffizienten D zu (vgl. Abb. 4a). Da dieses Meßprinzip in der vorliegenden Arbeit Anwendung gefunden hat, wird in weiteren Abschnitten (Kap. 3 und Kap. 5.1) noch detailliert darauf eingegangen.

2. Integrale Methode

Treibende Kraft dieser Methode ist eine Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran. Die permeierten Moleküle werden auf der „downstream“-Seite gesammelt und meist manometrisch nachgewiesen. Die Permeentenmenge $Q(t)$, welche

dem Meßsignal proportional ist, entspricht daher dem kumuliertem Permeantenfluß $j_F(t)$, der auf eine Flächeneinheit der Membran bezogen ist, (vgl. Abb. 4b) [34]

$$Q(t) = \int_0^t j_F(t') dt' . \quad (13)$$

Der stationäre Zustand der Permeation ist durch den linearen Anstieg gekennzeichnet. Unter Berücksichtigung apparativer Konstanten kann durch dessen Steigung der Permeationskoeffizient P bestimmt werden [54]. Durch rückwärtige Verlängerung der Asymptote des linearen Anstiegs wird die Zeitachse bei der sog. Induktionszeit θ („time-lag“) geschnitten (vgl. Abb. 4b). Im idealen Fall ergibt sich der Diffusionskoeffizient durch [32]

$$D = \frac{d^2}{6\theta} . \quad (14)$$

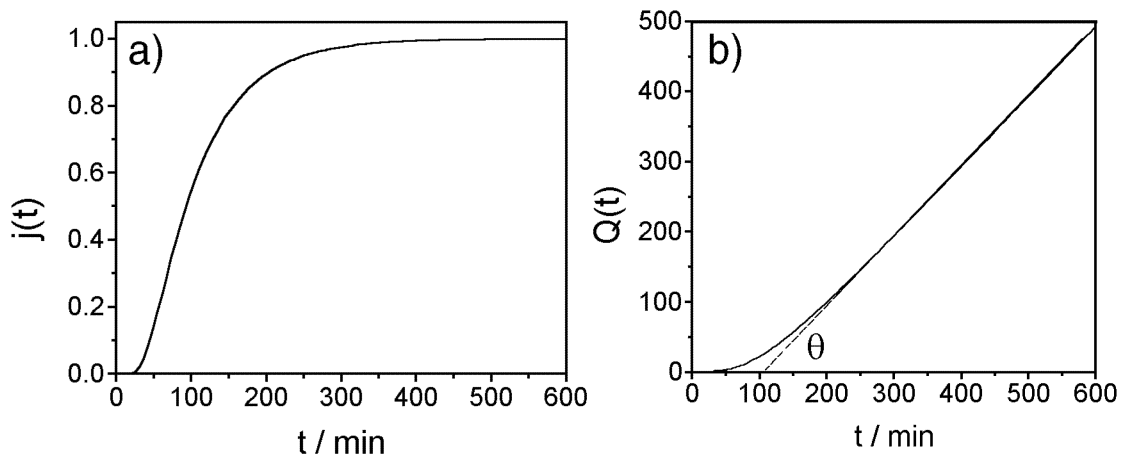


Abb. 4: Meßkurven der a) differentiellen und b) der integralen Transmissionsmessung ($D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, $d = 20 \mu\text{m}$ vgl. Abb. 3)

Die integrale Transmissionsmessung hat sich als Standard zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten P etabliert [55-57] und Meßapparaturen werden kommerziell vertrieben [17], da für die Anwendung von Polymeren vor allem dieser die entscheidende Größe darstellt. Für eine eingehende Analyse des Diffusionskoeffizienten, vor allem einer etwaigen Konzentrationsabhängigkeit, zeigt sich jedoch die differentielle Methode geeigneter [58]. Durch die Wahl geeigneter Detektoren kann mit der differentielle Methode der Transport von Gas- oder Flüssigkeitsgemischen bezüglich der einzelnen Komponenten studiert werden (vgl. Kap. 3).

2.3.2.3 Weitere Methoden

Eine Gruppe weiterer Methoden versucht die zeitliche Veränderung von Konzentrationsverteilungen im Polymeren aufzulösen um hierdurch das Diffusionsverhalten und somit

den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Eine, nicht ganz aktuelle, Übersicht geben Crank und Park [40]. Das Magnetic Resonance Imaging (MRI) als Möglichkeit der zerstörungsfreien, nichtinvasiven Darstellung der räumlichen Verteilung des Permeenten ohne den Diffusionsprozeß zu stören, findet in der neueren Literatur Anwendung [47, 59]. Aber auch Radiotracer-Techniken werden hierzu benutzt [60, 61]. Mit Hilfe der Nahfeldmikroskopie ist es mittlerweile gelungen, den Diffusionsprozeß einzelner Farbstoffmoleküle in dünnen Polymerfilmen direkt zu beobachten [62].

Die Inverse Gas Chromatographie (IGC) hat sich im Laufe des letzten Jahrzehntes als neue Methode etabliert [34]. Dabei wird das zu untersuchende Polymer als stationäre Phase in die Säule eines Gaschromatographen eingebracht. Der Permeent wird als flüchtige Phase durch diese Säule geschickt. Aufgrund der Wechselwirkung des Permeenten mit dem Polymer verzögert sich ein Teil der flüchtigen Phasen, was zu einer Peakverbreiterung am Detektor führt. Daraus lassen sich der Löslichkeitskoeffizient und der Diffusionskoeffizient errechnen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sich die Meßzeit bei kleinen Diffusionskoeffizienten, wie sie z.B. bei größeren Molekülen in glasigen Polymeren auftreten, erheblich reduziert und die Löslichkeit auch bei sehr geringen Mengen des Permeenten bestimmt werden kann [63-65].

3 Experimente und Materialien

3.1 Pervaporationsapparatur

Die Apparatur basiert auf der differentiellen Methode der Transmissionsmessungen (vgl. Kap. 2.3.2.2) und wurde unter Verwendung eines einzelnen Detektors bereits beschrieben [66, 67]. Ihre Hauptbestandteile sind die Meßzelle und die Detektoren, ein Flammenionisationsdetektor und ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor, welche Teile eines handelsüblichen Gaschromatographen (Chrompack CP 9000) darstellen (Abb. 5).

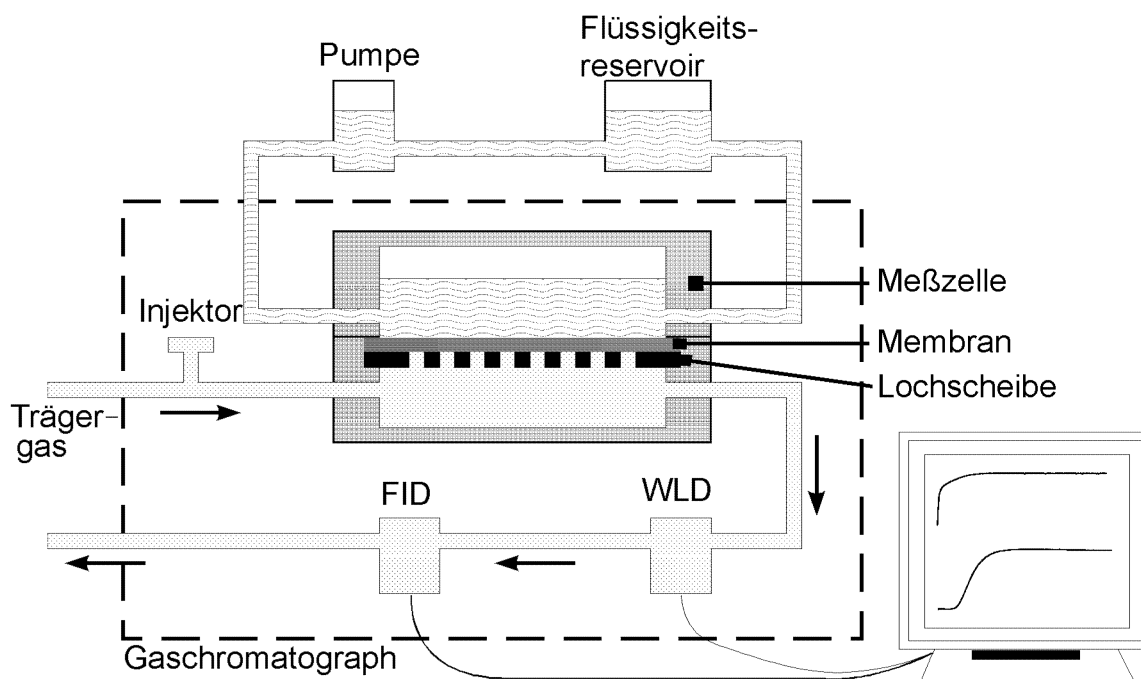


Abb. 5: Schematische Darstellung der Meßanordnung

Die beiden Kammern der Meßzelle werden durch die Polymermembran getrennt, welche von einer Lochscheibe mechanisch unterstützt wird. Im Ofen des Gaschromatographen (GC) wird die Meßzelle inklusive der Membran auf Meßtemperatur gebracht. Die Thermostatisierung der Meßflüssigkeit erfolgt in einem externen Reservoir. Mittels einer Schlauchpumpe wird zu Meßbeginn die Flüssigkeit in die obere Meßkammer gepumpt. Sie löst sich in der Membran und wird in die untere Meßkammer desorbiert. Diese wird kontinuierlich mit dem Trägergas Helium gespült, welches die permeierten Moleküle zu den Detektoren führt. Aufgrund der Gasspülung herrscht in der unteren Meßkammer ein vernachlässigbarer Partialdruck des Permeenten. Beide Meßkammern befinden sich unter Normaldruck, so daß ausschließlich der Konzentrationsgradient über der Membran die treibende Kraft der Pervaporation darstellt. Durch einen Computer erfolgt die Aufzeichnung der Detektorsignale, welche mittels einer Kalibrierung in die Permeentenflüsse $j(t)$

umgerechnet werden können. Über den Injektor kann ein definiertes Flüssigkeitsvolumen in den Trägergasstrom eingebracht werden, welches zur Kalibrierung mit dem Antwortsignal der Detektoren korreliert wird.

Durch die Wahl und die Reihenschaltung der beiden Detektoren eignet sich dieser Aufbau besonders zur Analyse der Pervaporation binärer Gemische einer organischen Komponente und Wasser. Hierbei ist es möglich, über die gesamte Zeitdauer der Messung bei gleichzeitiger Pervaporation der Komponenten die Permeatenflüsse der einzelnen Komponenten kontinuierlich zu erfassen. Ein Aufbau mit diesen Möglichkeiten wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben.

3.1.1 Funktionsweise der Detektoren

Beim Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und dem Flammenionisationsdetektor (FID) handelt es sich um die weitest verbreitetsten Detektoren in der Gaschromatographie [68, 69], so daß der verwendete GC als Standardgerät anzusehen ist. Da die Charakteristiken der beiden Detektoren wesentlichen Anteil an der Durchführbarkeit der Pervaporationsmessungen haben, wird näher auf sie eingegangen.

Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Die konzentrationsempfindliche Detektion eines Gases geschieht im WLD nichtzerstörend. In ihm ist ein aktives Meßelement in die Detektorzelle eingebaut, welche gegenüber der Zellenwand auf eine bestimmte Übertemperatur aufgeheizt wird. Diese ist dann konstant, wenn sich die zugeführte elektrische Leistung und die durch das Trägergas abgeführte thermische Leistung im Gleichgewicht befinden. Das Trägergas sollte dabei eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, weshalb Helium verwendet wird. Da die Wärmeleitfähigkeit eines Gemisches aus Trägergas und nachzuweisender Substanz im allgemeinen geringer ist als die des reinen Trägergases, verringert sich somit die abgeführte elektrische Leistung. Bei einer Änderung des Gemisches stellt sich daher am Meßelement eine neue, höhere Temperatur ein. Diese wird in ein elektrisches Signal umgewandelt und registriert. Um Schwankungen von Versorgungsspannung, Umgebungstemperatur und Gasströmung zu kompensieren, wird beim WLD im Differenzverfahren gemessen. Eine Referenzzelle wird daher vom reinen Trägergas durchströmt.

Aufgrund seines Funktionsprinzips spricht der WLD unselektiv auf jegliche Änderung der Zusammensetzung des Gasgemisches an. Unterschiedliche Komponenten liefern aufgrund ihrer unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit verschieden große Signale.

Flammenionisationsdetektor

Die Empfindlichkeit des FID übersteigt die des WLD um einige Größenordnungen. Die Funktionsweise des FID beruht auf der Messung der Ionenausbeute bei Verbrennung einer organischen Verbindung in einer Flamme. Die Brenngase Wasserstoff und Luft speisen die Flamme, welche über einer Düse brennt. Durch diese Düse wird das mit der nachzuweisenden Substanz versetzte Trägergas in die Flamme geleitet. Beim Verbrennen einer

organischen Komponente kommt es dabei zur Bildung von Ionen, die in einem elektrischen Feld gesammelt und registriert werden. Konkret werden C-H-Bindungen detektiert, weshalb in einer homologen Reihe das Detektorsignal mit zunehmender Molekülgröße ansteigt [69]. Anorganische Moleküle, wie z. B. Edelgase oder Wasser, im Trägergas liefern kein Signal des FID.

Für eine quantitative Analyse von Permeentmolekülen im Trägergas müssen die Detektoren im Linearitätsbereich arbeiten, was während der Durchführung der Pervaporationsmessungen überprüft wurde.

3.1.2 Kalibrierung und Umrechnung der Detektorsignale

Durch Einbringen eines definierten Flüssigkeitsvolumens mittels einer Mikroliterspritze in den Injektor erfolgt die Kalibrierung der Detektoren. An Stelle der Membran befindet sich hierbei eine Metallplatte in der Meßzelle. Da sich der Injektor bei diesem Vorgang auf Arbeitstemperatur (100°C) befindet, wird die eingebrachte Flüssigkeit verdampft und mit dem Trägergasstrom in die Zelle getragen. Von dort wird sie zu den Detektoren gebracht und registriert. Aufgrund des endlichen Kammervolumens ($\sim 30\text{ ml}$) bildet sich als Detektorsignal $S_i(t)$ ein verbreiteter Peak aus. Dessen Fläche F_i

$$F_i = \int_0^{\infty} S_i(t) dt \quad (15)$$

wird mit dem injiziertem Volumen korreliert. Am Beispiel des FID wird dieser Zusammenhang in Abb. 6 gezeigt, wobei einerseits die Linearität des Detektors und andererseits die höheren Signale bei größeren Molekülen mit mehr C-H-Bindungen erkennbar sind.

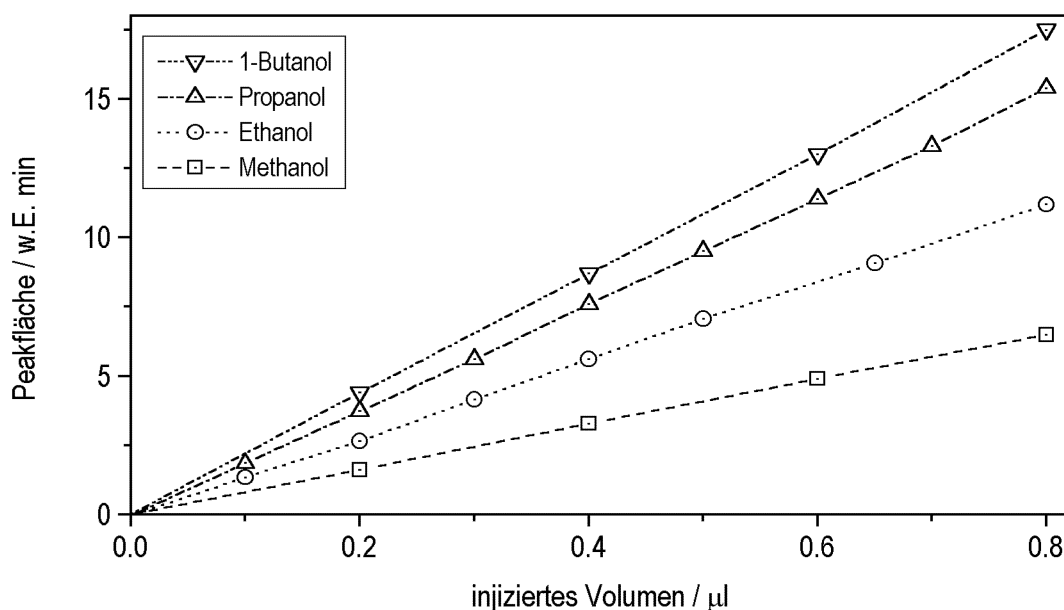


Abb. 6: Korrelation der Peakfläche des Signals $S_i(t)$ am FID mit dem injiziertem Volumen

Für beide Detektoren müssen vor der Messung mit der jeweiligen Flüssigkeit Kalibrierungen durchgeführt werden. Aufgrund der direkten Proportionalität von Signalfäche und damit korrelierter Permeentenmenge $Q(t)$ ergibt sich jeweils ein Kalibrierungsfaktor

$$m = \frac{F(t)}{Q(t)}. \quad (16)$$

Der Permeentenfluß $j(t)$ durch die der Pervaporation zur Verfügung stehenden Membranfläche A ergibt sich nach Gl. 13 zu

$$j(t) = \frac{1}{A} \frac{dQ(t)}{dt}. \quad (17)$$

Somit folgt für die Bestimmung des Permeentenflusses aus dem Detektorsignal $S(t)$ während einer Messung

$$j(t) = \frac{1}{A m} \frac{dF(t)}{dt} = \frac{1}{A m} \frac{\int_{t_1}^{t_2} S(t') dt'}{dt} = \frac{1}{A m} S(t). \quad (18)$$

mit der Integration über infinitesimal kleine Zeitintervalle $dt = t_2 - t_1$. Die effektive Membranfläche A wird durch die Wahl der Lochscheibe bestimmt und betrug $A \simeq 8.9 \text{ cm}^2$ (vgl. Kap. 3.1.3).

Die aus der Meßmethode resultierende Einheit für den Permeentenfluß $j(t)$ $[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \text{ s}}]$ wird per Konvention nicht gekürzt, damit der physikalische Weg zur Bestimmung der Größe erkennbar bleibt. Anmerkungen und Umrechnungen zwischen den durch verschiedene Meßmethoden bedingten unterschiedlichen Einheiten für die Transportgrößen sind in der Literatur verfügbar [70, 71].

Da bei der Pervaporation eines Alkohol-Wasser-Gemisches der FID ausschließlich die Alkoholkomponenten detektiert, ergibt sich dessen Permeatenfluß direkt über Gl. 18. Zur Ermittlung des Flusses der Wasserkomponente aus dem Signal des WLD muß berücksichtigt werden, daß dieser auch die Alkoholkomponente registriert. Dazu wird der Permeatenfluß des Alkohols $j_{Alkohol}$ in ein entsprechendes WLD-Signal umgerechnet und vom gesamten WLD-Signal subtrahiert. Das verbleibende WLD-Signal wird entsprechend dessen Kalibrierung in den Permeatenfluß der Wasserkomponente umgerechnet. Zusammengefaßt folgt

$$j_{H_2O}(t) = \frac{1}{A m_{WLD, H_2O}} \cdot \left(S_{WLD}(t) - \frac{m_{WLD, Alkohol}}{m_{FID, Alkohol}} S_{FID}(t) \right), \quad (19)$$

wobei die drei entsprechenden Kalibrierungsfaktoren bekannt sein müssen. Weiterhin muß gewährleistet sein, daß der WLD Wasser- und Alkoholmoleküle additiv registriert. Dies wurde durch eine Kalibrierungsmessung mit Alkohol-Wasser-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung überprüft (vgl. Abb. 7).

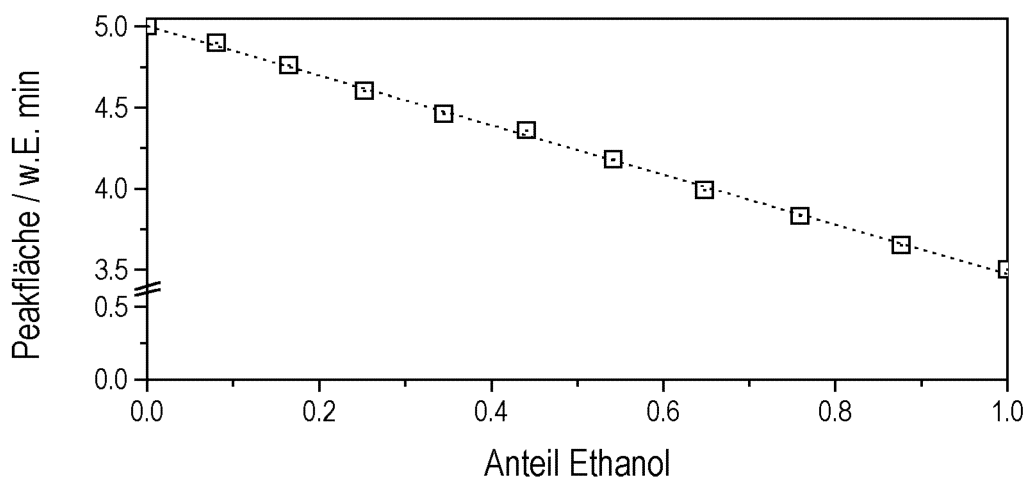


Abb. 7: Peakfläche des WLD-Signals von $1\mu\text{l}$ injizierter Flüssigkeit in Abhängigkeit vom enthaltenen Ethanolanteil

3.1.3 Diskussion der Methode

Da die vorgestellte Methode erstmalig Anwendung gefunden hat, soll hier auf Details eingegangen werden und ein Vergleich mit anderen Meßmethoden aus der Literatur angestellt werden.

Die differentielle Methode zur Messung der Pervaporation findet seit über 30 Jahren Verwendung [72]. Zur Analyse der Permeentmoleküle im Trägergas wurden bereits frühzeitig Wärmeleitfähigkeitsdetektoren verwendet [73, 74], aber auch Massenspektrometer kamen hierbei zum Einsatz [75]. Bei der Pervaporation binärer Gemische besteht das übliche Vorgehen nach wie vor darin, das Permeat in einer Kühlfalle zu sammeln und anschließend in einem Gaschromatographen dessen Zusammensetzung zu bestimmen [76-79].

Eine Weiterentwicklung ermöglicht es, durch ein Ventilsystem das Trägergas mit den Permeenten zu sammeln und durch die Trennsäule eines Gaschromatographen zu schicken [80-82]. Aus den so bestimmten stationären Permeentenflüssen der Komponenten lassen sich Aussagen über deren Permeationsverhältnisse (vgl. Kap. 7.2) treffen. Eine kontinuierliche Aufzeichnung des instationären Bereichs der Permeentenflüsse, die für eine detaillierte Untersuchung des Diffusionsverhaltens nötig wäre, ist hiermit nicht möglich. In der neueren Literatur wird eine Apparatur beschrieben, die der hier verwendeten sehr ähnelt [83]. Das mit dem Permeat angereicherte Trägergas passiert zuerst einen Feuchtigkeitsmesser und anschließend einen FID, der die organische Komponente detektiert. Bei der Pervaporation von Wasser-Essigsäure-Gemischen durch Polyvinylalkoholmembranen konnten so die einzelnen Komponenten erfaßt werden. Eine quantitative Auswertung des organischen Permeentenflusses war dabei jedoch nicht möglich, im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit. Die Möglichkeiten des hier vorgestellten Aufbaus wurden bisher nicht beschrieben.

Bedingt durch das Volumen der Meßzelle und den Trägergasfluß (20 ml/min) geschieht das Ansprechen der Detektoren auf eine Änderung des Permeentenflusses mit einer Totzeit von etwa 20 Sekunden. Diese Zeit wurde korrigierend bei allen Messungen berücksichtigt.

Um die Meßzeiten trotz der auftretenden niedrigen Diffusionskoeffizienten in einem vernünftigen Rahmen zu halten, war es nötig, dünne Polymermembranen ($20 \mu\text{m}$, vgl. Kap. 3.3) zu verwenden. Diese bedurften einer mechanischen Unterstützung, um zu gewährleisten, daß keine Risse auftreten, welche die Messungen verfälschen könnten. Dazu wurde eine Lochscheibe aus Edelstahl verwendet. Die Lochgröße beträgt 4 mm , liegt also einen Faktor 200 über der Membrandicke, um zu gewährleisten, daß die Diffusion weiterhin eindimensional behandelt werden kann. Da einerseits die Beeinflussung der Meßergebnisse durch Unterstützungen konträr in der Literatur diskutiert werden [84] und andererseits bekannt ist, daß bereits bei geringen mechanischen Beanspruchungen von Polymeren sich deren Transporteigenschaften drastisch ändern können [54, 85, 86], wurde dieser Sachverhalt kontrolliert. Hierfür wurden mit Scheiben verschiedener Lochgröße Messungen mehrfach durchgeführt unter Beibehaltung aller sonstiger Parameter. Die Permeentenflüsse zeigten dabei in ihrem zeitlichen Verlauf keine Unterschiede, woraus erkennbar ist, daß der Parameter Lochgröße keinen Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten nimmt. Der stationäre Wert der Permeentenflüsse veränderte sich entsprechend der effektiven Fläche der Lochscheiben, weshalb der Permeationskoeffizient konstant bleibt. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die geringe Deformation durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit auf der Membran bei der verwendeten Unterstützung keinen Einfluß auf die Transportgrößen ausübt.

Bei der Pervaporation mancher Flüssigkeiten durch bestimmte Polymermembranen werden Grenzschicht-Effekte beobachtet, so daß die Beschreibung durch das Lösungs-Diffusions-Modell nicht mehr ausreichend erscheint [87] (vgl. Kap. 2.2). Bei der Beschreibung der Pervaporation muß in diesen Fällen der Transport durch diese Grenzschicht mit in Betracht gezogen werden [88]. Um die Bildung der Grenzschicht zu verhindern, werden

bei manchen Apparaturen Rührer mit in die Meßzelle integriert [89, 90]. Bei der hier vorgestellten Experimenten soll vor allem der instationäre Bereich des Permeatenflusses detailliert erfaßt werden. Um bei den teils sehr geringen Flüssen hierbei noch ein rauscharmes Signal zu erhalten, zeigte sich, daß es nötig ist, auf ein kontinuierliches Pumpen der Flüssigkeit während der Messung zu verzichten. Aus der Wiederholung von Messungen mit kontinuierlichen Pumpen der Flüssigkeiten konnte kein Einfluß auf die Ergebnisse wahrgenommen werden. Dieses zeigt, daß eine etwaig ausgebildete Grenzschicht zwischen Membran und Flüssigkeit durch Pumpen nicht zu beeinflussen wäre. Da die gemessenen Permeatenflüsse der Diffusionstheorie, basierend auf dem Lösungs-Diffusions-Modell (Kap. 5), folgen, kann davon ausgegangen werden, daß bei den angestellten Messungen eine Grenzschichtbildung nicht auftritt.

Aufgrund der niedrigen Permeationskoeffizienten veränderte sich bei der Pervaporation binärer Gemische die Zusammensetzung der Meßflüssigkeit nur in geringem Maße. Üblicherweise waren die Abweichungen beim Erstellen der Gemische größer als die Auswirkungen der Pervaporation auf die Gemische. Nur in wenigen Fällen war es daher nötig, die Flüssigkeit in der Meßzelle während einer Messung auszutauschen. Auf ein kontinuierliches Pumpen konnte auch hier verzichtet werden.

3.2 Gravimetrische Sorptionsmessungen

Die Löslichkeit c_s der Flüssigkeiten in der Polymermembran wurden temperaturabhängig gravimetrisch ermittelt. Zur Vorbereitung der Messung wurde die Probe im Vakuum aufbewahrt, um eventuell sorbierte Moleküle zu entfernen. Die Probe mit bekannter Anfangsmasse M_0 wurde daraufhin in einen luftdicht verschlossenen Glasbehälter mit der jeweiligen Flüssigkeit eingebracht. Dabei wurde mittels Abstandshalter auf dem Boden des Behälters dafür gesorgt, daß die zugängliche Probenoberfläche maximal ist. Dies geschah einerseits, um die für die Sorption nötige Zeit zu minimieren, und andererseits, um die Randbedingungen für Gl. 10 (Kap. 2.3.2.1) einzuhalten. Der Glasbehälter mit Probe wird in einem Ofen bei der entsprechenden Temperatur mit einer Konstanz von $\pm 1K$ aufbewahrt. Zum Wiegen wurden die Proben aus der Flüssigkeit genommen und die oberflächlich anhaftende Flüssigkeit mittels eines Filterpapiers vorsichtig abgetupft. Der stationäre Zustand der Sorption, die Löslichkeit c_s , ist dann erreicht, wenn über mehrere Wägungen eine konstante Endmasse M_∞ festgestellt wurde. Der Wert für c_s ergibt sich zu

$$c_s = \frac{M_\infty - M_0}{M_0} \quad (20)$$

mit der Einheit $\left[\frac{g_{\text{Flüssigkeit}}}{g_{\text{Polymer}}}\right]$ [91]. Bei gleichbleibender Probandimension ist die Zeit zum Erreichen des stationären Zustands von der Größe des Diffusionskoeffizienten abhängig. Bei niedrigen Werten hierfür liefen die Messungen über mehrere Tage, wodurch sich die Möglichkeit ergab, auch die Sorptionskinetik zu erfassen, um diese zu analysieren (Kap. 6.1).

Nach der Bestimmung der Löslichkeit wurden die Proben solange evakuiert, bis wiederum die Anfangsmasse M_0 erreicht war. Diese Proben konnten dann auf Änderungen der Dichte geprüft werden (Kap. 6.3.3).

3.3 Probenmaterial

Da es eine Zielsetzung dieser Arbeit war, den Einfluß der Temperatur auf die Pervaporationseigenschaften des Polymeren im Bereich des Glasübergangs zu studieren, sollte dieser über der Raumtemperatur liegen. Andererseits sollten die Messungen jedoch deutlich unterhalb der Siedetemperatur der Meßflüssigkeiten geschehen. Das polymere Material sollte darüberhinaus von technologischem und wirtschaftlichem Interesse sein.

Die Wahl fiel dabei auf Polybutylenterephthalat (PBT), welches seit seiner Entwicklung Anfang der siebziger Jahre neben dem bekannteren Polyethylenterephthalat (PET) zunehmend an Bedeutung gewinnt. Diese beiden Polymere zählen zu der Gruppe der linearen Polyester, von welcher sie die technisch wichtigsten Vertreter sind [92]. Die Struktur einer Monomereinheit von PBT zeigt Abb. 8.

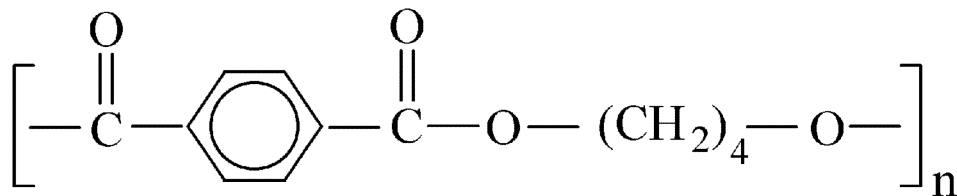


Abb. 8: Monomereinheit von Polybutylenterephthalat (PBT)

Als Thermoplast wird PBT zum Spritzgießen und zur Extrusionsverarbeitung eingesetzt. Durch seine Kristallisationsfreudigkeit können im Spritzguß höhere Produktionsgeschwindigkeiten, d. h. kürzere Zykluszeiten, erzielt werden als z. B. mit PET. In den letzten Jahren haben sowohl PBT-Blends, vor allem mit Polycarbonaten [93-95], als auch Block-Copolymere mit PBT [96] das Interesse der Forschung geweckt.

In dieser Arbeit wurde PBT in Form schmelzextrudierter Folien von der BASF AG, Ludwigshafen (Ultradur[®] B4550), mit einer Dicke von 20 μm für die Pervaporations- und 100 μm für die Sorptionsmessungen verwendet. Die Schwankungen der Dicke waren kleiner als 0.5 μm . Im Polarisationsmikroskop zeigten sich die Folien optisch isotrop, d. h. das Material wurde durch den Herstellungsprozeß nicht nachweisbar orientiert.

3.3.1 Kristallinität

Aufgrund des Umstands, daß kristalline Bereiche von Polymeren impermeabel sind, ist die Kenntnis der Kristallinität für die Angabe von Transportparametern wichtig. Durch die Packungsdichte der Polymerketten im Kristall ist es Fremdmolekülen nicht möglich,

sich darin zu lösen. Daher wirken kristalline Anteile für diffundierende Fremdmoleküle wie Hindernisse, die umgangen werden müssen [97], wodurch es einer Betrachtung der Kristallstruktur von PBT bedarf.

Aufgrund der raschen Kristallisation ist die Herstellung von rein amorphen Proben von PBT selbst im Labor sehr schwierig [98, 99] bzw. nicht möglich [100]. Die Ermittlung des Kristallinitätsgrads geschieht über die Dichte ρ der Probe, welche sich aus der Dichtegradientenmethode ergibt [101]. In der Dichtegradientensäule variiert durch Mischung zweier Flüssigkeiten die Dichte mit der Höhe. Über Eichkugeln wird dieser Dichtegradient kalibriert. Eingebrachte Polymerproben nehmen entsprechend ihrer Dichte ρ eine Schwebhöhe ein. In der hier verwendeten Säule befand sich eine Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff und n-Heptan. Über die amorphe Dichte ρ_a und die kristalline Dichte ρ_c von PBT ergibt sich die Massenkristallinität mit

$$\omega_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right). \quad (21)$$

Während über den Wert für die amorphe Dichte mit $\rho_a = 1.280 \frac{g}{cm^3}$ in der Literatur Einigkeit herrscht, werden für ρ_c variierende Werte angegeben [102]. Als Kompromiß wird der Wert von $\rho_c = 1.403 \frac{g}{cm^3}$ [100] angenommen. Damit ergibt sich für die 20 μm dicke Folie der Kristallinitätsgrad zu 11.6% und für die 100 μm dicke zu 12.6%. Diese Differenz ist hinreichend klein, so daß die Sorptions- und Pervaporationsmessungen an den Folien verschiedener Dicke miteinander in Beziehung gebracht werden können.

Durch Tempern von PBT oberhalb der Glasstemperatur erhöht sich der Kristallanteil im Polymeren. Bei den Pervaporationsmessungen ergab sich das Tempern zwangsläufig durch den Umstand, daß die Probe in der Zelle im Ofen des GC bei der Meßtemperatur verbleiben mußte, bis die Detektoren ihren stabilen Betriebszustand erreicht hatten. Hierzu war mindestens 1 Stunde nötig. Bei einer isothermen Kristallisation von PBT ist nach dieser Zeit der Kristallisationsvorgang nach Untersuchungen von Bornschlegl [100] und Ludwig [103] abgeschlossen. Bestätigt wird dies durch Pervaporationsmessungen an Proben im Ausgangszustand und an getemperten Proben, welche keine Unterschiede zeigten. Somit wurden die Pervaporationsmessungen an Membranen angestellt, welche zu Beginn der Messung einen der Meßtemperatur entsprechenden Kristallanteil besaßen. Eine durch die Permeanten induzierte Kristallisation bei der Pervaporation ist zusätzlich möglich (vgl. Kap. 6.3.3).

Auf die Diffusion von Permeentmolekülen durch Polymermembranen hat aber nicht nur der Absolutwert des Kristallanteiles Einfluß, sondern vielmehr auch die räumliche Verteilung der impermeabel kristallinen Bereiche in der Membran [34, 104]. Für die Auswertung der Messungen mittels der Fickschen Gleichungen ist eine isotrope, homogene Struktur der Membran Voraussetzung (vgl. Kap. 5.1). Das Tempern der Proben im Temperaturbereich der Untersuchungen zeigte, daß die Transparenz der Folien erhalten blieb. Auch waren im Polarisationsmikroskop keine Spärolithe sichtbar. Dieses deckt sich mit Befunden von Stein und Misra [98] und erlaubt den Schluß, daß bei der Kristallisation aus dem Glaszu-

stand die Dichte der Kristallisationskeime sehr hoch ist und eine Überstruktur mit sehr kleinen Dimensionen resultiert. Die Struktur der Membran ist bezüglich der Verteilung der kristallinen Bereiche als homogen anzusehen.

3.3.2 Glastemperatur

Für die Glastemperatur T_g von PBT finden sich in der Literatur unter anderem Werte von 301 K [98], 308 K [105], 314 K [95, 106] und 333 K [99]. Daher wurde am hier verwendeten PBT die Glastemperatur mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt (Abb. 9). Zu erkennen ist die Änderung der spezifischen Wärmekapazität im Bereich von T_g und der Schmelzpeak der kristallinen Bereiche. Nach der üblichen Auswertemethode der Temperatur auf halber Höhe der Stufe [107] folgt der Wert $T_g = 320$ K. Dieser stimmt mit dem in Nachschlagewerken angegebenen Wert überein [71, 108].

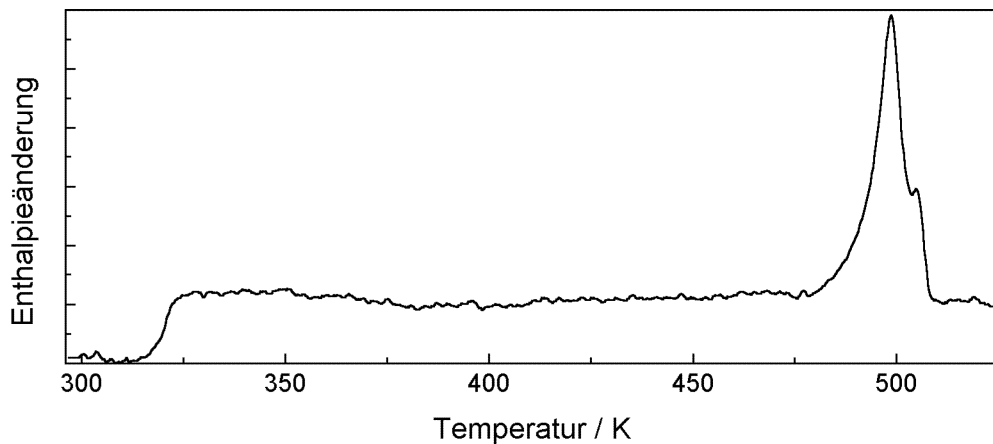


Abb. 9: DSC-Messung des Probenmaterials PBT

Wie bereits in Kap. 2.1 ausgeführt, vollzieht sich der Glasübergang in einem Temperaturintervall. Die Festlegung einer Glastemperatur T_g geschieht nach Konvention.

3.4 Meßflüssigkeiten

Pervaporationsmessungen wurden sowohl mit verschiedenen Alkoholen und Wasser als Reinflüssigkeiten als auch mit Wasser-Alkohol-Gemischen durchgeführt. Dieses sind im Hinblick auf die Gewinnung von konzentriertem Alkohol aus Biomasse als neue Energiequelle von technischer Bedeutung [78] und dienen daher üblicherweise als Testgemische [109].

