

Beiträge zur elektrokinetischen Charakterisierung
von zur Nanofiltration geeigneten
funktionalisierten Polymeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereichs Chemie

der Universität GH Essen

vorgelegt von

Karl-Heinz Muth

aus Marburg/Lahn

Essen 1999

Datum der mündlichen Prüfung: 21.12.1999

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Bandermann

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Staude

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage

Die vorliegende Dissertation habe ich selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt.

Karl-Heinz Muth

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1993 bis März 1999 am Institut für Technische Chemie des Fachbereichs Chemie der Universität GH Essen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Staude angefertigt.

Ich danke:

Herrn Prof. Dr. E. Staude

für die Anregung zu dieser Arbeit, für die gewährte Freiheit und die großzügige Unterstützung,

Herrn Prof. Dr. H. Rehage

für die Übernahme des Korreferates,

allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, den Vertiefungsstudenten und den Mit-Stipendiaten des Graduiertenkollegs,

der Deutschen Forschungsgesellschaft für die Unterstützung durch Personal- und Sachmittel

und vor allen meinen Familien.

o curas hominum! o quantum est in rebus inane!
quis leget haec? min' tu istud ais?
nemo hercule. nemo?
vel duo vel nemo.

persius, sat. I, 1-3 a.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Membranprozesse	3
2.2	Stofftransportmodelle in der Nanofiltration	6
2.3	Elektrokinetische Erscheinungen	16
2.3.1	Die elektrische Doppelschicht	16
2.3.2	Die vier elektrokinetischen Effekte	18
3	Experimenteller Teil	32
3.1	Polymere	32
3.2	Probenherstellung - Membranen und dichte Filme	42
3.3	Filtration	44
3.4	Elektrokinetische Messungen	46
4	Ergebnisse	53
4.1	Polymermodifikationen	53
4.2	Filtrationsexperimente	56
4.3	Elektrokinetische Messungen	59
5	Zusammenfassende Diskussion und Bewertung	98
5.1	Ergebnisse der Polymermodifikationen	99
5.2	Ergebnisse der Filtrationsexperimente	101
5.3	Ergebnisse der elektrokinetischen Messungen	102
6	Ausblick - Untersuchungsbedarf und Anwendungsmöglichkeiten	112
7	Literaturverzeichnis	114
8	Anhang	120
8.1	Geräte	120
8.2	Chemikalien	120

Zusammenfassung

Nanofiltration ist ein vergleichsweise neues Trennverfahren, dessen interessante Anwendungsmöglichkeiten noch nicht vollständig ausgelotet sind, wiewohl in der letzten Zeit eine ganze Reihe von Separationsproblemen, die mittels Nanofiltration gelöst werden könnten, an Bedeutung gewonnen haben. Zudem verspricht die Nanofiltration gegenüber konkurrierenden Trennverfahren eine deutliche Energieersparnis.

Nanofiltration kann nur optimal auf die Trennungen, die innerhalb ihrer Möglichkeiten liegen, angepaßt werden, wenn ihre Funktionsweise bekannt ist. Der druckgetriebene Ionentransport durch eine Nanofiltrationsmembran wird durch ihre Porenstruktur ermöglicht und durch ihre elektrochemischen Eigenschaften stark beeinflußt. In dieser Arbeit wurde ein Versuch unternommen, über Strömungspotentialmessungen Zugriff auf diese elektrochemischen Eigenschaften zu erhalten.

Dazu wurden zuerst auf der Basis von Polysulfon negativ geladene Polymere mit unterschiedlichen Festladungsdichten hergestellt. Die Materialien wurden charakterisiert und zur Herstellung von Nanofiltrationsmembranen verwendet. Durch Messungen des Rückhaltes, des Flusses und der Selektivität gegen verschiedene Ionen konnte gezeigt werden, daß sich aus den o.g. Materialien asymmetrische Membranen herstellen lassen, die die Kriterien für Nanofiltrationsmembranen erfüllen.

Nachdem die meßtechnischen Grundlagen für Strömungspotentialmessungen in einer Plattenmeßzelle (Überströmmessungen) geschaffen waren, wurden neben den o.g. sulfonierten Polysulfonen weitere Polymere vermessen, dabei wurde neben Art und Anzahl der funktionellen Gruppen auch das Polymergerüst variiert.

An exemplarischen Messungen wurde der Einfluß von Veränderungen der Oberflächen festgestellt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß Überströmmessungen dazu taugen, chemische Veränderungen einer Oberfläche zu dokumentieren, vorausgesetzt, die Oberflächenmodifizierung beeinflußt die elektrische Doppelschicht.

Durch konzentrationsabhängige Messungen wurde versucht, die Meßergebnisse auf theoretische Modelle der elektrokinetischen Erscheinungen zu beziehen. Durch die Korrelation von Polymercharakteristika und elektrokinetischer Daten wurden Zusammenhänge sichtbar, die Aussagen über die Zusammensetzung der unbekanntes Oberflächen kommerzieller Membranen erlauben.

Die elektrokinetische Charakterisierung von Oberflächen nutzt mit der Messung der druckabhängigen Änderung des Strömungspotentials einen relativ einfach zu verfolgenden Vorgang, verlangt aber trotz eines geringen meßtechnischen Aufwandes umfangreiche Kenntnis über die Abhängigkeit der Ergebnisse von meßtechnischen Einflüssen. Wenn auf die Einhaltung einer Reihe von Randbedingungen geachtet wird, steht mit einiger Erfahrung in der Interpretation der Ergebnisse ein Charakterisierungsverfahren zur Verfügung, das schnell, einfach und preiswert ist und eben dadurch vielen alternativen Verfahren überlegen.

1 Einleitung

Eine Trennoperation, die erst kürzlich den Eingang in die Technik gefunden hat, ist die Nanofiltration. Allgemeines Augenmerk richtet sich auf diesen neuen Membranprozeß, da das Leistungsprofil der Nanofiltration bei vielen aktuellen Anwendungsproblemen Lösungsmöglichkeiten jenseits der herkömmlichen Verfahren verspricht. Sie ist im allgemeinen wirtschaftlicher als die bisher im gleichen Aufgabenfeld oft eingesetzte Umkehrosmose und inzwischen auch als kostengünstige Alternative zu Nicht-Membran-Verfahren anerkannt /1/. Nanofiltration ist eine beachtenswerte Trennoperation in einer Zeit, in der der Gesetzgeber höhere Anforderungen an die Trink- und Brauchwasserqualität stellt: Mit ihrer Hilfe lassen sich sowohl allgemein hohe Salzfrachten reduzieren als auch gezielt Schwermetallkonzentrationen vermindern. Außer zur Reduktion der Wasserhärte ist die Nanofiltration auch im Bereich niedermolekularer organischer Kontaminationen einsetzbar.

Nanofiltrationsmembranen verfügen nicht über die Entsalzungsleistungen der Umkehrosmosemembranen, aber wenn diese nicht erreicht werden müssen, hat die Nanofiltration klare Vorteile gegenüber der Umkehrosmose: Infolge der höheren Flußleistungen ist ein deutlich geringerer Arbeitsdruck notwendig, bei gleicher Permeatleistung sinkt somit der Raumbedarf einer Anlage, die Investitions- und auch die Betriebskosten lassen sich ebenfalls erheblich reduzieren. Nanofiltration trennt in einigen Bereichen selektiv. Da eine Behandlung durch Nanofiltrationsmembranen nicht zu einer vollständigen Entsalzung führt, entsteht auch kein so hoher, der Produktflußrichtung entgegenstehender osmotischer Druck. Oft ist es ja auch völlig ausreichend, höher geladene Kationen abzutrennen, z.B. Schwermetalle (Pb^{2+} , Cd^{2+} usw.) oder Härtebildner (Ca^{2+} , Mg^{2+}), eine genügende Wasserqualität ist für viele Anwendungen dann bereits erreicht.

Ein oft genanntes Beispiel für die selektive Trennung mit Nanofiltrationsmembranen in der Industrie ist die gleichzeitige Molkeentwässerung und -entsalzung. In der Vergangenheit wurde hier das nämliche Ziel in zwei Stufen erreicht: entsalzt mittels Elektrodialyse, entwässert mittels Umkehrosmose (ein Verdampfungsschritt schließt sich in jedem Fall an). Für ein anderes Trennproblem gibt es noch kein Rezept für die Nanofiltration: die Nitratreduktion in Grund- oder Oberflächenwasser. Hier wird das betreffende Wasser in einer

Umkehrosmoseanlage vollentsalzt und anschließend mit Kalkmilch entsäuert und aufgehärtet (dabei entstehen Kosten von bis zu 0,70 DM/m³ (1985) /2/).

Die Nanofiltration wird eingesetzt und weiter propagiert, ohne daß die Funktionsweise im einzelnen bekannt ist. Anders ausgedrückt: Ein vertieftes Verständnis der Nanofiltration würde dazu zwingen, Trennprobleme schärfer zu definieren und die Möglichkeit bieten, Membranen und Prozesse besser an die gestellten Aufgaben anzupassen.