Die Kenndaten der Alkohole sind in Tab. 1 aufgeführt. Das Wasser war destilliert, die Alkohole im Reinheitsgrad „absolut zur Analyse“. Als Permeenten wurde eine homologe Reihe gewählt, um unter weitgehender Beibehaltung der chemischen Eigenschaften die Einflüsse der Molekülgröße auf die Diffusion zu untersuchen.

Flüssigkeit	Strukturformel	Molekulargewicht (<i>g/mol</i>)	Siedetemperatur (<i>°C</i>)
Methanol	$\text{CH}_3 - \text{OH}$	32.04	65
Ethanol	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	46.07	78
1-Propanol	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{OH}$	60.10	97
1-Butanol	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{OH}$	74.12	117
tert-Butanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	74.12	82

Tab. 1: Kenndaten der verwendeten Alkohole [110]

Während Methanol, Ethanol und 1-Propanol (im weiteren nur als Propanol bezeichnet) unbegrenzt in Wasser gelöst werden können, ist dies bei 1-Butanol nur sehr begrenzt möglich [111]. Tert-Butanol hingegen ist unbegrenzt in Wasser löslich und wurde daher sowohl als Reinflüssigkeit als auch im Gemisch verwendet. Die beiden Butanole unterscheiden sich deutlich in ihrer Molekülgestalt, was Einfluß auf die Diffusion im Polymeren haben sollte.

Durch die Siedetemperaturen der Flüssigkeiten war eine obere Grenze für die Meßtemperaturen vorgegeben. Mit Ausnahme von tert-Butanol, das einen Schmelzpunkt von 25°C hat, liegen die Schmelzpunkte der anderen Alkohole in der Gegend von -100°C . Die untere Grenze der Meßtemperaturen war einerseits apparativ bedingt die Raumtemperatur und andererseits durch die Versuchsdauer einer Pervaporationsmessung bestimmt. Zum Beispiel war bei der Pervaporation von tert-Butanol bei 45°C der stationäre Zustand erst nach 5 Tagen erreicht.

4 Modellvorstellungen zur Pervaporation

Bei der Diskussion der Ergebnisse wird teilweise auf Konzepte aus der Literatur zurückgegriffen, welche kurz vorgestellt werden. Aufgrund des Umfangs der Untersuchungen des Transportes und der Wechselwirkungen von Gasen und Flüssigkeiten in und mit Polymeren, stellen diese Konzepte nur eine subjektive Auswahl dar.

4.1 Löslichkeitsparametermodell

Hierbei handelt es sich um eine vielgenutzte Möglichkeit, um qualitative Informationen über die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeiten und Polymeren zu erhalten [87]. Ausgangspunkt dieses Modells ist die Kohäsionsenergie von Flüssigkeiten, welche bei einer bestimmten Temperatur gut mit der Verdampfungsenergie E_{Vap} übereinstimmt [112]. Der Löslichkeitsparameter einer Flüssigkeit i wird als die Quadratwurzel der Kohäsionsenergiedichte, der Kohäsionsenergie bezogen auf das molare Volumen V_m , definiert:

$$\delta_i = \left(\frac{E_{Vap}}{V_m} \right)^{\frac{1}{2}} . \quad (22)$$

Stimmen die Löslichkeitsparameter der beiden Komponenten (Flüssigkeit und Polymer) überein, ergibt sich aufgrund thermodynamischer Überlegungen, daß die Löslichkeit ausschließlich entropieabhängig ist, d. h. das Polymere sollte sich bereitwillig in der Flüssigkeit (dem Lösungsmittel) lösen. Folglich sollte mit kleiner werdender Differenz der Löslichkeitsparameter die Löslichkeit der beiden Komponenten ineinander zunehmen. Die Bestimmung der Löslichkeitsparameter geschieht für niedermolekulare Substanzen nach Definition direkt aus der Verdampfungswärme. Da jedoch Polymere nicht verdampft werden können, müssen indirekte Methoden wie vergleichende Quellungsmessungen oder Lösungsexperimente in Flüssigkeiten mit bekannten Löslichkeitsparametern angestellt werden [113]. Alternativ können zur Vorhersage Theorien herangezogen werden, die über die Beiträge der einzelnen chemischen Gruppen im Monomeren den Löslichkeitsparameter des Polymeren berechnen [112].

Erfolgreich findet das Löslichkeitsparametermodell Anwendung bei der Abschätzung von Löslichkeiten in Elastomeren [114-116] und Thermoplasten oberhalb ihrer Glasstemperatur [117]. Bei Polymeren im Glaszustand finden sich neben guten Korrelationen der Löslichkeitsparameter mit der Löslichkeit [118] auch unzureichende [119].

4.2 Dual-Sorption-Modell

Aufgrund Abweichungen der Sorption mancher Gase vom idealen Verhalten (vgl. Kap. 2.2 u. Abb. 2) wurde das Dual-Sorption-Modell entwickelt. Es postuliert die Existenz zweier morphologischer Domänen in der amorphen Phase von polymeren Gläsern [5]. In der

quasiflüssigen Struktur des Materials soll eine Verteilung von Mikrohohlräumen enthalten sein, welche bei der Abkühlung unterhalb der Glas temperatur im Material eingefroren wird. Durch die eingeschränkte Kettenbeweglichkeit im Glaszustand bleiben diese Mikrohohlräume stabil. Ein Teil der gelösten Gasmoleküle wird durch den Aufenthalt in diesen Hohlräumen entweder durch Einschluß oder Adsorption an deren Oberflächen immobilisiert. Die Konzentration c des Gases im Polymeren teilt sich daher in zwei Populationen, wobei eine in der Polymermatrix gelöst (c_D , dissolved) und die andere an inneren Oberflächen (c_H , holes) adsorbiert ist. Für letztere wird ein Langmuir-Ansatz angenommen, der für monomolekulare Bedeckung an energetisch homogenen Oberflächen abgeleitet wurde, und für erstere das Henrysche Gesetz (vgl. Kap. 2.2). Somit ergibt sich als Gesamtkonzentration bei Variation des Gasdrucks p

$$c = c_D + c_H = k_D p + \frac{c_H' b p}{1 + b p} \quad (23)$$

mit dem Löslichkeitskoeffizienten k_D , der Adsorptionskonstanten b , die als Verhältnis von Adsorptions- zu Desorptionsgeschwindigkeit definiert ist, und der Langmuirkapazität c_H' , der Sättigungskonzentration bei vollständiger Bedeckung. Durch Anpassung dieses Ausdrucks (Gl. 23) an die Meßdaten werden die drei Parameter bestimmt (Abb. 10). Trotz des einfachen Charakters der Beschreibung ist dieses Modell sehr erfolgreich, nicht zuletzt wegen der Möglichkeit, die einzelnen Parameter sowohl von der Polymerstruktur als auch von den physikalischen Gaseigenschaften her gesehen sinnvoll zu interpretieren [120]. Ausführlichere Beschreibungen und Weiterentwicklungen finden sich in Übersichtsartikeln [34, 121-123].

Am Probenmaterial PBT ausgeführte Sorptionsmessungen von Neon, Argon und Kohlendioxid wurden mit dem Dual-Sorption-Modell ausgewertet und interpretiert [124-128].

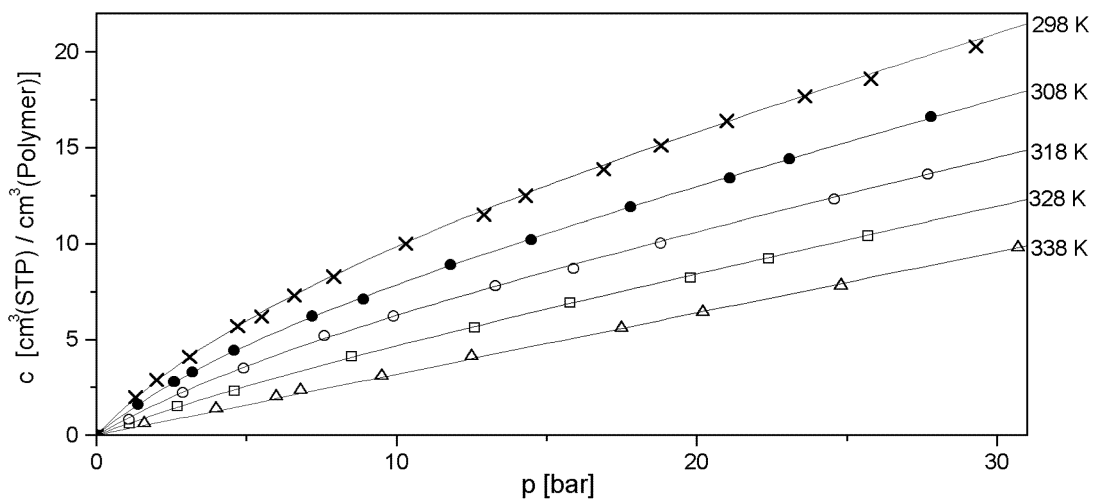


Abb. 10: Sorptionsisothermen von CO_2 in PBT [125]

Diese Sorptionsisothermen werden mit einer Anpassung nach Gl. 23 in Abb. 10 gezeigt. Bei einer Temperatur von 338 K, deutlich über der Glas temperatur, zeigt sich der lineare Zusammenhang idealer Löslichkeit. Mit abnehmender Meßtemperatur nimmt der Einfluß der Adsorption in den Mikrohohlräumen zu und die Kurven weichen mit ihrer Nichtlinearität deutlich vom idealen Verhalten ab. Bei hohen Meßdrücken sind alle Plätze in den Hohlräumen besetzt und das Löslichkeitsverhalten wird wieder linear.

Eine experimentell verifizierte Erweiterung des Dual-Sorption-Modells stellt das Partielle Immobilisierungsmodell dar [129]. Darin werden die nach dem Langmuir-Mechanismus adsorbierten Permeantmoleküle nicht mehr als total immobilisiert angenommen. Vielmehr wird ihnen eine Beweglichkeit zugestanden, welche durch den Diffusionskoeffizienten D_H bestimmt ist. Die in der Polymermatrix gelösten Moleküle diffundieren mit D_D . Durch die unterschiedlichen Verteilungen der beiden Populationen bei einer Gesamtkonzentration c im Polymeren resultiert ein konzentrationsabhängiger effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} [130]:

$$D_{eff}(c_D) = D_D \left[\frac{1 + \frac{D_H c_{H'} b}{D_D k_D \left(1 + \frac{b}{k_D} c_D\right)^2}}{1 + \frac{c_{H'} b}{k_D \left(1 + \frac{b}{k_D} c_D\right)^2}} \right]. \quad (24)$$

Durch Umformung von Gl. 23 ergibt sich mit der positiven Wurzel:

$$c_D(c) = -\frac{k_D}{2b} \left[\left(1 + \frac{c_{H'} b}{k_D} - \frac{b}{k_D} c\right) + \left(\left(1 + \frac{c_{H'} b}{k_D} - \frac{b}{k_D} c\right)^2 + 4 \frac{b}{k_D} c \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (25)$$

Durch Einsetzen von Gl. 25 in Gl. 24 läßt sich $D_{eff}(c)$ angeben. Die zusätzlich benötigten Parameter D_H und D_D werden aus der Druckabhängigkeit des Permeationskoeffizienten ermittelt [130-132]. Um den Verlauf von $D_{eff}(c)$ zu visualisieren, sind in Abb. 11 zwei Beispiele dargestellt. Die Parameter wurden aus den Kurven in Abb. 10 bestimmt. Die Auftragung in Abb. 11 ist auf D_H normiert, mit der Bedingung $D_D = 10 D_H$, die einen typischen Wert darstellt [126, 131]. Ausgehend von einem Wert der über D_H liegt, nähert sich D_{eff} mit zunehmender Konzentration der Gasmoleküle mit einem sigmoidalen Verlauf asymptotisch D_D an. Diese Annäherung geschieht bei höherer Temperatur schneller. Während bei geringen Konzentrationen die Adsorption in den Mikrohohlräumen eine große Rolle spielt und somit D_H den Wert für D_{eff} stark beeinflusst, sind die Adsorptionsplätze bei höheren Konzentrationen weitestgehend besetzt und die ideal gelösten Moleküle dominieren mit ihrem Diffusionskoeffizienten D_D .

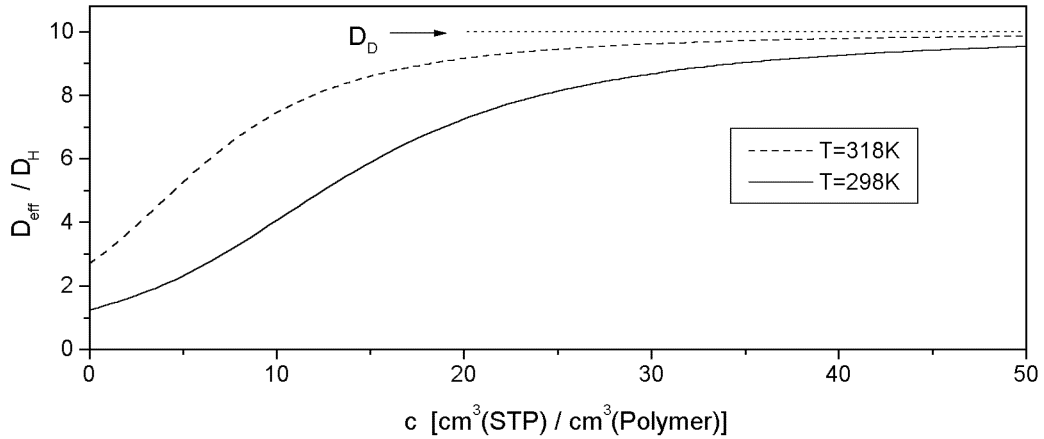


Abb. 11: D_{eff} als Funktion der Gesamtkonzentration c normiert auf D_H bei der Sorption von CO_2 in PBT nach Gl. 11 mit Gl. 25 und Parameterwerten aus Abb. 10

Obwohl das Dual-Sorption-Modell für die Sorption von Gasen in glasigen Polymeren entwickelt wurde, zeigen z. B. auch Sorptionsisothermen von Ethanol Dampf in glasigem Polyvinylchlorid einen Verlauf wie in Abb. 10 [78]. Dies ist in Hinblick auf die Untersuchungen in dieser Arbeit von Bedeutung, da für den funktionellen Zusammenhang $D(c)$, der mit Hilfe der Finiten-Differenzen-Methode (Kap. 5.3) aus Pervaporationsmessungen bestimmt wird, Verläufe wie in Abb. 11 gefunden werden (vgl. Abb. 26).

4.3 Theorie des Freien Volumens

Für die Diffusion von Permeentmolekülen in Polymeren oberhalb deren Glastemperatur T_g finden sich mehrere Theorien, welche auf der Änderung des Freien Volumens basieren (vgl. Abb. 1) [133-136]. Die am meisten benutzte geht auf Fujita zurück [137]. Dessen Freies-Volumen-Modell basiert auf statistischen Annahmen der Diffusion von Permeentmolekülen in einer „Flüssigkeit“ aus Polymersegmenten. Der Transportprozeß erfolgt aufgrund Dichtefluktuationen des Freien Volumens dieser Flüssigkeit, welche die Permeentmoleküle zu Diffusionsprüngen nutzen. Ausgangspunkt des Modells ist die Beweglichkeit m_d der diffundierenden Moleküle relativ zur Polymermatrix

$$m_d = A_d \exp\left(-\frac{B_d}{v_f}\right) \quad (26)$$

mit dem Anteil des Freien Volumens v_f und Parametern A_d und B_d , welche von der Größe und Gestalt des diffundierenden Moleküls abhängen und unabhängig von deren Konzentration und der Temperatur sind. Der thermodynamische Diffusionskoeffizient folgt aus der Beweglichkeit m_d über

$$D = RTm_d \quad (27)$$

mit der Gaskonstanten R und der absoluten Temperatur T . Die grundlegende Annahme des Modells ist die Additivität des Freien Volumens für geringe Konzentrationen c bei

einer bestimmten Temperatur T :

$$v_f(T, c) = v_f(T, 0) + \beta(T)c. \quad (28)$$

Zum Freien Volumen des reinen Polymeren $v_f(T, 0)$ addiert sich ein Anteil $\beta(T)c$, welcher durch die Anwesenheit des Permeenten entsteht. Der Koeffizient $\beta(T)$ drückt die Effektivität des Permeenten bei der Vergrößerung des Freien Volumens aus.

Aus Gl. 26 und Gl. 28 resultiert eine starke Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in Gl. 27. Im Grenzfall verschwindend kleiner Konzentrationen ergibt sich der intrinsische Diffusionskoeffizient D_0 zu:

$$D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D(c) = RT A_d \exp\left(-\frac{B_d}{v_f(T, 0)}\right). \quad (29)$$

Durch die Kombinationen von Gl. 26 bis Gl. 29 ergibt sich

$$D(c) = D_0 \exp\left(\frac{\beta(T)B_d}{v_f^2(T, 0) \left(1 + \frac{\beta(T)c}{v_f(T, 0)}\right)} c\right). \quad (30)$$

Für den Fall einer nicht zu großen makroskopischen Quellung des Polymeren durch den Permeenten ($\beta c \ll v_f(T, 0)$) vereinfacht sich Gl. 30 zu [138]

$$D(c) = D_0 \exp(\gamma c) \quad (31)$$

mit dem Plastifizierungsparameter

$$\gamma = \frac{\beta(T)B_d}{v_f^2(T, 0)}. \quad (32)$$

Bedingt durch die direkte Abhängigkeit von $\beta(T)$ stellt γ ein Maß für die Wechselwirkung des Permeenten mit dem Polymeren dar und sollte auch eine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Durch eine effektivere Vergrößerung des Freien Volumens durch die Permeentmoleküle (großes β) erhöht sich die Beweglichkeit der Polymersegmente und damit der Diffusionskoeffizient des Permeenten. Der Permeent plastifiziert das Polymer, was sich im höheren Wert für γ niederschlägt.

Für den funktionellen Zusammenhang $D(c)$ für Polymere oberhalb T_g stellt Gl. 31 den am meisten verwendeten Ausdruck dar [87, ?]. Oftmals wird die Gültigkeit dieses Ausdrucks a priori angenommen. Im Falle geringer Konzentrationsabhängigkeit findet ein linearer Ausdruck Verwendung, der als Näherung von Gl. 31 angesehen werden kann [17]:

$$D(c) = D_0(1 + ac) \quad (33)$$

Ursprünglich wurde Gl. 31 aus rein empirischen Gründen aufgestellt (vgl. Kap. 2.3.2.1). Dadurch, daß sie aufgrund der einfachen Annahmen des Freien-Volumen-Modells theoretisch begründbar ist, wurde sie weitgehend akzeptiert. Jedoch gibt es bisher keine Theorie, die entweder D_0 oder γ korrekt vorhersagen kann [49].

5 Auswertung differentieller Pervaporationsmessungen

5.1 Bisherige Methoden

Für die Meßmethode der differentiellen Permeation (vgl. Kap. 2.3.2.2 und Kap. 3.1) läßt sich im idealen Fall eines konstanten Diffusionskoeffizienten D das zweite Ficksche Gesetz lösen [32]. Mit der Notation, daß $x = 0$ die dem Permeanten zugewandte und $x = d$ die vom Trägergas umspülte Seite der Membran darstellt, lauten die Randbedingungen:

$$\begin{aligned} c &= 0 & \text{für} & \quad 0 \leq x \leq d, & \quad t < 0, \\ c &= c_s & \text{für} & \quad x = 0, & \quad t \geq 0, \\ c &= 0 & \text{für} & \quad x = d, & \quad t \geq 0. \end{aligned} \quad (34)$$

Weiterhin muß gelten, daß

- der Konzentrationsgradient entlang der x-Richtung verläuft. Dies gilt generell für Membranen, deren Dicke sehr klein im Vergleich zu ihrer lateralen Ausdehnung ist.
- die Mikrostruktur der Membran homogen und isotrop ist.
- sich die Sättigungslöslichkeit lokal sehr rasch einstellt im Vergleich zur der Zeit, die der Diffusionsvorgang durch die Membran beansprucht.

Der zeitabhängige Konzentrationsverlauf ergibt sich dann zu [32]:

$$c(x, t) = c_s \left(1 - \frac{x}{d} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right) \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{d^2}\right) \right). \quad (35)$$

Der Permeantenfluß folgt hieraus durch das erste Ficksche Gesetz mit

$$j(t) = \frac{Dc_s}{d} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2\pi^2 \frac{Dt}{d^2}\right) \right). \quad (36)$$

Für große Zeiten konvergiert Gl. 36 gegen den stationären Permeantenfluß j_s (vgl. Abb. 4a):

$$j_s = \lim_{t \rightarrow \infty} j(t) = \frac{Dc_s}{d} \quad (37)$$

Der Permeationskoeffizient P wird bestimmt durch

$$P = j_s \cdot d, \quad (38)$$

womit die Gültigkeit von Gl. 2 folgt.

Die Reihe in der analytischen Darstellung des Permeantenflusses (Gl. 36) konvergiert schnell für große Zeiten. Für den instationären Bereich, aus dessen Verlauf Aussagen über

den Diffusionskoeffizienten getroffen werden können, müssen zur Bestimmung des Kurvenverlaufs viele Glieder der Reihe berücksichtigt werden. Eine alternative Formulierung für $j(t)$ als Lösung der Fickschen Gesetze, welche rasch für kurze Zeiten konvergiert, lautet [140]:

$$j(t) = j_s \frac{2d}{\sqrt{D\pi t}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(- (2n-1)^2 \frac{d^2}{4Dt}\right). \quad (39)$$

Um aus dem experimentellen Permeatenfluß einer differentiellen Permeationsmessung den Diffusionskoeffizienten D zu bestimmen, finden in der Literatur verschiedene Methoden Anwendung, welche kurz besprochen werden.

Die einfachste Methode bedient sich der Zeit $t_{1/2}$, welche den Anstieg des Permeatenflusses auf den Wert $0.5 \cdot j_s$ markiert [35, 58]. Aufgrund Gl. 36 gilt:

$$D = \frac{d^2}{7.199 t_{1/2}}. \quad (40)$$

Da diese Abschätzung ohne Kenntnis einer eventuellen Konzentrationsabhängigkeit in vielen Fällen ausreichend ist, findet sie häufig Anwendung [28, 141]. Im Falle einer Konzentrationsabhängigkeit ergibt sich mit dieser Methode nur der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} (vgl. Kap. 2.3.1), welcher eine Mittelung über die zeitlich und lokal unterschiedlichen Werte darstellt, wobei die Art der zugrundeliegenden Mittelung unklar bleibt.

Bei der Durchführung eines Permeationsexperimentes sind alle Größen in Gl. 39 bis auf den Diffusionskoeffizienten D vorgegeben. Daher bietet es sich an, den Verlauf nach Gl. 39 unter Variation von D an die Meßkurve anzupassen. Somit kann einerseits D bestimmt werden und andererseits werden eventuelle Abweichungen vom idealen Verhalten sichtbar [142]. Bei einzelnen Messungen mit nicht-idealem Verhalten konnte gezeigt werden, daß durch Einführung einer Zeitverschiebung δt in Gl. 39 eine Anpassung an das ideale Verhalten möglich ist [83]. Dieses stets positive δt wurde von Tu [143] als Plastifizierungszeit bezeichnet. Es wird als die Zeit interpretiert, welche die Flüssigkeitsmoleküle benötigen, um sich in der Oberfläche der Membran zu lösen und den Diffusionsvorgang zu ermöglichen. Ob die Einführung dieses rein empirischen Parameters zum tieferen Verständnis der Pervaporation beitragen kann, sei dahingestellt.

Berücksichtigt man in den äquivalenten Formulierungen des idealen Permeatenflusses $j(t)$ in Gl. 36 und Gl. 39 jeweils nur das erste Glied der Reihenentwicklung, so kann in geeigneter Auftragung der Meßgrößen der Diffusionskoeffizient graphisch bestimmt werden [74]. Für die Kurzzeithnäherung (Gl. 39) ergibt sich [140]

$$\ln\left(\frac{j(t)}{j_s} \sqrt{t}\right) = \ln\left(\frac{2d}{\sqrt{D\pi}}\right) - \frac{d^2}{4D} \frac{1}{t}, \quad (41)$$

so daß in einer Auftragung von $\ln((j(t)/j_s)\sqrt{t})$ gegen $1/t$ aus der Steigung D folgt. Der Vorteil dieser Methode ist darin zu sehen, daß bei einem nicht-idealem Verlauf in dieser Auftragung auf eine Konzentrationsabhängigkeit geschlossen werden kann und aus den

Steigungen zu jedem Zeitpunkt der Messung ein scheinbarer Diffusionskoeffizient D_{app} eruiert werden kann [144, 145]. Dieser stellt eine Mittelung über die zu diesem Zeitpunkt lokal vorhandenen Diffusionskoeffizienten dar. Anhand der Auswertung von Sorptions-, Desorptions- und Pervaporationsmessungen an einem Polymer-Permeentensystem bei Variation des Partialdrucks, können mittels deren D_{app} detaillierte Aussagen über den Zusammenhang $D(c)$ gewonnen werden [145, 146]. Jedoch ist hierzu ein großer experimenteller Aufwand nötig.

Da Lösungen für das zweite Ficksche Gesetz mit einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten analytisch nicht zugänglich sind, wurden bereits frühzeitig numerische Methoden angewandt, um experimentelle Befunde der Sorption klären zu können (vgl. Kap. 2.3.1) [32]. Ein gängiges Verfahren besteht darin, durch eine Diskretisierung der Probe und der Zeit das zweite Ficksche Gesetz in ein Gleichungssystem zu überführen. Dieses wird unter Berücksichtigung der Randbedingungen des Experimentes und Annahme eines Ausdrucks für $D(c)$ gelöst [147, 148]. Durch Integration über die so bestimmten Konzentrationsprofile resultiert die Massenzunahme mit der Zeit. Diese Ergebnisse werden mit Messungen der Sorptionskinetik verglichen. Konzentrationsprofile bei Sorptions- [149, 150] und Desorptionsmessungen [151] wurden auch über Finite-Differenzen-Methoden errechnet. Da diese Methode im Rahmen der Arbeit auf Pervaporationsmessungen erweitert wurde, wird im weiteren näher auf sie eingegangen (Kap. 5.3).

Numerische Methoden zur Auswertung differentieller Pervaporationsmessungen sind rar. Clement et al. passen in einem aufwendigen Verfahren Permeentenflüsse unter der Annahme von Gl. 31 für $D(c)$ an Pervaporationsmessungen an [152]. Sie konnten dabei jedoch nicht entscheiden, ob die Annahme dieser Konzentrationsabhängigkeit realistisch ist oder nicht. Sie erhalten neben den Werten für den Plastifizierungsparameter γ und den intrinsischen Diffusionskoeffizienten D_0 Konzentrationsprofile in der Membran zu verschiedenen Zeiten des Pervaporationsexperiments.

Durch den stationären Endwert j_s des Permeentenflusses bestimmen manche Autoren die Konzentrationsabhängigkeit über den Ausdruck [153]

$$j_s = \frac{D_0}{\gamma d} (\exp(\gamma c_s) - 1) . \quad (42)$$

Dieser ergibt sich mittels Integration aus dem ersten Fickschen Gesetz unter Annahme der exponentiellen Konzentrationsabhängigkeit $D(c)$. Ein Wert für den intrinsischen Diffusionskoeffizienten D_0 wird durch die Anpassung der Kurzzeitnäherung Gl. 39 mit nur dem ersten Term der Reihenentwicklung an die Meßkurve bestimmt [66, 67]. Da sich jedoch zum Zeitpunkt des Durchtritts der ersten Permeentmoleküle durch die Membran bereits ein Konzentrationsprofil in der Membran aufgebaut hat (vgl. Abb. 30 und 31), liefert dieses Vorgehen nur eine obere Abschätzung für den wahren Wert von D_0 . Nach der Bestimmung von c_s aus Sorptionsmessungen resultiert mit Gl. 42 ein Wert für den Plastifizierungsparameter γ . Da sich dieses Auswerteverfahren grundlegend von den an-

deren unterscheidet, sind die so ermittelten Zahlenwerte für γ nur schwer mit anderen Werten in der Literatur vergleichbar [49].

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zur Analyse der gemessenen Permeentenflüsse zwei Methoden entwickelt. Diese werden im weiteren vorgestellt und ihre Möglichkeiten und Vorzüge aufgezeigt.

5.2 Anpaßmethode

Im Falle einer Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten variiert dieser entsprechend der momentan, lokal vorhandenen Konzentration des Permeenten. Wie oben ausgeführt stellt der scheinbare Diffusionskoeffizient $D_{app}(t)$ eine Mittelung über die in der Membran lokal verschiedenen Diffusionskoeffizienten zur Zeit t dar. Eine graphische Bestimmung alternativ zur beschriebenen wird von Nguyen et al. [154] vorgeschlagen. Dabei wird die normierte Meßkurve $j(t)/j_s$ mit einer Schar idealer normierter Kurven (nach Gl. 39), die sich ausschließlich in der Größe des Diffusionskoeffizienten unterscheiden, zum Schnitt gebracht (vgl. Abb. 12). An den Schnittpunkten entspricht der scheinbare Diffusionskoeffizient D_{app} dem der idealen Kurven. So läßt sich die diskrete zeitliche Veränderung von D_{app} aus der Meßkurve gewinnen.

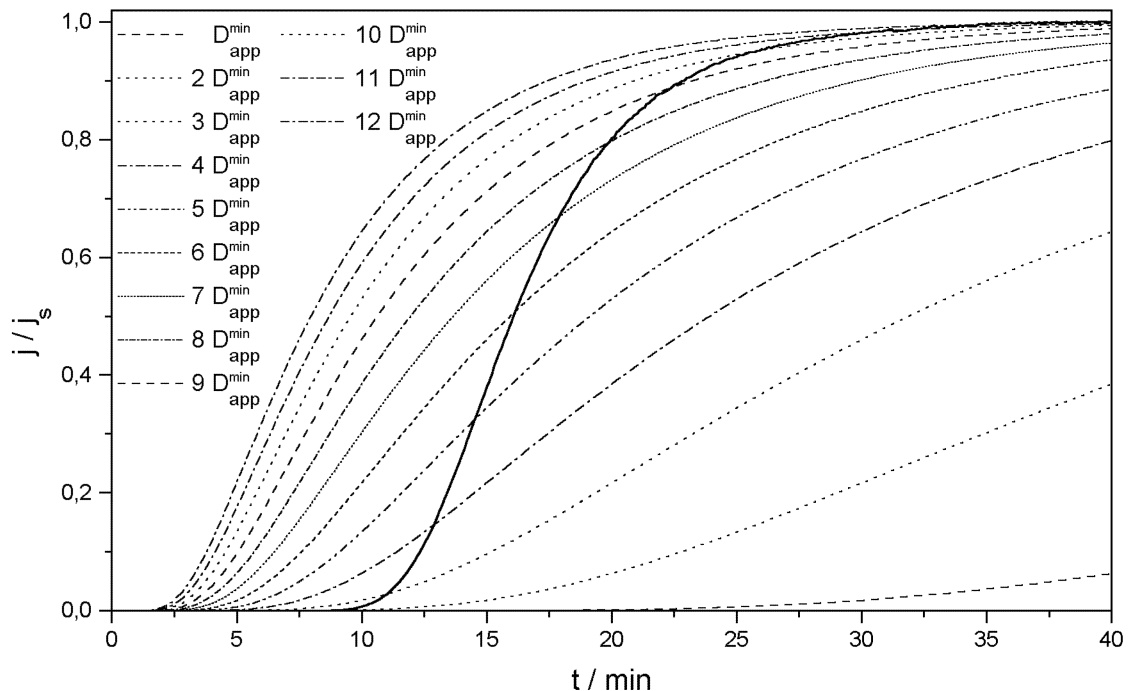


Abb. 12: Normierte Pervaporationsmessung von Propanol in PBT bei 60°C und Schar idealer Kurven nach Gl. 39 mit Vielfachen vom Diffusionskoeffizienten $D_{app}^{min} = 9.7 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$

Das Ergebnis dieser Methode für Abb. 12 wird durch die Punkte in Abb. 13 repräsentiert. Durch die zeitliche Entwicklung von D_{app} wird die Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Konzentration klar sichtbar. Im Anfangsbereich und im Übergang zum stationären Bereich der Meßkurve erweist sich die Bestimmung der Schnittpunkte als schwierig. Darüber hinaus ist diese graphische Methode mit einem großem zeitlichem Aufwand verbunden.

Ersetzt man in Gl. 39 den konstanten Diffusionskoeffizienten durch eine Funktion $D_{app}(t)$ und paßt diese unter Variation derer freien Parameter an die Meßkurve an, so kann rechnergestützt mindestens die gleiche Menge an Information wie mit der graphischen Methode gewonnen werden. Für die Anpaßmethode reicht die Berücksichtigung der ersten sieben Reihenglieder aus Gl. 39, so daß der anzupassende Ausdruck lautet:

$$j(t) = j_s \frac{2d}{\sqrt{D_{app}(t)\pi t}} \sum_{n=1}^7 \exp\left(- (2n-1)^2 \frac{d^2}{4D_{app}(t)t}\right). \quad (43)$$

Die Funktion $D_{app}(t)$ muß mit wenigen freien Parametern hinreichend flexibel sein, so daß eine gute Anpaßung von Gl. 43 an die Meßkurve möglich ist. Darüber hinaus sollte sie physikalisch sinnvoll sein, also bei kleinen Zeiten und bei großen Zeiten, im stationären Bereich der Meßkurve, einen endlichen Wert annehmen. Als sehr geeignet hat sich der Ausdruck

$$D_{app}(t) = \frac{g}{t} \exp\left(-\frac{h}{t}\right) + D_{app}^{min} \quad (44)$$

mit den freien Parametern g , h , D_{app}^{min} bewährt. Durch die Kombination von Gl. 43 und Gl. 44 konnten die Meßkurven stets sehr gut angepaßt werden. Die Ergebnisse der Bestimmung von $D_{app}(t)$ über die mit Abb. 12 illustrierte Methode und der direkten Anpaßmethode werden in Abb. 13 dargestellt. Die Äquivalenz der beiden Methoden ist evident.

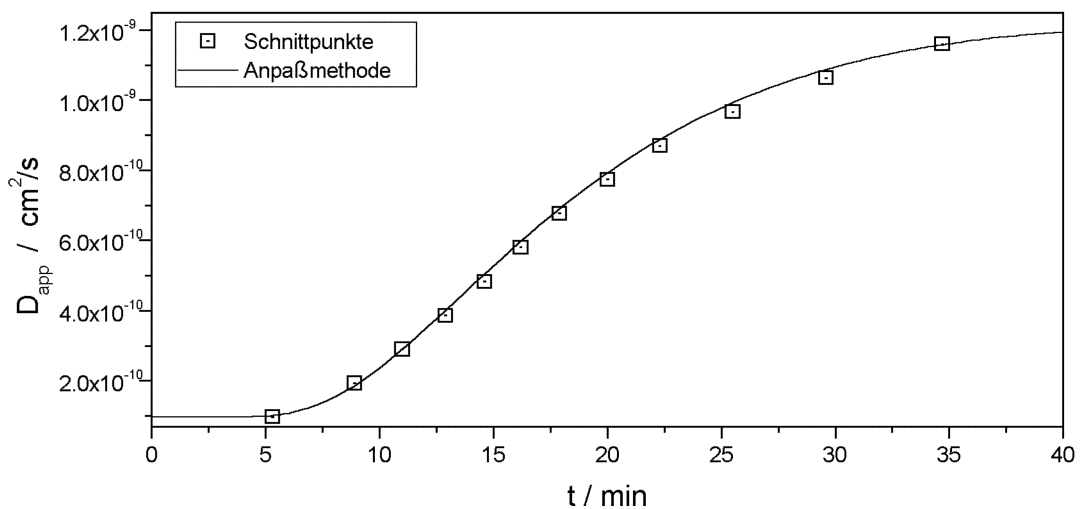


Abb. 13: Zeitliche Veränderung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei Pervaporation von Propanol durch PBT bei 60°C; Vergleich der Bestimmung über Schnittpunkte (Symbole, vgl. Abb. 12) mit Anpaßmethode (Linie)

Da zu dem Zeitpunkt, an dem die ersten Permeentmoleküle durch die Membran hindurchtreten, die Konzentration des Permeenten in der Membran gering ist, stellt der Parameter D_{app}^{min} ($= \lim_{t \rightarrow 0} D_{app}(t)$) eine obere Abschätzung für den intrinsischen Diffusionskoeffizienten D_0 dar. Das Maximum von $D_{app}(t)$ (D_{app}^{max}), welches sich im stationären Bereich der Meßkurve ergibt, markiert den größten auftretenden scheinbaren Diffusionskoeffizienten. Durch das Verhältnis $D_{app}^{max}/D_{app}^{min}$ steht ein quantitatives Maß zur Verfügung, welches eine Aussage über die Größe der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten trifft. Eine detailliertere Beschreibung der Methode mit Beispielen für ihren Einsatz findet sich bei Nowack [155].

Obwohl diese Anpaßmethode ein nützliches und einfaches Werkzeug zur Analyse differentieller Pervaporationsmessungen darstellt, ist es über sie jedoch nicht möglich, den funktionellen Zusammenhang $D(c)$ zu ermitteln. Dieses kann jedoch durch die Anwendung der im weiteren beschriebenen Finiten-Differenzen-Methode geschehen.

5.3 Finite-Differenzen-Methode

Wie bereits erwähnt, wurden Finite-Differenzen-Methoden erfolgreich zur Analyse von Sorptionsmessungen verwendet. Eine Übersicht hierzu gibt Vergnaud [149]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundlagen dieser Methode zur Auswertung von Pervaporationsmessungen weiterentwickelt.

Über die Unterteilung der Membran in Scheiben gleicher Konzentration und einer Diskretisierung der Meßzeit werden Schritt für Schritt die Konzentrationsprofile in der Membran errechnet. Dies geschieht unter Berücksichtigung eines arithmetischen Ausdrucks $D(c)$ für den Diffusionskoeffizienten. Durch Anwendung des ersten Fickschen Gesetzes auf der Trägergasseite der Membran ergibt sich der differentielle Permeentenfluß. Dieser wird mit dem gemessenen verglichen und im Falle der Übereinstimmung kann so auf die Gültigkeit des Ausdrucks $D(c)$ geschlossen werden.

Die Unterteilung der Membran geschieht normal zu ihrer Oberfläche in Scheiben gleicher Dicke Δx . Für die Auswertungen hier wurde deren Anzahl auf 20 festgelegt, da sich herausstellte, daß eine feinere Unterteilung die Ergebnisse nicht mehr beeinflusst. Der Zeitschritt sei Δt . Die Diffusion der Moleküle in der Membran werden durch den Ort und die Zeit charakterisiert, die definiert sind als

$$x = n \cdot \Delta x \quad \text{und} \quad t = i \cdot \Delta t \quad (45)$$

mit ganzzahligem n und i . Aus dem Verfahren resultiert eine Ort-Zeit-Matrix, deren Elemente $c_{n,i}$ die Konzentration am Ort n zur Zeit i angeben.

Ein Volumen V der Dicke Δx in der Membran werde durch Seiten mit der Fläche S an den Stellen a und b begrenzt (vgl. Abb. 14). Der Permeentenfluß erfolge in x-Richtung, also normal zu den Seitenflächen.

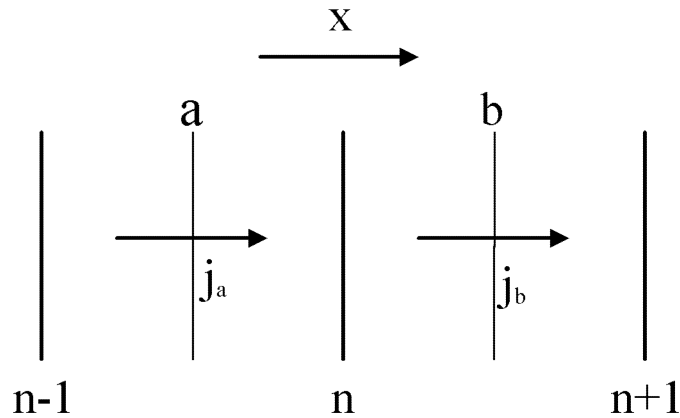


Abb. 14: Permeentenflüsse in einem Volumenelement

Die Permeentenflüsse durch die Fläche S an den Stellen a und b ergeben sich nach dem ersten Fickschen Gesetz durch:

$$j_a = -D_a \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_a \quad \text{und} \quad j_b = -D_b \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_b . \quad (46)$$

Die Kontinuitätsgleichung (Gl. 8) lautet für das Volumen V unter Verwendung der Gl. 46

$$S \cdot \left[-D_a \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_a + D_b \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_b \right] \cdot \Delta t = (S \cdot \Delta x) \cdot (c_{n,i+1} - c_{n,i}) \quad (47)$$

mit den Konzentrationen $c_{n,i+1}, c_{n,i}$ in der Scheibe n zu den Zeiten $i+1$ und i . Die Konzentrationsgradienten in Gl. 47 werden durch die Steigungen genähert:

$$- \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_a = \frac{c_{n-1,i} - c_{n,i}}{\Delta x} \quad \text{und} \quad - \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_b = \frac{c_{n,i} - c_{n+1,i}}{\Delta x} . \quad (48)$$

Da mit dieser Methode vor allem der Ausdruck $D(c)$ aus Messungen ermittelt werden soll, wird hierfür ein allgemeiner Ausdruck

$$D(c) = D_0 \cdot f(c) \quad (49)$$

angesetzt mit dem intrinsischen Diffusionskoeffizienten D_0 . Die Funktion $f(c)$ drückt die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten aus und muß der Bedingung $\lim_{c \rightarrow 0} f(c) = 1$ genügen. Die Werte für D_a und D_b in Gl. 47 werden daher angegeben mit

$$D_a = D_0 \cdot f \left(\frac{c_{n-1,i} + c_{n,i}}{2} \right) \quad \text{und} \quad D_b = D_0 \cdot f \left(\frac{c_{n,i} + c_{n+1,i}}{2} \right) . \quad (50)$$

Zur Vereinfachung wird ein dimensionsloser Parameter G eingeführt:

$$G = \frac{D_0 \cdot \Delta t}{(\Delta x)^2} . \quad (51)$$

Durch Einsetzen von Gl. 48, Gl. 50 und Gl. 51 in Gl. 47 und Umformung ergibt sich die Basis-Gleichung

$$c_{n,i+1} = c_{n,i} + G \cdot \left[f \left(\frac{c_{n-1,i} + c_{n,i}}{2} \right) \cdot (c_{n-1,i} - c_{n,i}) - f \left(\frac{c_{n,i} + c_{n+1,i}}{2} \right) \cdot (c_{n,i} - c_{n+1,i}) \right]. \quad (52)$$

Hiermit kann aus der Konzentrationsverteilung in der Membran zur Zeit i , konkret den Elementen $c_{n-1,i}$, $c_{n,i}$, $c_{n+1,i}$ der Ort-Zeit-Matrix, die Konzentration zur Zeit $i + 1$, das Element $c_{n,i+1}$, unter Berücksichtigung von $D(c)$ aus Gl. 49 berechnet werden.

Ausgehend von den Randbedingungen einer differentiellen Pervaporationsmessung, welche in dieser Notation (vgl. Gl. 34)

$$\begin{aligned} c_{n,i} &= 0 & \text{für} & \quad n > 0 & \quad i = 0, \\ c_{n,i} &= c_s & \text{für} & \quad n = 0 & \quad \forall i, \\ c_{n,i} &= 0 & \text{für} & \quad n = 20 & \quad \forall i \end{aligned} \quad (53)$$

lauten, ergibt sich mit der Basis-Gleichung sukzessive die gesamte Ort-Zeit-Matrix (Abb. 15).

$$\begin{array}{ccccccc} & & & \Rightarrow & \text{Ort} & & & \\ & c_{0,0} & c_{1,0} & \dots & c_{n-1,0} & c_{n,0} & c_{n+1,0} & \dots & c_{20,0} \\ & c_{0,1} & c_{1,1} & \dots & c_{n-1,1} & c_{n,1} & c_{n+1,1} & \dots & c_{20,1} \\ & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Downarrow & c_{0,i-1} & c_{1,i-1} & \dots & c_{n-1,i-1} & c_{n,i-1} & c_{n+1,i-1} & \dots & c_{20,i-1} \\ \text{Zeit} & c_{0,i} & c_{1,i} & \dots & c_{n-1,i} & c_{n,i} & c_{n+1,i} & \dots & c_{20,i} \\ & c_{0,i+1} & c_{1,i+1} & \dots & c_{n-1,i+1} & c_{n,i+1} & c_{n+1,i+1} & \dots & c_{20,i+1} \\ & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}$$

Abb. 15: Ort-Zeit-Matrix, deren Elemente ausgehend von den Randbedingungen sukzessive mit Gl. 52 berechnet werden.

Jede Zeile in der Ort-Zeit-Matrix gibt den Konzentrationsverlauf zu einer bestimmten Zeit wieder. Die Spalte mit $n = 0$ markiert die Seite der Membran, welche mit dem Permeenten (Flüssigkeit oder Gas) in Kontakt steht, die mit $n = 20$ wird vom Trägergas umspült.

Der Zeitschritt Δt bei dieser Methode muß hinreichend klein gewählt werden, da für größere Werte die Konzentrationsverläufe nicht mehr glatt bleiben, sondern zu oszillieren beginnen. Als ausreichend für die in dieser Arbeit angestellten Berechnungen stellte sich das Stabilitätskriterium [32]

$$\Delta t \leq 0.5 \frac{(\Delta x)^2}{D} \quad (54)$$

heraus. Für D in Gl. 54 ist dabei der größte, lokal auftretende Diffusionskoeffizient zu verwenden, welcher durch die Funktion $f(c)$ vorgegeben wird.

Den numerischen Permeantenfluß $j_{num}(t)$ erhält man aus der Ort-Zeit-Matrix durch Anwendung des ersten Fickschen Gesetzes auf der Tränergasseite der Membran. Da dort die Konzentration für alle Zeiten zu Null angenommen wird, gilt

$$j_{num}(i \cdot \Delta t) = D_0 \cdot \frac{c_{19,i}}{\Delta x}. \quad (55)$$

5.3.1 Test der Methode

Da versucht wird, mit der Finiten-Differenzen-Methode neue Erkenntnisse zu gewinnen, sollen Ergebnisse dieser Methode mit analytisch zugänglichen Ausdrücken verglichen werden, um die Verlässlichkeit der neuen Methode zu zeigen.

Für einen konstanten Diffusionskoeffizienten lassen sich Konzentrationsverteilungen in der Membran zu verschiedenen Zeiten $c(x, t)$ (Gl. 35) angeben. Abb. 16 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den numerisch und analytisch bestimmten Konzentrationsprofilen.

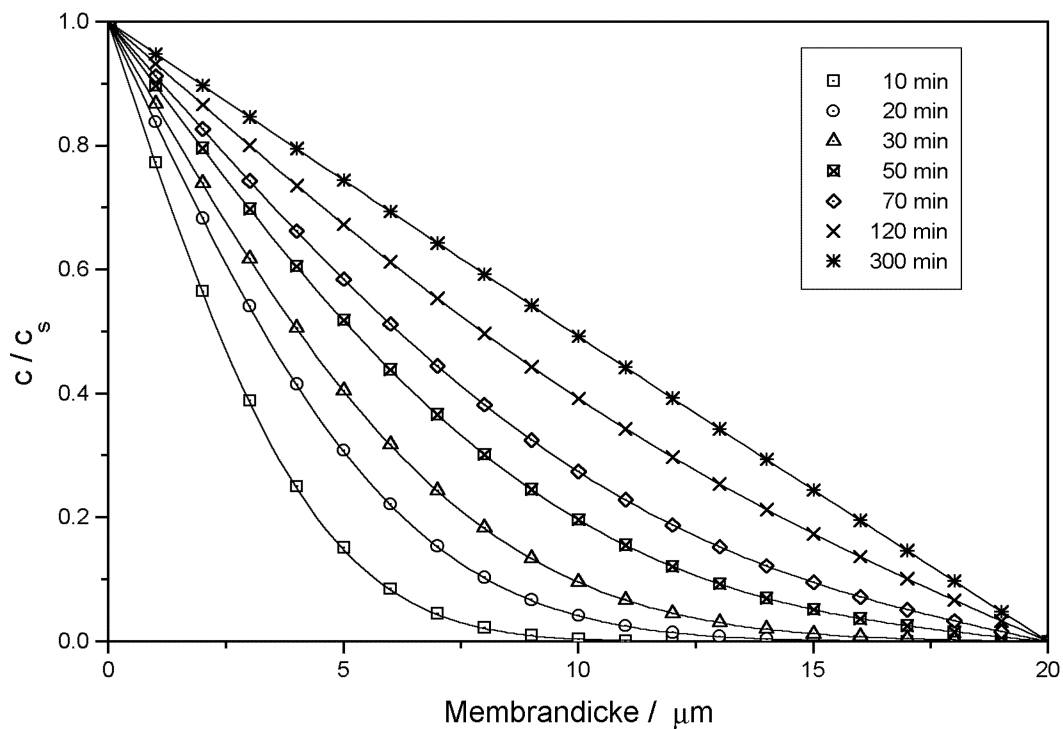


Abb. 16: Vergleich von numerisch bestimmten (Symbole) und analytisch errechneten Konzentrationsprofilen (Gl. 35) mit $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ zu verschiedenen Zeiten des Diffusionsvorgangs

Für den stationären Zustand der Pervaporation können durch geeignete Integration des ersten Fickschen Gesetzes (Gl. 7) auch bei einer Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten Konzentrationsprofile angegeben werden. Mit $D(c) = D_0 \exp(\gamma c)$ (Gl. 31)

ergibt sich [4]

$$c(x) = \frac{1}{\gamma} \ln\left(\frac{x}{d}(1 - \exp(\gamma c_s)) + \exp(\gamma c_s)\right) \quad \text{mit } 0 \leq x \leq d. \quad (56)$$

Für $D(c) = D_0 \cdot (1 + ac)$ (Gl. 33) errechnet sich das stationäre Konzentrationsprofil zu

$$c(x) = \left(\frac{2}{a}(c_s + \frac{a}{2}c_s^2)(1 - \frac{x}{d}) + \frac{1}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{a} \quad \text{mit } 0 \leq x \leq d. \quad (57)$$

In Abb. 17 werden diese analytischen Profile für jeweils zwei verschiedene Werte für die Parameter γ und a mit den numerisch berechneten verglichen. Auch hier ist die Übereinstimmung gut.

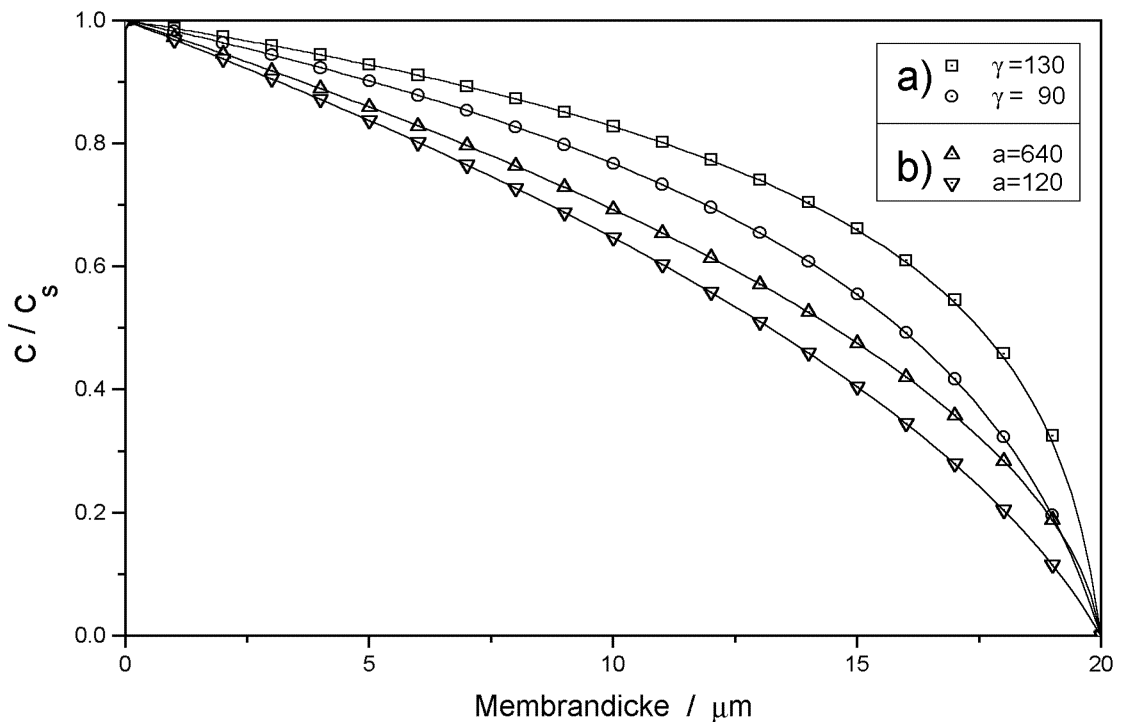


Abb. 17: Vergleich von numerisch bestimmten (Symbole) und analytisch errechneten stationären Konzentrationsprofilen (Linien) mit $D(c)$ nach a) Gl. 56 und b) Gl. 57

Da nur für einen konstanten Diffusionskoeffizienten das zweite Ficksche Gesetz gelöst werden kann, ist es nur in diesem Fall direkt möglich, den analytischen Verlauf von $j(t)$ mit $j_{num}(t)$ zu vergleichen. Dabei zeigen sich beide Kurven identisch.

Die Konzentrationsprofile im Anfangsbereich einer Pervaporationsmessung bilden sich genauso bei der Sorptionsmessung einer doppelt so dicken Probe aus. Die Integration über diese Profile entspricht daher der zeitlichen Änderung der Massenzunahme $M(t)$, wie sie durch Messung der Sorptionskinetik erfaßt wird. Auch bei einer starken Konzentrationsabhängigkeit von D gilt $M(t) \propto t^{0.5}$ (vgl. Gl. 11) im Anfangsbereich der Messung

(Kap. 2.3.2.1). In Abb. 18 wurde die numerisch bestimmte Massenzunahme gegen $t^{0.5}$ aufgetragen für $D(c) = D_0 \exp(120c)$ mit $c_s = 0.03$. Diese entspricht einer der stärksten Konzentrationsabhängigkeiten, die in dieser Arbeit gemessen wurden. Die dazugehörigen Profile werden in Abb. 31 gezeigt. Der lineare Zusammenhang in Abb. 18 illustriert den bereits erwähnten Umstand, daß auch im Falle starker Konzentrationsabhängigkeit von D die Massenzunahme mit $t^{0.5}$ skaliert (Kap. 2.3.2.1).

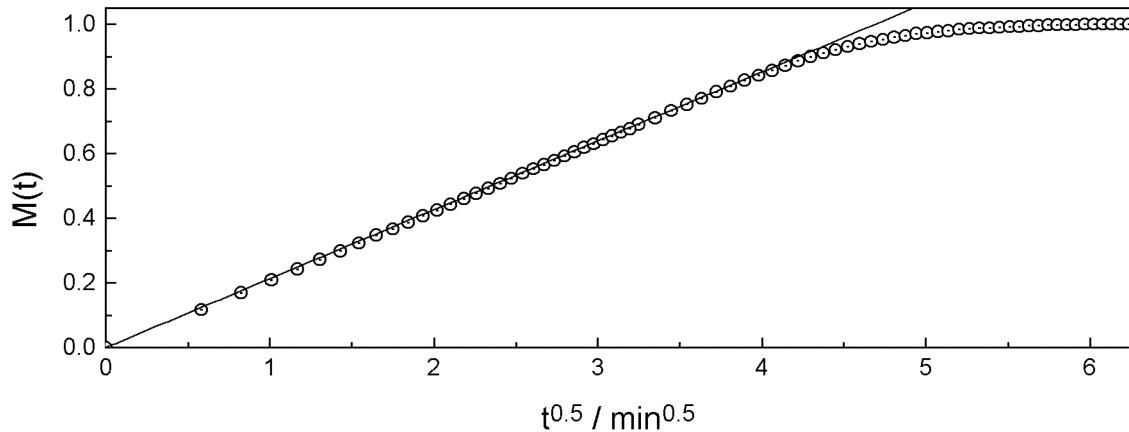


Abb. 18: Durch Integration über numerische Konzentrationsprofile bestimmter Verlauf der Sorptionskinetik mit $D(c) = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp(120 \cdot c)$ und $c_s = 0.03$

5.3.2 Ablauf der Auswertung

Wie oben beschrieben werden numerisch mit der Finiten-Differenzen-Methode Permeatenflüsse $j_{num}(t)$ errechnet. Dies geschieht jeweils unter der Annahme eines bestimmten Ausdrucks $D(c)$ und der Löslichkeit c_s , welche unabhängig vom Pervaporationsexperiment durch eine gravimetrische Sorptionsmessung (Kap. 3.2) bestimmt wird. Der normierte numerische Fluß $j_{num}(t)$ wird mit dem normierten experimentellem $j(t)$ verglichen. Können beide ideal zur Deckung gebracht werden, wird der Schluß gezogen, daß der verwendete Ausdruck $D(c)$ bei diesem einzelnen Experiment gilt.

Errechnete $j_{num}(t)$ können mittels des dimensionslosen Parameters G (vgl. Gl. 51 u. Gl. 52) in der Zeit frei skaliert werden mit Berücksichtigung der Änderung von D_0 . Eine gute Abschätzung für D_0 kann durch Anwendung der Anpaßmethode (Kap. 5.2) auf die Meßkurve mit D_{app}^{min} erreicht werden. Weiterhin zeigt sich, daß für die in der Literatur meist benutzten Abhängigkeiten $D(c)$ (exponentieller Ansatz Gl. 31 und linearer Ansatz Gl. 33) die Ergebnisse $j_{num}(t)$ für gleiche Werte von γc_s bzw. ac_s äquivalent sind. Unter Berücksichtigung dieser Umstände vereinfacht sich die Auswertung mit der Finiten-Differenzen-Methode erheblich. Nur für die Minderzahl der Meßkurven war es daher nötig, unter Variation von $D(c)$ oftmals $j_{num}(t)$ zu berechnen, bis eine Übereinstimmung mit dem experimentellen $j(t)$ erzielt werden konnte.

Eine Schar von numerischen Permeatenflüssen $j_{num}(t)$ mit $D(c)$ nach Gl. 31 zeigt Abb. 19. Durch deren zeitliche Skalierung wird versucht, die gemessenen $j(t)$ mit diesen zur Deckung zu bringen. Dabei wird die Unterteilung der Variation von γc_s feiner gewählt als in Abb. 19 gezeigt. Der Einfluß von γc_s auf den Verlauf des Permeatenflusses wird mit dieser Abbildung deutlich.

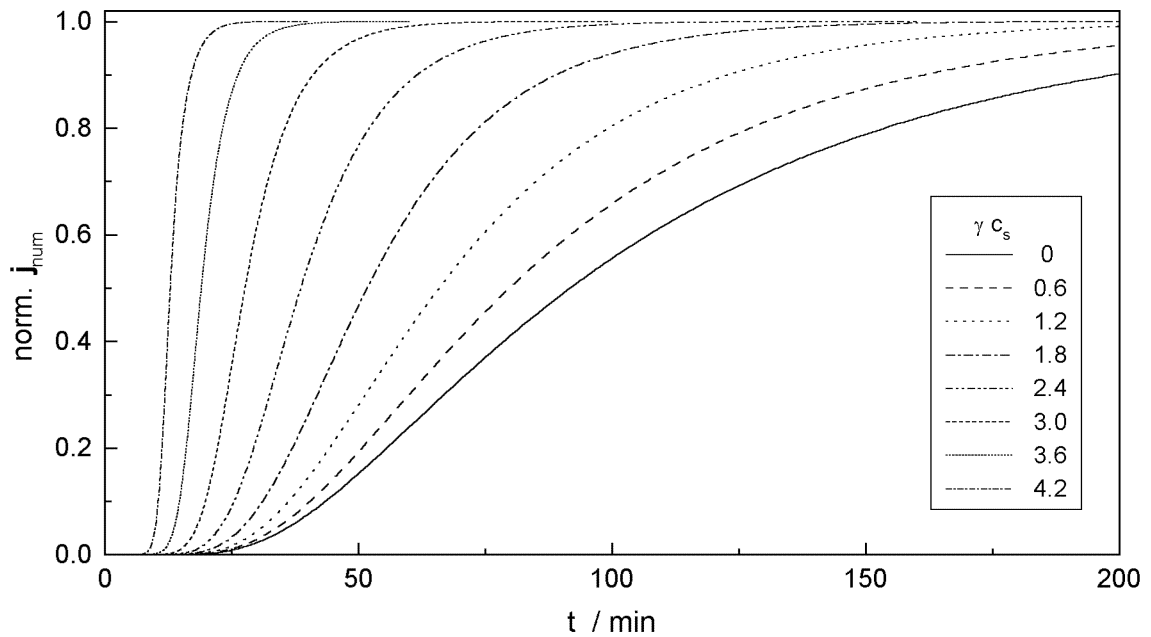


Abb. 19: Normierte Permeatenflüsse $j_{num}(t)$ für $D(c) = 1 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s} \exp(\gamma c)$ unter Variation von γc_s

Konnte mit Hilfe der Finiten-Differenzen-Methode der zur Messung passende Ausdruck für $D(c)$ festgelegt werden und wurde die Löslichkeit c_s gravimetrisch ermittelt, so sind alle Transportparameter des jeweiligen Polymer-Permeaten Systems bekannt. Insbesondere ergeben sich mit dieser Methode auch die Konzentrationen des Permeaten im Polymeren zu jedem Zeitpunkt der Messung, wozu bisher zusätzliche Meßmethoden nötig waren (vgl. Kap. 2.3.2.3).

6 Ergebnisse mit Reinflüssigkeiten

6.1 Sorption

Die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen der Löslichkeiten c_s für die verschiedenen Alkohole werden in Abb. 20 präsentiert. Die Auftragung des Logarithmus von c_s gegen die inverse absolute Temperatur T trägt der zu erwartenden Arrhenius-Abhängigkeit nach Gl. 4 Rechnung. Durch die im Rahmen der Meßgenauigkeit linearen Verläufe in Abb. 20 zeigt sich die Gültigkeit von Gl. 4 und die Steigung korrespondiert mit der Lösungsenthalpie ΔH_s , deren Werte in Tab. 2 angegeben sind. Bedingt durch die positive Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur sind die Werte von ΔH_s für alle Alkohole positiv. Der positive Anteil der Mischungswärme ΔH_m innerhalb der Lösungsenthalpie ΔH_s überwiegt dem negativem Anteil der Kondensationswärme ΔH_c (vgl. Kap. 2.2), was durch die Größe der Moleküle bedingt wird. Für die Löslichkeit von Gasen in PBT im Bereich von T_g werden in der Literatur negative Werte der Lösungsenthalpie diskutiert; dort überwiegt die Kondensationswärme [124, 125]. Für die Löslichkeiten von organischen Flüssigkeiten in polymeren Systemen oberhalb T_g finden sich in Übereinstimmung mit dieser Arbeit positive Werte für ΔH_s derselben Größenordnung [38, 156].

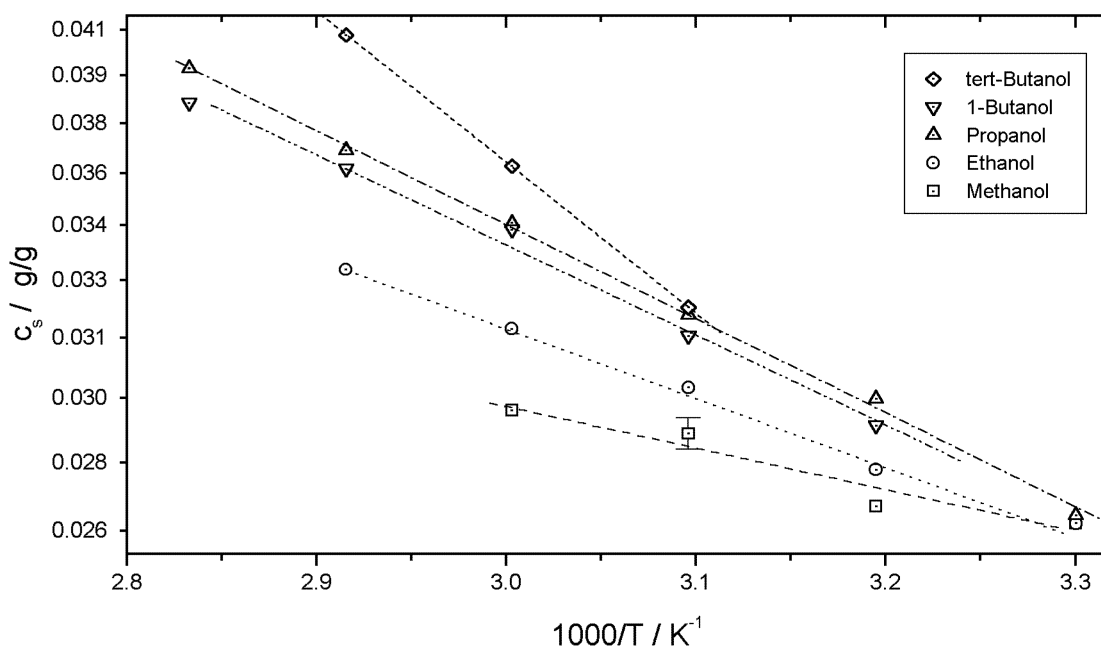


Abb. 20: Löslichkeiten von Alkoholen in PBT in Arrhenius-Auftragung

Die Löslichkeit von Wasser in PBT wurde in guter Übereinstimmung mit der Literatur zu etwa 0.5% bestimmt [157] und variierte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mit der Temperatur. Eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit wurde ebenfalls in PET gefunden,

welches PBT sehr ähnlich ist [158]. Mit dieser geringen Löslichkeit für Wasser ist PBT den hydrophoben Polymeren zuzuordnen, welche üblicherweise weniger als 1% Wasser aufnehmen [159].

Flüssigkeit	Lösungsenthalpie ΔH_s (kJ/mol)	Löslichkeitsparameter δ_i [160] ((J/cm ³) ^{1/2})
Wasser	$\simeq 0$	47.9
Methanol	3	29.7
Ethanol	5	26.0
1-Propanol	7	24.3
1-Butanol	7	23.3
tert-Butanol	11	21.7

Tab. 2: Lösungsenthalpien der verwendeten Alkohole in PBT und deren Löslichkeitsparameter

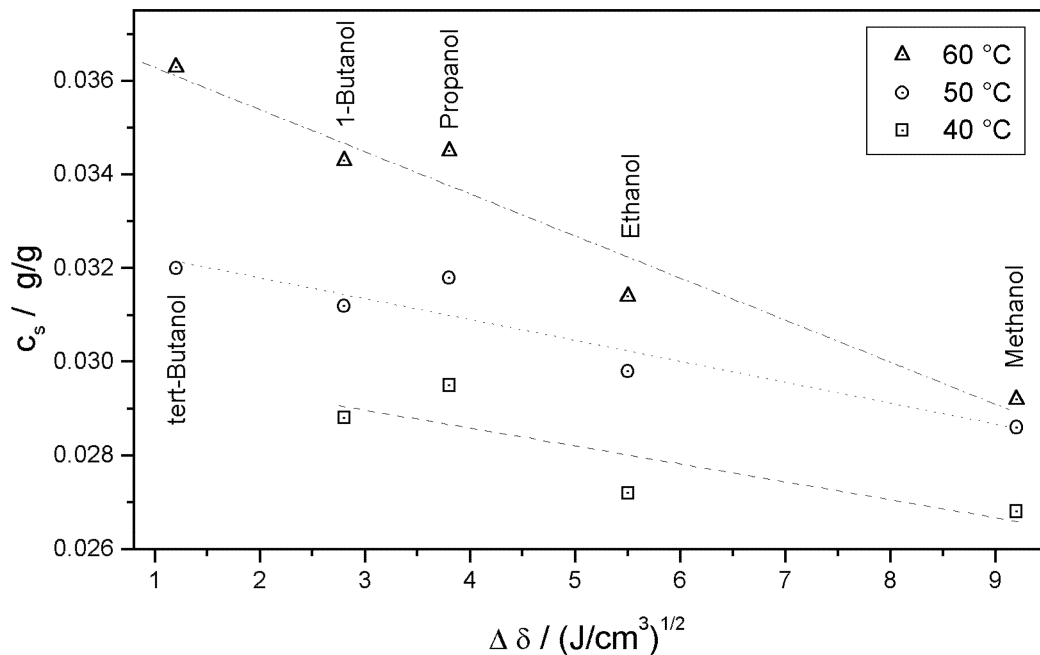


Abb. 21: Löslichkeiten in Abhängigkeit von der Differenz der Löslichkeitsparameter von PBT und des entsprechenden Alkohols bei verschiedenen Temperaturen

Entsprechend dem Löslichkeitsparametermodell (Kap. 4.1) sollten die Löslichkeiten der Alkohole mit der Differenz deren Löslichkeitsparameter δ_i und dem des Polymeren korrelieren (vgl. Kap. 4.1). Für PBT beträgt der Wert $\delta_{PBT} = 20.5$ (J/cm³)^{1/2} [161] und

für die Alkohole können die Angaben Tab. 2 entnommen werden. Die entsprechende Auftragung wird in Abb. 21 gezeigt. Dabei ist der erwartete Zusammenhang zu beobachten, daß eine kleinere Differenz der Löslichkeitsparameter eine höhere Löslichkeit bedingt. Dieses Ergebnis bestätigt Aussagen in der Literatur, nachdem die Löslichkeitsparameter die Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und einer Flüssigkeit meist nicht vollständig beschreiben, aber näherungsweise als gute Richtlinie dienen können [162].

In einigen Fällen dauerte es mehrere Tage, bis sich eine konstante Endmasse bei den Sorptionsmessungen einstellte. Dadurch war es möglich, auch die Kinetik der Sorption gravimetrisch zu erfassen. Exemplarisch wird in Abb. 22 die normierte Massenzunahme in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit bei tert-Butanol dargestellt. Es zeigt sich dabei im Anfangsbereich ein linearer Verlauf, aus welchem sich mittels Gl. 11 ein Wert für $D_{eff} \simeq 9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt. Dieser liegt deutlich über dem intrinsischem Wert $D_0 = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ (vgl. Abb. 34) und unter dem integralen Diffusionskoeffizienten $\bar{D} = 15 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ (vgl. Abb. 32) aus der entsprechenden Pervaporationsmessung.

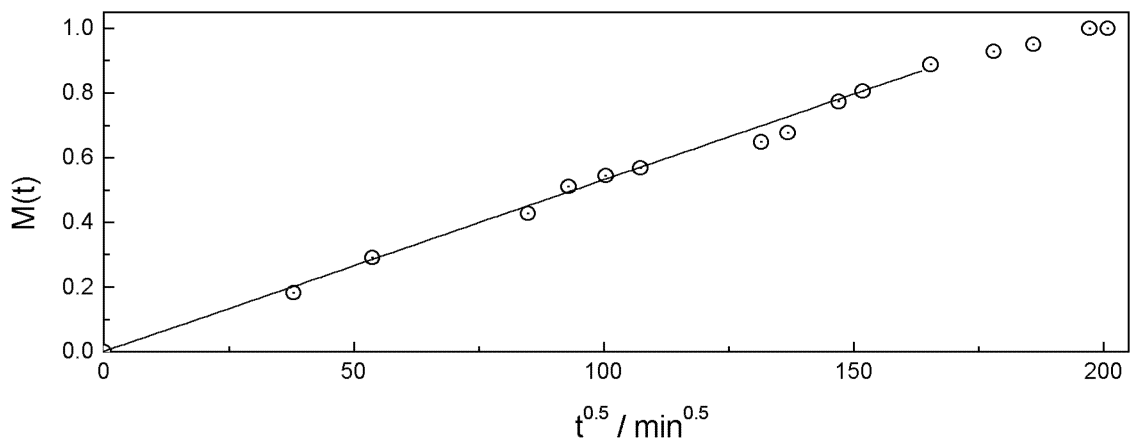


Abb. 22: Sorptionskinetik von tert-Butanol in PBT mit $100 \mu\text{m}$ Dicke bei 50°C

Ein Hinweis auf die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann bei Sorptionsmessungen in einer Auftragung wie in Abb. 22 durch die Größe des Bereichs der linearen Näherung gefunden werden. Während dieser bei einem konstanten Diffusionskoeffizienten bis zu $M(t)/M_\infty \simeq 0.5$ reicht (vgl. Abb. 3b), sollte er sich im Falle der Konzentrationsabhängigkeit verlängern [40]. Dies kann sowohl in Abb. 18 als auch in Abb. 22 beobachtet werden, wo der lineare Bereich bis etwa $M(t)/M_\infty \simeq 0.85$ reicht.

Auch bei der Sorption von 1-Butanol bei 40°C zeigt sich der zeitliche Verlauf entsprechend Abb. 22. Da die Butanole von den untersuchten Alkoholen die größten Löslichkeiten in PBT und die ähnlichsten Löslichkeitsparameter zu PBT vorweisen, kann für alle verwendeten Alkohole die Aussage getroffen werden, daß sie in PBT einem Case-I Diffusionsverhalten folgen (vgl. Kap. 2.3.2.1).

6.2 Pervaporation von Wasser

In diesem und dem folgenden Abschnitt werden die durchgeführten Pervaporationsmessungen an Reinflüssigkeiten vorgestellt und diskutiert. Wenn nichts anderes vermerkt ist, diente als Probenmaterial (vgl. Kap. 3.3) eine $20\mu\text{m}$ dünne PBT-Membran (vgl. Kap. 3.3). Von den Reinflüssigkeiten stand die Pervaporation der Alkohole im Vordergrund, jedoch wurde auch die von Wasser in Hinblick auf die Messungen von binären Wasser-Alkohol Gemischen untersucht.

Die Pervaporation von Wasser durch das hydrophobe Polymer PBT folgt im untersuchten Temperaturbereich von 25°C bis 85°C dem idealen Verhalten mit einem konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten D . Dieses ist daraus ersichtlich, daß der zeitliche Verlauf der Permeatenflüsse mit Gl. 36 unter Variation von D angepaßt werden kann. Exemplarisch ist eine Anpassung in Abb. 23 gezeigt.

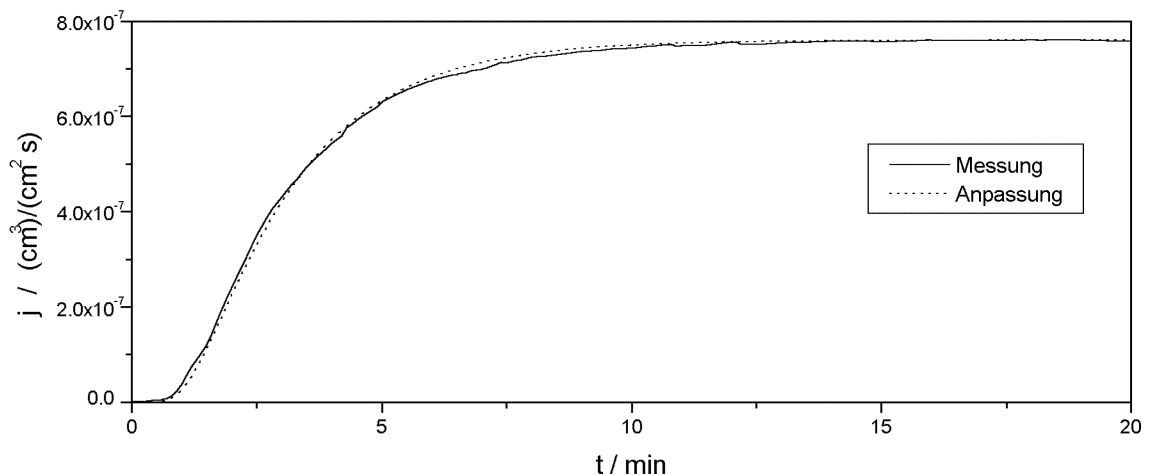


Abb. 23: Permeatenfluß von Wasser durch PBT bei 55°C mit Anpassung nach Gl. 36

Während aus dem Verlauf im instationären Anfangsbereichs sich D ergibt, folgt aus dem stationären Wert j_s der Permeationskoeffizient P nach Gl. 38 durch $P = j_s \cdot d$. Diese stellen sich in Arrhenius-Auftragung wie in Abb. 24 dar. Die thermische Aktivierung der Permeation nach Gl. 5 ist dabei durch den linearen Verlauf deutlich zu erkennen. Über den gesamten Temperaturbereich ist die Pervaporation von Wasser durch PBT mit einer Aktivierungsenergie von 54 kJ/mol charakterisiert.