In der Literatur ist derzeit neben eher speziellen Modellvorstellungen nur ein kleinster gemeinsamer Nenner auf sehr niedrigem Niveau auszumachen. Die Struktur von Nanofiltrationsmembranen ist dichter als die der Ultrafiltrationsmembranen, aber weiter als bei Umkehrosmosemembranen, die Existenz von diskreten Poren ist umstritten /3,4/. Die Trennwirkung beruht neben den Einflüssen aufgrund der Membranomorphologie wesentlich auf der Festladung der Membranmatrix. Bei näherem Hinsehen scheint gerade das Zusammenwirken von Porenradien und Festladungen für die Trenneigenschaften entscheidend zu sein. Dabei besteht weniger ein Defizit bei der Untersuchung der Leistungen von Nanofiltrationsmembranen (recht umfassend: /5,6/) als bei der Bestimmung der elektrischen Oberflächeneigenschaften (im Betrieb!) und bei der Einschätzung der Auswirkungen dieser Ladungsverhältnisse auf die Separation /7/.

Ein denkbarer Weg, um zu Informationen auf diesem Gebiet zu kommen, ist die Herstellung von Membranen mit abgestuften Festladungsdichten. Diese sollten allgemein aus geladenen, membranbildenden Polymeren mit variierendem Anteil der die Ladung tragenden funktionellen Gruppe in der Kette zugänglich sein (über den Beitrag der Adsorption von Ionen zur Festladungsdichte vgl. /8/). Die Ermittlung der zugehörigen elektrokinetischen Daten ist unter Berücksichtigung der engen Poren von Nanofiltrationsmembranen und der hohen Ladungsdichte der substituierten Polymere mit Schwierigkeiten behaftet. Neben der Entwicklung einer Vergleichsbasis zur reinen Membrancharakterisierung auf elektrokinetischem Wege versprechen solche Messungen zumindest in der Theorie, Aufschluß geben zu können über mögliche Wechselwirkungen zwischen Oberflächen und Lösungsinhaltsstoffen.

In diesem Rahmen stellt sich dann auch die Frage nach den Grenzen dessen, was mittels elektrokinetischer Untersuchungen auf diesem Feld erfahren werden kann.

2 Grundlagen

2.1 Membranprozesse

Auf Membranprozessen basierende Trennverfahren haben sich als eigenständige Gruppe von verfahrenstechnischen Grundoperationen in der industriellen Anwendung, in Forschung und Umweltschutz und darüber hinaus etabliert. Derzeitige Entwicklungen zielen zum einen auf eine Erweiterung der Trennbereiche und zum anderen auf maßgeschneiderte Lösungen spezieller Trennprobleme. Zu ersterer gehören Arbeiten zur Verbesserung der Temperatur-, Säure- und Laugen- sowie Lösungsmittelbeständigkeit oder zur Reduktion von unerwünschten Wechselwirkungen mit Lösungsinhaltsstoffen, der zweiten Entwicklungsreihe sind z.B. Untersuchungen zur selektiven Trennung von Stoffgemischen mit ähnlichen Eigenschaften, die durch klassische Trennverfahren nicht oder nicht mit vertretbarem Aufwand erreicht werden können, zuzuordnen.

Vorteile von Membranverfahren liegen auf der Hand: Da im allgemeinen - anders als bei den meisten klassischen Verfahren - kein thermisch bedingter Phasenübergang erfolgt, fallen geringere Energiekosten an, zudem gibt es für viele temperaturempfindliche Substrate - gerade im Hinblick auf die in verstärkter Entwicklung begriffene Biotechnologie - oft keine Alternative. Zu den relativ geringen Energiekosten bei Normaltemperatur kommen als Vorteile noch der kontinuierliche Durchsatz, die einfache Wartung und der flexible Modularaufbau. Letzterer ist insbesondere wegen der begrenzten Standzeiten der Membranen wichtig. Allerdings ist darauf hinzuweisen, daß in jedem Falle zwei unterschiedlich zusammengesetzte Stoffströme erhalten werden, so daß immer eine Flüssigkeitsmenge einer weiteren (abschließenden) Behandlung bedarf.

Neben der Anreicherung von Wertstoffen in der industriellen Produktion tritt in den letzten Jahren der Einsatz der Membrantechnik im Umweltschutz immer mehr in den Vordergrund. Dabei eignen sich Membranen nicht nur zur Verhinderung von Schadstoffemissionen (präventiver Umweltschutz), sondern auch zur Behandlung bereits kontaminierter Wässer. Gerade im urban überprägten Raum mit seinen mannigfaltigen anthropogenen Einflüssen sind weitreichende Maßnahmen zum Schutz von Boden und Grundwasser erforderlich. Die dabei zu behandelnden komplexen Systeme, in denen naturgemäß wasserlösliche oder über andere

Mechanismen mobilisierte (solubilisierete) Schadstoffe dominieren, stellen gesteigerte Anforderungen an die verfügbaren Technologien. Die noch nicht gänzlich ausgeloteten Separationsmöglichkeiten der Nanofiltration, einem vor allem im letzten Jahrzehnt aufkommenen und zwischen den eingeführten druckbetriebenen Verfahren Umkehrosmose (UO) und Ultrafiltration (UF) anzusiedelnden Filtrationsverfahren, gelten als vielversprechend. So halten Bowen und Mukhtar /4/ die Entwicklung von Nanofiltrationsmembranen für einen der wichtigsten Fortschritte der letzten Zeit in der Membrantechnologie. Dabei wurden Membranen mit "Nanofiltrationseigenschaften" in der Vergangenheit zumeist von der Umkehrosmose vereinnahmt, Bezeichnungen wie Niederdruckumkehrosmosemembranen /9-11/ oder loose reverse osmosis membranes /3/ stehen für diese Einschätzung. Im Gegensatz dazu ist allerdings die Herkunft des Begriffes Nanofiltration (NF) von der Ultrafiltration her bezeugt. Conlon gibt 1985 an, daß die FilmTec-Corporation den FT50 genannten Membranen aus ihrem Ultrafiltrationssortiment den Namen NF50 in Anlehnung an den hypothetischen Porendurchmesser von 1 nm gab und damit den Namen geprägt hat /1/. Die Bezeichnung und das Bewußtsein, daß weder die Subsummierung unter UO noch unter UF der Nanofiltration vollständig gerecht wird, setzen sich jedoch nur langsam durch, wie die folgenden Titel von Veröffentlichungen der letzten Jahre belegen:

- 1988 Nanofiltration Membranes broaden the use of membrane separation technology /12/
- 1988 Nanofiltration extends the range of membrane filtration /13/
- 1990 Separation potential of nanofiltration membranes /14/
- 1994 Consider nanofiltration for membrane separations /15/.

Die Einteilung der druckgetriebenen Membranprozesse unter Einbeziehung der NF erfolgt nach der Größe der Porenradien (oder - damit korrespondierend - dem Durchmesser der zurückzuhaltenden Teilchen) oder nach dem Druckbereich, in dem sie eingesetzt werden.

Tab. 2.1: Einteilung druckgetriebener Membranprozesse.

<u>Bezeichnung</u>	<u>Porendurchmesser</u>	<u>Druckbereich</u>
Mikrofiltration (MF)	> 0.1µm	0.5 - 2 bar
Ultrafiltration (UF)	> 3 nm	1 - 10 bar
Nanofiltration (NF)	1 - 3 nm	10 - 30 bar
Umkehrosmose (UO oder RO)	0.1 - 1 nm	- 150 bar

Daß die Abgrenzungen hier eher vage sind, liegt in der Natur der Sache. Die Porendurchmesser unterliegen einer mehr oder weniger breiten Verteilung, Teilchendurchmesser hängen von den Randbedingungen in der Lösung ab, hier helfen auch die oft genannten Molmassenausschlußgrenzen (MWC0 molecular weight cut off) nicht entscheidend weiter. Je nach Art des herangezogenen Experimentes variieren auch die Unwägbarkeiten (Deckschichtbildung usw.). Gelöste Polymerknäuel gleicher Molmasse haben je nach Konzentration unterschiedliche Dimensionen, Proteine gleicher Molmasse können unterschiedlich starr und vor allem unterschiedlich geformt sein. Das Verhalten niedermolekularer Stoffe gegenüber Membranen wird ohnehin weniger von ihrer Größe oder ihrer Molmasse als vielmehr durch ihre übrigen Eigenschaften bestimmt (Polarität, Ladung, Löslichkeit in der Membranphase). Zudem werden Membranen mit einem Porendurchmesser ≤ 2 nm per definitionem als "dicht" bezeichnet, was dem Gebrauch von "feinporig" (im englischen neben finely porous auch noch microporous) zur Beschreibung des selben Sachverhaltes nicht im Wege zu stehen scheint. In Anbetracht der Schwierigkeiten und Unsicherheiten bei der Bestimmung von Poren in diesem Größenbereich sollte dies nicht weiter verwundern. Bei der Wahl des Druckbereiches ist zusätzlich der osmotische Druck (UO) oder der Feststoffanteil (MF) der Lösungen zu berücksichtigen.

Während die Mikrofiltration der herkömmlichen Filtration noch am nächsten steht und für die Ultrafiltration allgemein ein Siebmechanismus anerkannt ist, hängt die Einschätzung der Funktionsweise der Umkehrosmose stark von der jeweils gewählten Modellvorstellung über den Transport durch die Membran ab. Dabei eröffnet sich alsbald die Erkenntnis, daß Zusammenhänge hier in keinem Falle monokausal zu erklären sind: Es lassen sich experimentelle Belege für gegensätzliche Modelle finden. Dabei führen auch bei der UO Modelle, deren Randbedingungen deutlich nicht mehr gültig sind, und die für die UF entworfen wurden, nicht selten zu guten Ergebnissen, wie schon in /16/ für Poren-Fluß-Modelle festgestellt wurde (dort und in /17/ sind Übersichten über Modelle und Theorien zur UO in einer Auswahl zu finden).