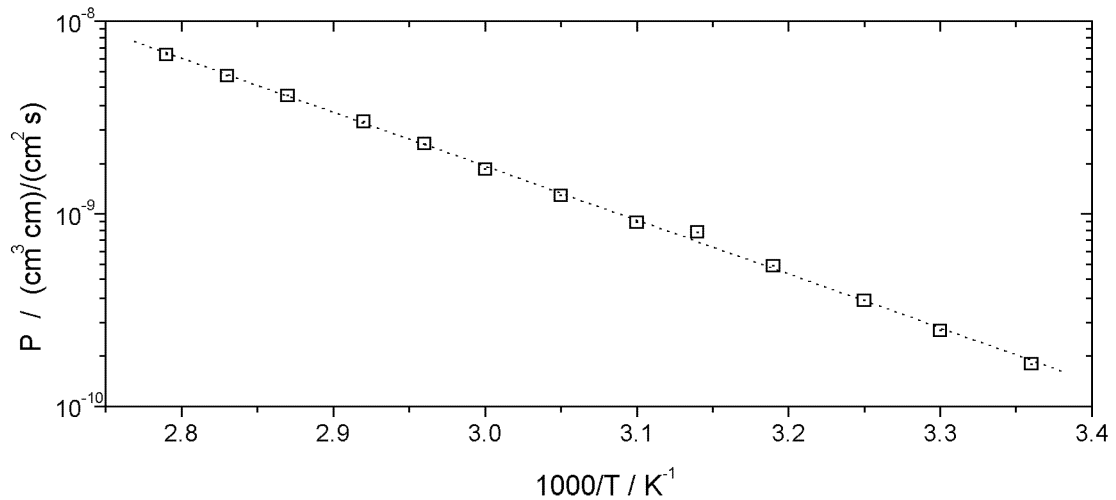


Abb. 24: Permeationskoeffizienten P von Wasser durch PBT

Die resultierenden Diffusionskoeffizienten D werden ebenfalls in Arrhenius-Auftragung in Abb. 25 angegeben.

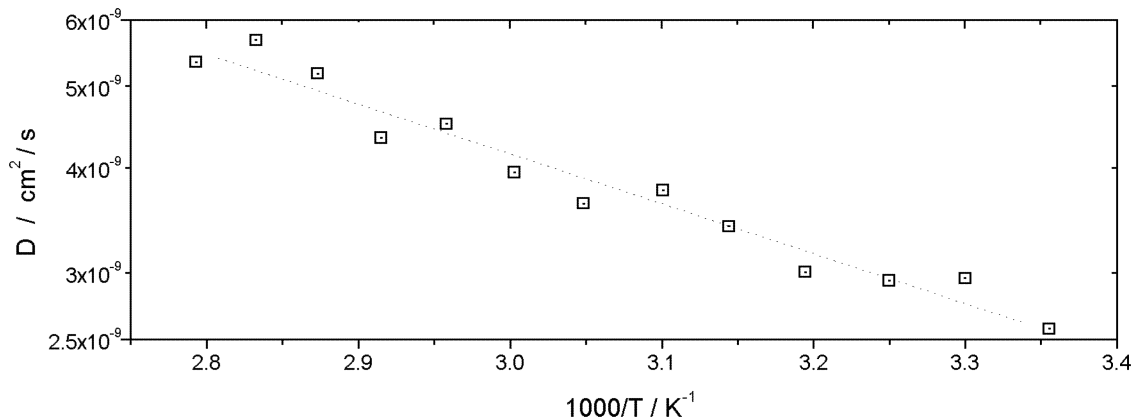


Abb. 25: Diffusionskoeffizienten D von Wasser durch PBT

Da Wasser ein ideales Diffusionsverhalten zeigt und die Löslichkeit im untersuchten Temperaturbereich konstant ist, sollte die Aktivierungsenergie der Diffusion etwa der der Permeation entsprechen (vgl. Gl. 6). Die geringe thermische Aktivierung in Abb. 25 weist auf eine meßtechnische Schwierigkeit hin. Eine Randbedingung zur Bestimmung von D geht von der Konzentration $c = 0$ in der Membran zu Meßbeginn aus (vgl. Kap. 5.1). Obwohl die Membranen vor der Messung evakuiert wurden, kann in der Meßzelle vorhandener Wasserdampf bis zu Meßbeginn in die Membran eindringen und sich dort eine endliche Konzentration einstellen. Der hieraus resultierende Fehler bei der Bestimmung von D ist nur schwer abzuschätzen. Die Werte für D von Wasser in PBT werden in der weiteren Diskussion daher nicht verwendet. Auf die Bestimmung des Permeationskoeffizienten P

haben diese widrigen meßtechnischen Umstände bei hydrophoben Polymeren, wie PBT, keine Auswirkungen [163].

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, daß die Pervaporation von Wasser durch PBT durch einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten D beschrieben werden kann. Eine strukturelle Veränderung des Polymeren durch die permeierenden Wassermoleküle sollte daher nicht auftreten. Diese Ansicht wird durch den Befund gestärkt, daß Proben, die mit Wasser gesättigt waren und anschließend wieder desorbiert wurden, keine Veränderung der Dichte zeigten (vgl. Kap. 6.3.3). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Untersuchungen an PET [158, 159].

6.3 Pervaporation von Alkoholen

Die Diskussion der Pervaporationsmessungen der Alkohole unterteilt sich der zeitlichen Entwicklung der Meßkurven folgend in mehrere Schritte. Anhand der Analyse des Kurvenverlaufs im Anfangsbereich werden Erkenntnisse zu den Diffusionskoeffizienten gewonnen. Nachdem sich in der Membran ein stationäres Konzentrationsprofil eingestellt hat, nimmt der Permeatenfluß einen konstanten Wert an, aus dem sich der Permeationskoeffizient ergibt. Bei einem Teil der Messungen zeigte sich zusätzlich ein Phänomen, welches üblicherweise als „Overshoot“ bezeichnet wird [162]. Dabei stellt sich ein konstanter Permeatenfluß erst nach Durchlaufen eines Maximums ein. Darauf wird in Kap. 6.3.3 eingegangen.

6.3.1 Diffusionskoeffizienten

6.3.1.1 Konzentrationsabhängigkeit

Anders als die Pervaporationsmessungen von Wasser können die der Alkohole nicht mit der idealen Theorie eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden. Ein Vergleich von idealen Permeatenflüssen mit den experimentell bestimmten ergibt immer ein Bild wie in Abb. 12 illustriert. Aus dem stets steileren Verlauf der experimentellen Kurven im instationären Übergangsbereich im Vergleich zu den idealen Kurven kann auf eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration in der Membran geschlossen werden (vgl. Kap. 5.2 und Abb. 19). Die Ermittlung dieses funktionellen Zusammenhangs $D(c)$ geschah aus den Permeatenflüssen $j(t)$ mit Hilfe der neu eingeführten Finite-Differenzen-Methode (vgl. Kap. 5.3). Ein numerisch bestimmter, auf den stationären Wert j_s normierter, Permeatenfluß $j_{num}(t)$ unter der Annahme eines bestimmten $D(c)$ wird hierbei mit dem normiertem experimentellem $j(t)$ verglichen. Im Falle guter Übereinstimmung wird der Ausdruck $D(c)$ als korrekt zur Beschreibung dieses Einzelexperiments angenommen. Die Zulässigkeit der Beschränkung auf normierte Flüsse ergibt sich aufgrund des Umstands, daß die Absolutwerte j_s nur den Permeationskoeffizienten P bestimmen (vgl. Gl. 36-38).

Im Folgenden wird diese Art der Auswertung an einigen Beispielen visualisiert. Um die Entwicklung des Ausdrucks $D(c)$ mit der Temperatur zu demonstrieren, wurden Messungen mit Methanol ausgewählt, da diese hinab bis $T = 25^\circ\text{C}$ ausgeführt werden konnten. In den Abb. 26-28 wird neben dem normierten $j(t)$ als durchgezogene Linie auch der normierte $j_{num}(t)$ mit den Symbolen gezeigt. In der jeweiligen Unterabbildung ist der Verlauf von $D(c)$ im Bereich von $c = 0$ bis $c = c_s$ zu sehen, wie er zur Berechnung des jeweiligen $j_{num}(t)$ verwendet wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind bei den Kurven von $j_{num}(t)$ nicht alle Datenpunkte dargestellt. Die zeitliche Dichte der Datenpunkte in $j_{num}(t)$ ergibt sich über das Stabilitätskriterium Gl. 54.

An den Meßkurven der Abb. 26-28 lassen sich die Einflüsse der Meßtemperatur auf deren Verlauf erkennen. So wird mit steigender Temperatur das Zeitintervall kleiner, nach dem $j(t)$ einen von Null verschiedenen Wert zeigt, was einer Erhöhung des intrinsischen Diffusionskoeffizienten D_0 entspricht. Die Übereinstimmung von $j_{num}(t)$ mit $j(t)$ in diesen Abbildungen demonstriert die Eignung der Finiten-Differenzen-Methode zur Analyse von Pervaporationsmessungen. Um die jeweilige Übereinstimmung zu erzielen, war es nötig, die Verläufe von $D(c)$ in der Weise zu variieren, wie in den Unterabbildungen gezeigt. Hierdurch zeigt sich die Empfindlichkeit der Finiten-Differenzen-Methode bezüglich des funktionellen Zusammenhangs $D(c)$.

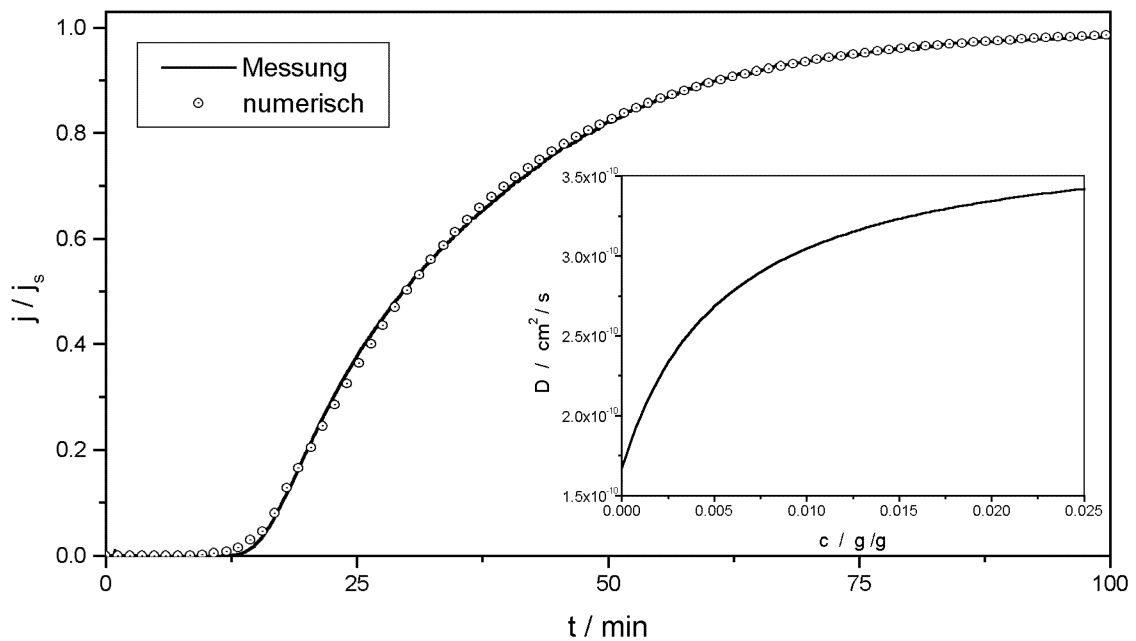


Abb. 26: normierte Permeatenflüsse (exp. und num.) der Pervaporation von Methanol bei 25°C und dazugehöriges $D(c)$

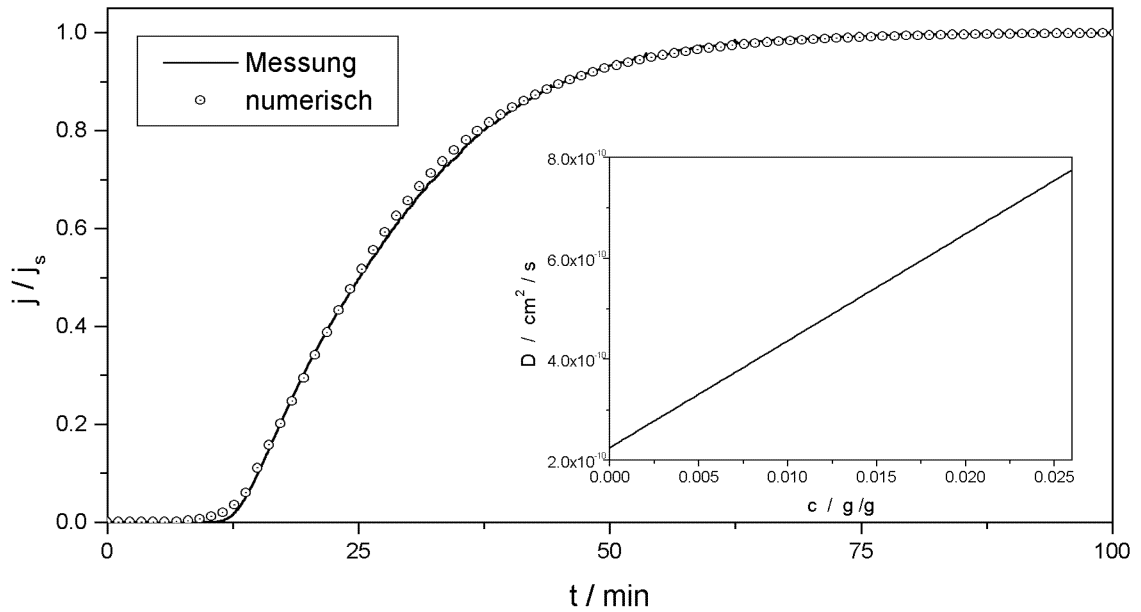


Abb. 27: normierte Permeatenflüsse (exp. und num.) der Pervaporation von Methanol bei 30°C und dazugehöriges $D(c)$

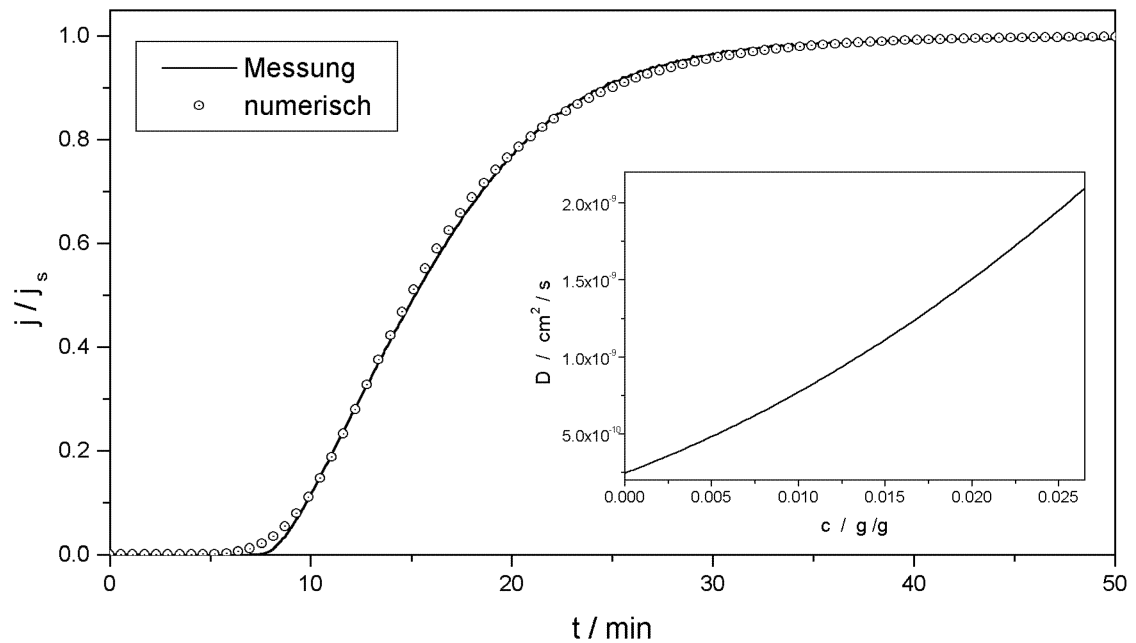


Abb. 28: normierte Permeatenflüsse (exp. und num.) der Pervaporation von Methanol bei 35°C und dazugehöriges $D(c)$

Die Konzentrationsabhängigkeit $D(c)$ in den Unterabbildungen von Abb. 26-28 weist unterhalb T_g , bei $T = 25^\circ\text{C}$, einen konkaven Verlauf mit zunehmender Konzentration auf. Bei Erhöhung der Meßtemperatur wechselt dieser über einen linearen Zusammenhang bei $T = 30^\circ\text{C}$ zu einem konvexen Verlauf bei $T = 35^\circ\text{C}$, welcher sich analytisch als Parabel

darstellt. Ab einer Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ folgt $D(c)$ dem in der Literatur viel verwendeten exponentiellen Zusammenhang (vgl. Kap. 4.3) der Gl. 31 $D(c) = D_0 \cdot \exp(\gamma c)$. Beispiele hierzu werden in Abb. 29 präsentiert. Die Gültigkeit dieses Zusammenhangs konnte generell bei allen Pervaporationsmessungen der verwendeten Alkohole ab $T = 40^\circ\text{C}$ verifiziert werden. Unterhalb dieser Temperatur zeigten sich die Verläufe von $D(c)$ qualitativ in der Art, wie sie exemplarisch an den Methanolfmessungen erläutert wurden.

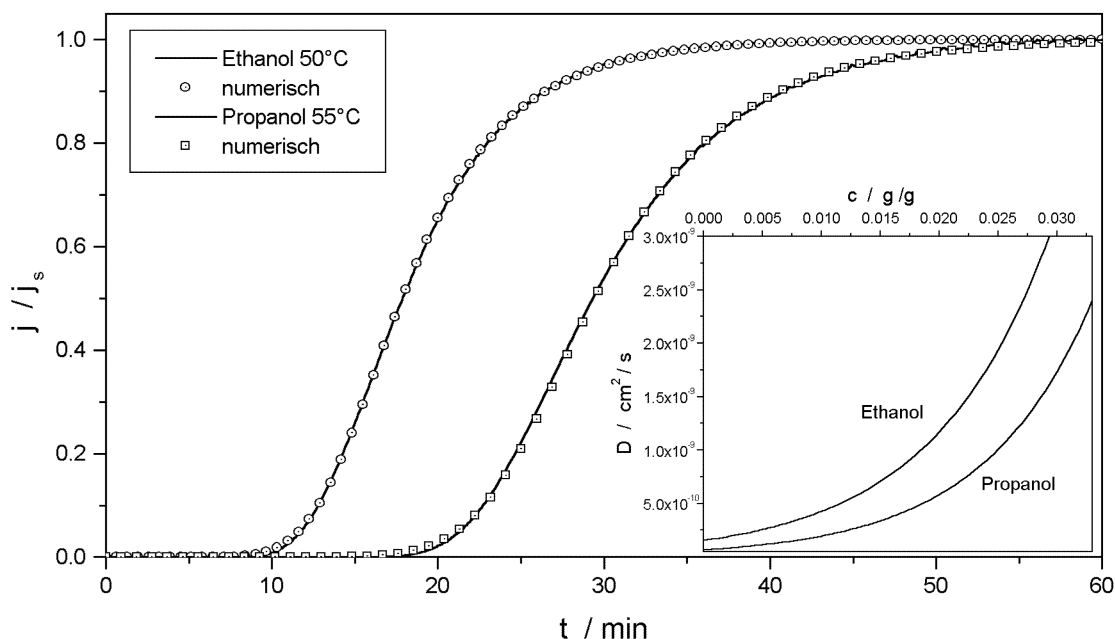


Abb. 29: normierte Permeatenflüsse (exp. und num.) der Pervaporation von Ethanol bei 50°C und Propanol bei 55°C mit dazugehörigem $D(c)$

Qualitativ stimmt $D(c)$ von Methanol bei $T = 25^\circ\text{C}$ (vgl. Abb. 26) mit D_{eff} nach dem Dual-Sorption-Modell bei der Permeation von CO_2 durch PBT überein (vgl. Abb. 11). Den Vorstellungen dieses Modells folgend, sollte daher ein Teil der Methanolmoleküle zeitweilig in Mikrohohlräumen des glasigen Polymers adsorbiert sein. Ein Vergleich des Molekülradius von Methanol (mittlerer Molekülradius aus Lennard-Jones-Kraftkonstante) zu $1.8 \cdot 10^{-10}\text{m}$ [164] mit dem Radius der in glasigen PET gefundenen Hohlräumen von etwa $2.7 \cdot 10^{-10}\text{m}$ [11] erlaubt diese Möglichkeit. Bei geringen Konzentrationen im Polymeren werden die Moleküle an diese Adsorptionsplätze gebunden. Steigt die Anzahl der Moleküle, so kann ein Teil ungehindert diffundieren. Der Diffusionskoeffizient steigt mit zunehmender Konzentration an und strebt gegen den Wert, der dem der gelösten Moleküle entspricht.

Bei höheren Temperaturen weist die exponentielle Abhängigkeit von $D(c)$ darauf hin, daß die Moleküle der Alkohole in der Lage sind, durch ihre Anwesenheit im Polymeren zusätzliches Freies Volumen zu schaffen und dadurch das Polymer zu plastifizieren

(vgl. Kap. 4.3). Dies kann effektiv jedoch nur dann geschehen, wenn eine gewisse Kettenbeweglichkeit des Polymeren vorhanden ist. Im Glaszustand fehlt diese, wodurch die Permeantmoleküle ihr plastifizierendes Potential nicht zur Geltung bringen können. Bei Annäherung an T_g steigt die Kettenbeweglichkeit sukzessive und die Plastifizierung durch die Alkohole kommt in gleichem Maße zur Geltung. Über der Glas temperatur gelten die Annahmen des Freien-Volumen-Modells, was sich im entsprechendem Verlauf von $D(c)$ zeigt, der oberhalb dieser Temperatur qualitativ gleich bleibt. Der Übergangsbereich ansteigender Kettenbeweglichkeit liegt den Unterabbildungen der Abb. 26-28 folgend im Temperaturbereich von etwa $30^\circ C$ bis $40^\circ C$, was der Breite des Glasübergangsbereichs von $10K$ entspricht (vgl. Kap. 2.1). Gegenüber $T_g = 320K$ des reinen Polymers scheint die Glas temperatur abgesenkt.

Eine Erniedrigung der Glas temperatur in Polymeren durch Aufnahme von Molekülen organischer Flüssigkeiten [165, 166] oder Gasen unter hohen Drucken [167] ist ein Phänomen, welches technisch Anwendung beim Färben synthetischer Fasern findet [168]. Die Ursachen liegen wie bei der beschriebenen Erhöhung des Diffusionskoeffizienten D in der Plastifizierung des Polymeren. Die mikroskopische Interpretation geht dabei von einer Erhöhung der Kettenbeweglichkeit in der Nachbarschaft der sorbierten Moleküle aus, welche die intermolekularen Kräfte der Polymerketten abschirmen [120]. Wie zur Abschätzung der Glas temperatur von Polymermischungen [169] findet auch zur Bestimmung der Absenkung der Glas temperatur durch die gelösten Moleküle [170] die Fox-Gleichung [171]

$$\frac{1}{T_g^s} = \frac{w_p}{T_g^p} + \frac{w_l}{T_g^l} \quad (58)$$

Verwendung. Die Glas temperatur T_g^s des Systems ergibt sich nach Gl. 58 aus den Glas temperaturen des Polymeren T_g^p und der Flüssigkeit T_g^l , sowie deren Massenanteilen w_p und w_l . Die Glas temperatur einer Flüssigkeit T_g^l wird üblicherweise zur Hälfte der Schmelztemperatur T_m , $T_g^l \simeq \frac{1}{2}T_m$, abgeschätzt [170], wie es z. B. an Wasser experimentell verifiziert wurde [172]. Im vorliegenden Fall folgt für mit Alkoholen gesättigtes PBT ein T_g^s von etwa $300K$, was etwas unter dem Wert liegt, der sich durch die obige Diskussion von $D(c)$ ergeben würde. [173]. Dieser Befund stimmt mit Aussagen aus der Literatur überein, wonach die Werte der Glas temperatur nach der Fox-Gleichung Gl. 58 stets unter den experimentellen liegen [173].

Eine prinzipielle Schwierigkeit bei der Abschätzung einer Absenkung der Glas temperatur durch die gelösten Moleküle aus Pervaporationsmessungen folgt aus den Konzentrationsprofilen in der Membran (Abb. 30, 31). Zu jedem Zeitpunkt variiert die Konzentration über der Membrandicke und damit auch die Glas temperatur. Eine exakte Bestimmung der Glas temperatur unter diesen Umständen erscheint daher schwierig. Eine Festlegung des Glasübergangsbereichs mittels des Verlaufs von $D(c)$ ist jedoch, wie gezeigt, möglich.

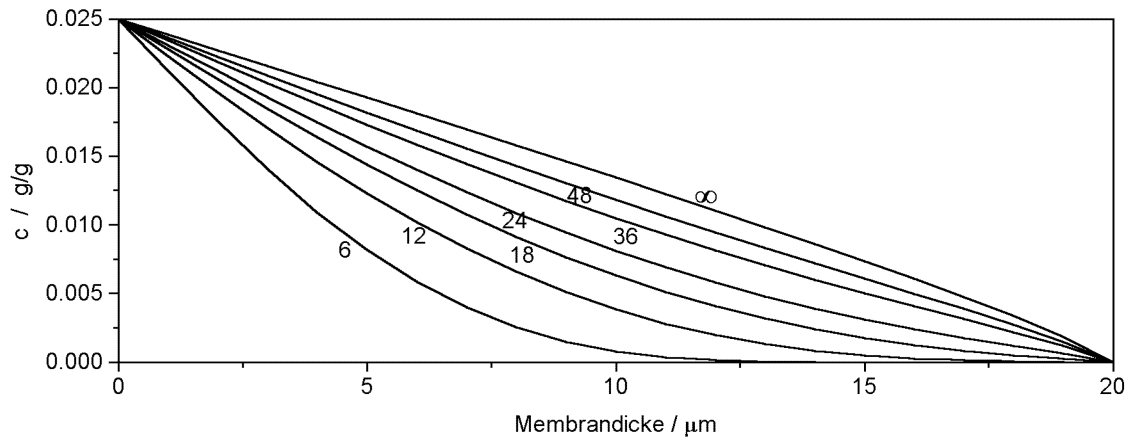


Abb. 30: Konzentrationsprofile in der Membran bei der Pervaporation von Methanol bei 25°C , Zeitangaben bei den Profilen in Minuten

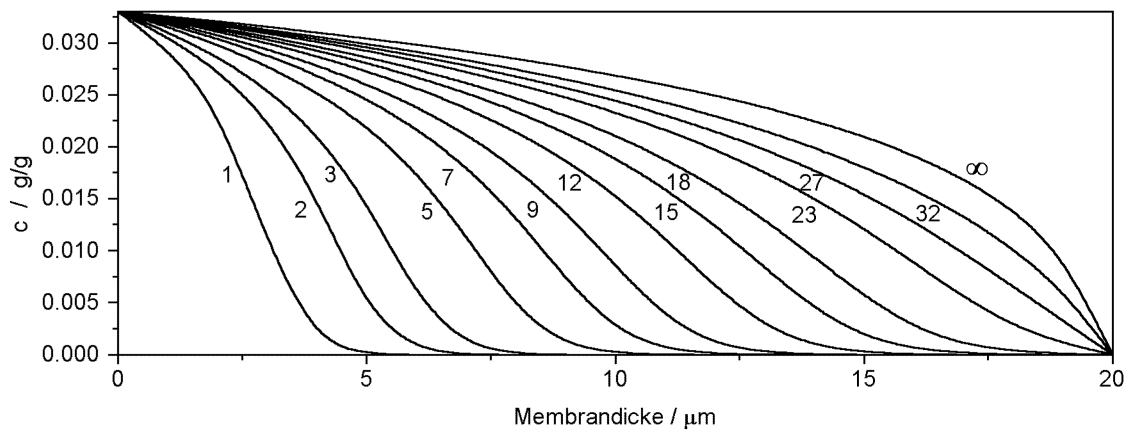


Abb. 31: Konzentrationsprofile in der Membran bei der Pervaporation von Propanol bei 55°C , Zeitangaben bei den Profilen in Minuten

Die Bestimmung des numerischen Permeatenflusses $j_{num}(t)$ durch die Finite-Differenzen-Methode erfolgt über das sukzessive Errechnen von Konzentrationsprofilen. In den Abb. 30 und 31 wird deren zeitliche Änderung im Verlauf der entsprechenden Pervaporationsmessungen (Abb. 26 und 29) präsentiert. Mit $x = 0$ ist dabei, wie in Kap. 5.3, die Seite der Membran bezeichnet, die mit der Meßflüssigkeit in direktem Kontakt steht. Das Trägergas umspült die andere Seite, $x = 20\mu\text{m}$, weshalb dort zu allen Zeiten $c = 0$ angenommen wird. Die Bestimmung von instationären Konzentrationsprofilen aus Pervaporationsmessungen war mit anderen Auswertemethoden bisher nicht möglich. Während sich in Abb. 30 aufgrund der geringen Konzentrationsabhängigkeit von D nur geringe Unterschiede zum idealen Verlauf (Abb. 16), wie etwa eine Überhöhung des stationären Profils, darstellen, verlaufen die Profile bei einer starken Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 31) prinzipiell anders. Bei kleinen Zeiten, bevor die permeierenden Moleküle die Trägergasseite

der Membran erreicht haben, vollzieht sich in einem kleinen Dickenintervall eine starke Konzentrationsänderung. Dabei weisen die Profile einen Wendepunkt auf. Zu späteren Zeiten findet eine starke Konzentrationsänderung nur an der Trägergasseite statt. Das stationäre Profil ist überhöht im Vergleich zum idealen, linearen Verlauf. Mit Kenntnis der Konzentrationsprofile und $D(c)$ läßt sich auch zu jedem Zeitpunkt die Verteilung der Diffusionskoeffizienten in der Membran angeben.

Der von Crank [32] vorgeschlagene integrale Diffusionskoeffizient

$$\bar{D} = \frac{1}{c_s} \int_0^{c_s} D(c) dc \quad (59)$$

hat sich zur Visualisierung der Konzentrationsabhängigkeit etabliert [83]. Obwohl die hier angewandte Auswertemethode auch andere Möglichkeiten der Mittelung ermöglichen würde, soll aus Gründen der Vergleichbarkeit Gl. 59 benutzt werden. Nach Integration resultiert für den exponentiellen Ausdruck Gl. 31 $D(c) = D_0 \cdot \exp(\gamma c)$ das Verhältnis

$$\frac{\bar{D}}{D_0} = \frac{1}{\gamma c_s} (\exp(\gamma c_s) - 1). \quad (60)$$

Die Abhängigkeit des Quotienten \bar{D}/D_0 von der Temperatur zeigt Abb. 32. Für die Messungen, deren $D(c)$ nicht die exponentielle Abhängigkeit aufweist, wurden die Werte numerisch bestimmt.

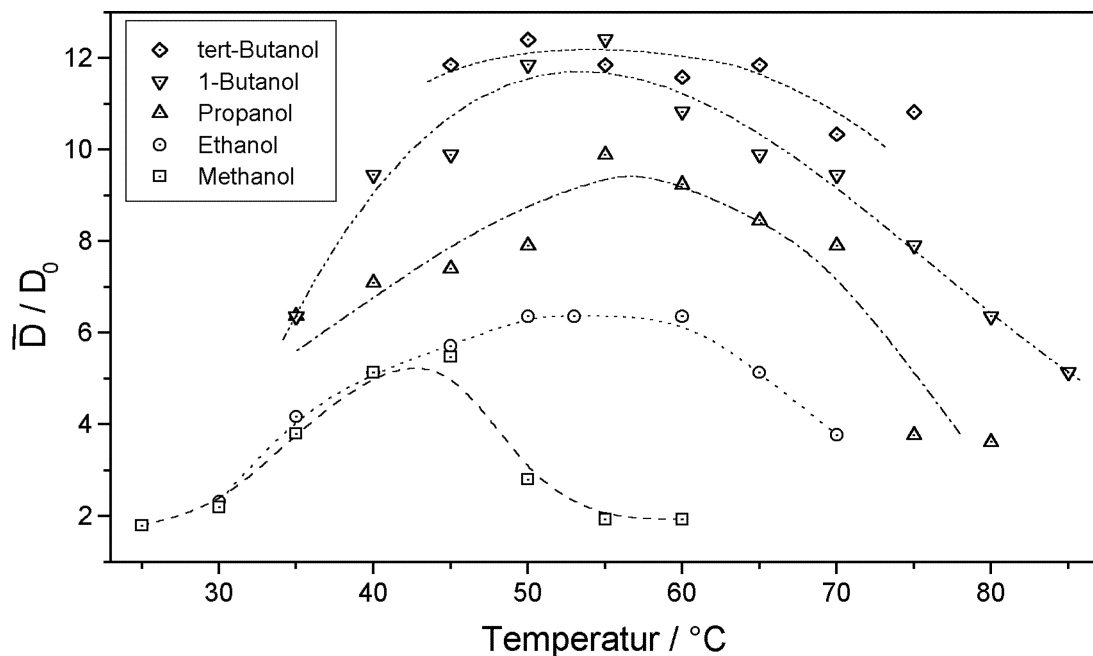


Abb. 32: Verhältnis \bar{D}/D_0 in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Zahlenwerte für das Produkt γc_s , die in die Auftragung eingegangen sind, liegen zwischen $\gamma c_s = 1.1$ (Methanol bei 60°C) und $\gamma c_s = 3.9$ (tert-Butanol bei 50°C). In

der Literatur finden sich für γc_s Werte von 0.5 bis 5.5 [83, 152, 174] bei der Diffusion organischer Flüssigkeiten durch Polymere erheblich über deren Glasübergangstemperatur. Bei all diesen Messungen lagen die Löslichkeiten jedoch erheblich über den hier vorliegenden. Daher sind die Plastifizierungsparameter $42 < \gamma < 117$ für sich allein betrachtet die höchsten bisher bestimmten. Die Linien in Abb. 32 sollen dem Auge durch die teilweise doch erheblich streuenden Werte als Führung dienen.

Für die untersuchten Alkohole durchläuft die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses \bar{D}/D_0 in Abb. 32 ein Maximum, welches mit zunehmender Größe der Moleküle breiter wird. Diese Maxima liegen über dem Glasübergangsbereich, der wie oben diskutiert bei etwa 40°C endet. Ab dieser Temperatur können die Permeentmoleküle bedingt durch die erhöhte Kettenbeweglichkeit des Polymeren dieses stärker plastifizieren. Die Höhe des Maximums in Abb. 32 verdeutlicht, wie stark die Plastifizierung von PBT durch die einzelnen Alkohole ist. Hierauf sollte das Maß der Wechselwirkung dieser beiden Komponenten Einfluß nehmen, welche durch die Differenz derer Löslichkeitsparameter zum Ausdruck kommt. Daher zeigt Abb. 33 die Höhe der Maxima von \bar{D}/D_0 in Abhängigkeit von der Differenz der Löslichkeitsparameter von PBT und des entsprechenden Alkohols. Die Korrelation dieser Parameter bestätigt die Vermutung.

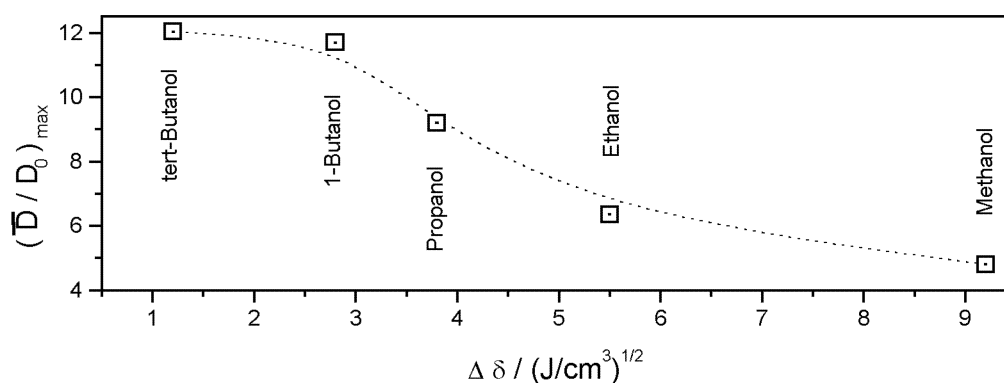


Abb. 33: Maxima des Verhältnisses \bar{D}/D_0 in Abhängigkeit von der Differenz der Löslichkeitsparameter von PBT und des entsprechenden Alkohols

Die Plastifizierung des Polymeren durch die Permeentmoleküle nimmt mit zunehmender Temperatur wieder ab (vgl. Abb. 32). Dies kann so verstanden werden, daß mit steigender Temperatur die Kettenbeweglichkeit des Polymeren an sich ständig steigt und hierdurch auch das Freie Volumen (vgl. Kap. 2.1). Der Anteil des von den Permeentmolekülen zusätzlich geschaffenen Freien Volumens wird daher im Vergleich zum vorhandenen immer kleiner. Die Plastifizierung kommt daher nicht mehr in vollem Maße zur Geltung. Bedingt durch das größere Eigenvolumen der Moleküle höherer Alkohole tragen diese bei Temperaturerhöhung länger einen entscheidenden Anteil zum Freien Volumen bei. Bei Methanol nimmt das Verhältnis \bar{D}/D_0 nach Durchlaufen des Maximums einen konstanten Wert an; bei den anderen Alkoholen läßt sich dies nur vermuten.

Messungen, die direkt mit den hier durchgeführten verglichen werden könnten, fehlen bisher in der Literatur. Es wurde jedoch festgestellt, daß das Phänomen der Plastifizierung ausgeprägter auftritt, wenn die Meßtemperatur der Glastemperatur des Polymeren nahe kommt [175]. Auch auf den Sachverhalt, wie er auch hier beobachtet wird, daß eine kleine Änderung der Struktur eine drastische Änderung des Diffusionsverhaltens in polymeren Systemen hervorruft, wird hingewiesen [162]. In den Fällen, bei denen der Plastifizierungsparameter γ bestimmt wurde, zeigte sich erheblich oberhalb der Glastemperatur keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit [67, 83, 152].

6.3.1.2 Intrinsische Diffusionskoeffizienten

Neben der Konzentrationsabhängigkeit läßt sich mit der Finiten-Differenzen-Methode auch der intrinsische Diffusionskoeffizient D_0 aus den Pervaporationsmessungen angeben. Die für die Alkohole bestimmten Werte werden in Abb. 34 in Arrhenius-Auftragung dargestellt.