Aber selbst bei der UF, über deren Prinzip (Größenausschluß) allgemeine Einigkeit herrscht, ist die Trennleistung nicht nur von der Porengröße, sondern oft auch in erheblichem Maße von Wechselwirkungen zwischen Substrat und Membranmatrix abhängig. Die entscheidenden Abmessungen von Membranstruktur und Partikel sind in einer Größenordnung, bei der die

Einflüsse der Oberflächen (Phasengrenzflächen!) immer mehr in den Vordergrund treten; eine Problematik, die in der Kolloidchemie eine entscheidende Rolle spielt.

Auf die Nanofiltration werden nun Theorien und Modelle aus UO und UF gleichermaßen angewendet, unterstützt von zahlreichen analytischen Techniken. Bei der Diskussion um Existenz und Größe von Poren sind hier vor allem die hochauflösenden mikroskopischen Techniken zu nennen (REM - Raster-Elektronen-Mikroskopie, KFM - Kraftfeldmikroskopie /18/). Darüber hinaus scheint das gesamte verfügbare Spektrum an Untersuchungsmethoden Einsatz gefunden zu haben - von der Impedanzspektroskopie /19/ bis zu röntgenologischen Untersuchungen /20/, um nur einige Beispiele zu nennen.

2.2 Stofftransportmodelle in der Nanofiltration

Auch die entsprechenden theoretischen Ansätze werden auf die NF übertragen und ggf. gemäß neuerer experimenteller Daten modifiziert. Auf umfassende oder gar weitschweifige Ableitungen wird an dieser Stelle verzichtet, die wichtigsten Modelle (nach der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, das Modell der feinporigen Membran, das Lösungs-Diffusions-Modell) werden in /17/ behandelt, als Beispiele für weitergehende und neuere Betrachtungen seien /10/ und /21/ genannt.

Die zugrundeliegenden Modellvorstellungen über den Stofftransport werden im folgenden nur kurz charakterisiert und hinsichtlich ihrer Aussagekraft bezüglich der NF bewertet. Dazu werden als *Kriterien* die Trennleistungen der NF (unter ausgewählten Bedingungen; Modelllösungen) herangezogen.

1. Der Salzzückhalt bei gleichem Fluß ist von der Salzkonzentration abhängig (je geringer die Salzkonzentration, um so höher der Rückhalt, vgl. auch /22/).
2. Mit steigendem Fluß (bzw. steigender Druckdifferenz) wächst der Rückhalt (allerdings nicht linear) und erreicht einen Grenzwert deutlich unter 100%.
3. NF-Membranen zeigen Selektivität gegen unterschiedliche Ionen. Der Rückhalt eines Ions läßt sich bei ansonsten konstanten Randbedingungen durch Zugabe geringer Mengen eines anderen Ions gleichen Ladungsvorzeichens aber unterschiedlicher Beweglichkeit entscheidend beeinflussen (sog. "Aussalzen").

Lösungs-Diffusions-Modell

Gelöste Substanz und Lösungsmittel haben unterschiedliche Löslichkeiten und unterschiedliche Diffusionskoeffizienten in einer als Kontinuum aufgefaßten Membran. Der Transport erfolgt aufgrund von Diffusions- und Konzentrationsgefälle ausschließlich diffusiv, konvektiver Salztransport wird nicht berücksichtigt. Die Flüsse der einzelnen Substanzen werden als nicht gekoppelt betrachtet. Außerdem werden elektrische Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Ionen nicht erfaßt, da nur das chemische Potential als Triebkraft für den Salztransport angenommen wird.

Daraus ergibt sich, daß bei nicht gekoppeltem Salz- und Wasserfluß der Salztransport druckunabhängig wäre. O.m.a.W.: Durch Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz (also der Zunahme des Lösungsmittelflusses bei konstant bleibendem Salztransport) ließe sich der Salzurückhalt bis auf 100% erhöhen.

Darüber hinaus ist nach diesem Modell der Salzurückhalt für einen vorgegebenen transmembranen Fluß nicht von der Salzkonzentration abhängig, was sich leicht experimentell widerlegen läßt (s. Kriterium 1).

Nach dem Lösungs-Diffusions-Modell lassen sich also die bei der NF gemachten Beobachtungen nicht erklären. Erweiterte Lösungs-Diffusions-Modelle existieren v.a. für organisch-wäßrige Systeme und sind hier nicht weiter von Belang, obwohl hierbei der Einfluß des Druckes auf das Substrat berücksichtigt wird. Allerdings ist die Substratkonzentration bei solchen Trennungen wesentlich größer als in Salzlösungen und damit auch das partielle molare Volumen.

Phänomenologisches Modell

Dieser Ansatz wurde von Kedem und Spiegler /23/ auf Basis der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse entwickelt. Über den Stavermannschen Reflexionskoeffizienten wird eine Kopplung zwischen Salz- und Wassertransport einbezogen. Daraus ergibt sich, daß bei sehr hohen Flüssen (drastischem Vorherrschen des konvektiven Flusses) die Permeatkonzentration der Konzentration der Porenflüssigkeit entspricht; der Rückhalt erreicht also nicht 100% (Kriterium 2). Jedoch beschreibt der Ansatz von Kedem und Spiegler die Abhängigkeit des Rückhaltes von der Konzentration nicht. Auf die Permeation unterschiedlicher, in Konkurrenz stehender Ionen ist dieser Ansatz ebensowenig anwendbar. Gleiches gilt für den von Perry und Linder /24/ erweiterten Ansatz.

Erweiterte Nernst-Planck-Gleichung

Die Flüsse einzelner Ionen in konvektionsfreien Flüssigkeitsschichten infolge eines elektrochemischen Potentialgefälles werden von der Nernst-Planck-Gleichung beschrieben. Diese wurde auf Membranen angewandt und von Schlögl /25/ für feinporige Membranen unter Berücksichtigung des konvektiven Transportes von Salz und Lösungsmittel (gekoppelter Transport) erweitert. Besonders im angelsächsischen Sprachraum wird vom Modell der feinporigen Membran gesprochen (FPM - finely porous membrane).

Zur Zeit werden von einigen Arbeitsgruppen Anpassungen des Modells im Hinblick auf das Verständnis des Transportes durch NF-Membranen vorgenommen /4,26/. Um zeigen zu können, wie unterschiedliche Modellvorstellungen vom Separationsmechanismus der NF zu abweichenden Interpretationen führen, obwohl von der gleichen Basis (FPM) ausgegangen wird, sei dieses Modell kurz angesprochen.

Nach der erweiterten Nernst-Planck-Gleichung gilt für den Fluß J der Ionensorte i durch die Membran

$$J_i = -D_{i,p} \frac{\delta c_i}{\delta x} - \frac{z_i c_i F D_{i,p}}{RT} \frac{\delta \Psi}{\delta x} + k_{i,c} c_i J_v \quad (2-1)$$

J_i	Ionenfluß für die Ionensorte i (bezogen auf die Membranfläche) (m/s)
$D_{i,p}$	Diffusionskoeffizient für die Ionensorte i (m^2/s)
c_i	Konzentration der Ionensorte i (Mol/L)
x	Ortskoordinate (m)
z	elektrochemische Wertigkeit
F	Faradaykonstante (96484,46 C/Mol)
R	allgemeine Gaskonstante (8,314 J/Mol K)
T	absolute Temperatur (K)
Ψ	elektrisches Potential (V)
$k_{i,c}$	Hinderungsfaktor
J_v	Volumenfluß (bezogen auf die Membranfläche) (m/s)

Die Summanden auf der rechten Seite bezeichnen (von links) den Transport aufgrund Diffusion, elektrischem Feldgradienten und infolge Konvektion (hier ist die Kopplung zwischen Wasser- und Salzfluß enthalten). Die weitere Vorgehensweise ist nun, meßbare

Größen der Gleichung zu ermitteln und zur Bestimmung der unbekanntenen Größen einsetzbare Randbedingungen zu finden (Beispiele für Randbedingungen sind: Elektroneutralität in der Lösung, kein Netto-Stromfluß durch die Membran, Donnan-Potentiale an beiden Grenzflächen Membran/Lösung usw.). Nachfolgend ist das resultierende Gleichungssystem numerisch zu lösen.

In der Auswahl der hierzu getroffenen Vereinfachungen und in den mechanistischen Modellvorstellungen unterscheiden sich die zu diesem Problemfeld veröffentlichten Arbeiten (Beispiele für Vereinfachungen sind: Alle Poren haben gleiche Porendurchmesser, der Gradient des elektrischen Feldes ist über die gesamte Membran konstant usw.). Die meisten Überlegungen setzen aber am konvektiven Term an, wobei die Deutung des sog. Hinderungsfaktors $k_{i,c}$ als Ansatzpunkt dient. Dresner /27/ diskutiert Wechselwirkungen mit den Festionen des Membranmaterials. Tremblay /26/, Mehdizadeh und Dickson /28/ sowie Bowen und Mukhtar /4/ geben unterschiedliche Deutungen, die aber alle auf einer Reibung zwischen Substrat und Porenwand basieren. Als Schlüsselgröße wird das Verhältnis zwischen Ionen- und Porenradius ausgemacht. Dies erklärt aber in der NF beobachtbare Erscheinungen wie das in Kriterium 3 beschriebene "Aussalzen" nicht. Hier kann ein durch den Radienvergleich angedeuteter Siebeffekt zur Erklärung nicht herangezogen werden. Dies wird auch durch Untersuchungen von Tsuru /3/ bestätigt.

In jedem Falle bedarf eine Lösung der nach obigem Ansatz erhaltenen Differentialgleichungssysteme der Ermittlung einer ganzen Reihe von Meßgrößen, die durch die eingesetzte Membran oder durch die Eigenschaften der Lösung bestimmt werden. Dabei müssen - je nach Ansatz - nicht immer alle der hier aufgezählten Größen bestimmt werden. Zumeist werden jedoch benötigt: Dicke der Membran (resp. der Aktivschicht bei asymmetrischen oder bei Composit-Membranen), Porosität der Membran, Festladungskonzentration in der Membran, Wandpotential der Porenwände /29/, Beweglichkeit der unterschiedlichen Ionen in der Membran (Schlepp-Effekt des Lösungsmittels fällt evtl. weg), die Membrankonstante A und letztlich der Hinderungsfaktor k.

Die meisten dieser Größen sind für sich genommen bereits schwer zu bestimmen, oft beeinflussen sie sich aber auch noch gegenseitig: So ist z.B. die Festladungskonzentration über den pH-Wert eine Funktion des Dissoziationsgrades der geladenen Gruppen (ohne Berücksichtigung adsorbierter Ionen als "Quasi-Festladungen" /8/). Diese Dissoziation verändert den Quellungsstatus der Membran und darüber die geometrischen Größen wie Membrandicke und Porendurchmesser. Die Bestimmung der Quellung der Aktivschicht ist bei asym-

metrischen Membranen über die Wasseraufnahme nur unter Vorbehalt möglich (Extrapolation der Werte der Stützschrift auf die Aktivschicht), bei Composit-Membranen (verschiedene Materialien) ist dieser Wert auf diesem Wege gar nicht zugänglich. Zur Ermittlung der Peclet-Zahl in der Membran /10/ werden i.a. einige Vereinfachungen getroffen. Die Porenradialverteilung wird vorgegeben, zumeist werden aber Iso-Poren angenommen. Für die Strömung in den Poren wird ein Kolbenprofil angenommen. Die Porengeometrie wird als zylindrisch vorausgesetzt. Nun muß aus den Flußdaten die Peclet-Zahl ermittelt werden (bei Elektrolytlösungen unter Vernachlässigung des 1. elektrokinetischen Effektes), dafür müssen aber jeweils zwei der drei fehlenden Größen auf anderem Wege bestimmt werden: entweder der mittlere Porenradius oder die Länge der Poren (im einfachsten Fall gleich der Dicke der Aktivschicht) oder die Porosität.

Für die Beweglichkeit der Ionen in der freien Lösung ist auch ein Schlepp-Effekt des Lösungsmittels bestimmend. Unter räumlichen Einschränkungen (Membranporen) kann dieser teilweise entfallen.

Diese unvollständige Anführung von Schwierigkeiten zur Ermittlung von Größen, die für die Lösung der Gleichungssysteme nach der erweiterten Nernst-Planck-Gleichung benötigt werden, zeigt deutlich, daß dieses Verfahren für praktische Zwecke keine Bedeutung besitzt.

Nanofiltrationsmembranen sind i.a. geladen; der Einfluß der Membranladung ist für die Trennleistung bestimmend. Darum ist gerade die Ermittlung von Eigenschaften, die mit der Ladung der Membran (bzw. der Porenwände) zusammenhängen, von besonderer Wichtigkeit für das Verständnis der Separationsmechanismen bei der NF. Nicht zuletzt deshalb forderten Yaroshchuk und Staude in ihrer grundsätzlichen Betrachtung zur Filtration durch geladene, feinporöse Membranen /7/ nachdrücklich die Ausweitung der Kenntnisse über elektrokinetische Vorgänge an den Grenzflächen bei der Membranfiltration. Nachfolgend wird ein Modell vorgestellt /10,30/, daß die Trenneigenschaften von NF-Membranen vor allem aus elektrokinetischen Vorgängen erklärt. Die angebotene Erklärung erfüllt auch - zumindest in der Theorie - die weiter oben für die Eignung eines Modells vorgegebenen Kriterien.

Auf die Grundlagen (Theorie - Meßtechnik - Interpretation) der elektrokinetischen Erscheinungen, soweit sie im Sachzusammenhang dieser Arbeit relevant sind, wird in Abschnitt 2.3 näher eingegangen. Im folgenden wird nur das abgeleitete Transportmodell dargestellt.

Elektrokinetischer Salzrückhalt /5,10,30/

Ausgangspunkt ist die Beobachtung, daß Ionen auch dann von porösen Materialien zurückgehalten werden, wenn die Ionendurchmesser (unter Berücksichtigung der Hydrathüllen) kleiner sind als die Porendurchmesser. Beobachtungen dieser Art wurden in der Vergangenheit bei einer Vielzahl von Materialien gemacht: Tone, poröse Gläser, Ionenaustauscherharze etc. Beim Kontakt mit einer Elektrolytlösung bildet sich an der Grenzfläche fest/flüssig eine elektrochemische Doppelschicht aus /31/. Infolge der dichteren Anordnung von Ladungszentren resultiert ein von der Umgebung verschiedenes, senkrecht zur Oberfläche verlaufendes elektrisches Potential. Erst in einigem Abstand von der Oberfläche des Festkörpers geht das Potential in das der freien Lösung über. Bei einer Relativbewegung der Flüssigkeit parallel zur Oberfläche bildet sich durch einen Netto-Ladungstransport (durch die Scherkraft der Strömung werden Ionen verschoben) ein Strömungspotential in Strömungsrichtung aus, es resultiert quasi ein zweites Feld, diesmal parallel zur Oberfläche. Zwei Abstraktionsschritte führen zum Modell einer Membran: Als erstes werden die o.g. Vorgänge auf die Innenflächen einer Kapillare bezogen. Als Bündelung solcher paralleler Kapillaren läßt sich schließlich die Aktivschicht einer Membran vorstellen. Der konvektive Fluß durch die Poren aufgrund eines Druckgradienten führt zu einem Strömungspotential, aus dem wiederum ein elektromigrativer Fluß von Ionen in die Gegenrichtung resultiert (Abb. 2.1).

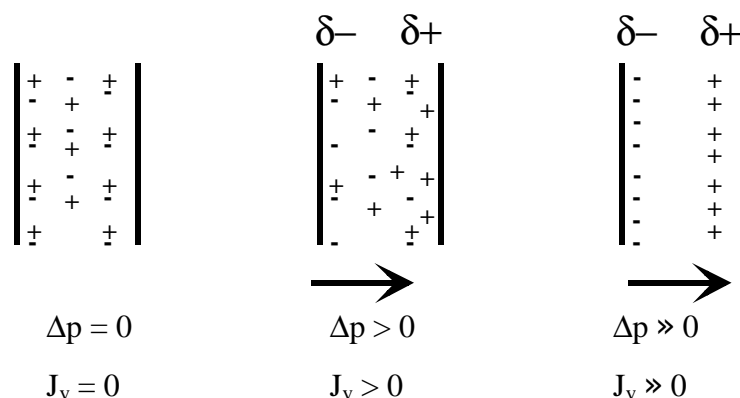


Abb. 2.1: Entstehung eines elektrischen Feldes durch Ladungsverschiebung, negative Festionen werden angenommen.

Unter der Annahme einer negativ geladenen Kapillar-Oberfläche befinden sich aufgrund des Donnan-Ausschlusses wesentlich mehr Kationen (hier: Gegenionen) in der Porenflüssigkeit als Anionen. Für die Lösung gilt natürlich (Elektroneutralität):

$$c_{K^+} = c_{A^-} \quad (2-2)$$

c_{K^+}, c_{A^-} Konzentration der Kationen, resp. Anionen (Mol/L)

In der Membran jedoch:

$$c_{K^+} = c_{A^-} + c_{F^-} \quad (2-3)$$

c_{F^-} Konzentration der Festionen (Mol/L)

Ist $c_{F^-} \gg c_{A^-}$, überwiegen bei den freien Ionen in der Membran die Kationen gegenüber den Anionen entsprechend deutlich. Für ein Kation läßt sich die Lage in der Membran, wie in Abb. 2.2 vereinfacht dargestellt, beschreiben.