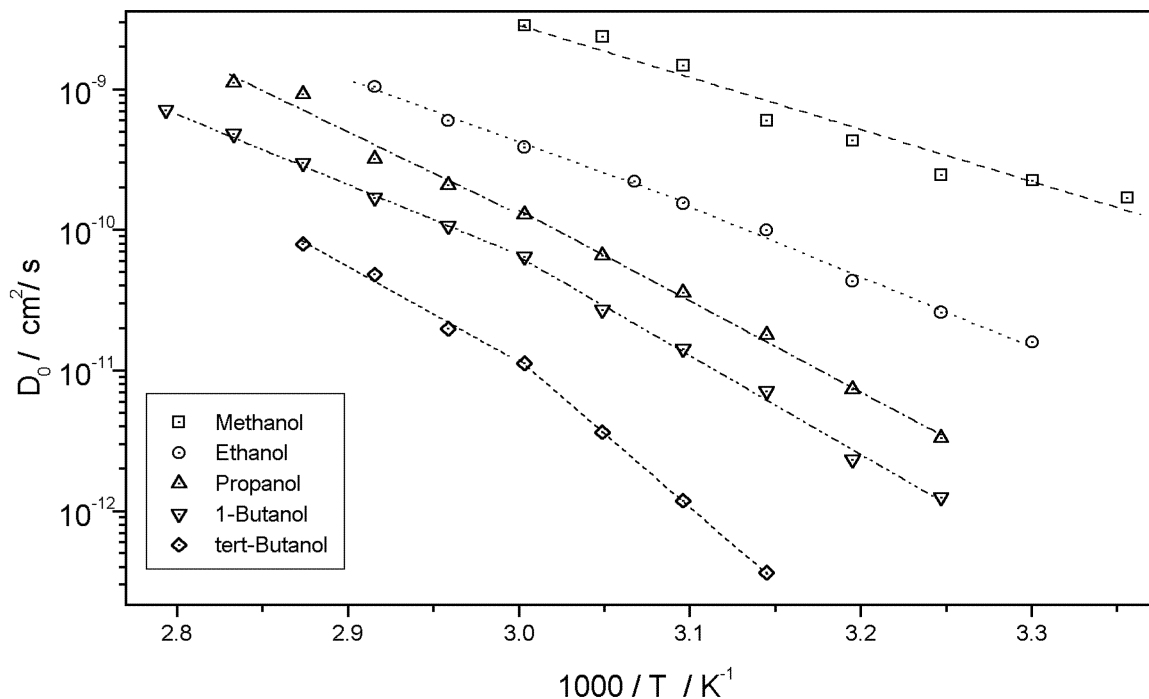


Abb. 34: Intrinsische Diffusionskoeffizienten von Alkoholen in PBT in Arrhenius-Auftragung

Dabei zeigt sich, daß mit Ausnahme von Methanol die Temperaturabhängigkeit nicht mit einer einzigen Aktivierungsenergie beschrieben werden kann. Vielmehr wird eine Diskontinuität sichtbar, die mit zunehmender Molekülgröße des Permeenten immer deutlicher hervortritt. Diese Änderung der Aktivierungsenergie erfolgt für Ethanol bei etwa 50°C und verschiebt sich bis zu etwa 60°C bei tert-Butanol. Da der intrinsische Diffusionskoeffizient $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D(c)$ (vgl. Gl. 29) definitionsgemäß im unplastifizierten Material

auftritt, kann eine etwaige Absenkung von T_g in der Diskussion unberücksichtigt bleiben. Der Wechsel der Aktivierungsenergie ist daher eine direkte Folge des Glasübergangs von PBT. Bei größeren Molekülen, also den höheren Alkoholen, ist jedoch deren Eigenvolumen zu berücksichtigen. Bis es zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie kommt, die nötig ist, einen Diffusionsschritt auszuführen, bedarf es bei größeren Molekülen einer deutlich erhöhten Kettenbeweglichkeit. So mag das Polymer sich bereits im gummielastischen Zustand befinden, aber dessen Freies Volumen noch nicht ausreichen, um E_{D_0} zu senken. Die beiden aus Abb. 34 resultierenden Werte für E_{D_0} können somit als Aktivierungsenergien im Glaszustand und im gummielastischen Zustand betrachtet werden. Die Werte aus der Anpassung, welche in Abb. 34 durch die Linien symbolisiert sind, werden in Tab. 3 wiedergegeben.

Alkohol	$E_{D_0} / \frac{kJ}{mol}$	
	$T > T_g$	$T < T_g$
Methanol	70	
Ethanol	84	95
Propanol	113	124
1-Butanol	95	134
tert-Butanol	129	200

Tab. 3: Aktivierungsenergien der intrinsischen Diffusionskoeffizienten D_0 der verwendeten Alkohole in PBT

Die Aktivierungsenergien der Diffusion liegen im Glaszustand stets über denen im gummielastischen. Bisher wurde nicht in allen Fällen eine Änderung der Aktivierungsenergie bei T_g beobachtet und falls doch, war der Wechsel gerade entgegengesetzt wie hier [42]. Die Permeanten bei diesen Messungen waren meist Gasmoleküle. Auch in PBT tritt dieses Verhalten bei Permeationsmessungen von Gasen auf, wie es in Abb. 35 mit Werten von Zhou [126] dargestellt ist.

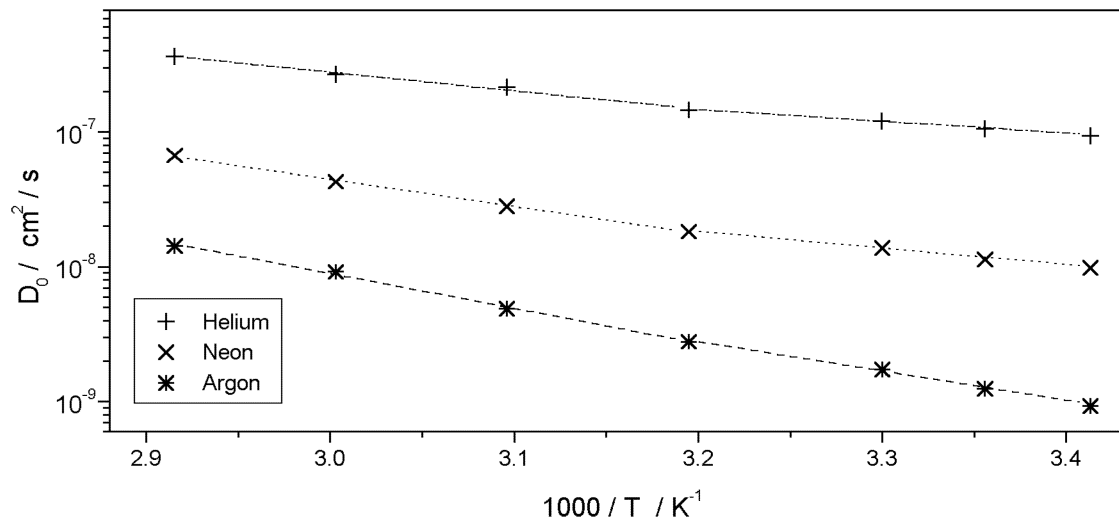


Abb. 35: Diffusionskoeffizienten von Edelgasen in PBT in Arrhenius-Auftragung nach Werten von Zhou [126]

Die weit verbreitete idealisierte Interpretation einer geringeren Aktivierungsenergie im Glaszustand geht davon aus, daß die Permeentmoleküle bei ihren Diffusionsschritten das weitgehend statisch in Form von Hohlräumen vorhandene Freie Volumen ausnutzen können. Um von einem zum nächsten Hohlraum zu gelangen, bedarf es nur eines geringen Wegdrückens der Polymerketten. Aufgrund der erhöhten Kettenbeweglichkeit bei Temperaturen oberhalb T_g finden die Permeentmoleküle keine über längere Zeit vorhandenen Hohlräume in der Polymermatrix vor. Sie müssen sich ihre eigenen „Hohlräume“ durch Trennen der intermolekularen Bindungen von Polymerketten selbst schaffen. Die Permeentmoleküle diffundieren dann in der Polymermatrix durch zylindrische Hohlräume, welche durch die gleichzeitige Rotation von Polymersegmenten entlang ihrer -C-C- Bindungen entstehen. Für diesen Vorgang bedarf es einer größeren Zone, welche aktiviert werden muß, einhergehend mit einer höheren Aktivierungsenergie [12]. Die Aktivierungsenergie der Diffusion stellt in diesem Bild also ein Maß für die Energie dar, welche gegen die kohäsiven Kräfte des Polymeren aufgewendet werden muß, um Lücken zu bilden [34]. In obiger Vorstellung bleibend, wird mit zunehmender Molekülgröße der Zustand erreicht, bei welchem die Hohlräume in glasigen Polymeren bedingt durch ihre endliche Ausdehnung nicht mehr in einfacher Weise für Diffusionsschritte genutzt werden können. Daher sollte sich mit zunehmender Molekülgröße der Effekt umkehren und die Aktivierungsenergie im Glaszustand stärker ansteigen als im gummielastischen Zustand, wie dies in den Abb. 34 und 35 bzw. in Tab. 3 zu erkennen ist. Aufgrund der Vergleichbarkeit der Hohlraumgrößen in Polymeren ohne sperrige Seitengruppen [176] und der Ähnlichkeit von PET und PBT dürfte der mittlere Hohlraumradius für PBT im Glaszustand auch etwa $2.7 \cdot 10^{-10} m$ betragen. Die Hohlraumgrößen sind gaußverteilt mit einer Halbwertsbreite von $0.4 \cdot 10^{-10} m$ [176]. In der Reihe der untersuchten Alkohole dürfte daher das Ethanolmolekül mit einem Radius von etwa $2.3 \cdot 10^{-10} m$ das größte sein, welches noch

die meisten vorhandenen Hohlräume zur Diffusion nutzen kann. Für Propanol und die Butanole steht nur noch ein geringer Anteil hierfür zur Verfügung, was sich im starken Anstieg der Aktivierungsenergien äußert.

Die Zunahme der Aktivierungsenergie mit der Molekülgröße sowohl im Glas- wie im gummielastischen Zustand, wie sie auch hier mit Ausnahme von 1-Butanol oberhalb T_g festgestellt wurde, ist seit langem bekannt [177]. Jedoch konnte keine einheitliche Korrelation gefunden werden. Die Werte für die Aktivierungsenergien der Diffusion E_D zeigen Abhängigkeiten zwischen der ersten und zweiten Potenz vom Moleküldurchmesser [178, 179]. Auch mit den hier ermittelten Werten ergibt sich aufgrund der Streuung der Werte quantitativ keine eindeutige Aussage bezüglich der Art der Abhängigkeit vom Moleküldurchmesser, weshalb auf eine Darstellung verzichtet wird. Beim Vergleich der Absolutwerte von der Aktivierungsenergien der intrinsischen Diffusionskoeffizienten E_{D_0} mit Daten aus der Literatur zeigt sich, daß sie zu den höchsten bisher ermittelten gehören. Vor allem aus dem gewaltigen Temperatureinfluß auf die Diffusion von tert-Butanol im Glaszustand, einer Änderung von D_0 um den Faktor 30 im Intervall von 15 K, resultiert ein $E_{D_0} = 200 \text{ kJ/mol}$, welches sonst nur bei der Diffusion von wesentlich größeren Farbmolekülen [61, 180] oder Stabilisatoren [181] beobachtet wird. Diese Umstände können als Hinweise dafür gesehen werden, daß PBT ein geringeres spezifisches freies Volumen besitzt als die anderen Polymere, von denen die Daten stammen [182].

Lineare Zusammenhänge finden sich für die Abhängigkeit des Logarithmus des Diffusionskoeffizienten vom Moleküldurchmesser [183] oder dem Quadrat des Moleküldurchmessers [184] in polymeren Gläsern. Für die hier erhaltenen Werte von D_0 zeigt Abb. 36 eine entsprechende Auftragung.

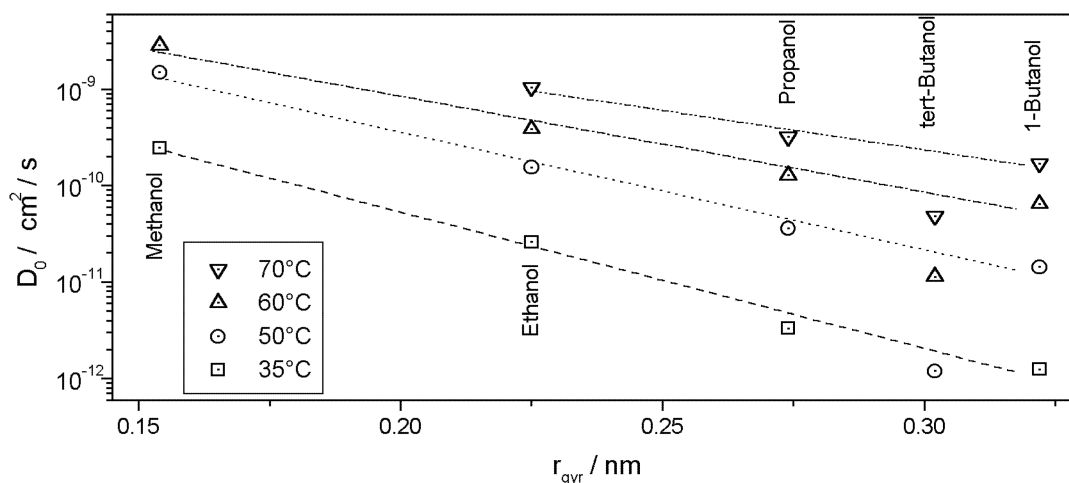


Abb. 36: Intrinsische Diffusionskoeffizienten von Alkoholen in PBT in Abhängigkeit vom Gyrationradius der Moleküle; Linien Anpassung an primäre Alkohole

Zur Charakterisierung der Molekülgröße wurde hierbei der Gyrationradius r_{gyr} gewählt, da nur hierfür Werte für alle Alkohole, einschließlich tert-Butanol, verfügbar waren [185].

Durch die Linien in Abb. 36 wird der lineare Zusammenhang von $\log D_0$ und r_{gyr} für die homologe Reihe der primären Alkohole betont, welcher bei allen Meßtemperaturen gegeben ist. Der tertiäre Alkohol, tert-Butanol, fällt aus diesem Schema. Hierauf wird später noch eingegangen. Mit zunehmender Meßtemperatur nimmt der Betrag der Steigung in Abb. 36 ab. Interpretieren lassen sich diese Ergebnisse mit dem Freien-Volumen-Modell (vgl. Kap. 4.3). Durch Umformung von Gl. 29 folgt

$$\log(D_0) = \log(RT A_d) - B_d \frac{0.434}{v_f(T, 0)}. \quad (61)$$

Der Parameter B_d sollte nach den Annahmen der Theorie nur von der Größe und Gestalt des diffundierenden Moleküls abhängen. Für die homologe Reihe der Alkane, die von der Molekülgestalt mit den primären Alkoholen vergleichbar sind, wurde der lineare Zusammenhang von B_d mit dem Moleküldurchmesser von Walcher [66] belegt. Durch die direkte Korrelation von B_d mit r_{gyr} ergibt sich der lineare Verlauf in Abb. 36. Aus der Änderung der Steigung bei zunehmender Temperatur sollte sich das Freie Volumen des Polymeren $v_f(T, 0)$ qualitativ mittels Gl. 61 bestimmen lassen. Eine entsprechende Auftragung zeigt Abb. 37. Da jedoch der Proportionalitätsfaktor zwischen B_d und r_{gyr} nicht bekannt ist, lassen sich für $v_f(T, 0)$ keine Einheiten angeben.

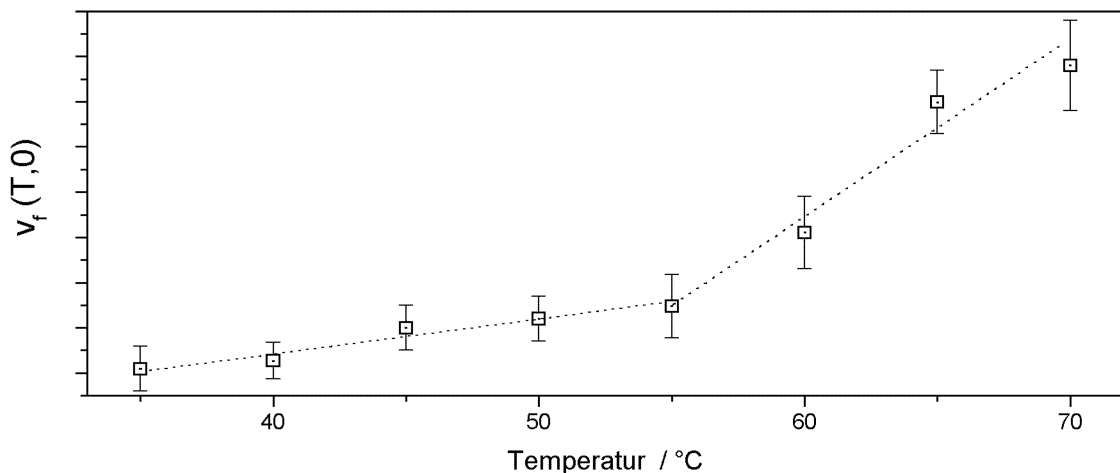


Abb. 37: Änderung des Freien Volumens in PBT; bestimmt aus Abb. 36 mittels des Freien-Volumen-Modells

Das in Abb. 37 gezeigte Freie Volumen $v_f(T, 0)$ gibt durch die Art der Ermittlung die Größe von im Polymeren vorhandenen Hohlräumen an, die zur Diffusion der Alkohole genutzt werden können. Trotz der gleichen Bezeichnung kann es nicht mit dem unbesetztem Freien Volumen in glasigen Polymeren verglichen werden, welches unterhalb der Glasstemperatur konstant ist [12]. Vergleicht man den Verlauf der Abb. 37 mit direkten Messungen, wie in Abb. 1a dargestellt, so fällt eine qualitative Übereinstimmung auf. Als Glasstemperatur würde sich aus Abb. 37 ein Wert von etwa 55°C ergeben, der über dem

durch DSC-Messung bestimmten von $T_g = 47^\circ\text{C}$ liegt. Dieses kann, wie bereits besprochen, eine Auswirkung des Eigenvolumens der Moleküle sein. Jedenfalls können durch die Bestimmung der intrinsischen Diffusionskoeffizienten auch im Falle plastifizierender Permeenten durch Anwendung einfacher Modellvorstellungen Rückschlüsse auf temperaturabhängige Veränderungen in Polymeren, wie dem Glasübergang, gezogen werden. Die Permeentmoleküle dienen dabei als Sonden zur Strukturbestimmung.

Die Abhängigkeit des intrinsischen Diffusionskoeffizienten von tert-Butanol vom Gyrationradius des Moleküls unterscheidet sich deutlich von dem der primären Alkohole (Abb. 36). Während die primären Alkohole eine mehr zylindrische Molekülform aufweisen, kann die von tert-Butanol in guter Näherung als sphärisch beschrieben werden (vgl. Tab. 1). Deutlich niedrigere effektive Diffusionskoeffizienten von sphärischen Molekülen im Vergleich zu linearen Molekülen gleichen Volumens wurden auch in anderen polymeren Gläsern gefunden [183]. In Elastomeren zeigt sich für 1-Butanol der effektive Diffusionskoeffizient um einen Faktor 1.5 größer als für tert-Butanol [49, 186]. Bei den Ergebnissen dieser Arbeit läßt sich ebenfalls erkennen, daß mit zunehmender Meßtemperatur die relative Differenz von D_0 der beiden Butanole kleiner wird. Diese Befunde legen den Schluß nahe, daß sich lineare Moleküle bei der Diffusion orientieren und sich dabei in Richtung ihrer längsten Dimension bewegen. Die stärkeren Auswirkungen der Molekülform im Glaszustand wären mit der dargestellten Interpretation konform, daß sich oberhalb T_g bevorzugt zylindrische Hohlräume in der Polymermatrix bilden.

6.3.2 Permeationskoeffizienten

Nach Ausbildung eines stationären Konzentrationsprofils in der Membran bei einem Pervaporationsexperiment nimmt der Permeantenfluß $j(t)$ einen zeitlich konstanten Endwert j_s an. Hieraus ergibt sich die dritte Transportgröße, der Permeationskoeffizient P über Gl. 38 zu $P = j_s \cdot d$. Aus der resultierenden Einheit $[\frac{\text{cm}^3 \text{cm}}{\text{cm}^2 \text{s}}]$ wird erkennbar, daß P angibt, welches Volumen der Flüssigkeit durch eine Membran bestimmter Dicke in definierter Zeit durch eine verfügbare Fläche hindurchtritt. Die aus den Messungen mit den Alkoholen resultierenden Permeationskoeffizienten zeigt Abb. 38 in Arrhenius-Auftragung.

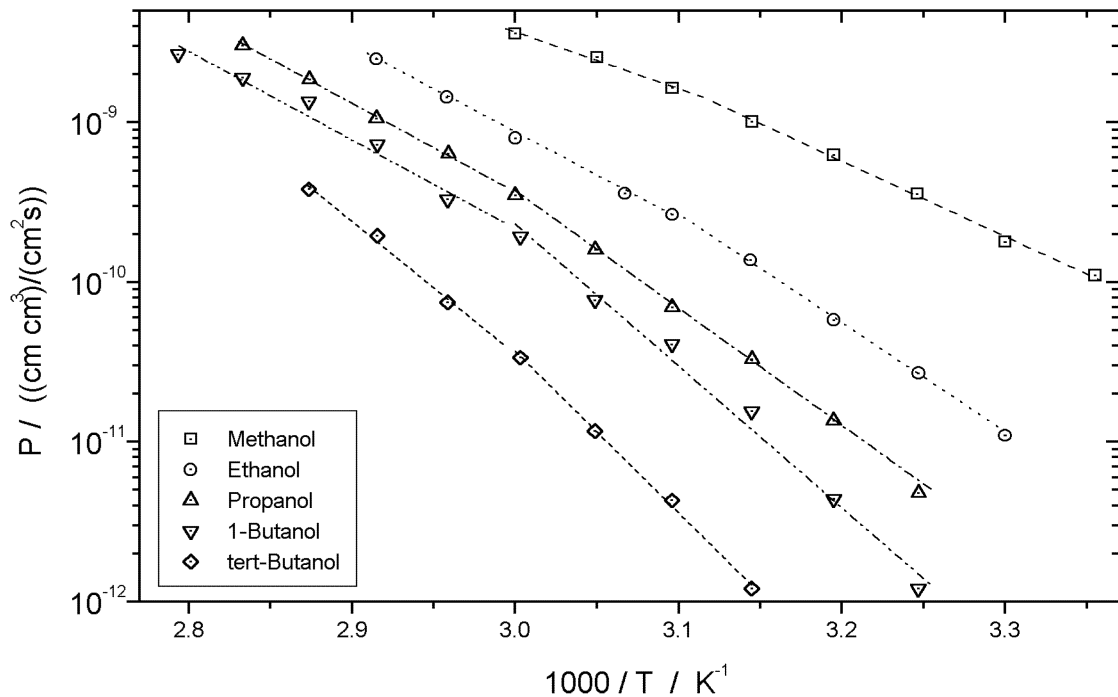


Abb. 38: Permeationskoeffizienten von Alkoholen in PBT in Arrhenius-Auftragung

Auch in Abb. 38 ist der Verlauf nicht durch eine Arrhenius-Gerade beschreibbar und es zeigen sich Diskontinuitäten. Bei der Bestimmung von P ist die Membran dem stationären Konzentrationsprofil entsprechend plastifiziert. Die Interpretation der Diskontinuitäten analog zu der bei den intrinsischen Diffusionskoeffizienten ist daher nicht möglich. Auch wurde bereits festgestellt, daß T_g im plastifizierten Polymer niedriger liegt als die Temperatur, bei der die Änderungen der Steigungen in Abb. 38 auftreten. Vielmehr muß die Änderung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur berücksichtigt werden. Eine ausgeprägtere Abhängigkeit $D(c)$ führt zu einem Konzentrationsprofil, dessen Gradient an der vom Trägergas umspülten Membranseite größer wird (vgl. Abb. 17, 30, 31). Dieser Gradient bestimmt aber nach dem ersten Fickschen Gesetz (Gl. 7) direkt j_s und dadurch mit Gl. 38 den Permeationskoeffizienten P . Die Lage der Steigungsänderung in Abb. 38 muß daher im Bezug zu der Temperatur gesehen werden, an der das Verhältnis \bar{D}/D_0 das Maximum durchläuft (vgl. Abb. 32); diese stimmen gut überein. Anders ausgedrückt: Es entsteht durch die Plastifizierung des Polymeren mehr Freies Volumen, wodurch mehr Permeentmoleküle die Membran durchdringen können und sich ein größerer Permeationskoeffizient P ergibt. Die Diskontinuität in der Arrhenius-Auftragung in Abb. 38 kann grob als Überlagerung der üblichen thermischen Aktivierung, welche zu einer Geraden führen würde, und des Verlaufs von \bar{D}/D_0 gesehen werden. Dadurch kommt eine Überhöhung der Arrhenius-Geraden zustande.

Die Werte der Aktivierungsenergien E_P aus der Anpassung, die in Abb. 38 durch Linien markiert sind, sind in Tab. 4 vermerkt. Die Temperatur, bei der sich die Steigung ändert, wird als T_K bezeichnet.

Alkohol	$E_P / \frac{kJ}{mol}$	
	$T > T_K$	$T < T_K$
Methanol	67	90
Ethanol	103	130
Propanol	106	140
1-Butanol	106	170
tert-Butanol	158	193

Tab. 4: Aktivierungsenergien der Permeationskoeffizienten P der verwendeten Alkohole in PBT

Die Annahme des Lösungs-Diffusions-Modells (Kap. 2.2) für den idealen Fall, nämlich daß E_P sich aus der Summe von E_D und ΔH_s ergibt (Gl. 6), kann unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht zwangsläufig vorausgesetzt werden. Zur Überprüfung müßte im Falle der Diffusion nicht E_{D_0} herangezogen werden, sondern die Aktivierungsenergie eines effektiven Diffusionskoeffizienten wie etwa \bar{D} . Dieser kann in einer Arrhenius-Auftragung jedoch nicht abschnittsweise durch Geraden beschrieben werden.

6.3.3 Overshoot

Beim größten Teil der Pervaporationsmessungen stellte sich der Zustand des stationären Permeantenflusses erst nach Durchlaufen eines Maximums ein (Abb. 39).

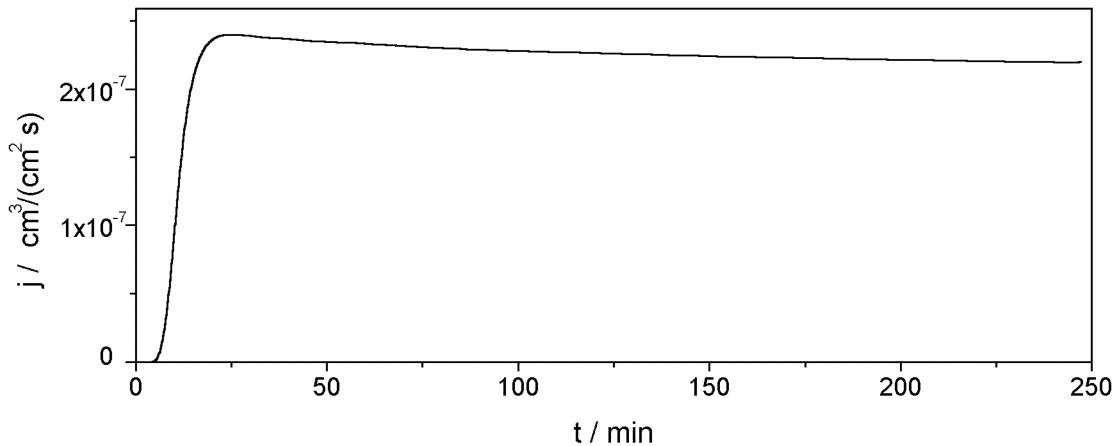


Abb. 39: Permeantenfluß von Ethanol bei 55°C durch eine PBT-Membran

Dieses Phänomen wurde bisher vor allem bei Sorptionsmessungen beobachtet und trägt dort die Bezeichnung „Overshoot“ [51], die auch hier beibehalten werden soll. Bei Pervaporationsmessungen zeigte sich ein Overshoot bei semikristallinen Polymeren vor allem knapp oberhalb T_g [162, 187] aber auch weit oberhalb T_g [38]. Eine Interpretation dieses Phänomens kann nicht im Rahmen der Fickschen Diffusion erfolgen. Vielmehr müssen durch die Anwesenheit der Permeantmoleküle morphologische Veränderungen in der Polymermembran auftreten, die die Diffusion erschweren.

Mit der Plastifizierung des Polymeren durch die Permeanten geht eine Erhöhung der Kettenbeweglichkeit einher, welche die Relaxation des Nicht-Gleichgewichtszustands des polymeren Glases ermöglicht. Hierbei handelt es sich um einen zeitabhängigen Prozeß, welcher umso schneller geschieht, je höher die Plastifizierung oder auch die Temperatur ist. Durch die Homogenisierung der amorphen Bereiche des Polymeren können diese für die Diffusion von Fremdmolekülen dichter werden, wodurch der Permeantenfluß mit der Zeit abnimmt [187]. Aber auch lösungsmittelinduzierte (oder hier besser flüssigkeitsinduzierte) Kristallisation kann dazu beitragen. Flüssigkeitsinduzierte Kristallisation wird aufgrund der Absenkung der Glasstemperatur des Systems unter die Umgebungstemperatur durch die Aufnahme von Flüssigkeitsmolekülen ermöglicht. Die nunmehr sehr beweglichen Ketten können sich im energetisch günstigeren kristallinen Zustand arrangieren. Studien an PET mit unterschiedlichen Flüssigkeiten zeigten das Auftreten zahlreicher Kristallite mit der Zeit [188]. Eine mathematische Beschreibung der Diffusion mit induzierter Kristallisation ist in der Literatur zu finden [189, 190].

Um mit den bisherigen Bezeichnungen konsistent zu bleiben, wird der Wert des Maximums im Permeantenfluß $j(t)$ wie bei der Fickschen Diffusion mit j_s bezeichnet. Der „endgültig

stationäre“ Wert nach dem Overshoot wird mit j_s^{min} benannt. Zur Veranschaulichung der Höhe des Overshoots und dessen Temperaturabhängigkeit ist in Abb. 40 das Verhältnis j_s^{min}/j_s gezeigt. Die Werte für die Messungen mit tert-Butanol fehlen in Abb. 40, da aufgrund der langen Meßzeiten j_s^{min} nicht ermittelt wurde. In dieser Auftrugung durchlaufen im Temperaturbereich bis etwa $65^\circ C$ die Kurven für alle Alkohole ein Minimum, was dem maximalen Overshoot entspricht. Dessen Lage korreliert für den jeweiligen Alkohol recht gut mit der Temperatur maximaler Plastifizierung in Abb. 32. Im Temperaturbereich über $70^\circ C$ scheint die Kristallisationsfreudigkeit von PBT durch die Anwesenheit der Alkoholmoleküle gefördert zu werden.

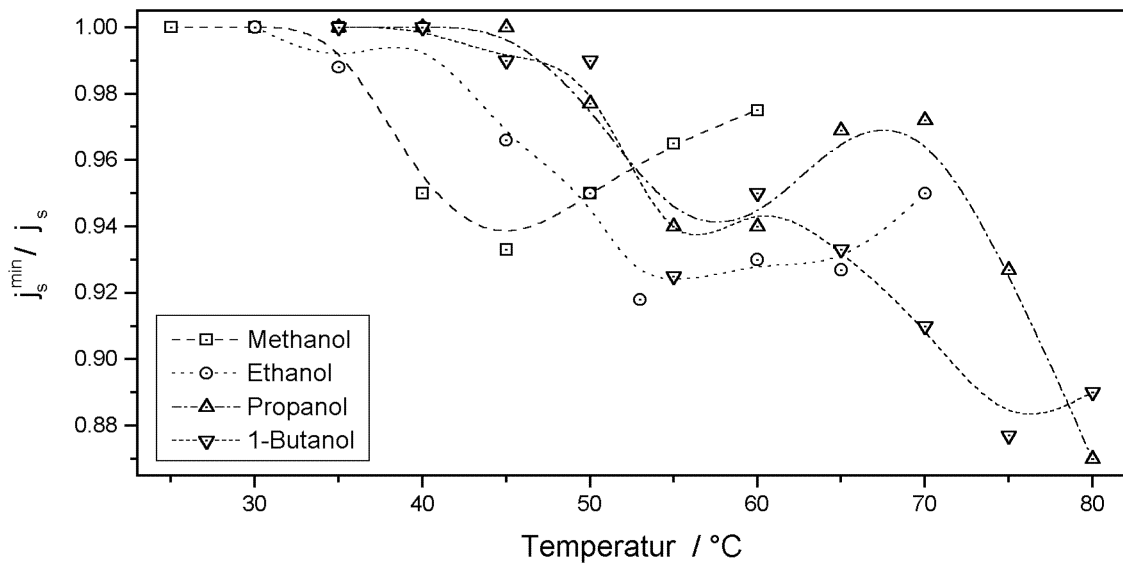


Abb. 40: Temperaturabhängigkeit des Overshoot von Alkoholen in PBT

Um morphologische Veränderungen durch die Permeentmoleküle in PBT nachweisen zu können, wurden bis zur Löslichkeit c_s mit dem jeweiligen Alkohol gesättigte Proben solange desorbiert, bis sie wieder ihre Ausgangsmasse erreicht hatten. Sowohl die Sorption als auch die Desorption geschahen bei der gleichen Temperatur. Außerdem wurde über die jeweilige Dauer dieses Vorgangs eine Probe bei derselben Temperatur trocken im Medium Luft getempert. Anschließend wurde die Dichte der Proben mit der Dichtengradientenmethode (vgl. Kap. 3.3.1) ermittelt. Etwaige Unterschiede der Dichte bei den in Alkohol und an Luft getemperten Proben können so als Folge der Permeentmoleküle in PBT gesehen werden. Ergebnisse hierzu zeigt Abb. 41.

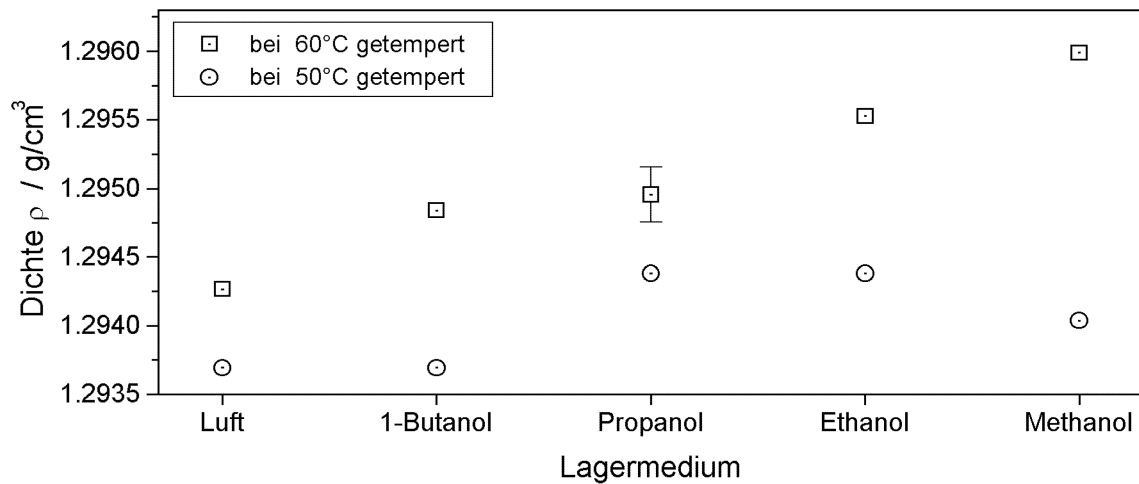


Abb. 41: Änderungen der Dichte ρ von PBT als Folge des Temperns in Alkoholen

Die Zunahme der Dichte ρ in der trocken getemperten Probe liegt aufgrund der Nähe zu T_g etwas unter dem Wert, der im Intervall von 60°C bis 80°C beobachtet wurde [100]. Der Einfluß des Temperns auf die Dichte ρ ist mit Ausnahme von 1-Butanol bei 50°C bei allen Alkoholen in Abb. 41 zu erkennen. Während sich bei einer Tempertemperatur von 50°C keine einheitliches Bild ergibt, wird bei 60°C die Dichtezunahme mit abnehmender Molekülgröße der Alkohole größer. Aus der Sicht des Löslichkeitsparametermodells wäre jedoch genau das entgegengesetzte Verhalten zu erwarten gewesen (vgl. Abb. 21), da eine kleinere Differenz der Löslichkeitsparameter wie bei 1-Butanol zu PBT mit einer stärkeren Plastifizierung verbunden ist (vgl. Abb. 33). Aber auch bei Untersuchungen an PET traten Unzulänglichkeiten mit dem einfachen Löslichkeitsparametermodell auf [188], die nur durch eine detaillierte Betrachtung der unterschiedlichen Arten der Wechselwirkung zwischen den Alkohol- und Polymermolekülen verstanden werden können.

Da sich polymere Gläser in einem Nicht-Gleichgewichtszustand befinden, muß die Veränderung der Dichte ρ in Abb. 41 nicht ausschließlich durch einer Erhöhung des Kristallinitätsgrad ω_c bedingt sein. Auch die Relaxation der amorphen Phase kann eine Dichteänderung der Probe hervorrufen. Da kristalline Bereiche in Polymeren Permeentmoleküle nicht sorbieren und für diese impermeabel sind, reduzieren sie den Permeentenfluß. Während die Löslichkeit c_s als direkt proportional zum amorphen Anteil $\omega_a = 1 - \omega_c$ in semikristallinen Polymeren betrachtet wird [191], ergeben sich bei Gasen für den Diffusionskoeffiziente D unterschiedliche Abhängigkeiten vom Kristallinitätsgrad ω_c [17, 177]. Diese haben ihre Ursachen in der Größe und Anordnung der kristallinen Bereiche im Polymeren, wodurch die Permeentmoleküle verschiedene Umwege beim Diffusionsprozeß gehen müssen. Die ausschließliche Betrachtung von zwei Phasen, einer amorphen und einer kristallinen, im Polymeren beschreibt das Diffusionsverhalten jedoch nicht ausreichend [66]. Vielmehr muß den Grenzflächen zwischen diesen Phasen entscheidende Bedeutung zugemessen werden, da Polymerketten in diesen Bereichen sich teilweise in Kristalliten und teilweise in der

amorphen Phase befinden. Ein Anwachsen der Kristallite kann daher zu Verspannungen dieser Ketten an den Grenzflächen führen, wodurch Hohlräume entstehen könnten. Auch das Entstehen kleiner Kristallite in vorher amorphen Bereichen muß daher nicht zwangsläufig eine Behinderung des Diffusionsvorgangs darstellen.

Durch die Komplexität der morphologischen Änderungen mit flüssigkeitsinduzierter Kristallisation und Relaxation können die Ursachen für den Overshoot hier nicht abschließend geklärt werden. Detaillierte Untersuchungen der Morphologie des Polymeren wären hierzu nötig, die den Rahmen dieser Arbeit verlassen würden.