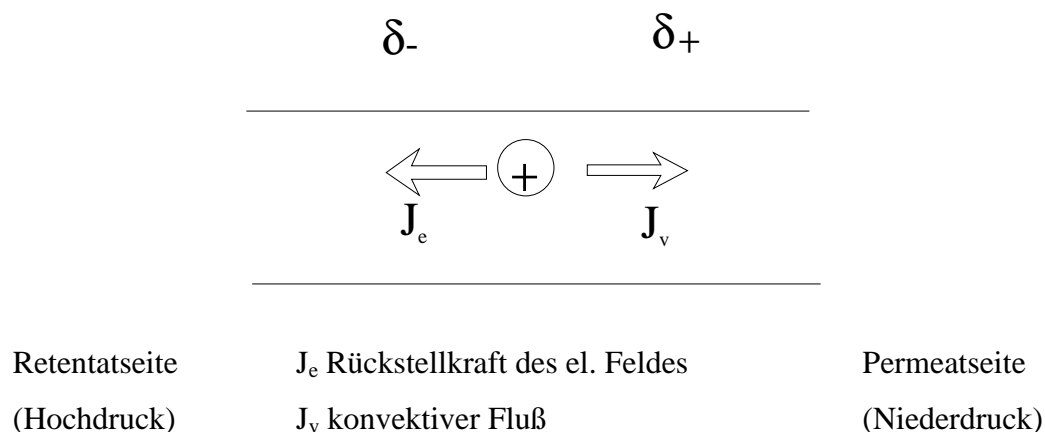


Abb. 2.2: Kation in einer Kapillare unter Einfluß von Scherkraft und elektrischem Feld.

Infolge des konvektiven Flusses (Druckgradient) wird das Gegenion zur Permeatseite transportiert. Die Elektroneutralitätsbedingung für den Transport durch die Membran hat aber zu einem Gleichgewichtszustand beim Ladungstransport und damit zu einem konstanten Strömungspotential geführt. Während die Scherkraft infolge des Druckgradienten auf das Lösungsmittel und das Kation gleichermaßen wirkt, unterliegt nur das Gegenion der Rückstellkraft im elektrischen Feld: Die Konzentration an Elektrolyten im Permeat ist geringer als in der Porenflüssigkeit. O.m.a.W.: Die Membran zeigt einen Salzzrückhalt. Anzumerken

bleibt, daß für jedes ins Permeat ausgetragene Kation ein Anion die Membran passieren und demzufolge ein weiteres Anion aus der konzentrierteren Lösung der Hochdruckseite in die Membran übertreten muß - trotz der relativ hohen Konzentration an gleichnamig geladenen Festionen (Coionen).

In der Erklärung der bei der NF auftretenden Besonderheiten ist das Modell des elektrokinetischen Salzzurückhaltes den zuvor diskutierten Vorstellungen überlegen: Das sich bei vorgegebener Geometrie aufbauende Strömungspotential ist bei höheren Konzentrationen immer niedriger als bei geringeren (Rückleitung, s. dazu auch Abschn. 2.3). Mit der kleineren Rückstellkraft wird auch der Rückhalt geringer (Kriterium 1). Außerdem nimmt mit abnehmender Elektrolytkonzentration die Debye-Länge zu $\propto 1/\sqrt{c}$. Damit wird das Wandpotential schlechter abgeschirmt, der Coionen-Ausschluß steigt und damit der Rückhalt. Wird, bei höheren Konzentrationen, die Debye-Länge klein gegen den Porendurchmesser, verschwindet das Potential im Kern der Pore, so daß dort eine nahezu unbehinderte Passage des Elektrolyten möglich wird: Der Rückhalt sinkt. Die auf die Ionen wirkende elektrostatische Rückstellkraft läßt sich im Ansatz mit dem Hinderungsfaktor $k_{i,c}$ aus der erweiterten Nernst-Planck-Gleichung identifizieren (Gl. 2-1). Die dort meist vorgeschlagene "Reibungskraft" in Abhängigkeit vom Verhältnis Ionenradius/Porenradius ist ja zu starr definiert, als daß sie diverse experimentelle Befunde erklären könnte (z.B. in /33/). Beim Modell des elektrokinetischen Rückhaltes wird die Wirkung dieses Hinderungsfaktors in seiner Abhängigkeit von weiteren Filtrationsparametern beschrieben. Der Zusammenhang zwischen den Schlüsselgrößen Wandpotential, Porenradius und Konzentration der Lösung läßt sich am besten in der von Probstein /30/ gewählten Darstellung aufzeigen (Abb. 2.3).

Bei gegebenem Porendurchmesser steigt der Rückhalt mit sinkenden Konzentrationen (die Debye-Länge wird größer). Ein höheres Wandpotential (in der Abb. Ausgangspunkt der Kurven an der Porenwand) führt zu einem höheren Rückhalt. Schließlich wird bei steigenden Flüssen der diffusive Anteil des Flusses durch den konvektiven Teil zunehmend überlagert. Mit steigendem Fluß steigt also auch der Rückhalt, bis bei sehr hohen Flüssen die Permeatkonzentration der Porenkonzentration entspricht, die ja durch elektrostatische Wechselwirkungen mit der Porenwand und Donnan-Gleichgewicht immer geringer als die Konzentration der Ausgangslösung ist (Kriterium 2). Wie beim Experiment beobachtet, strebt der Rückhalt mit steigendem Fluß einem Grenzwert unter 100% zu.

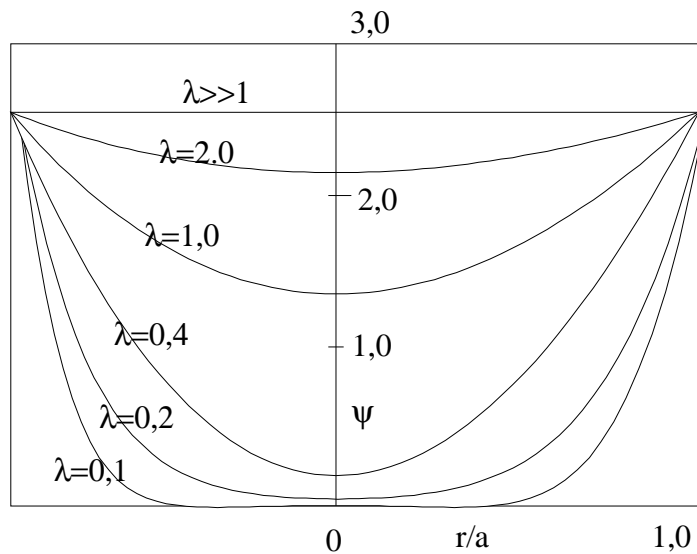


Abb. 2.3: Dimensionslose radiale Potentialverteilung in einer zylindrischen Pore für ein festes Wandpotential. λ ist das Verhältnis zwischen Debye-Länge und Porendurchmesser a , alle Annahmen für einen 1:1-Elektrolyten (nach /30/).

Befinden sich unterschiedliche Gegenionen in der Lösung, wird ihr Rückhalt sich nach ihrer Beweglichkeit im elektrischen Feld richten. In einer gegebenen Lösung ist die Wanderungsgeschwindigkeit s eines Ions dem elektrischen Feld E direkt proportional:

$$s = u \cdot E \quad (2-4)$$

s Wanderungsgeschwindigkeit (m/s)

u Ionenbeweglichkeit (m/s V)

E elektrisches Feld (V)

Nicht außer acht zu lassen ist, daß s dabei über die Stokessche Gleichung mit der Viskosität der Lösung verbunden ist. Die Ionenbeweglichkeit ist jedoch dem jeweiligen Ion eigen und nur mit Charakteristika des Ions verbunden: Ladung des Ions und Ionenradius. Auch für die Diffusion ist die Beweglichkeit der Ionen maßgebend (Einstein-Beziehung):

$$D = \frac{u \cdot k \cdot T}{z \cdot e} \quad (2-5)$$

- D Diffusionskoeffizient (cm^2/s)
 k Boltzmannkonstante ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
 e Elementarladung ($1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

Für den Transport verschiedener Gegenionen durch eine Membran läßt sich also analog zu Abb. 2.2 formulieren:

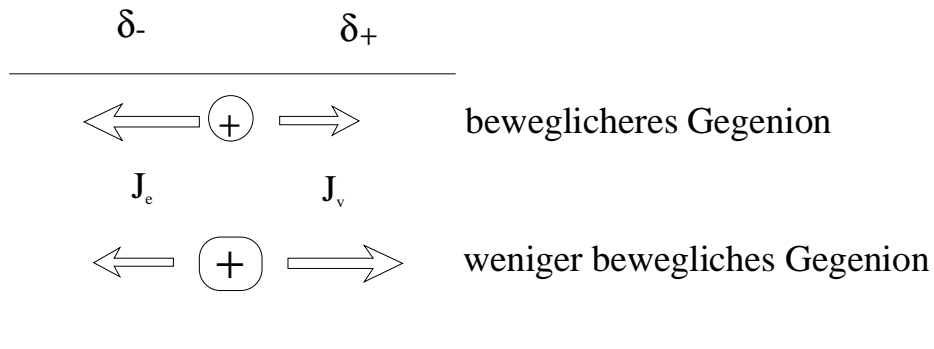


Abb. 2.4: Verhalten unterschiedlich beweglicher Gegenionen.