Mit der getrennten Diskussion des instationären Anfangsbereichs anhand der Fickschen Diffusion und des „stationären“ Bereichs mit Overshoot als nicht-Fickschen Phänomen wurde implizit die Annahme gemacht, daß diese beiden separat betrachtet werden können. Dieses ist nur bedingt richtig. Wie die bisherige Diskussion gezeigt hat, ist eine bestimmte Konzentration in der Membran nötig, damit nicht-Ficksches Verhalten lokal geschieht. Anhand der Konzentrationsprofile (Abb. 30 u. 31) zeigt sich, daß diese Schwelle lokal bereits zu Zeiten erreicht wird, an denen das Diffusionsverhalten noch als ficksch angenommen wird. Andererseits wird jedoch mit Abb. 39 deutlich, daß den nicht-Fickschen Phänomenen Relaxationszeiten zuzuordnen sind, welche größer sind als der gesamte Zeitabschnitt des instationären Anfangsbereichs. Damit scheint eine getrennte Diskussion möglich.

7 Ergebnisse mit binären Gemischen

7.1 Einführung

Die Änderung der Zusammensetzung eines Flüssigkeitsgemisch bei der Pervaporation durch eine Polymermembran wurde erstmals in den 50er Jahren wissenschaftlich untersucht [139, 192]. Unter der großen Anzahl der Möglichkeiten, die sich dadurch erschließen, sind für die Anwendung vor allem jene Trennprobleme interessant, die mit klassischen Methoden aufwendig in der Durchführung sind. Hier sind vor allem die Trennung engstehender oder azeotroper Flüssigkeitsgemische zu nennen. Die Beiträge in der Literatur zu dieser Thematik lassen sich in verschiedene Gruppen unterteilen [193]. Eine beschäftigt sich mit der Prozeßtechnik. Im Labor werden Apparaturen verwendet, in welchen das Permeat in Kühlfallen gesammelt und anschließend analysiert wird [109, 201]. So lassen sich die Trenneigenschaften der Membran bestimmen, aber eine kontinuierliche Erfassung des Anfangsbereichs der Permeentenflüsse, wie bei der hier verwendeten Apparatur, ist nicht möglich. Die zahlenmäßig größte Gruppe von Literaturbeiträgen behandelt die Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur von Membranen mit Hinblick auf die Trennung bestimmter Gemische bzw. gibt Überblicke bezüglich bereits angestellter Untersuchungen [194-200]. Ein Teil der Literatur setzt sich selbstverständlich auch mit den physikalischen Parametern des Transportvorgangs in der Membran auseinander.

Bei der Pervaporation als Trennoperation interessieren Trennvermögen und die Größe der Permeentenflüsse durch die Membran, welche die Ausbeute der getrennten Fraktionen bestimmen. Für ein binäres Gemisch mit zwei Komponenten a, b wird der Trennfaktor $\alpha_{a,b}$ definiert durch

$$\alpha_{a,b} = \frac{(x_a^p/x_b^p)}{(y_a^f/y_b^f)}, \quad (62)$$

mit den Konzentrationen der Komponenten a und b in der Roh- oder Feedlösung y_a^f, y_b^f und den entsprechenden Konzentrationen x_a^p, x_b^p im Permeat. Die Komponente mit dem größeren Fluß wird üblicherweise mit a bezeichnet, so daß der Trennfaktor $\alpha_{a,b}$ größer als 1 wird. Im Falle einer ideal selektiven Membran wäre der Trennfaktor unendlich. Da für die Bestimmung von $\alpha_{a,b}$ ein nicht geringer experimenteller Aufwand nötig ist, wird zur Abschätzung der Selektivität oftmals ein idealer Trennfaktor $\alpha_{a,b}^i$ verwendet, der sich aus den Permeationskoeffizienten der reinen Komponenten ergibt [109]:

$$\alpha_{a,b}^i = \frac{P_a}{P_b}. \quad (63)$$

Für die Äquivalenz von $\alpha_{a,b}^i$ und $\alpha_{a,b}$ ist jedoch Voraussetzung, daß einerseits beide Komponenten ideales Diffusionsverhalten aufweisen (vgl. Kap. 2.2) und andererseits die Komponenten bei ihrem Aufenthalt im Polymeren nicht miteinander wechselwirken. Dieses ist bei Gasen mit idealer Löslichkeit der Fall [2]. Sobald jedoch Abweichungen davon zu finden sind, wie im Falle der Sorptionsisothermen nach dem Dual-Sorption-Modell (Kap. 4.2),

unterscheiden sich die beiden Trennfaktoren [202]. Auch bei der hier untersuchten Pervaporation von Wasser-Alkohol-Gemischen ist dies zu erwarten. Jedoch kann ein Vergleich der beiden Trennfaktoren Einblicke in das Auftreten von Wechselwirkungen zwischen den Permeenten geben [81]. Zur Charakterisierung der Trenneigenschaften einer Membran aus einem bestimmten Polymeren stellen Alkohol-Wasser-Gemische das übliche Testsystem dar. Meist ist Ethanol die organische Komponente im Gemisch, da die wichtigste technische Anwendung der Pervaporation die Aufbereitung von Bioalkohol ist [109].

Für das Vermögen einer Polymermembran, ein Flüssigkeitsgemisch zu trennen, gibt es vereinfacht ausgedrückt zwei Gründe [203]. Einerseits erfolgt die Trennung aufgrund der unterschiedlichen Molekülgröße der beiden Komponenten. Hohe Trennfaktoren ergeben sich hierbei nur bei Gemischen mit deutlich unterschiedlichem Raumanspruch der Moleküle. Andererseits kann die Unterscheidung durch die Polymermembran aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkung mit einer Komponente erfolgen, die den Diffusionsprozeß beeinflußt.

Bei der Pervaporation eines Gemisches von Flüssigkeiten wird üblicherweise eine Flußkopplung beobachtet. Die Permeentenflüsse der beiden Komponenten in der Polymermembran beeinflussen sich wechselseitig nicht nur durch ihre Anwesenheit, sondern auch durch ihre Bewegung [204]. Da auch Wechselwirkungen der einzelnen Permeenten mit dem Polymeren stattfinden, ergibt sich ein komplexes System, in welchem die Flußkopplung nur einen Parameter darstellt [205]. Modellvorstellungen berücksichtigen diese Wechselwirkungen mit verschiedener Gewichtung. Das Modell von Fels und Huang [206, 207] basiert auf dem Freien-Volumen-Modell (Kap. 4.3), wobei die Vergrößerung des Freien Volumens durch die plastifizierende Wirkung beider Permeenten im Ansatz berücksichtigt wird. In den Modellen von Greenlaw [27] und Rautenbach [208, 209] wird den Wechselwirkungen dadurch Rechnung getragen, daß den beiden Komponenten Diffusionskoeffizienten zugeordnet werden, die jeweils linear von der Konzentration beider Komponenten abhängig sind. Sie unterscheiden sich im Ansatz der wechselseitigen Beeinflussung der Löslichkeiten. Das Modell von Brun [210] hebt sich durch die exponentielle Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von den anderen Modellen ab. Allen Modellen gemein ist die Vielzahl der nötigen Parameter (mindestens sechs), welche durch mehrere Experimente bestimmt oder der Literatur entnommen werden müssen. Die Konzentrationsabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten werden a priori vorausgesetzt. Keines der Modelle stellt eine allgemein gültige quantitative Beschreibung der Pervaporation von Gemischen dar [109, 203]. Die Verifizierung der Modelle erfolgt anhand von Ergebnissen, die ausschließlich den stationären Bereich der Permeentenflüsse berücksichtigen. Experimentelle Befunde unter Einbeziehung der instationären Bereiche und somit der Analyse der Diffusionskoeffizienten existieren nicht [211].

Daher wird in dieser Arbeit darauf verzichtet, die experimentellen Ergebnisse anhand eines der Modelle zu analysieren. Vielmehr soll versucht werden, durch die Auswertung der instationären Anfangsbereiche der Permeentenflüsse weitergehende Einblicke in das

komplexe System der Pervaporation binärer Gemische zu gewinnen. Zu Beginn werden jedoch der Diskussion in der vorhandenen Literatur folgend Ergebnisse dargestellt, die aus den stationären Permeatenflüssen folgen.

Da 1-Butanol nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist, wurden nur Gemische mit den anderen vier Alkoholen untersucht. Mit Ausnahme von tert-Butanol fanden die Messungen bei jeweils vier verschiedenen Temperaturen statt, wobei bei jeder Temperatur fünf verschiedene Mischungsverhältnisse untersucht wurden.

7.2 Trennfaktoren und Permeationsverhältnisse

Bei der Pervaporation von Reinflüssigkeiten durch PBT war zu beobachten, daß die Permeationskoeffizienten von Wasser deutlich über denen von Ethanol und den höheren Alkoholen lagen (vgl. Abb. 24 und Abb. 38). Bei der Pervaporation von Alkohol-Wasser-Gemischen verhält es sich ebenso. Die PBT-Membran wird bevorzugt von Wasser permeiert. Diese Beobachtung steht in Einklang mit Aussagen aus der Literatur, daß speziell Polymere im Glaszustand [212] und hydrophobe Polymere generell [78] aus einem Gemisch vor allem Wasser passieren lassen.

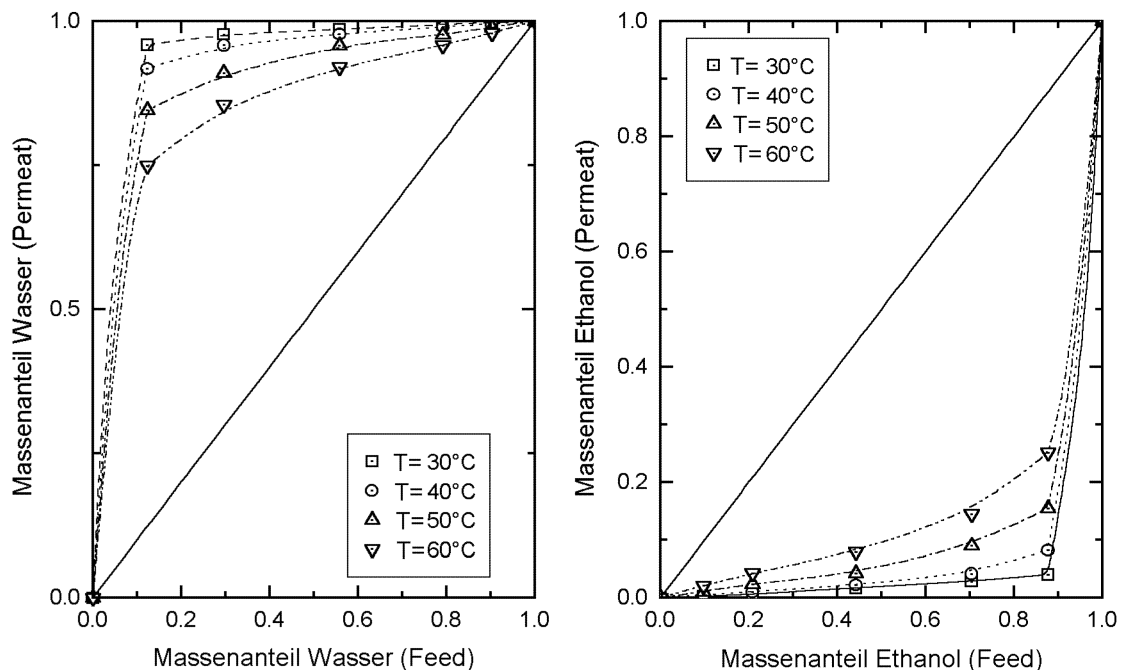


Abb. 42: Pervaporation von Ethanol-Wasser-Gemischen durch PBT-Membranen bei verschiedenen Temperaturen im Hinblick auf die Änderung der Zusammensetzung von Feed-Lösung und Permeat

Zur Visualisierung der Selektivität von Membranen werden McCabe-Thiele Diagramme verwendet [201], wie sie in Abb. 42 exemplarisch gezeigt werden. Um den Phasenwechsel

bei der Permeation durch die Membran nicht berücksichtigen zu müssen, werden die Zusammensetzungen der Feed-Lösung und des Permeats in Massenanteilen angegeben. Da aufgrund der Kalibrierung der Pervaporationsapparatur die Permeatenflüsse jedoch als Volumenfluß resultieren, ist hier eine Umrechnung nötig. Die Diagonale in den Diagrammen der Abb. 42 entspricht einem Trennfaktor von $\alpha_{a,b} = 1$, d. h. keiner Änderung der Zusammensetzung des Gemisches bei der Pervaporation. Dieser Befund, daß die Zusammensetzung des Permeats dem der Feed-Lösung entspricht, ergab sich z. B. bei einem Benzol-Toluol-Gemisch durch PET [82]. Beide Teile der Abb. 42 stammen von denselben Messungen, nur erfolgt die Auftragung einmal aus der Sicht des Wasser bzw. aus der des Alkohols. Deutlich ist bei allen Temperaturen eine Anreicherung von Wasser im Permeat erkennbar, welche sich mit zunehmender Temperatur zu kleineren Werten verschiebt.

Mit diesem Befund wird der Trennfaktor mit Gl. 62 bezüglich der Wasserkomponente definiert. Aus dem Experiment folgt der Trennfaktor zu

$$\alpha_{H_2O,Alkohol} = \frac{j_{s,H_2O} / j_{s,Alkohol}}{y_{H_2O}^f / y_{Alkohol}^f} \quad (64)$$

aus den stationären Permeatenflüssen der Wasser- und Alkoholkomponente, j_{s,H_2O} und $j_{s,Alkohol}$. Die Angabe der Anteile in der Feed-Lösung, $y_{H_2O}^f$ und $y_{Alkohol}^f$, muß entsprechend der Einheiten der Permeatenflüsse in Massen- oder Volumenanteilen erfolgen, so daß $\alpha_{H_2O,Alkohol}$ dimensionslos wird.

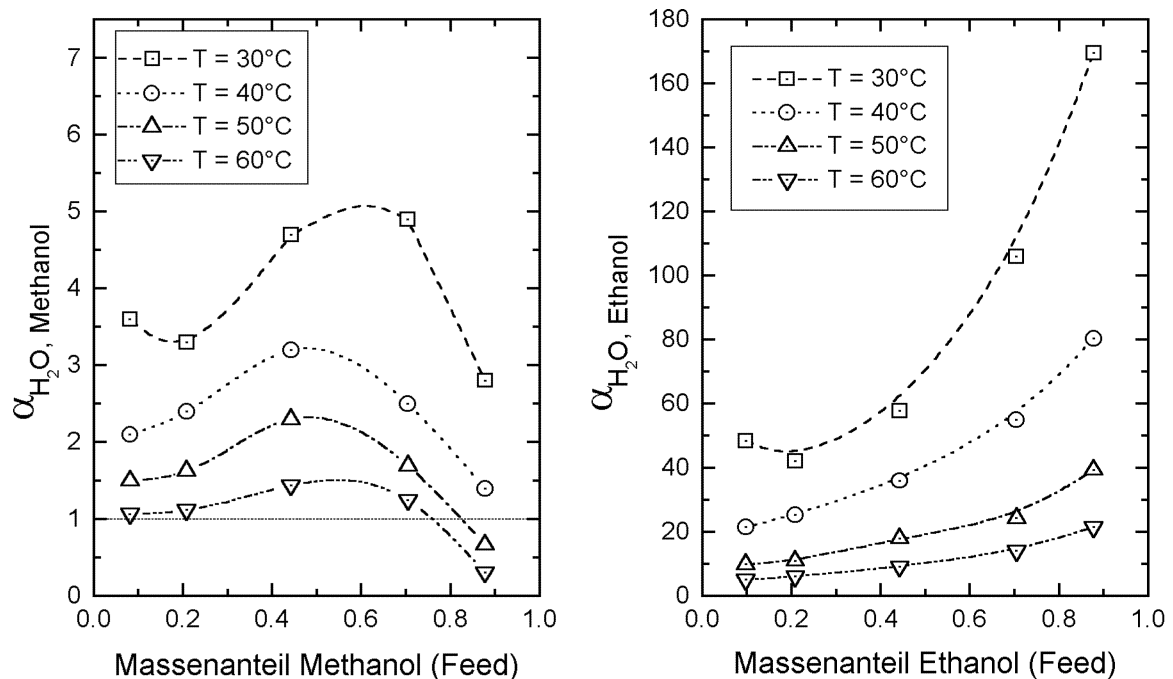


Abb. 43: Trennfaktoren bei der Pervaporation von Wasser-Methanol- und Wasser-Ethanol-Gemischen durch PBT

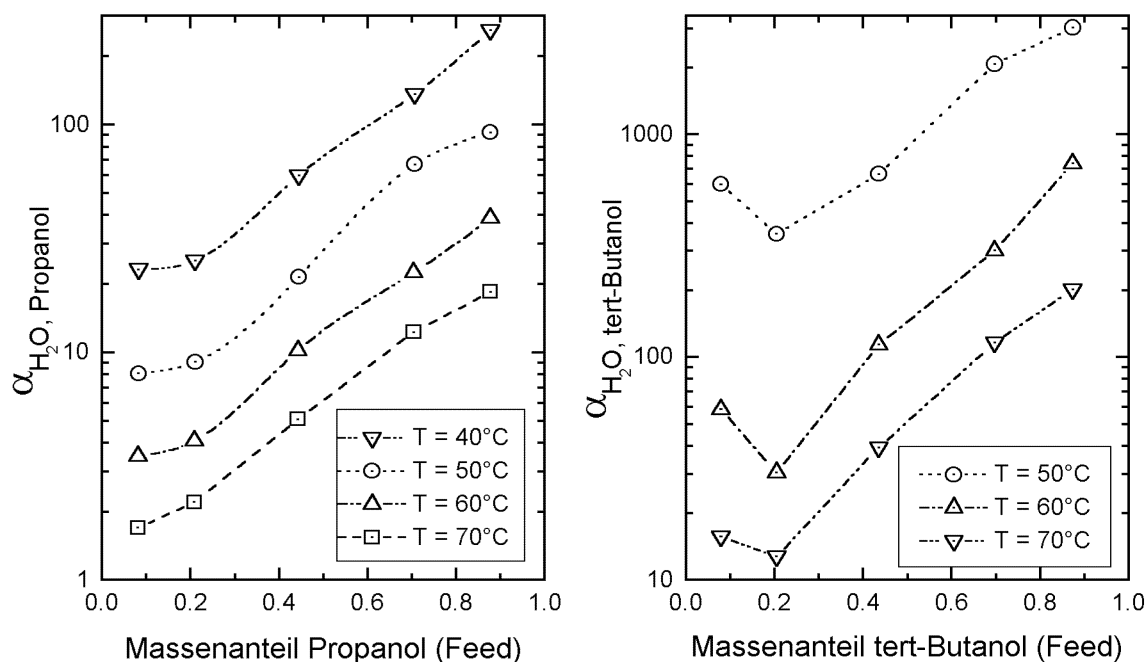


Abb. 44: Trennfaktoren bei der Pervaporation von Wasser-Propanol- und Wasser-tert-Butanol-Gemischen durch PBT in logarithmischer Auftragung

Die resultierenden Trennfaktoren mit den verschiedenen Alkoholen in der Feed-Lösung werden in den Abb. 43 und 44 dargestellt. Bei allen Alkoholen zeigt sich, daß mit zunehmender Meßtemperatur die Trennfaktoren kleiner werden. Darauf wird in der Diskussion zu Abb. 45 näher eingegangen. Während bei Ethanol und den höheren Alkoholen sich die Abhängigkeit des Trennfaktors vom Anteil Alkohol in der Feed-Lösung weitgehend einheitlich darstellt, tritt im Falle von Methanol ein anderes Verhalten auf. Hier zeigt der Trennfaktor bei allen Temperaturen ein Maximum in der Gegend von 50% Anteil Methanol. Dieses weist darauf hin, daß sich die Trennung bei der Pervaporation nicht nur aufgrund des Unterschieds in der Molekülgröße vollzieht, sondern spezifische Wechselwirkungen auftreten. Ähnliche Ergebnisse wurden bisher selten beobachtet und mittels zusätzlicher Sorptionsmessungen interpretiert [213]. Das Trennverhalten von PBT bei den anderen Alkoholen entspricht dem üblicherweise Beobachtetem und kann mit der Aussage zusammengefaßt werden, daß der Trennfaktor zunimmt mit abnehmender Konzentration der bevorzugt permeierten Komponente in der Feed-Lösung [209]. Bei hydrophoben Polymeren im Glaszustand wie Polyvinylchlorid (PVC) [214] und Polystyrol (PS) [215] kommt ein Trennverhalten zustande, welches analog zum hier ermittelten verläuft. Die Zunahme der Trennfaktoren über die verschiedenen Alkohole geht einher mit dem Unterschied der Molekülgrößen zwischen Wasser und dem entsprechendem Alkohol.

Um den Einfluß der Flußkopplung auf die realen Trennfaktoren aufzuzeigen, werden diese in Abb. 45 mit den idealen Trennfaktoren nach Gl. 63 verglichen. Bei den experimentellen Trennfaktoren wurden die Werte eines Massenanteils des Alkohols von etwa 44%

verwendet, da diese einem Anteil von 50% am nächsten liegen. Deutlich ist in Abb. 45 ersichtlich, daß die realen Trennfaktoren um einen Faktor 2 bis 4 über den idealen liegen. Dies weist nicht nur daraufhin, daß die Permeatenflüsse der beiden Komponenten miteinander gekoppelt sind, sondern führt auch vor Augen, daß diese Kopplung sich positiv auf den Trennfaktor auswirkt. Im Falle von Methanol führt diese Flußkopplung überhaupt erst dazu, daß die PBT-Membran Trennfaktoren deutlich größer als eins aufweist. Die Temperaturabhängigkeit von idealen und realen Trennfaktoren verläuft weitestgehend parallel, wie in Abb. 45 zu sehen. Da in die Bestimmung der idealen Trennfaktoren als Quotienten der Permeationskoeffizienten keine Wechselwirkungen der beiden Komponenten miteinander eingehen, läßt sich auch das Temperaturverhalten der experimentellen Trennfaktoren unabhängig von diesen diskutieren. Das Temperaturverhalten der Trennfaktoren folgt somit direkt aus der Temperaturabhängigkeit der Permeationskoeffizienten der Reinflüssigkeiten (vgl. Abb. 38).

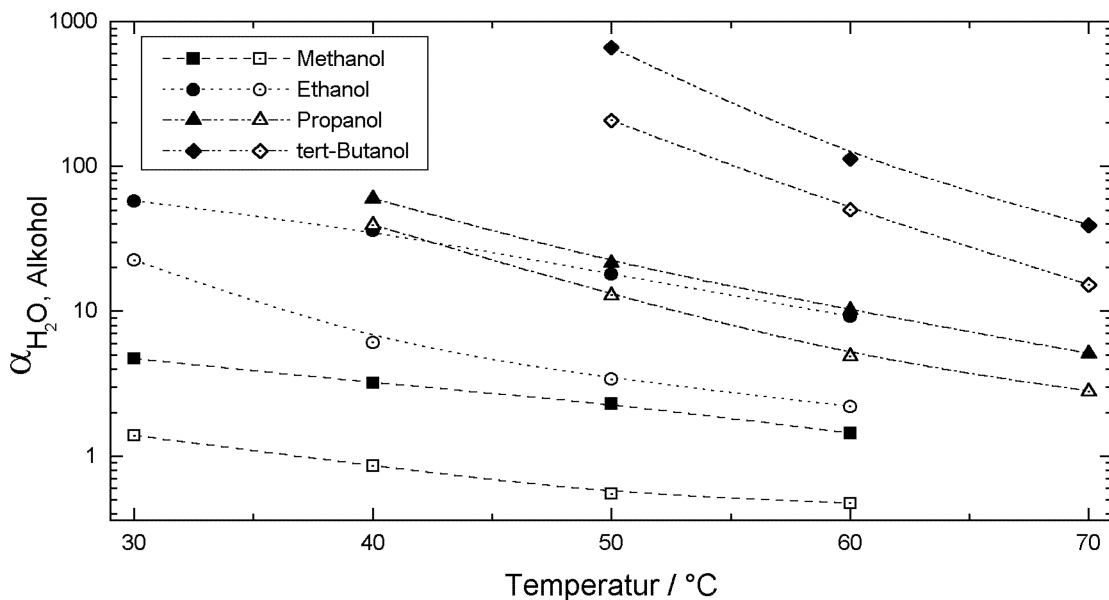


Abb. 45: Vergleich zwischen realen (geschlossene Symbole) und idealen (offene Symbole) Trennfaktoren bei Pervaporation durch PBT

Um den Einfluß der Flußkopplung auf die einzelnen Komponenten detaillierter studieren zu können, wird das Permeationsverhältnis verwendet, welches für eine Komponente definiert wird durch [198]

$$\theta_a = \frac{j_{s,a}}{y_a^f j_{s,a}^{rein}} \quad (65)$$

mit den stationären Permeatenflüssen der Reinflüssigkeit $j_{s,a}^{rein}$ und der entsprechenden Komponente im Gemisch $j_{s,a}$ bei einem Massenanteil von y_a^f in der Feed-Lösung. Der Trennfaktor $\alpha_{H_2O, Alkohol}$ stellt sich mit den Permeationsverhältnissen von Wasser θ_{H_2O}

und dem Alkohol $\theta_{Alkohol}$ äquivalent zu Gl. 64 dar mit [199]

$$\alpha_{H_2O,Alkohol} = \frac{\theta_{H_2O}}{\theta_{Alkohol}} \frac{j_{s,H_2O}^{rein}}{j_{s,Alkohol}^{rein}}. \quad (66)$$

Da der zweite Quotient in Gl. 66 dem idealen Trennfaktor der Gl. 63 entspricht, bringt der Quotient der Permeationsverhältnisse die Abweichung des realen vom idealen Trennfaktor zum Ausdruck. Ist dieser Quotient größer als eins, wie es bei den Ergebnissen hier der Fall ist (vgl. Abb. 45), wird die Trennung der Feed-Lösung aufgrund der Flußkopplung der einzelnen Komponenten begünstigt. Das Permeationsverhältnis nach Gl. 65 kann als Maß der Beeinflussung des stationären Permeatenflusses einer Komponente durch die andere Komponente betrachtet werden.

Bei Methanol und Ethanol resultieren Permeationsverhältnisse $\theta_{Alkohol} < 1$, wie in Abb. 46a dargestellt. Die Permeatenflüsse der Alkoholkomponenten werden durch die Wasserkomponenten bei allen Meßtemperaturen erniedrigt. Hingegen ergeben sich bei Propanol und tert-Butanol Permeationsverhältnisse $\theta_{Alkohol} > 1$, wie in Abb. 46b gezeigt. Bei diesen scheint eine den Permeatenfluß fördernde Beeinflussung der Alkoholkomponenten durch die Wasserkomponente vorhanden zu sein.

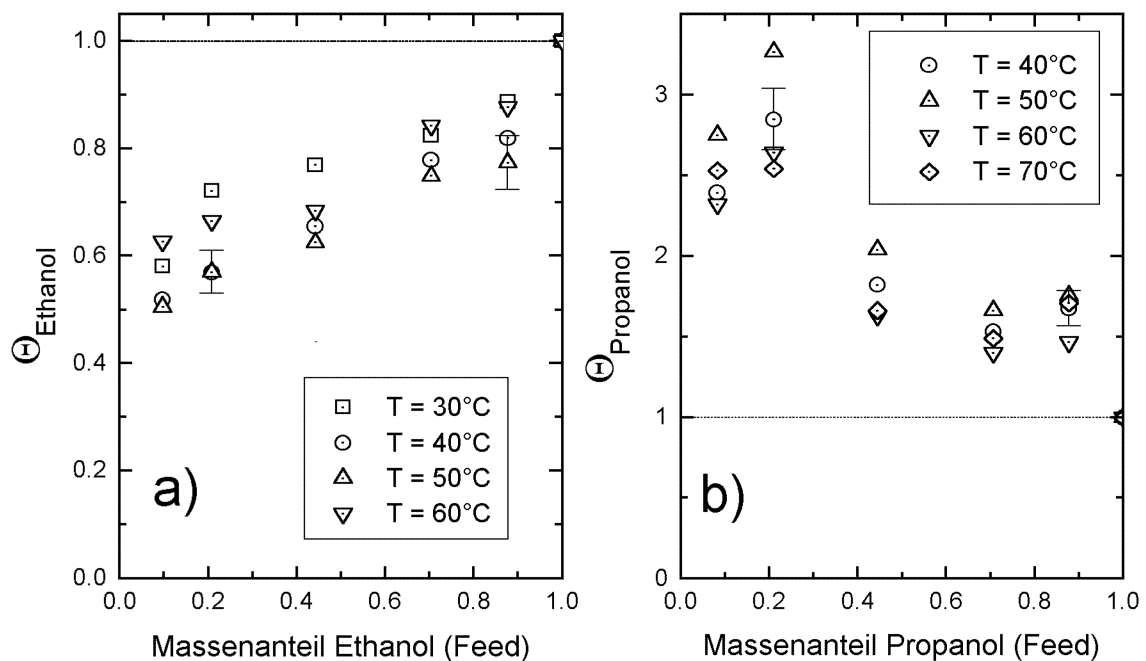


Abb. 46: Permeationsverhältnisse von a) Ethanol und b) Propanol bei Pervaporation entsprechender Alkohol-Wasser-Gemische durch PBT

Zur Interpretation der komplexen Zusammenhänge, die zu den in Abb. 46 gezeigten Ergebnissen führen, reichen die Informationen aus dem stationären Bereich der Permeatenflüsse nicht aus. Vorstellbar ist hier, daß bei den kleineren Alkoholen eine Behinderung der

Diffusion durch die gleichzeitig diffundieren Wassermolekülen erfolgt. Dies erklärt jedoch nicht die positive Beeinflussung der größeren Alkohole. Zum Verständnis beitragen kann die Beeinflussung der intrinsischen Diffusionskoeffizienten der Alkoholkomponenten durch die Wassermoleküle (Kap. 7.4.2). In die Überlegungen mit einbezogen werden muß auch die Möglichkeit der Cluster-Bildung sowohl von Alkohol- als auch von Wassermolekülen [49,216,217], die sowohl in hydrophilen als auch in hydrophoben Polymeren auftreten kann [218].

Einheitlich stellen sich die Permeationsverhältnisse der Wasserkomponenten bei der Pervaporation von Wasser-Alkohol-Gemischen durch PBT dar. Die Werte von θ_{H_2O} nehmen mit zunehmendem Alkoholanteil in der Feed-Lösung stetig zu, wie exemplarisch in Abb. 47 gezeigt. Dadurch wird sichtbar, daß der Permeatenfluß von Wasser durch die Anwesenheit der Alkoholmoleküle in der Membran deutlich gefördert wird, und zwar umso stärker, je mehr Alkoholmoleküle sich in der Membran befinden. Die Werte von θ_{H_2O} nehmen bei verschiedenen Alkohol-Wasser-Gemischen mit zunehmender Molekülgröße der Alkohole zu.

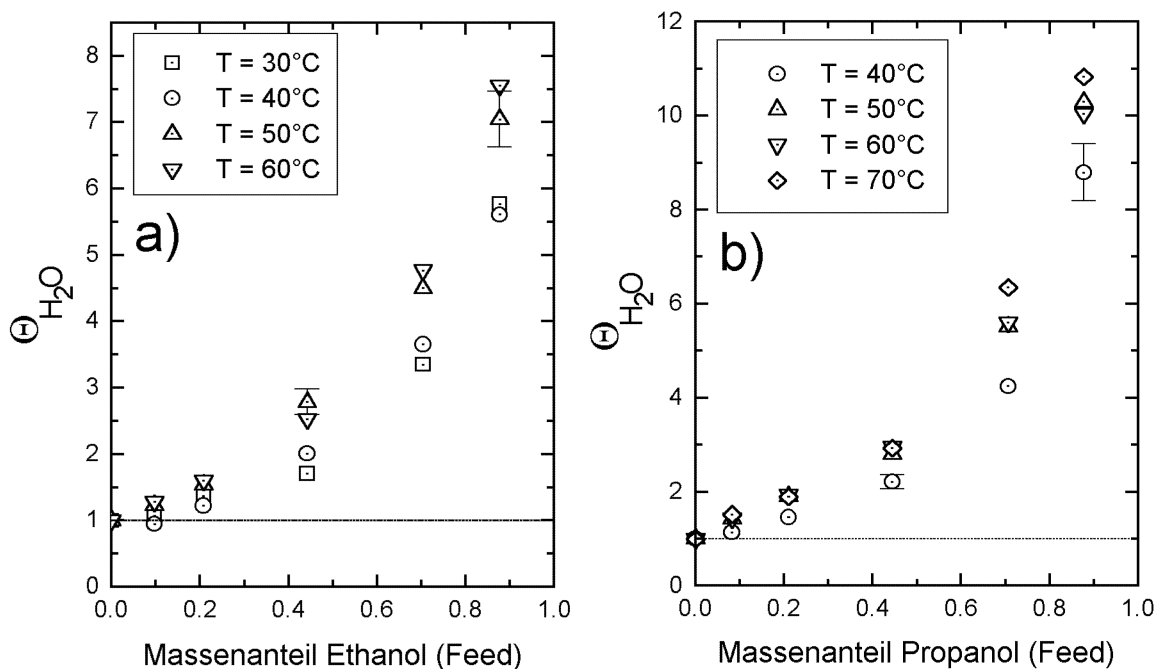


Abb. 47: Permeationsverhältnisse von Wasser bei Pervaporation von
a) Ethanol-Wasser-Gemischen und b) Propanol-Wasser-Gemischen durch PBT

Wie in Kap. 6.2 festgestellt, findet bei der Pervaporation von Wasser durch PBT keine Plastifizierung statt. Bei der Pervaporation von Alkoholen in PBT ist dies dagegen der Fall (Kap. 6.3.1.1). Die Plastifizierung hat eine Erhöhung der Kettenbeweglichkeit im Polymeren zur Konsequenz, die von den Wassermolekülen für eine schnellere Diffusion oder eine höhere Löslichkeit genutzt werden könnte. Beides würde zu einem Anstieg des

Permeentenflusses führen. Welche der beiden Möglichkeiten favorisiert werden soll, kann an dieser Stelle noch nicht entschieden werden. Jedoch wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit diese Diskussion nochmals aufgegriffen (Kap. 7.5).

7.3 Zeitabhängiger Trennfaktor

Wie bereits bei der Beschreibung der verwendeten Pervaporationsapparatur ausgeführt (Kap. 3.1), werden bei der Pervaporation eines Gemisches nicht nur die stationären Permeentenflüsse aufgezeichnet, sondern deren gesamter zeitlicher Verlauf. Während die bisherigen Ergebnisse ausschließlich aus dem stationären Bereich der Meßkurven resultierten, wird nun auf den instationären Bereich eingegangen. Abb. 48 zeigt exemplarisch die Permeentenflüsse beider Komponenten bei der Pervaporation eines Wasser-Propanol-Gemisches durch eine PBT-Membran. Dabei ist zu erkennen, daß die Permeation der Wasserkomponenten deutlich rascher verläuft als die der Propanolkomponente. Mit Ausnahme der Wasser-Methanol-Gemische bei höheren Temperaturen gilt diese Kinetik bei allen angestellten Untersuchungen. Die Permeation der Alkoholkomponente vollzieht sich stets in einer Membran, in der die Wassermoleküle bereits gelöst sind.

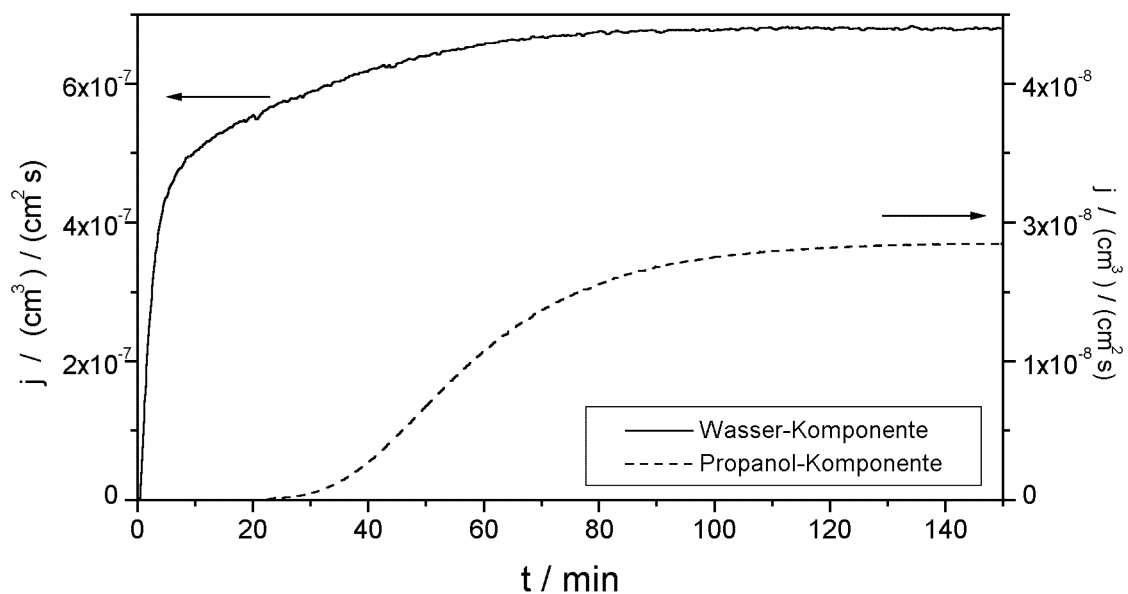


Abb. 48: Permeentenflüsse der einzelnen Komponenten eines Gemisches aus Propanol und Wasser (Propanolanteil 21%) bei 50°C

Bei der Pervaporation von reinem Wasser stellt sich ein stationärer Verlauf bereits nach kurzer Zeit, bei der Meßtemperatur von Abb. 48 etwa 10 min (vgl. Abb. 23), ein. Hier jedoch ist ein stetiges Anwachsen des Permeentenflusses der Wasserkomponente bis zu dem Zeitpunkt zu beobachten, an welchem auch der Permeentenfluß von Propanol seinen stationären Wert annimmt. Dieser weitere Anstieg geht über den Fluß von reinem

Wasser hinaus (vgl. Abb. 49) und führt zu den Werten der Permeationsverhältnisse θ_{H_2O} des vorherigen Abschnitts. Diese Beobachtung kann auf den plastifizierenden Einfluß der Alkoholkomponente zurückgeführt werden. Der Diffusionsvorgang der Alkoholmoleküle plastifiziert die Membran und dieser Umstand wird von Wassermolekülen zur Erhöhung der Permeation genutzt, was sich in der Kinetik des Permeatenflusses beobachten läßt (Kap. 7.5).

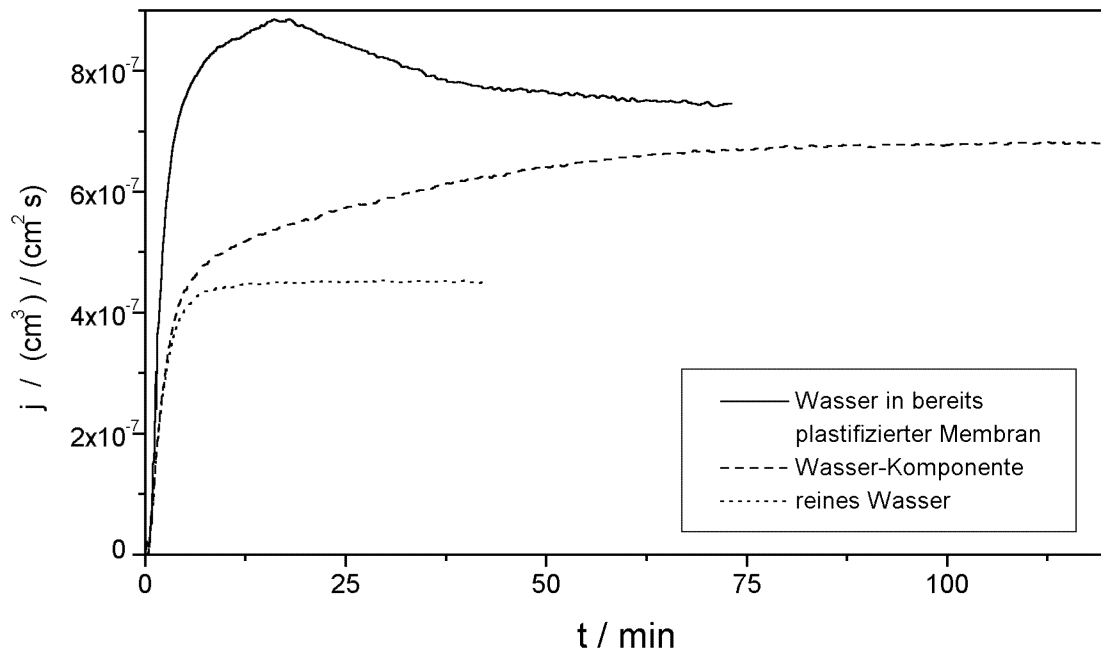


Abb. 49: Vergleich der Permeatenflüsse von reinem Wasser, der Wasserkomponente eines Wasser-Propanol-Gemisches (vgl. Abb. 48) und von Wasser durch eine von Propanol bereits plastifizierte Membran bei 50°C

Um diese Interpretation zu bekräftigen, wurde die Pervaporation von Wasser durch eine bereits durch Propanol plastifizierte Membran beobachtet (Abb. 49). Hierzu wurde Propanol in die Meßzelle mit der Membran eingebracht und abgewartet, bis der stationäre Zustand erreicht war. Zu diesem Zeitpunkt hat sich in der Membran ein stationäres Konzentrationsprofil von Propanol eingestellt. Daraufhin wurde die Meßzelle mit reinem Wasser gespült. Der Verlauf des entsprechenden Permeatenflusses ist in Abb. 49 dargestellt. Die Kinetik ist gegenüber der Wasserkomponente aus dem Gemisch deutlich beschleunigt. Der stationäre Wert des Flusses liegt über dem der Wasserkomponente, da die Membran durch das reine Propanol stärker plastifiziert war als durch den Anteil im Gemisch. Da sich nur noch ein sehr geringer Anteil Propanol in der Meßzelle befindet, nimmt dessen Anteil in der Membran ab und dadurch die Plastifizierung, wodurch auch der Fluß des Wassers zurückgeht.

Bedingt durch die kontinuierliche Aufzeichnung beider Komponenten läßt sich neben dem Trennfaktor $\alpha_{H_2O,Alkohol}$ in Gl. 64 zusätzlich ein zeitabhängiger Trennfaktor $\alpha_{H_2O,Alkohol}(t)$ definieren:

$$\alpha_{H_2O,Alkohol}(t) = \frac{j_{H_2O}(t)/j_{Alkohol}(t)}{y_{H_2O}^f/y_{Alkohol}^f}. \quad (67)$$

Dadurch, daß die Wasserkomponente im Vergleich zur Alkoholkomponente rasch durch die Membran permeiert, ergeben sich folgende Grenzwerte:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \alpha_{H_2O,Alkohol} = \alpha_{H_2O,Alkohol} \quad \text{und} \quad \lim_{t \rightarrow t_b} \alpha_{H_2O,Alkohol}(t) = \infty, \quad (68)$$

wobei t_b den Zeitpunkt markiert, an dem die ersten Wassermoleküle auf der Trägergasseite der Membran gelangen. Beispiele für den Verlauf des zeitabhängigen Trennfaktors stellt Abb. 50 dar.

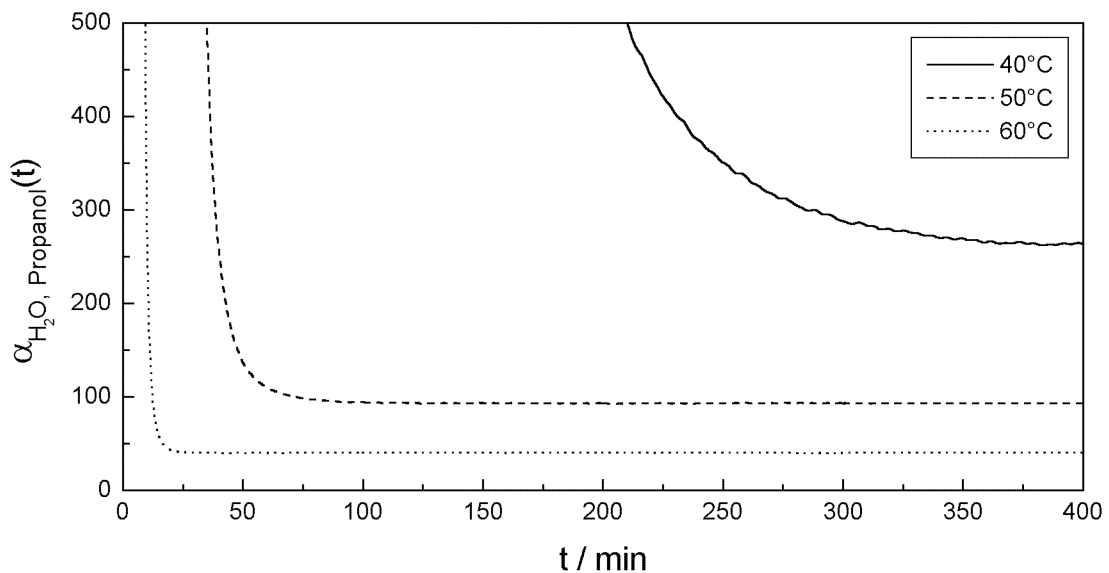


Abb. 50: Zeitabhängige Trennfaktoren bei Pervaporation einer Feed-Lösung mit 90% Vol. Propanol

Der Zeitpunkt, an dem der Trennfaktor seinen konstanten Endwert erreicht, wird durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des Alkohols bestimmt. Über ein bestimmtes Zeitintervall ergibt sich als Permeat ausschließlich Wasser und die Feed-Lösung wird optimal dehydriert. Obwohl sich dieses Ergebnis äußerst interessant für eine Anwendung darstellt, gilt es doch zu bedenken, daß die Ausbeute des Verfahrens aufgrund der niedrigen Permeationskoeffizienten sehr gering wäre.

7.4 Diffusionskoeffizienten der Alkoholkomponenten

Die detaillierte Registrierung der Kinetik der Alkoholkomponente macht eine Auswertung mit der Finiten-Differenzen-Methode (Kap. 5.3.2) möglich. Dadurch können die Auswirkungen unterschiedlicher Anteile des Alkohols in der Feed-Lösung auf die Diffusionskoeffizienten der Alkohole und deren Konzentrationsabhängigkeit studiert werden. Mit der Kenntnis dessen sollte es möglich werden, bisherige Befunde besser zu verstehen.

7.4.1 Konzentrationsabhängigkeit

Wie bei den Reinflüssigkeiten (Kap. 6.3.1.1) folgt auch aus den Permeatenflüssen der Alkoholkomponenten eine Änderung der funktionellen Abhängigkeit $D(c)$ im Glasübergangsbereich. Für alle Messungen ab 40°C ergab sich eine exponentielle Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration nach Gl. 31 wie bei den Reinflüssigkeiten. Abweichungen hiervon zeigten sich bei den Messungen von Methanol und Ethanol bei 30°C .

Die Kinetik der Permeatenflüsse wird in allen Zusammensetzungen der Feed-Lösungen bei den Ethanol-Wasser-Gemischen bei 30°C gut mit einem linearen Ausdruck für $D(c)$ (Gl. 33) beschrieben, wie dies auch bei den Alkoholen als Reinflüssigkeiten der Fall war (vgl. Abb. 27). Bei den Methanolkomponenten bei 30°C trat hingegen eine Änderung von $D(c)$ mit dem Anteil Methanol in der Feed-Lösung auf. Bei Anteilen von 70% Methanol und weniger weist $D(c)$ einen konkaven Verlauf auf, wie er in Abb. 26 für Methanol bei 25°C gezeigt ist. Indessen verläuft bei einem Anteil von 88% $D(c)$ linear mit der Konzentration wie bei Methanol als Reinflüssigkeit (vgl. Abb. 27). Als Ursache hierfür kommt die Verschiebung von T_g aufgrund der Plastifizierung durch den Alkohol in Frage. Bei geringen Anteilen Methanol in der Membran reichen diese nicht aus, um T_g unter die Meßtemperatur abzusenken. Dadurch tritt für $D(c)$ selbst bei 30°C ein Verhalten auf, wie es charakteristisch für konzentrationsabhängige Diffusion im Glaszustand ist.

Die Entwicklung der Plastifizierung durch die Alkoholkomponente in Abhängigkeit vom Alkoholanteil in der Feed-Lösung läßt sich in Analogie zur Abb. 32 durch das Verhältnis \bar{D}/D_0 (vgl. Kap. 6.3.1.1) darstellen. Exemplarisch wird dies für Propanol und Methanol in den Abb. 51 und 52 getan.

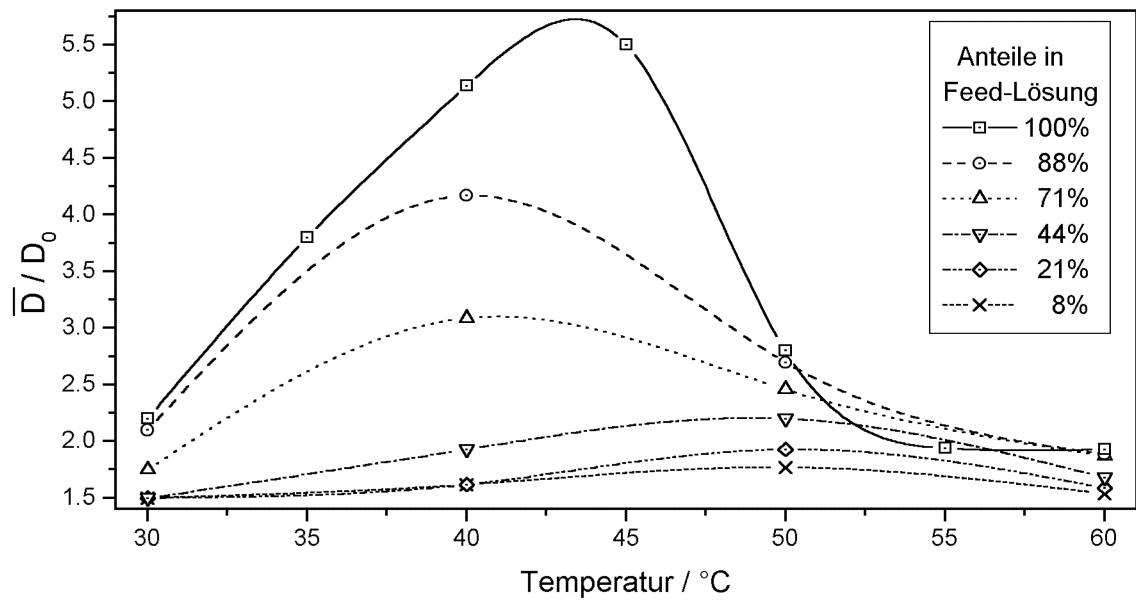


Abb. 51: Verhältnis \bar{D}/D_0 in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Methanolanteilen in der Feed-Lösung

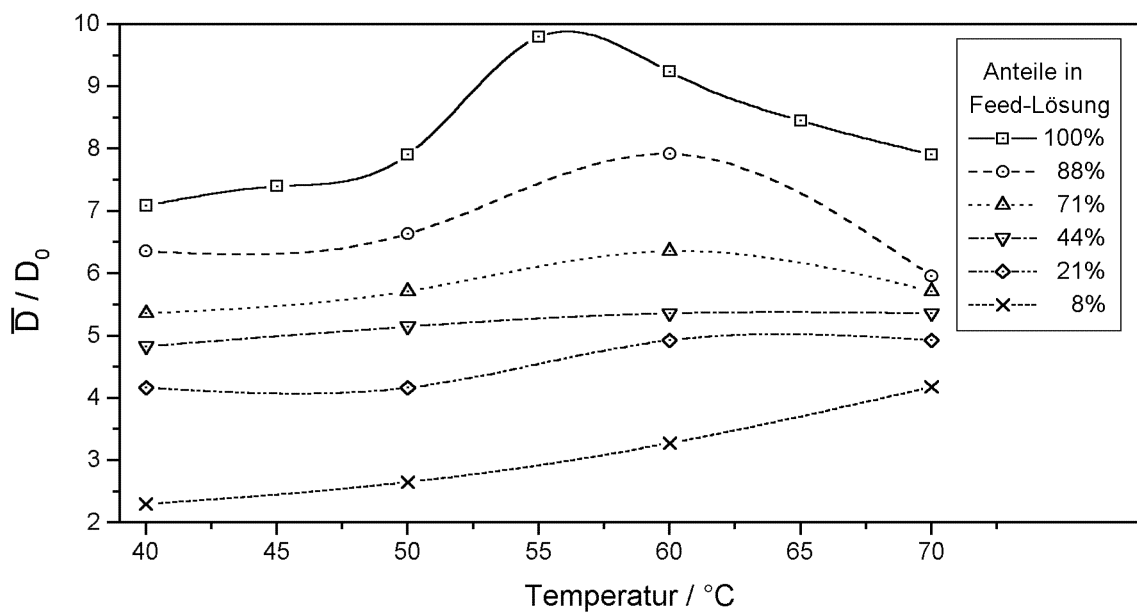


Abb. 52: Verhältnis \bar{D}/D_0 in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Propanolanteilen in der Feed-Lösung

Mit Zunahme des Alkoholanteils in der Feed-Lösung steigt augenfällig die Plastifizierung. Dies bestätigt die bisher implizit getroffene Annahme, daß eine Erhöhung des Alkoholanteils in der Feed-Lösung mit einer Zunahme der Alkoholkonzentration in der Membran einhergeht. Bei beiden Alkoholen (Abb. 51 und 52) zeichnet sich bei den verschiedenen

Anteilen jeweils ein Maximum im Kurvenverlauf ab, welches sich von höheren Temperaturen her dem Verlauf der Reinflüssigkeit annähert. Interpretiert werden kann dieses Verhalten, wie oben bereits geschehen, durch die Absenkung der Glas temperatur des Systems mit zunehmender Konzentration des Alkohols in der Membran. Während sich bei niedrigen Konzentrationen von Methanol die Lage des im Bereich von $T_g = 47^\circ\text{C}$ des reinen Polymers befindet, ist es im Falle von Propanol deutlich zu höheren Temperaturen verschoben. Dies kann, wie im Fall der intrinsischen Diffusionskoeffizienten der Reinflüssigkeiten (Kap. 6.3.1.2), durch das Eigenvolumen der Moleküle verstanden werden. Für größere Moleküle muß die Zunahme des Freien Volumens im Polymeren durch Überschreitung von T_g und Plastifizierung größer sein, damit diese deutlich davon profitieren können. Um jedoch quantitative Aussagen über diese Effekte machen zu können, wäre eine dichtere Lage der Meßpunkte nötig, wie vor allem in Abb. 51 auffällt.

Nochmals sei darauf hingewiesen, daß die Pervaporation der Alkoholkomponente und somit auch deren plastifizierende Wirkung unter ständiger Anwesenheit gleichzeitig diffundierender Wassermoleküle geschieht. Da diese bisher jedoch nicht berücksichtigt werden mußten, liegt der Schluß nahe, daß die Wasserkomponente genauso wie Wasser als Reinflüssigkeit ideales Diffusionsverhalten zeigt (vgl. Kap. 6.2) und somit durch die Wassermoleküle keine Plastifizierung der Membran erfolgt.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Alkohole zum Verständnis des Verlaufs der Permeationsverhältnisse θ_{H_2O} und damit der Trennfaktoren beitragen kann. Doch außer der Plastifizierung der Membran durch die Alkohole müssen noch andere Wechselwirkungen angenommen werden, um die Flußkopplung begreifen zu können.

7.4.2 Intrinsische Diffusionskoeffizienten

Da sich die intrinsischen Diffusionskoeffizienten der Alkohole im Grenzfall verschwindend kleiner Konzentration ergeben, werden ihre Werte nicht durch Plastifizierung beeinflusst. Bedacht werden muß jedoch der Umstand, daß Wasser bereits in der Membran gelöst ist. Da durch die Wassermoleküle keine Plastifizierung des Polymeren stattfindet, könnte eine weitgehende Unabhängigkeit der intrinsischen Diffusionskoeffizienten D_0 der Alkohole vom Anteil des Alkohols in der Feed-Lösung erwartet werden. Wie jedoch die Ergebnisse in den Abb. 53 und 54 demonstrieren, folgt die Realität nicht dieser einfachen Vorstellung.

Diskutiert werden im Folgenden die intrinsischen Diffusionskoeffizienten ab Meßtemperaturen von 40°C . Bei den Messungen von Methanol und Ethanol bei 30°C befindet sich das System noch im Glaszustand und die Mechanismen der Diffusion unterscheiden sich von denen der höheren Temperaturen. Eine ausführliche Diskussion dieser Messungen bei 30°C erscheint aufgrund des eingeschränkten Datenumfangs problematisch.

Im Falle von Methanol-Wasser-Gemischen (Abb. 53) zeigt sich bei 40°C wie auch bei 30°C keine Abhängigkeit der Werte von D_0 vom Anteil Methanol in der Feed-Lösung. Ab 50°C

jedoch wird der intrinsische Diffusionskoeffizient der Methanolköle durch die Anwesenheit der Wassermöle in der Membran herabgesetzt; die Werte liegen unter denen der Reinflüssigkeit. Dies könnte so verstanden werden, daß ein Teil der für die Diffusion von Methanolkölen in Frage kommenden Plätze in der Polymermatrix bereits von den Wassermölen besetzt ist. Daher ist die Anzahl der Diffusionsschritte, welche zum Erfolg führen, im Vergleich zur Reinflüssigkeit Methanol herabgesetzt.

Tendenziell entgegengesetzt, aber einheitlich, stellt sich der Verlauf bei Ethanol und den höheren Alkoholen dar. Die intrinsischen Diffusionskoeffizienten der Alkoholkomponenten aus den Gemischen liegen stets über denen der Reinflüssigkeiten (Abb. 53 und 54) mit der bereits besprochenen Ausnahme von Ethanol bei 30°C. Die Abhängigkeiten der Werte von D_0 von den Alkoholanteilen in der Feed-Lösung weisen unterschiedliche Verläufe auf, deren Schwankungen aber geringer sind als der Unterschied zu D_0 der Reinflüssigkeiten. Diese deutlichen Unterschiede der intrinsischen Diffusionskoeffizienten äußern sich auch direkt in der Kinetik der Permeatenflüsse. So permeieren bei tert-Butanol-Wassergemischen, deren D_0 etwa einen Faktor 3.6 über dem von reinem tert-Butanol liegt, die ersten Alkoholmöle um einen Faktor von 1.9 früher durch die Membran [155].

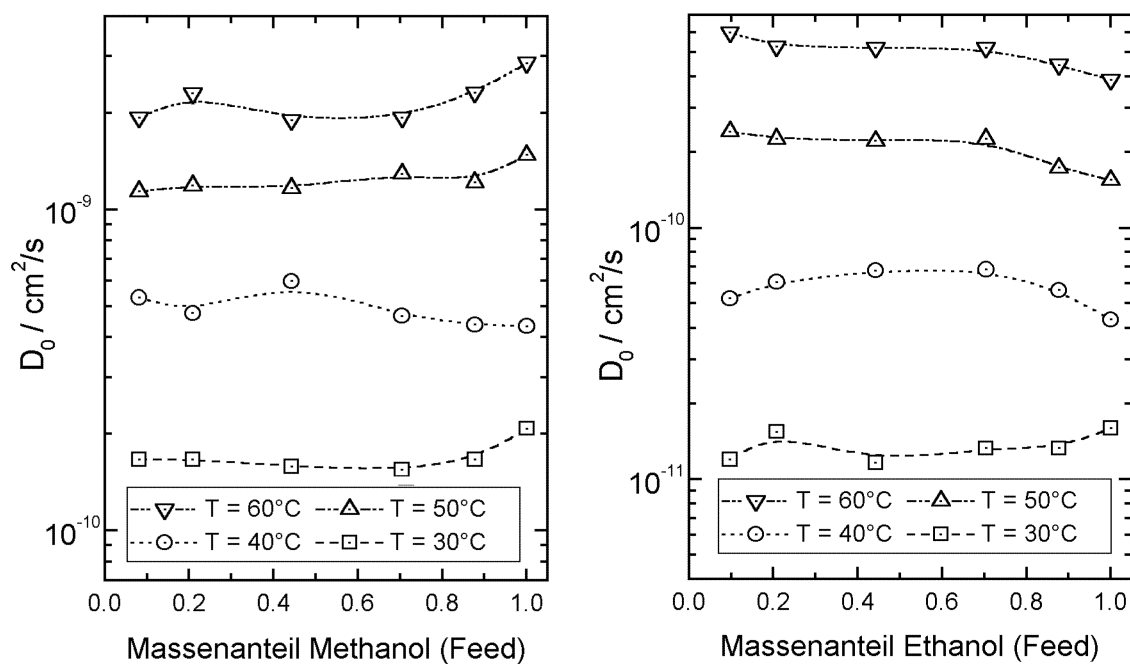


Abb. 53: Intrinsische Diffusionskoeffizienten von Methanol und Ethanol bei Pervaporation von entsprechenden Alkohol-Wasser-Gemischen durch PBT

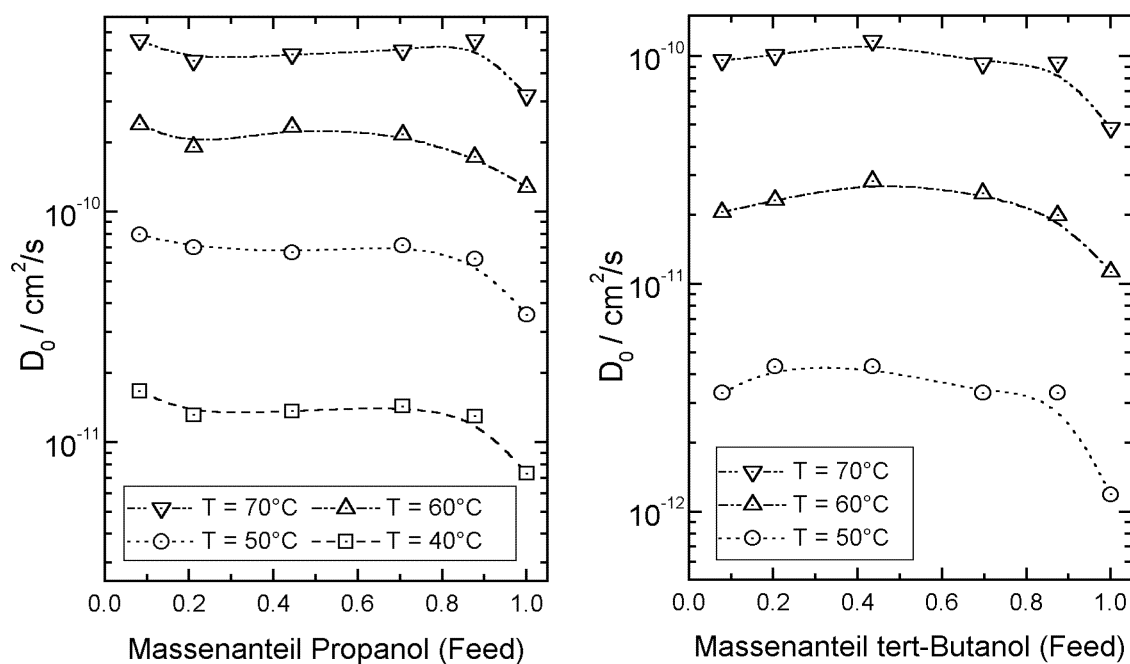


Abb. 54: Intrinsische Diffusionskoeffizienten von Propanol und tert-Butanol bei Pervaporation von entsprechenden Alkohol-Wasser-Gemischen durch PBT

Die Anwesenheit der Wassermoleküle in der Membran ermöglicht den größeren Alkoholmolekülen (Ethanol, Propanol, tert-Butanol) also eine schnellere Diffusion. Eine mögliche Konkurrenz zwischen den Wasser- und Alkoholmolekülen um Diffusionsplätze wie bei Methanol scheint nicht mehr so deutlich aufzutreten, was aufgrund der Größenunterschiede der Moleküle nicht verwundert. Damit ein Permeentmolekül einen Diffusionsschritt ausführen kann, muß es zum passenden Zeitpunkt einen Sprung in die Richtung eines geeigneten Freien Volumens durchführen (vgl. Kap. 2.2). Zusätzlich muß es einen Pfad in der Polymermatrix vorfinden, welcher den Wechsel in dieses Freie Volumen gestattet. Für kleinere Moleküle, wie etwa Wasser, existieren temporär in der Polymermatrix mehr Pfade, welche sie zu Diffusionssprüngen nutzen können, als für größere Moleküle, wie Alkohole. Vorstellbar wäre jetzt hierbei, daß durch den Aufenthalt eines Wassermoleküls in einem Pfad dieser einerseits etwas länger existiert und andererseits einen etwas größeren Querschnitt erhält. Diesen Umstand könnten die Alkoholmoleküle nutzen, indem sie dem Wassermolekül in einem Teil dieser Pfade folgen, um die Anzahl der erfolgreichen Diffusionssprünge zu erhöhen. Das Resultat wäre ein Anstieg des intrinsischen Diffusionskoeffizienten für den Alkohol, der mit zunehmender Molekülgröße geringer ausfallen sollte. Dieses wurde hier beobachtet. Betrachtet man beispielsweise die Werte bei der Meßtemperatur von 50°C , so betragen die Unterschiede von D_0 zwischen Komponente aus dem Gemisch und Reinflüssigkeit bei Ethanol $\sim 7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, bei Propanol $\sim 4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ und bei tert-Butanol nur $\sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Mit einer Erhöhung der intrinsischen Diffusionskoeffizienten steigen im Falle der Konzentrationsabhängigkeit auch die effektiven Diffusionskoeffizienten und nach dem Lösungs-

Diffusions-Modell damit der stationäre Permeentenfluß dieser Komponente (vgl. Kap. 2.2 und Gl. 2). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wassermolekülen in der Membran sollte durch den beobachteten Anstieg der intrinsischen Diffusionskoeffizienten der Alkohole deren Permeentenfluß gefördert werden. Genau dies wurde bei Propanol und tert-Butanol beobachtet, deren Permeationsverhältnisse θ deutlich über dem Wert von eins liegen (Kap. 7.2 und Abb. 46).

7.5 Analyse der Flußkopplung

Mit der quantitativen Auswertung der Plastifizierung durch die Alkoholkomponente soll nun versucht werden, die hohen Permeationsverhältnisse der Wasserkomponenten zu interpretieren (Abb. 47).

Wie bei der Diskussion zu Abb. 48 ausgeführt, verläuft die Kinetik der Wasserkomponente anders als die der Reinflüssigkeit. Zur gleichen Zeit erreichen beide Komponenten des Gemisches ihre stationären Permeentenflüsse, dessen Wert bei der Wasserkomponente meist über dem der Reinflüssigkeit liegt. Mit den Vorstellungen des Lösungs-Diffusions-Modell geht dies entweder mit einer Erhöhung der Konzentration von Wasser in der Membran oder einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten einher. Für die Alkoholkomponenten folgen mit der Finiten-Differenzen-Methode aus der Kenntnis von D_0 und $D(c)$ auch die Konzentrationsprofile in der Membran zu jedem Zeitpunkt der Pervaporation (vgl. Kap. 6.3.1.1). Durch Integration dieser Profile, wie sie beispielhaft Abb. 55 zeigt, ergibt sich die Konzentration des entsprechenden Alkohols in der Membran als Funktion der Zeit, dessen Auswirkungen auf die Wasserkomponente studiert werden kann.

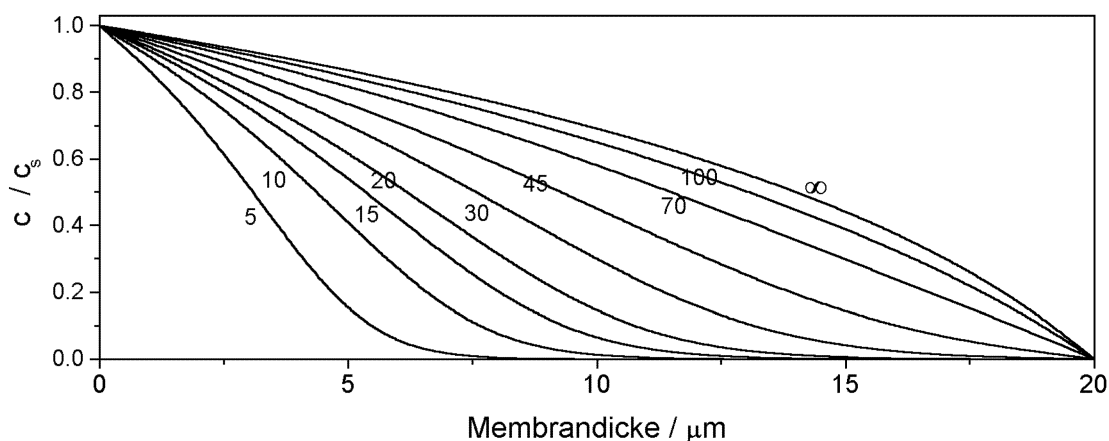


Abb. 55: Konzentrationsprofile von Propanol in der Membran bei Pervaporation eines Wasser-Propanol-Gemisches mit 92% Wasser bei 50°C , Zeitangaben bei den Profilen in Minuten

Durch Subtraktion des Permeentenflusses der Reinflüssigkeit Wasser vom Fluß der Wasserkomponente bei entsprechender Temperatur (vgl. Abb. 49) ergibt sich der zeitliche

Verlauf des „Wasserüberschusses“. Da in diesem Abschnitt vor allem die Kinetik des Wasserüberschusses untersucht werden soll, wird er in den Darstellungen auf den stationären Wert normiert. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird die zeitliche Zunahme der Konzentration des Alkohols ebenfalls auf den Endwert normiert.

In den Abb. 56 und 57 wird die Kinetik der oben erläuterten Größen für die Pervaporation von Propanol-Wasser- und tert-Butanol-Wasser-Gemischen verglichen. Wenn auch die Kurven von ihren Werten her Unterschiede aufweisen, so stimmen sie doch qualitativ gut in ihrer zeitlichen Entwicklung überein. Die in den Abbildungen erkennbare Systematik, daß bei Anteilen von über 90% Wasser im Gemisch der normierte Wasserüberschuß die normierte Konzentrationszunahme überragt und bei geringeren Anteilen darunter liegt, war bei allen Messungen zu beobachten.

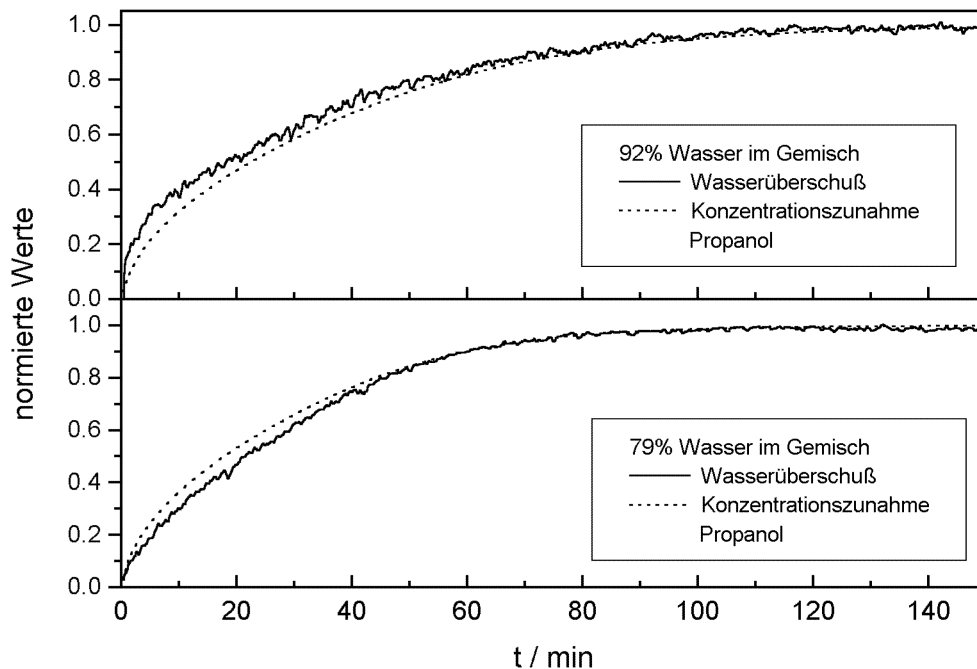


Abb. 56: Vergleich der Kinetik des Wasserüberschusses mit der Zunahme der Konzentration von Propanol in der Membran bei 50°C , zur oberen Hälfte vergleiche Abb. 55

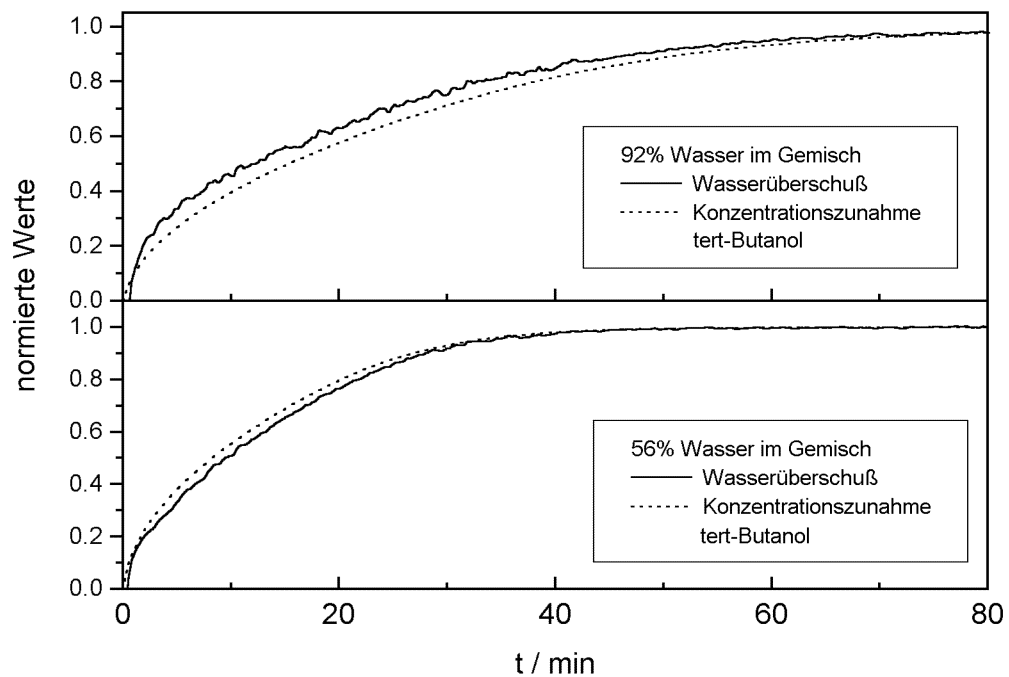


Abb. 57: Vergleich der Kinetik des Wasserüberschusses mit der Zunahme der Konzentration von tert-Butanol in der Membran bei 70°C

Die ähnliche Kinetik der beiden Prozesse stützt die These, daß der Wasserüberschuß direkt durch die Plastifizierung der Membran verursacht wird. Aus der Feed-Lösung diffundieren die Wassermoleküle schneller in und durch die Membran. Es stellen sich lokale Konzentrationen entsprechend dem idealen Diffusionsverhalten ein. Die langsamer in die Membran diffundierenden Alkoholmoleküle ermöglichen dem Polymeren eine höhere Kettenbeweglichkeit. Die Wassermoleküle nutzen diese neuen Bedingungen in der Polymermatrix, um ihre Konzentration zu erhöhen. Daher nimmt der Permeatenfluß der Wasserkomponente in gleichem Maße wie die Konzentration der Alkoholmoleküle in der Membran zu. Gemeinsame Ursache beider Prozesse ist die Plastifizierung der Polymermatrix. Bei geringeren Anteilen Wasser in der Feed-Lösung gelingt es den Wassermolekülen nicht, der angebotenen Möglichkeit sofort nachzukommen, die Konzentration im plastifizierten Material zu erhöhen. Die Kinetik des Wasserüberschusses hinkt derjenigen der Konzentrationszunahme hinterher (Abb. 56, 57).

Neben den Konzentrationsprofilen der Alkohole, welche sich aus der Auswertung des Permeatenflusses mit der Finiten-Differenzen-Methode ergeben, lassen sich mit obiger Interpretation auch die der Wasserkomponente im stationären Fall angeben. Sie ergeben sich additiv aus dem stationären Konzentrationsprofil des idealen Verhaltens von Wasser (vgl. Abb. 16) und dem gewichteten stationären Profil der Alkoholkomponente (vgl. Abb. 17,55), da die zusätzliche Löslichkeit von Wasser mit der Konzentration des Alkohols in der Membran korreliert ist.

Um das Konzentrationsprofil von Wasser auch quantitativ anzugeben, kann das Verhält-

nis des stationären Permeentenflusses der Wasserkomponente aus dem jeweiligen Gemisch zum Permeentenfluß der Reinflüssigkeit Wasser bei der entsprechenden Temperatur (vgl. Gl. 65)

$$\frac{j_{s,H_2O}}{j_{s,H_2O}^{rein}} = \theta_{H_2O} \cdot y_{H_2O}^f \quad (69)$$

genutzt werden. Nach dem ersten Fickschen Gesetz (Gl. 7) ist der Permeentenfluß dem Konzentrationsgradienten proportional. Der Konzentrationsgradient auf der Trägergasseite der Membran sollte daher im Verhältnis der Gl. 69 zunehmen.