In der freien Lösung (also ohne konvektiven Transport) wird der unterschiedliche Beitrag verschiedener Ionen zur Gesamtleitfähigkeit über die molare Grenzleitfähigkeit und die Hittorfsche Überföhrungszahl berücksichtigt. Unter zusätzlicher Konvektion gegen die Bewegungsrichtung der Elektromigration bewegen sich die Ionen in einer Nanofiltrationsmembran nicht mehr unabhängig voneinander. Ein Ion mit höherer Beweglichkeit im elektrischen Feld setzt sozusagen der Scherkraft aufgrund von Konvektion mehr Widerstand entgegen: Das weniger bewegliche Ion passiert die Membran leichter. Im Permeat ist das Konzentrationsverhältnis von beweglichem zu weniger beweglichem Gegenion also kleiner als im Retentat. Somit erklärt dieser theoretische Ansatz auch die Selektivität von NF-Membranen gegenüber verschiedenen Kationen mit gemeinsamem Anion. Nicht zu verschweigen allerdings ist, daß die Ermittlung des beweglicheren Ions (resp. die Übernahme von tabellierten Ionenbeweglichkeiten aus der Literatur (z.B. /34/)) nicht ohne weiteres für die Bedingungen der Nanofiltration aussagekräftig sind. Sowohl die Wechselwirkungen mit der Porenwand als auch die Attraktion der Hydrathülle ist für Ionen vom Verhältnis Ionenladung zu Ionenradius abhängig. Da bei Porenradien im Größenbereich der Ionendurchmesser (inkl. Hydrathülle) von einer zumindest teilweisen Abgabe dieser Hülle und von Wechselwirkungen mit der Festkörperoberfläche auszugehen ist, kann die Aufstellung einer Reihe wachsender oder abnehmender Ionenbeweglichkeiten problematisch sein.

2.3 Elektrokinetische Erscheinungen *

2.3.1 Die elektrische Doppelschicht

An der Phasengrenze zwischen einer festen Oberfläche und einer Elektrolytlösung ordnen sich die Inhaltsstoffe der Lösung auf eine charakteristische Art und Weise an. Diese Ordnung ist abhängig von den Feststoffeigenschaften und vom Abstand zur Oberfläche. Mit steigender Entfernung gleichen sich die Verhältnisse denen in der freien Lösung an. Insbesondere die Ionendichte nimmt mit wachsendem Abstand zur Wand ab. Die Wechselwirkungen an der Feststoffoberfläche können von der Hydrophilie des Materials (Adsorptionsenthalpie) und von eventuell vorhandenen dissoziationsfähigen Gruppen abhängig sein (elektrostatische Wechselwirkungen). Modelle und Theorien der elektrischen Doppelschicht wurden zuerst für Metallelektroden entwickelt. Abb. 2.5 zeigt die wichtigsten Doppelschichtmodelle und die zugehörigen Potentialverläufe nach /31/ und /35/.

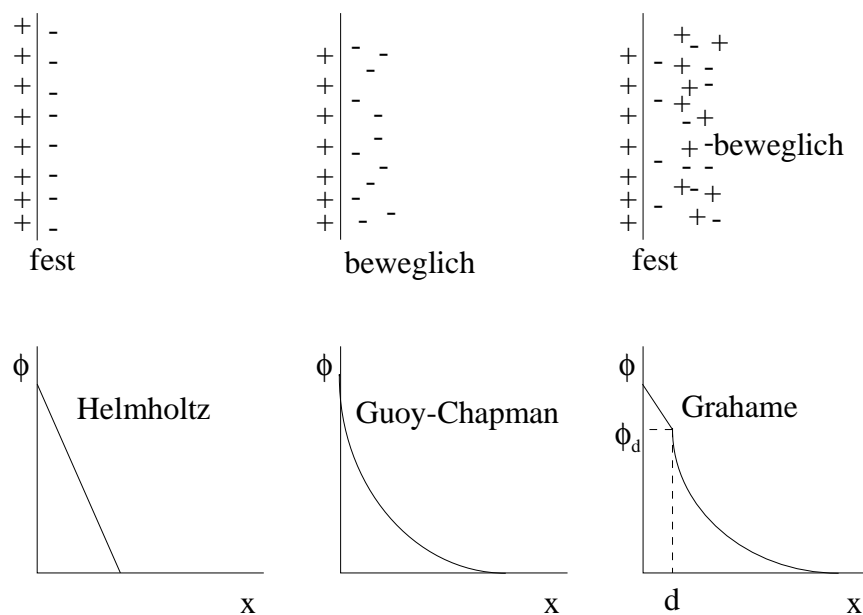


Abb. 2.5: Doppelschichtmodelle und Potentialverläufe in Abhängigkeit vom Abstand x zur positiv geladenen Oberfläche.

Die Helmholtzsche Vorstellung entspricht einem einfachen Plattenkondensator. Guoy und Chapman etablierten die Vorstellung von einer diffusen Doppelschicht mit einer statistischen Verteilung der Ionen im elektrischen Feld. Eine dergestaltete Berücksichtigung der thermischen

* Die Überschrift dieses Abschnittes ist der eines Symposiums der Akademie der Wissenschaften der DDR entlehnt.

Bewegung der Moleküle und Ionen der Lösung postuliert aber eine in ihrer ganzen Ausdehnung bewegliche Schicht von Ionen, die als Punktladungen angesehen werden. Stern führt eine fest adsorbierte Ionenschicht der Dicke d ein, d soll etwa dem Ionendurchmesser entsprechen. In ihr verläuft das Potential wie von Helmholtz beschrieben. Das Potential in der anschließenden diffusen Schicht gehorcht den Vorstellungen von Guoy und Chapman. Man spricht von einer inneren und einer äußeren Helmholtz-Schicht. Die Potentialdifferenz Φ_d zwischen diffuser Schicht und Lösung spielt eine wichtige Rolle bei allen Vorgängen, bei denen sich feste Phase und Lösung relativ zueinander bewegen. In der Literatur wird dieses Potential mal mit dem Potential der Scherebene identifiziert, mal davon unterschieden. Das mag für die Entwicklung von quantifizierenden Modellen und Theorien von Belang sein, im Lichte der folgenden Überlegungen erscheint es eher unerheblich: Die Dicke der Schichten ist nicht genau zu ermitteln, auch direkt an der Oberfläche adsorbierte Ionen können in unterschiedlichem Maße ihre Hydrathülle abgegeben haben. Die betreffenden Festkörperoberflächen sind im molekularen Bereich nicht als plan anzunehmen, die Rauigkeit kann erheblich sein. Schließlich tritt bei einer Relativbewegung immer eine Deformation der Doppelschicht auf /31/. Daneben ist die übliche Annahme einer im ganzen Bereich der flüssigen Phase - also auch in der Doppelschicht - konstanten effektiven Dielektrizitätskonstante ϵ als verfälschende Annahme nicht zu unterschätzen. Gerade die vergleichsweise hohe Ordnung der Ladungen und Dipole in der Doppelschicht spricht für eine starke Abweichung vom Wert in der freien Lösung, wo den Wassermolekülen in summa keine vorherrschende Ausrichtung aufgezwungen ist.

Für die Dicke der Doppelschicht findet sich allgemein die Angabe:

$$x_d = \kappa^{-1} \quad (2-6)$$

Dabei ist κ der Debye-Hückel-Parameter (m^{-1}).

Hier wird im Abfall des Potentials ein Wert herausgegriffen (das Potential hat bei $x = \kappa^{-1}$ noch den $1/e$ -ten Wert), der nicht zu einer meßtechnischen Definition der Doppelschichtdicke dienen kann. Mit diesem Konzept läßt sich aber gut die Abhängigkeit der Doppelschicht von den Lösungsparametern illustrieren, denn es gilt ja /31,36/:

$$\kappa^2 = \frac{2n^0 e^2 z^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \quad (2-7)$$

- n^0 Teilchenzahldichte in der freien Lösung (Mol/L)
- ϵ Dielektrizitätskonstante
- ϵ_0 Influenzkonstante ($8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J m}$)

In dieser Arbeit wird Φ_d als Zetapotential ζ bezeichnet. Es ist meßtechnisch nicht direkt zugänglich.

2.3.2 Die vier elektrokinetischen Effekte

Bei jeder Relativbewegung zwischen einer Elektrolytlösung und einer geladenen Feststoffoberfläche wird einer der vier elektrokinetischen Effekte hervorgerufen. Als Ursache für die Ladung kommen viele Möglichkeiten in Betracht: funktionelle polare Gruppen, Moleküldissoziation, Ionenadsorption.

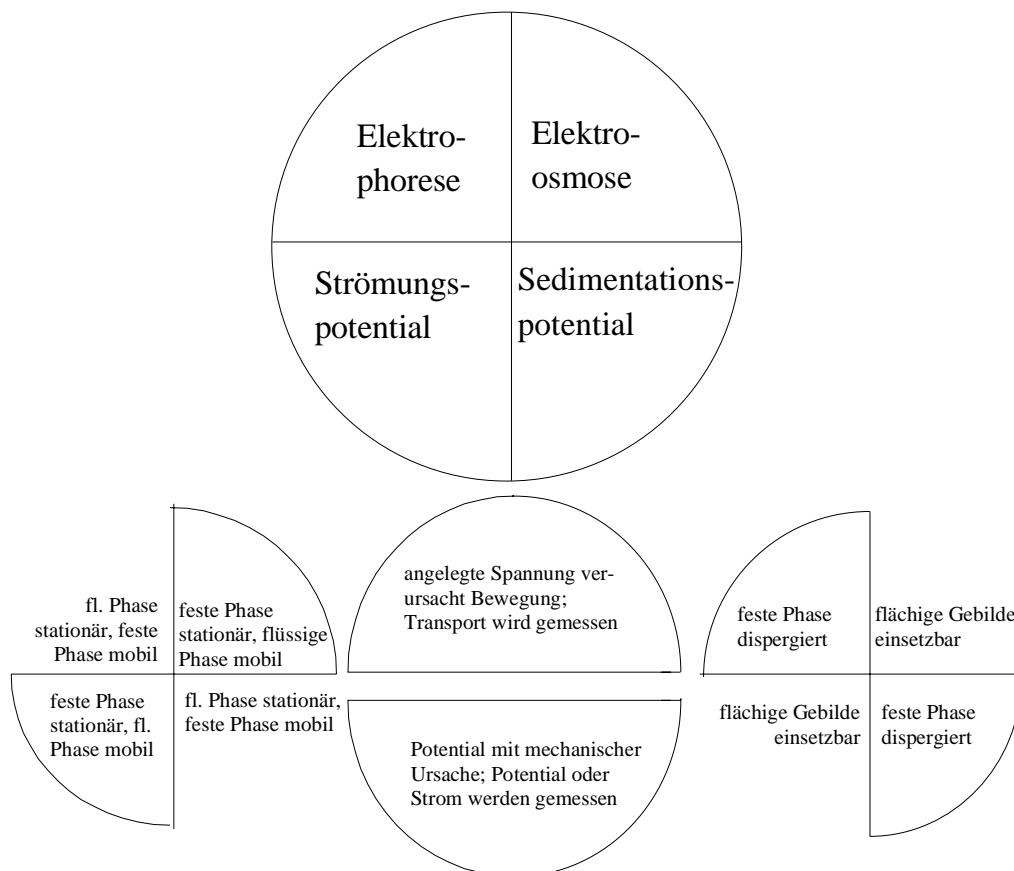


Abb.2.6: Die vier elektrokinetischen Effekte, ihre Prinzipien, meßtechnische Vorgehensweise.

Abb. 2.6 zeigt zuerst eine Übersicht. Die Gemeinsamkeiten von Elektrophorese und Elektroosmose auf der einen und die von Strömungspotential und Sedimentationspotential auf der anderen Seite werden in den beiden Halbkreisen verdeutlicht. In zwei Fällen wird eine Spannung angelegt und der resultierende Materialtransport gemessen, in den beiden anderen wird ein Potential gemessen, das von einer mechanischen Kraft verursacht wird.

Elektroosmose kann als der meßtechnische Gegeneffekt zum Strömungspotential aufgefaßt werden. Für flächige, feste Gebilde wie Membranen kommen nur diese beiden Effekte in Frage.

Bei Strömungspotentialmessungen wird die Änderung des Potentials über einer Kapillare in Abhängigkeit von der Druckdifferenz Δp beobachtet. Die Messung muß stromlos erfolgen:

$$\left(\frac{\delta\Phi}{\delta p} \right)_I = 0 \quad (2-8)$$

Sind Temperatur und Zusammensetzung der Lösung konstant, so ist das gemessene Potential linear vom Druck abhängig.

$$\delta\Phi \propto \delta p \quad (2-9)$$

Nach Helmholtz-Smoluchowski gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta U_{Str} \propto \frac{\epsilon\epsilon_0}{\kappa\eta} \Delta p \quad (2-10)$$

oder

$$\Delta U_{Str} = \zeta \frac{\epsilon\epsilon_0}{\kappa\eta} \Delta p \quad (2-11)$$

κ spezifische Leitfähigkeit (A/V m)

η dynamische Viskosität (Pa s)

Über diesen Ansatz ist das Zetapotential meßtechnisch definiert /37,38/. Entsprechende Zusammenhänge lassen sich auch für die übrigen elektrokinetischen Effekte herstellen, hier sei auf ausführliche Darstellungen in der Literatur verwiesen /35,39/.

Prinzipiell sollten nun unabhängig von der Methode für ein gegebenes System Feststoff/Lösung gleiche Zetapotentiale ermittelt werden können. Zumeist werden allerdings nur jeweils zwei der elektrokinetischen Effekte daraufhin überprüft, manche Autoren erreichen Übereinstimmungen /31/, manche dagegen nicht /37,38,40,41,42/. Die methodenspezifischen Ergebnisse lassen sich auch auf die Einschränkungen in der Theorie der Elektrokinetik zurückführen /43/. So wird bei der meßtechnischen Bestimmung und Auswertung auf unterschiedliche Modelle der Doppelschicht Bezug genommen, Theorien unterscheiden sich entsprechend, Prinzip und Konstruktion der Apparaturen weichen voneinander ab /44/. Exemplarisch sei die Arbeit von Jacobasch, Churaev und Mitarbeitern genannt, die die Schwierigkeiten darstellen, ihre am gleichen Material gewonnenen Ergebnisse zu vergleichen /45/. Eine weitere Quelle ist die unterschiedliche Probenvorbereitung. Im allgemeinen werden deshalb elektroosmotische Messungen mit Daten aus Strömungspotentialmessungen verglichen. Hier sind flächige oder faserige Feststoffproben einsetzbar. Wird der Feststoff dispergiert, also zur beweglichen Phase, können nur Sedimentationspotentiale mit elektrophoretischen Daten verglichen werden. Ansätze wie in /46/ und /47/, wo dispergiertes Material elektrophoretisch vermessen und dann zu einer Membran geformt wird, sind selten.

Im Falle von flächigen Membranen sind Strömungspotentialmessungen am einfachsten durchzuführen, um letztlich Zetapotentiale zu bestimmen. Ohne die Membranstruktur zu zerstören, sind prinzipiell zwei Meßanordnungen möglich: Die Strömungsführung kann parallel zur Membranoberfläche erfolgen. Entsprechend wird auch das Potential über die ebene Membranoberfläche aufgenommen /48-51/. Man spricht von einer Überströmmessung, die Elektroden sind nicht durch die Membran getrennt. Bei einer Durchströmmessung /52,53/ ist aber genau dies der Fall. Strömungsrichtung und Potentialaufbau stehen lotrecht zur Membranoberfläche. Beide Anordnungen haben Vorteile: Die Überströmmethode verspricht bei (kommerziellen) Mehrschichtenmembranen Aussagen ausschließlich über die trennaktive Schicht. Anstrengungen, den Einfluß von Trägermaterialien (Stützsicht) rechnerisch zu eliminieren, werden unternommen, sind aber problematisch (z.B. /8/).

Durchströmmessungen erfolgen unter den Betriebsbedingungen der Membranen. Es läßt sich verfolgen, was während des Transportprozesses passiert (Deckschichtbildung etc.). Allerdings

ist es alles andere als trivial, die Meßergebnisse zu deuten. Die Komplexität der Vorgänge erschwert die Interpretation der Ergebnisse oder macht das Verstehen gar unmöglich. Ein genauerer Blick auf die Entstehung von Strömungspotentialen und die Beiträge anderer elektrischer und elektrochemischer Abläufe zu den Meßwerten ist unerlässlich.

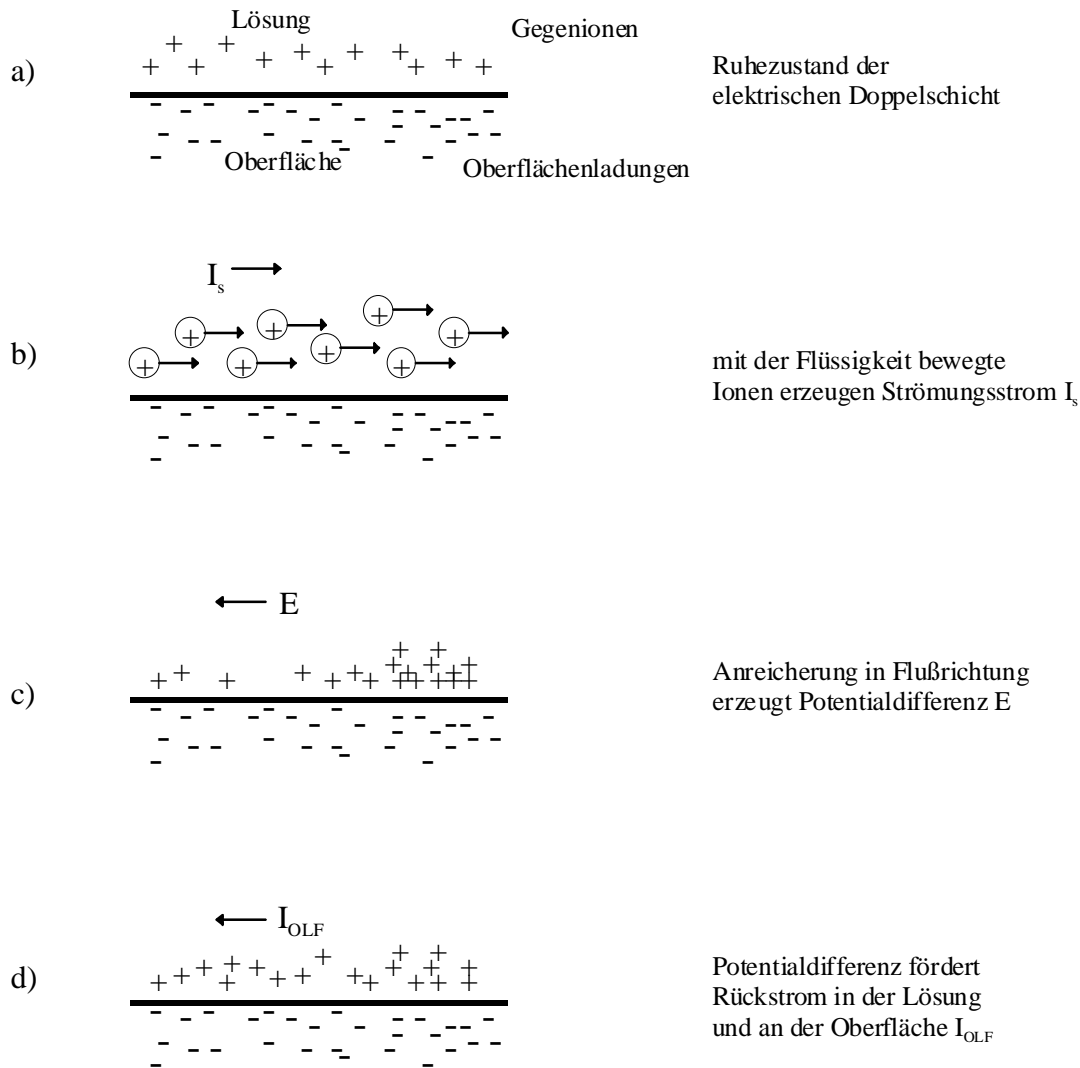


Abb. 2-7: Schematische Darstellung der Entstehung eines Strömungspotentials (nach /40/).