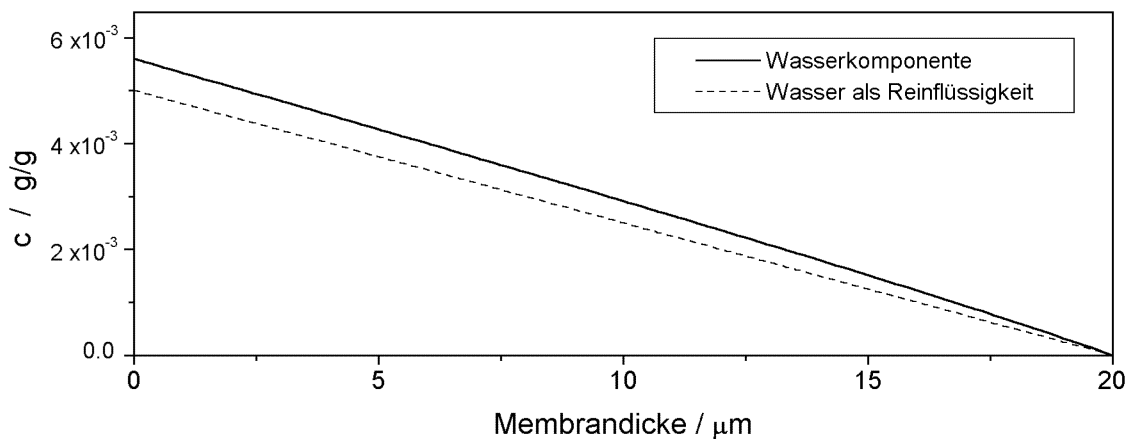


Abb. 58: Vergleich des stationären Konzentrationsprofils der Wasserkomponente mit der von Wasser als Reinflüssigkeit

Als konkretes Beispiel hierzu wird in Abb. 58 für ein Wasser-Propanol-Gemisch mit 92% Wasser bei 50°C das stationäre Konzentrationsprofil der Wasserkomponente im Vergleich zum dem von Wasser als Reinflüssigkeit gezeigt. Das stationäre Profil von Propanol für diese Messung ist in Abb. 55 dargestellt. Das Profil der Wasserkomponente wurde mit Kenntnis des Verhältnisses $j_{s,H_2O} / j_{s,H_2O}^{rein} = 1.3$ skaliert, so daß in Abb. 58 dessen Konzentrationsgradient auf der Trägergasseite den 1.3-fachen Wert von dem des Profils der Reinflüssigkeit Wasser hat. Aus diesem Vorgehen resultiert auch ein Wert für die Löslichkeit von Wasser in der Membran unter gleichzeitiger Anwesenheit von Propanol. Konkret liegt er in Abb. 58 bei 0.56% im Vergleich zu Wasser als Reinflüssigkeit von 0.5%. Um die hier aufgezeigte These zu verifizieren, wären Messungen nötig, welche die Gleichgewichtslöslichkeiten beider Komponenten bei gleichzeitiger Sorption in PBT in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Feed-Lösung bestimmen.

7.5.1 Anmerkungen zu Modellvorstellungen

Die Ergebnisse dieses Kapitels haben gezeigt, daß sowohl die vorgestellte Meßmethode der Pervaporation binärer Gemische als auch das erstmals angewandte Verfahren der Auswertung mit Finiten Differenzen geeignet sind, weitergehende Einblicke in das System der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Flüssigkeitskomponenten mit der Polymermembran zu gewinnen. Diese zusätzlichen Informationen aus dem instationären Bereich der Permeatenflüsse könnten und sollten dazu genutzt werden, Modellvorstellungen zu erweitern und zu präzisieren (vgl. Kap. 7.1). Jedoch sollte dies auf einer breiten experimentellen Basis geschehen, welche weit mehr Messungen umfaßt als die in dieser Arbeit angestellten.

Insbesondere die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten müßte nicht mehr wie bisher a priori angenommen oder aus den Messungen der Reinflüssigkeiten transferiert werden. Vielmehr kann sie, wie in dieser Arbeit gezeigt, detailliert als funktioneller Zusammenhang $D(c)$ in Abhängigkeit des Anteils der entsprechenden Flüssigkeit in der Feed-Lösung ermittelt werden. Durch die Finite-Differenzen-Methode lassen sich zu jedem Zeitpunkt die Konzentrationsprofile der entsprechenden Flüssigkeit ermitteln, wodurch unter Annahme einer definierten Wechselwirkung versucht werden kann, die Kinetik der anderen Flüssigkeitskomponente zu erklären. Diese elementare Annahme der Wechselwirkungen im System war bei existierenden Modellen mangels Daten des Anfangsbereichs der Permeatenflüsse nicht enthalten. Vielmehr waren die Annahmen mit Ergebnissen aus dem stationären Bereich der Permeatenflüsse mehr hypothetischer Natur. Fundamentale Kenntnisse der Wechselwirkungen binärer Gemische in Polymeren könnten in den nächsten Jahren aus Molekular Dynamik Simulationen gewonnen werden, wie erste Ansätze zeigen [219].

Da den Experimentatoren bisher nur die Ergebnisse aus dem stationären Bereich von Pervaporationsmessungen zugänglich waren, bedurfte es ergänzender Sorptionsmessungen oder der Verwendung von Literaturdaten, um Modelle zu entwickeln. In dieser Arbeit wurde ein Weg aufgezeigt, der durch sorgfältige Analyse der Pervaporationsmessungen sogar die Bestimmung der Gleichgewichtslöslichkeiten der Komponenten erlaubt. Zur erstmaligen Verifizierung dieses Vorgehens wären Sorptionsmessungen der binären Gemische nötig. Sollte die Verifizierung erfolgreich sein, so besteht die Möglichkeit, in Zukunft alle Informationen aus einer Meßmethode zu erhalten, wozu bisher mehrere Experimente und Literaturquellen nötig waren.

8 Zusammenfassung

Die Pervaporation von Reinflüssigkeiten, Wasser und Alkohole, und derer binären Gemische durch Membranen aus Polybutylenterephthalat (PBT) wurde im Bereich dessen Glastemperatur untersucht. Hierzu wurde eine Pervaporationsapparatur in der Art weiterentwickelt, daß während einer Messung eines binären Gemisches aus einer organischen Komponente und Wasser beide Permeentenflüsse kontinuierlich erfaßt werden können. Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten aus dem Verlauf des Permeentenflusses war die Entwicklung eines neuen Verfahrens nötig.

Die verwendete Pervaporationsapparatur basiert auf der differentiellen Methode des Trägergasverfahrens, welches hier durch einen kommerziellen Gaschromatographen und dessen Detektorsystem realisiert ist. Die Verwendung eines universellen, nichtzerstörenden und eines speziell auf organische Moleküle reagierenden Detektors ermöglicht die Untersuchung der Pervaporation der Reinflüssigkeiten und derer binärer Gemische. Insbesondere können mit dieser Apparatur über die gesamte Zeitdauer der Messung bei gleichzeitiger Pervaporation beider Komponenten die Permeentenflüsse der einzelnen Komponenten kontinuierlich erfaßt werden. Dies gestattet die Betrachtung der wechselseitigen Beeinflussung des Diffusionsverhaltens der beiden Komponenten in der Polymermembran. Durch die Wahl der homologen Reihe der primären Alkohole als Testsubstanzen konnte vor allem der Einfluß der Molekülgröße auf die Transportgrößen unter weitgehend gleichen chemischen Eigenschaften studiert werden. Das teilkristalline Probenmaterial PBT weist den Glasübergang bei 47°C auf, weshalb Pervaporationsmessungen im Temperaturintervall von 30°C bis 80°C vorgenommen wurden. Da für die Pervaporation im Glasübergangsbereich keine Modellvorstellungen und Messungen existieren, war eine detaillierte Analyse der Permeentenflüsse von großer Bedeutung, um möglichst viele Informationen zu erhalten. Für den Fall einer Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, wie er hier bei den Alkoholen in PBT auftrat, sind analytische Lösungen der Fickschen Gleichungen nicht zugänglich, weshalb vielfach Näherungsmethoden benutzt werden. Die explizite Bestimmung des funktionellen Zusammenhangs $D(c)$ war mit diesen jedoch nicht möglich. Das hier vorgestellte numerische Verfahren einer Finite-Differenzen-Methode vermag dieses. Ausgehend von den Randbedingungen des Experiments werden hierbei unter Verwendung des ersten Fickschen Gesetzes und einer Kontinuitätsgleichung für diskrete Zeiten Konzentrationsprofile in der Membran errechnet. Dies geschieht unter Berücksichtigung eines expliziten Ausdrucks für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(c)$. Durch Betrachtung der Konzentrationsprofile auf der Trägergasseite der Membran folgt ein numerischer Permeentenfluß, welcher mit dem experimentellen verglichen wird. Im Falle der Übereinstimmung kann auf die Gültigkeit des Ausdrucks $D(c)$ und auf den intrinsischen Diffusionskoeffizienten geschlossen werden.

Die Löslichkeit der Alkohole in PBT erwies sich als thermisch aktiviert mit Lösungsenthalpien vergleichbar zu Literaturwerten. Die Veränderung der Löslichkeiten in der Reihe der Alkohole konnte durch das Löslichkeitsparametermodell qualitativ begründet werden. Die Pervaporation von Wasser durch PBT wies ideales Diffusionsverhalten auf, d. h. der Diffusionskoeffizient zeigte sich konzentrationsunabhängig.

Bei der Pervaporation der Alkohole war eine deutliche Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration zu beobachten. Dessen Form $D(c)$ folgte bei den niedrigen Temperaturen dem gängigen Dual-Sorption-Modell polymerer Gläser und wechselte kontinuierlich zu einem Ausdruck, wie er sich aus dem Freien-Volumen-Modell für Polymere über dessen Glasübergang ergibt. Dabei verschob sich der Glasübergangsbereich des Polymeren mit den darin gelösten Alkoholen zu niedrigeren Temperaturen gegenüber dem reinem Material. Das Maß der Konzentrationsabhängigkeit, die Plastifizierung, durchläuft bei allen Alkoholen etwas über dem Glasübergangsbereich ein Maximum. Bedingt durch die erhöhte Kettenbeweglichkeit des Polymeren können die Permeantmoleküle dieses stärker plastifizieren. Mit zunehmender Temperatur steigt die Bewegung der Polymerketten selbst so stark an, daß der Beitrag der Plastifizierung an der Erhöhung der Kettenbeweglichkeit geringer wird. Die intrinsischen Diffusionskoeffizienten folgen einem Arrhenius-Verhalten mit einer Diskontinuität bei der Glasübergangstemperatur. Die Aktivierungsenergien hierzu liegen im Glaszustand über denen im gummielastischen Zustand im Gegensatz zu bisherigen Beobachtungen bei der Gaspermeation. Bei letzterem wird davon ausgegangen, daß im Glaszustand die Gasmoleküle die statisch vorhandenen Hohlräume zur Diffusion nutzen können, während oberhalb der Glasübergangstemperatur die Bewegung der Ketten die Diffusionsschritte behindern. Mit zunehmender Molekülgröße der untersuchten Alkohole kann nur noch ein geringer Anteil der Hohlräume im polymeren Glas der Diffusion dienlich sein. Weiterhin war es möglich, aus den intrinsischen Diffusionskoeffizienten die Temperaturabhängigkeit des Freien Volumens in PBT zu ermitteln. Ebenfalls ein Arrhenius-Verhalten mit einer Änderung der Aktivierungsenergie bei der Glasübergangstemperatur trat bei den Permeationskoeffizienten auf. Für das beobachtete Phänomen des Overshoot wurden Einflüsse sowohl durch flüssigkeitsinduzierte Kristallisation als auch durch Relaxation der amorphen Phase diskutiert.

Bei der Pervaporation der Alkohol-Wasser-Gemische war eine Auswertung möglich, die über das bisher Übliche, wie Bestimmung der Trennfaktoren und Permeationsverhältnisse, hinausgeht. So konnte ein zeitabhängiger Trennfaktor eingeführt und dargestellt werden. Aber auch die direkte Bestimmung des Ausdrucks $D(c)$ für die Alkoholkomponenten und dessen Änderung bezüglich der Zusammensetzung der Feed-Lösung war möglich. Obwohl Wassermoleküle das Material nicht plastifizieren, war bei den intrinsischen Diffusionskoeffizienten der Alkoholkomponenten ein Einfluß der Wasserkomponente erkennbar. Die Diffusion von Ethanol und den höheren Alkoholen wird durch die gleichzeitige Diffusion der Wassermoleküle erleichtert. Durch die Finite-Differenzen-Methode konnte die zeitliche Veränderung der Konzentrationsprofile der Alkoholkomponente in der Membran be-

stimmt werden. Dieses wiederum ermöglichte es, die Kinetik der Wasserkomponente zu erklären und dadurch die Ursache für die Flußkopplung aufzuzeigen. Damit konnte auch für die Wasserkomponente das stationäre Konzentrationsprofil angegeben werden. Hieraus folgt die Löslichkeit von Wasser im Polymeren bei gleichzeitiger Anwesenheit des Alkohols. Diese Erkenntnisse der wechselseitigen Beeinflussung des Diffusionsverhaltens von Fremdmolekülen in Polymeren bieten die Möglichkeit, Modellvorstellungen zu erweitern und zu präzisieren.

9 Literaturverzeichnis

- [1] W. J. Koros, in: W. J. Koros, Ed., *Barrier Polymers and Structures*, ACS Symposium Series, Washington, DC, 1990
- [2] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991
- [3] W. Eykamp, in: R. D. Noble, S. A. Stern, Ed., *Membrane Separations Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1995
- [4] J. Neel, in: R. Y. M. Huang, Ed., *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1991
- [5] W. R. Vieth, K. J. Sladek, *J. Colloid Sci.*, **20**, 1014 (1965)
- [6] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [7] E. Rössler, H. Sillescu, *Organic Glasses and Polymers*, in: J. Zarzyki, Ed., *Glasses and Amorphous Materials*, VCH-Verlag, Weinheim, 1991
- [8] G. Bartenev, J. Zelenev, *Physik der Polymere*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979
- [9] M. Ban, M. Kyoto, A. Uedono, T. Kawano, S. Tanigawa, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1189 (1996)
- [10] D. Dlubek, A. Clarke, H. Fretwell, S. Ahmed, A. Alam, *Verhandlungen der DPG, Frühjahrstagung Münster, Posterbeitrag PO 8.10* (1997)
- [11] R. Lopez-Castanares, E. Angeles, V. Sanchez, J. Fendler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 451 (1996)
- [12] R. N. Haward, *The Physics of Glassy Polymers*, Applied Science Publishers LTD, Essex, 1973
- [13] A. J. Kovacs, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 394 (1966)
- [14] P. A. Kober, *J. Amer. Chem. Soc.*, **39**, 944 (1917)
- [15] T. Graham, *Phil. Mag.*, **32**, 401 (1866)
- [16] J. G. Wijmans, R. W. Baker, *J. Membr. Sci.*, **107**, 1 (1995)
- [17] C. E. Rogers, in: J. Comyn, Ed., *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science Publishers, Belfast, 1985
- [18] G. Gee, *Quart. Rev.*, **1**, 265 (1947)
- [19] S. Kimura, T. Hirose, in: N. Toshima, Ed., *Polymers for Gas Separation*, VCH Publishers, New York, 1992
- [20] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953
- [21] A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1 (1963)
- [22] J. D. Wellons, V. Stannet, *J. Polym. Sci.*, **4**, 593 (1966)
- [23] A. Peterlin, in: H. B. Hopfenberg, Ed., *Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors and Liquids*, Plenum Press, New York, 1974
- [24] A. Peterlin, *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 42 (1985)
- [25] F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience Publishers, New York, 1962
- [26] F. Müller-Plathe, *Acta Polymerica*, **45**, 259 (1994)
- [27] F. W. Greenlaw, R. A. Shelden, E. V. Thompson, *J. Membr. Sci.*, **2**, 333 (1977)
- [28] G. Strandburg, P. DeLassus, B. Howell, in: W. J. Koros, Ed., *Barrier Polymers and Structures*, ACS Symposium Series, Washington, DC, 1990
- [29] V. Stannet, J. Williams, *J. Polym. Sci., Part C*, **10**, 45 (1965)
- [30] R. Barrer, H. Chio, *J. Polym. Sci., Part C*, **10**, 111 (1965)

-
- [31] V. Tochinn, R. Shlyakhov, D. Sapozhnikov, *Polym. Sci. USSR*, **22**, 830 (1980)
- [32] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975
- [33] A. Fick, *Ann. Phys.*, **170**, 59 (1855)
- [34] W. R. Vieth, *Diffusion in and through Polymers*, Hanser Publishers, München, 1991
- [35] R. M. Felder, G. S. Huvard, in: R. A. Fava, Ed., *Methods of Experimental Physics, Vol. 16 Polymers, Part C: Physical Properties*, Academic Press, New York, 1980
- [36] H. K. Frensdorff, *J. Polym. Sci.: Part A*, **2**, 344 (1964)
- [37] A. R. Berens, *J. Membr. Sci.*, **3**, 247 (1978)
- [38] R. F. Baddour, A. S. Michaels, H. J. Bixler, R. P. de Filippi, J. A. Barrie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 897 (1964)
- [39] C. M. Balik, *Macromolecules*, **29**, 3025 (1996)
- [40] J. Crank, G. S. Park, in: J. Crank, G. S. Park, Eds., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, 1968
- [41] H. Fujita, in: J. Crank, G. S. Park, Eds., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, 1968
- [42] H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, **20,1**, 2 (1980)
- [43] K. Treber, *Diffusionsanomalien in Polymer/Lösungsmittel-Systemen durch Kreuzeffekte zwischen Relaxationen und Transportvorgängen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1988
- [44] G. W. Sinclair, N. A. Peppas, *J. Membr. Sci.*, **17**, 329 (1984)
- [45] N. L. Thomas, A. H. Windle, *Polymer*, **21**, 613 (1980)
- [46] N. L. Thomas, A. H. Windle, *J. Membr. Sci.*, **3**, 337 (1978)
- [47] M. Ercken, P. Adriaensens, G. Reggers, R. Carleer, D. Vanderzande, J. Gelan, *Macromolecules*, **29**, 5671 (1996)
- [48] L. Nicolais, E. Drioli, H. B. Hopfenberg, G. Caricati, *J. Membr. Sci.*, **3**, 231 (1978)
- [49] E. Favre, P. Schaetzl, Q. T. Nguyen, R. Clement, J. Neel, *J. Membr. Sci.*, **92**, 169 (1994)
- [50] C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, *J. Polym. Sci.*, **45**, 61 (1960)
- [51] C. E. Rogers, in: D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger, Ed., *Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Volume II*, Interscience Publishers, New York, 1965
- [52] C. L. Choy, W. P. Leung, T. L. Ma, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **22**, 707 (1984)
- [53] L. Bove, C. D'Aniello, G. Gorrasi, L. Guadagno, V. Vittoria, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1035 (1996)
- [54] W. Pongratz, *Transport niedermolekularer Substanzen in glasigen Polymeren unter uniaxialer Verstreckung am Beispiel von PETP*, Dissertation, Universität Regensburg, 1990
- [55] DIN 53 380, *Bestimmung der Gasdurchlässigkeit*, Beuth-Vertrieb GmbH, Frankfurt (Main), 1971
- [56] D. G. Pye, H. H. Hoehn, M. Panar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1921 (1976)
- [57] R. L. Demorest, *J. Plastic Films & Sheeting*, **8**, 109 (1992)
- [58] R. M. Felder, *J. Membr. Sci.*, **3**, 15 (1978)
- [59] M. Ercken, P. Adriaensens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Macromolecules*, **28**, 8541 (1995)
- [60] I. Auerbach, W. R. Miller, W. C. Kuryla, S. D. Gehman, *J. Polym. Sci.*, **28**, 129 (1958)
- [61] R. Willecke, F. Faupel, *Macromolecules*, **30**, 567 (1997)

-
- [62] G. Tarrach, M. A. Bopp, M. A. Lieb, A. J. Meixner, *Spektrum der Wissenschaft*, **11/1997**, 27
- [63] R. Gavara, R. Catala, S. Aucejo, D. Cabedo, R. Hernandez, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1907 (1996)
- [64] R. K. Surana, R. P. Danner, F. Tihminlioglu, J. L. Duda, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 1233 (1997)
- [65] F. Tihminlioglu, R. K. Surana, R. P. Danner, J. L. Duda, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 1279 (1997)
- [66] T. Walcher, *Pervaporation von n-Alkanen in isotaktischem Polypropylen*, Dissertation, Universität Regensburg, 1994
- [67] T. Walcher, D. Göritz, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 429 (1995)
- [68] D. Jentzsch, E. Otte, *Detektoren in der Gas-Chromatographie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1970
- [69] R. P. W. Scott, *Chromatographic Detectors: Design, Function and Operation*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996
- [70] M. B. Huglin, M. B. Zakaria, *Angew. Makro. Chem.*, **117**, 1 (1983)
- [71] S. Pauly, in: J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds., *Polymer Handbook, Third Edition*, Wiley-Interscience, New York, 1989
- [72] R. F. Sweeny, A. Rose, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **4**, 248 (1965)
- [73] K. D. Ziegel, H. K. Frensdorff, D. E. Blair, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 809 (1969)
- [74] R. A. Pasternak, J. F. Schimscheimer, J. Heller, *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **8**, 467 (1970)
- [75] H. Eustache, G. Histi, *J. Membr. Sci.*, **8**, 105 (1981)
- [76] C.-M. Bell, F. J. Gerner, H. Strathmann, *J. Membr. Sci.*, **36**, 315 (1988)
- [77] G. Qunhui, H. Ohya, Y. Negishi, *J. Membr. Sci.*, **98**, 223 (1995)
- [78] H. Okuno, K. Renzo, T. Uragami, *J. Membr. Sci.*, **103**, 31 (1995)
- [79] Y. Feng, S. Honnma, A. Ito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 433 (1997)
- [80] Dung Tu, *Permeation, Diffusion, Plastifizierung und Permselectivität von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch reine und gefüllte Thermoplaste (PE und PP)*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1978
- [81] N. Yi-Yan, R. M. Felder, W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1755 (1980)
- [82] F. Suzuki, K. Onozato, N. Takahashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2179 (1982)
- [83] P. Uchytil, Q. T. Nguyen, R. Clement, J. M. Grosse, A. Essamri, *Polymer*, **37**, 1, 93 (1996)
- [84] D. A. Blackadder, J. S. Keniry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2141 (1972)
- [85] K. Huber, *Effekte der Gassorption bei Deformation polymerer Gläser*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1993
- [86] J. B. Brolly, D. I. Bower, I. M. Ward, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **34**, 769 (1996)
- [87] M. H. V. Mulder, in: R. D. Noble, S. A. Stern, Ed., *Membrane Separations Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1995
- [88] B. Raghunath, S.-T. Hwang, *J. Membr. Sci.*, **65**, 147 (1992)
- [89] M. Tsuyumoto, K. Akita, A. Teramoto, *Desalination*, **103**, 211 (1995)
- [90] M. Wessling, U. Werner, S.-T. Hwang, *J. Membr. Sci.*, **57**, 257 (1991)
- [91] G. S. Patil, M. Bora, N. N. Dutta, *J. Membr. Sci.*, **101**, 145 (1995)
- [92] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1976

-
- [93] D. Delimoy, B. Goffaux, J. Devaux, R. Legras, *Polymer*, **36**, **17**, 3255 (1995)
- [94] Y. Cheng, M. Brillhart, P. Cebe, M. Capel, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2953 (1996)
- [95] I Hopfe, G. Pompe, K.-J. Eichhorn, *Polymer*, **38**, **10**, 2321 (1997)
- [96] B. Gebben, *J. Membr. Sci.*, **113**, 323 (1996)
- [97] R. M. Barrer, in: J. Crank, G. S. Park, Eds., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, 1968
- [98] R. S. Stein, A. Misra, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 327 (1980)
- [99] E. P. Chang, E. L. Slagowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 769 (1978)
- [100] E. L. Bornschlegel, *Phasenanteile in teilkristallinem Polyäthylenglykolterephthalat und Polybutylenglykolterephthalat*, Dissertation, Universität Regensburg, 1979
- [101] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977
- [102] U. Alter, *Strukturelle und molekulardynamische Interpretation des makroskopischen Dehnverhaltens von Polybutylenterephthalat (PBT)*, Dissertation, Universität Regensburg, 1978
- [103] H.-J. Ludwig, *Einfluss der Gefügestruktur auf die physikalischen Eigenschaften und das Deformationsverhalten von Polybutylenterephthalat (PBTP)*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1986
- [104] D. H. Weinkauf, D. R. Paul, in: W. J. Koros, Ed., *Barrier Polymers and Structures*, ACS Symposium Series, Washington, DC, 1990
- [105] S. Chin, T. Gaskins, C. J. Durning, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2689 (1996)
- [106] G. Pompe, L. Häußler, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2161 (1997)
- [107] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [108] J. Wen, in: J. E. Mark, Ed., *Physical Properties of Polymers Handbook*, AIP Press, Woodbury, 1996
- [109] E. Staudte, *Membranen und Membranprozesse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992
- [110] *Reagenzien, Diagnostica, Chemikalien 1996/97*, E. Merck, Darmstadt
- [111] K. Peter, C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990
- [112] D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1990
- [113] W. L. Lindner, *Über die Wechselwirkungen zwischen organischen Lösungsmitteln und Polyäthylenterephthalat-Fasern*, Dissertation, RWTH Aachen, 1972
- [114] J. M. Watson, P. A. Payne, *J. Membr. Sci.*, **49**, 171 (1990)
- [115] M. A. LaPack, J. C. Tou, V. L. McGuffin, C. G. Enke, *J. Membr. Sci.*, **86**, 263 (1994)
- [116] E. T. Zellers, D. H. Anna, R. Sulewski, X. Wei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 2069 (1996)
- [117] A. S. Michaels, W. Vieth, A. S. Hoffman, H. A. Alcalay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 577 (1969)
- [118] V. Vittoria, R. Russo, F. de Candia, *Polymer*, **32**, **18**, 3371 (1991)
- [119] C.-M. Bell, *Untersuchungen zum Permeationsverhalten von Lösungsmitteln und deren Gemische in Membranen aus elastischen und glasartigen Polymeren*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1987

-
- [120] J. D. Schultze, *Gaslöslichkeit, Wechselwirkungs- und Transportphänomene in Polymer/Gas-Systemen am Beispiel des Polyphenylensulfids*, Verlag Shaker, Reihe Chemie, Aachen, 1992
- [121] W. R. Vieth, J. M. Howell, J. H. Hsieh, *J. Membr. Sci.*, **1**, 177 (1976)
- [122] K. Toi, K. Oba, Y. Maeda, T. Ito, T. Shirakawa, I. Ikemoto, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **24**, 121 (1986)
- [123] S. A. Stern, S. Trohalaki, in: W. J. Koros, Ed., *Barrier Polymers and Structures*, ACS Symposium Series, Washington, DC, 1990
- [124] L. Phan-Thuy, *Einfluß der Morphologie von Polybutylenterephthalat auf die Gaspermeabilität in der Umgebung der Einfriertemperatur*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1985
- [125] L. Phan-Thuy, *Coll. Polym. Sci.*, **244**, 614 (1988)
- [126] Z. Zhou, *Untersuchungen zur Morphologie und Gaspermeabilität an orientierten Folien aus Polybutylenterephthalat*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1991
- [127] Z. Zhou, J. Springer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 7 (1993)
- [128] Z. Zhou, J. D. Schultze, J. Springer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 13 (1993)
- [129] D. R. Paul, W. J. Koros, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675 (1976)
- [130] W. J. Koros, D. R. Paul, A. A. Rocha, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **14**, 687 (1976)
- [131] W. J. Koros, D. R. Paul, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **16**, 2171 (1978)
- [132] E. Casur, T. G. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1441 (1986)
- [133] C. A. Kumins, T. K. Kwei, in: J. Crank, G. S. Park, Eds., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, 1968
- [134] P. Meares, *Eur. Polym. J.*, **29**, 237 (1993)
- [135] J. M. Zielinski, J. L. Duda, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **30**, 1081 (1992)
- [136] J. S. Vrentas, C. M. Vrentas, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **30**, 1005 (1992)
- [137] H. Fujita, *Fort. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 1 (1961)
- [138] A. Peterlin, *Makromol. Chem. Suppl.*, **3**, 215 (1979)
- [139] R. Rautenbach, R. Albrecht, *Membrane Processes*, John Wiley & Sons, Chichester, 1989
- [140] W. A. Rogers, R. S. Buritz, D. Alpert, *J. Appl. Phys.*, **25**, 868 (1954)
- [141] M. Bischoff, *Gaschromatographische und gravimetrische Untersuchung des Diffusions- und Permeationsverhaltens von Gasen und Dämpfen in Kunststoffen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1984
- [142] Q. T. Nguyen, R. Gref, R. Clement, H. Lenda, *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 1134 (1993)
- [143] D. Tu, *Permeation, Diffusion, Plastifizierung und Permeabilität von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch reine und gefüllte Thermoplaste (PE und PP)*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1978
- [144] P. Meares, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 917 (1965)
- [145] P. P. Roussis, *Polymer*, **22**, 1058 (1981)
- [146] Z. J. Grzywna, A. M. Simon, *Polish. J. Chem.*, **68**, 831 (1994)
- [147] M. Fels, R. Y. M. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 523 (1970)
- [148] J. B. Brolly, D. I. Bower, I. M. Ward, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **34**, 761 (1996)
- [149] J. M. Vergnaud, *Liquid Transport Processes in Polymeric Materials*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991

-
- [150] T. M. Aminabhavi, H. T. S. Phayde, J. D. Ortego, J. M. Vergnaud, *Polymer*, **37**, 1677 (1996)
- [151] D. W. McCall, *J. Polym. Sci.*, **26**, 151 (1957)
- [152] R. Clement, Q. T. Nguyen, J. M. Grosse, P. Uchytel, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 921 (1995)
- [153] R. Y. M. Huang, V. J. C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2615 (1968)
- [154] X. Q. Nguyen, M. Sipek, Q. T. Nguyen, *Polymer*, **33**, 3698 (1992)
- [155] J. Nowack, *Pervaporations- und Sorptionsmessungen von Alkoholen in Polybutylenterephthalat*, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg, 1997
- [156] T. M. Aminabhavi, H. S. Phayde, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 17 (1996)
- [157] E. Ito, Y. Kobayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2145 (1980)
- [158] H. Yasuda, V. Stannett, *J. Polym. Sci.*, **57**, 907 (1962)
- [159] M. Fukuda, H. Kawai, N. Yagi, O. Kimura, T. Ohta, *Polymer*, **31**, 295 (1990)
- [160] E. A. Grulke, in: J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds., *Polymer Handbook, Third Edition*, Wiley-Interscience, New York, 1989
- [161] J. Devaux, Université Catholique de Louvain, Belgium, *persönliche Mitteilung*
- [162] S. Lee, K. S. Knaebel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 477 (1997)
- [163] L. E. Gerlowski, in: W. J. Koros, Ed., *Barrier Polymers and Structures*, ACS Symposium Series, Washington, DC, 1990
- [164] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, New York, 1967
- [165] A. R. Berens, in: W. J. Koros, Ed., *Barrier Polymers and Structures*, ACS Symposium Series, Washington, DC, 1990
- [166] M. A. Samus, G. Rossi, *Macromolecules*, **29**, 2275 (1996)
- [167] Y. P. Handa, P. Kruus, M. O'Neill, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2635 (1996)
- [168] R. M. Stinson, S. K. Obendorf, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 2121 (1996)
- [169] Y. Jin, R. Y. M. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1799 (1988)
- [170] H. Cornélis, R. G. Kander, J. P. Martin, *Polymer*, **37**, 4573 (1996)
- [171] T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956)
- [172] G. P. Johari, *J. Chem. Phys.*, **105**, 7079 (1996)
- [173] A. T. Slark, *Polymer*, **38**, 2407 (1996)
- [174] D. W. McCall, W. P. Slichter, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1861 (1958)
- [175] A. Mokdad, A. Dubault, L. Monnerie, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2723 (1996)
- [176] D. Dlubek, A. Alam, H. M. Fretwell, *Verhandlungen der DPG, Frühjahrstagung Marburg, Posterbeitrag PO 5.12* (1996)
- [177] A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, **34**, 13 (1963)
- [178] V. Stannet, in: J. Crank, G. S. Park, Eds., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, 1968
- [179] T. Duncan, W. J. Koros, R. M. Felder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 209 (1983)
- [180] R. H. Peters, in: J. Crank, G. S. Park, Eds., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, 1968
- [181] J. Y. Moisan, in: J. Comyn, Ed., *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science Publishers, Belfast, 1985
- [182] M. Fischer, R. Schmid, in: H. Batzer, Herausg., *Polymere Werkstoffe, Band I: Chemie und Physik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1985

-
- [183] A. R. Berens, H. B. Hopfenberg, *J. Membr. Sci.*, **10**, 283 (1982)
- [184] S. P. Chen, J. A. D. Edin, *Polym. Eng. Sci.*, **20,1**, 40 (1980)
- [185] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Thomas, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1977
- [186] K. W. Böddeker, G. Bengston, H. Pingel, *J. Membr. Sci.*, **54**, 1 (1990)
- [187] C. K. Yeom, J. G. Jegal, K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1561 (1996)
- [188] D. B. Desai, G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **46**, 291 (1974)
- [189] C. J. Durning, W. B. Russel, *Polymer*, **26**, 119 (1985)
- [190] C. J. Durning, W. B. Russel, *Polymer*, **26**, 131 (1985)
- [191] D. R. Paul, in: R. W. Tess, G. W. Poehlein, M. J. Comstock, Eds., *Applied Polymer Science, ACS Symposium Series 285*, American Chemical Society, 1985
- [192] J. W. Carter, B. Jagannadhaswamy, *Br. Chem. Eng.*, **9**, 523 (1964)
- [193] G. Charbit, F. Charbit, J. L. Chevalier, P. Moulin, *J. Membr. Sci.*, **54**, 285 (1990)
- [194] J. Neel, Q. T. Nguyen, R. Clement, L. LeBlanc, *J. Membr. Sci.*, **15**, 43 (1983)
- [195] M. H. V. Mulder, J. O. Hendrikmann, H. Hegeman, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **16**, 269 (1983)
- [196] I. Frennesson, G. Trägårdh, B. Hahn-Hägerdahl, *Chem. Eng. Commun.*, **45**, 277 (1986)
- [197] R. Y. M. Huang, C. K. Yeom, *J. Membr. Sci.*, **51**, 273 (1990)
- [198] R. Y. M. Huang, C. K. Yeom, *J. Membr. Sci.*, **58**, 33 (1991)
- [199] R. Y. M. Huang, J. W. Rhim, in: R. Y. M. Huang, Ed., *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1991
- [200] C. Staudt-Bickel, R. N. Lichtenthaler, *Polym. Sci.*, **36** 1628 (1994)
- [201] K. W. Böddeker, *J. Membr. Sci.*, **51**, 259 (1990)
- [202] W. J. Koros, R. T. Chern, V. Stannett, H. B. Hopfenberg, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1530 (1981)
- [203] G. H. Koops, C. A. Smolders in: R. Y. M. Huang, Ed., *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1991
- [204] P. Meares, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 342 (1979)
- [205] O. Kedem, *J. Membr. Sci.*, **47**, 277 (1989)
- [206] M. Fels, R. Y. Huang, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **5**, 89 (1971)
- [207] C. K. Yeom, R. Y. M. Huang, *J. Membr. Sci.*, **67**, 39 (1992)
- [208] R. Rautenbach, R. Albrecht, *J. Membr. Sci.*, **7**, 203 (1980)
- [209] R. Rautenbach, R. Albrecht, *J. Membr. Sci.*, **25**, 1 (1985)
- [210] J.-P. Brun, C. Larchet, R. Melet, G. Bulvestre, *J. Membr. Sci.*, **23**, 257 (1985)
- [211] S. J. Doong, W. S. Ho, R. P. Mastondrea, *J. Membr. Sci.*, **107**, 129 (1995)
- [212] K. W. Böddeker, G. Bengston, E. Bode, *J. Membr. Sci.*, **53**, 143 (1990)
- [213] E. Ruckenstein, F. Sun, *J. Membr. Sci.*, **95**, 207 (1994)
- [214] T. Uragami, T. Morikawa, H. Okuno, *Polymer*, **30**, 1117 (1989)
- [215] T. Uragami, T. Morikawa, *Makromol. Chem.*, **190**, 405 (1989)
- [216] P. Aptel, N. Challard, J. Cuny, J. Neel, *J. Membr. Sci.*, **1**, 271 (1976)
- [217] R. Gref, Q. T. Nguyen, R. Clement, *Coll. Polym. Sci.*, **271**, 1143 (1993)
- [218] Q. T. Nguyen, E. Favre, Z. H. Ping, J. Neel, *J. Membr. Sci.*, **113**, 137 (1996)
- [219] L. Fritz, D. Hofmann, *Polymer*, **38,5**, 1035 (1997)

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Göritz in seiner Arbeitsgruppe Polymerphysik. Sie wurde teilweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Go 287/21-1) finanziell gefördert.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,
ein Herzliches

DANKE!

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe möchte ich für deren Hilfsbereitschaft und dem daraus resultierendem angenehmen Arbeitsklima meinen Dank aussprechen. Neben der Forschung waren es auch die zwischenmenschlichen Kontakte bei Festivitäten, Kaffeerunden und ähnlichen Dingen, die die Zeit der Promotion zu einem Lebensabschnitt machten, den ich nicht missen möchte.

Diese entspannte Atmosphäre war vor allem durch den positiven Einfluß von Herrn Prof. Dr. D. Göritz möglich. Ihm danke ich besonders für seine stete Diskussions- und Gesprächsbereitschaft und die ungezwungene Betreuung, die mir eine persönliche Gestaltung dieser Arbeit ermöglichte.

Eine namentliche Erwähnung aller Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit in irgendeiner Weise beigetragen haben, wäre zu umfangreich. Herrn PD Dr. S. Kreitmeier gilt mein Dank für fruchtbare wissenschaftliche Diskussionen und das Korrekturlesen. Frau J. Nowack führte im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit einen Teil der Messungen durch, wofür ich ihr Dank zolle. Herr M. Bachfischer konnte bei technischen Problemen immer schnell und kompetent Abhilfe schaffen.

Auch meinen Eltern habe ich dafür zu danken, daß sie mich in meinen Entscheidungen stets gefördert haben, und mir diesen Berufsweg dadurch ermöglichten.

Besonders erwähnen möchte ich meine Freundin Marion, die mich während dieser Arbeit auf meinem Lebensweg begleitete und durch vielerlei Aktivitäten mir mein Leben außerhalb der Uni bereicherte.

ISBN 3-89675-298-7