Abb. 2-7 illustriert den Aufbau eines stationären Strömungspotentials in einer Kapillare (allgemein: in einem definierten Kanal oder an einer Oberfläche). Die Abmessungen der Kapillare seien dabei groß gegen die Dicke der Doppelschicht (ungestörte Ausbildung der Doppelschicht). Abb. 2-7a zeigt die Doppelschicht im Ruhezustand. Nach Einsetzen einer Strömung werden Ionen jenseits der Scherebene in Strömungsrichtung verbracht. Da an der Scherebene keine Elektroneutralität herrscht (s. Abschn. 2.3.1), wird in der Summe Ladung transportiert: Ein Strömungsstrom ist zu beobachten (Abb. 2-7b). In Strömungsrichtung

werden Ionen eines Vorzeichens akkumuliert, ein Potential baut sich auf (Abb. 2-7c). Dieses Potential steht dem weiteren Nettoladungstransport entgegen. Im Gleichgewichtszustand werden zwar weiter Ionen abgeschert und in Strömungsrichtung transportiert, ihre Ladung wird aber durch a) Rückdiffusion der Ionen, b) elektroosmotischen Fluß (aufgrund der Potentialdifferenz) und c) Ladungstransport (Leitung) an der Oberfläche und in den Schichten kompensiert. Das nun zu messende, konstante Potential ist das Strömungspotential (Abb. 2-7d).

Für die Größe des meßbaren Strömungspotentials sind also verantwortlich:

- die Lage der Scherebene

Unterhalb der Scherebene überwiegen attraktive Kräfte zwischen Ionen und der Oberfläche (immobiler Schicht). Diese Kräfte sind vom Material abhängig, z.B. von der Hydrophilie oder der Oberflächenladung. Wird die Lösung verdünnt, dehnt sich die Doppelschicht aus /54/, die Lage der Scherebene verschiebt sich zur Lösung hin.

- die Zusammensetzung der Lösung

Sie beeinflusst die Dicke der Doppelschicht und sowohl über Adsorptionsgleichgewichte (pH-Wert!) als auch - sofern entsprechende funktionelle Gruppen vorhanden sind - über Dissoziationsgleichgewichte die Ladung der Oberfläche.

- das Oberflächenmaterial

Verstärkte Oberflächenleitfähigkeit täuscht ein geringeres Ausmaß an abgescherten Ionen vor. Auf den ersten Blick erscheint das Strömungspotential reduziert.

- zusätzliche Lösungsinhaltsstoffe, deren Adsorptionspotentiale von denen der im allgemeinen vorliegenden Ionen abweichen (i.e. H^+ , OH^- , M^+ , X^- (1:1 Meßelektrolyt, zumeist KCl)).

Beispielsweise adsorbieren ionische Tenside stark an Polymeroberflächen und können so Zusammensetzung und Ladung der Doppelschicht grundlegend beeinflussen.

Weiterhin sind für Durchströmmessungen /55/ zu beachten:

- die Porenradialverteilung

Gemeinerhand wird die Membran als ein Bündel isometrischer Kapillaren angesehen, deren jede in gleichem Maße zum transmembranen Strömungspotential beiträgt. In realen Membranen liegen jedoch immer Porenradialverteilungen vor, mögen diese auch unterschiedlich breit sein. Die Scherkräfte, die das Strömungspotential hervorrufen, sind von der Strömungsgeschwindigkeit in der Pore abhängig. Kleine Poren nehmen - insbesondere bei niedrigen Drücken - nicht in dem Ausmaß, wie es ihrem Anteil an der Gesamtporosität der Membran

entspräche, am Transport teil /56/. Auch der Einsatz von nahezu isoporen Membranen, wie sie das Track-etch-Verfahren liefert, löst das Problem nicht befriedigend /42,57-59/.

- die Porenradien

Alles bisher gesagt gilt nur für ungestörte, vollständig ausgebildete Doppelschichten. Sind Debye-Länge und Porenradius in derselben Größenordnung, ist diese Bedingung nicht erfüllt. Bei einer NaCl-Konzentration von 0.01 Mol/L beträgt die Debye-Länge bereits 3 nm /6/, damit sind dichtere UF-Membranen und erst recht NF-Membranen nur unter großen Vorbehalten für Durchströmmessungen geeignet. Gewöhnlich wird dann von “scheinbaren” Zeta-potentialen gesprochen /60/ oder nur $\Delta U_{Str} \cdot \kappa$ aufgetragen /61/. Für Direktvergleiche von Membranen und zur Beobachtung dynamischer Vorgänge haben solchermaßen ermittelte Werte aber eine gewisse Berechtigung.

- der Rückhalt für den Elektrolyten

Hält die Membran auch nur teilweise einen Elektrolyten zurück, kann der Beitrag von Donnan- und Diffusionspotential /62/ nicht mehr vernachlässigt werden, wie das sonst oft geschieht (Die Indices bezeichnen die gemessene Spannung, das Donnan-, Diffusions- und Strömungspotential).

$$\Delta U_{Me\beta} = \Delta U_{Do} + \Delta U_{Diff} + \Delta U_{Str} \quad (2-12)$$

Die Durchströmmessung gibt zwar Daten über die Wechselwirkungen zwischen Membran und Lösungsinhaltsstoffen, allerdings sind diese in komplizierter Weise von Einflüssen der Membranomorphologie überlagert. Um Informationen über das Membranmaterial zu erhalten, wären also umfassende Kenntnisse der Membranstruktur vonnöten; diese sind im allgemeinen nicht vorhanden.

Es liegt nun nahe, das Zetapotential einer Membran struktur- und geometrieunabhängig zu ermitteln, quasi einen “Materialwert” zu gewinnen. Eine genau definierte Makrokapillare oder ein entsprechender Kanal, wie schon als Modell zur Verdeutlichung der Entstehung des Strömungspotentials eingeführt, sollte für diese Zwecke nutzbar sein. Die Kanalgeometrie sollte bestimmbar sein (s. dazu Abschn. 4.3), die Korrektur der Oberflächenleitfähigkeit (OLF) wird nachfolgend diskutiert.

Der Widerstand eines mit Elektrolytlösung gefüllten Kanals steigt mit der Länge und sinkt mit dem Querschnitt. Je höher die Leitfähigkeit der Lösung, umso geringer der Widerstand.

$$R_w = l/A \kappa \quad \text{oder} \quad \kappa R_w = l/A \quad (2-13)$$

R_w Wechselstromwiderstand (V/A)

l, A Länge resp. Querschnitt des Kanals (m bzw. m^2)

Bei gegebener Zellgeometrie heißt das:

$$l/A = \text{const.} = \kappa R_w \quad (2-14)$$

Dieses Prinzip machen sich Leitfähigkeitsmeßzellen mit genormten und fixierten Elektrodenflächen und -abständen zunutze. Die Geometrien dieser Probenräume sind im allgemeinen näherungsweise würfelförmig, es gibt keine stoffliche Begrenzung des Probenraumes (von den Elektroden abgesehen). Bei dem hier betrachteten (und in Abschn. 3.4 näher beschriebenen) Kanal ist das gänzlich anders: Die Höhe des rechteckigen Kanals ist im Vergleich zu Breite und Länge sehr gering, die Kanalwände bestehen nahezu vollständig aus dem zu untersuchenden Probenmaterial, dessen Leitfähigkeit a) nicht vernachlässigbar, b) unterschiedlich und c) variabel sein kann. Darum ist es auch nicht verwunderlich, daß Gl. 2-14 hier nicht gilt. Zur Korrektur der Oberflächenleitfähigkeit wurden schon früh Ansätze entwickelt (meist an Faserpfropfen, bei denen sich das Problem der Überkompensation des Oberflächenanteils im Vergleich zur flüssigen Phase ebenso stellt) /63,64/. Eine Übersicht über die Korrekturmöglichkeiten gibt /65/. Da zu einer abschließenden Bewertung der Korrektur der OLF die - nicht gegebene - Kenntnis des Endwertes, auf den hin korrigiert werden soll, gehört, wird sich hier nur auf eine - auch meßtechnisch - einfache Methode nach Fairbrother und Mastin bezogen /63,66/, um die Interpretation der Meßergebnisse nicht noch um eine Diskussion der Korrekturmethode zu erweitern.

Unter Berücksichtigung von Gl. 2-14 läßt sich Gl. 2-11 schreiben als

$$\zeta = \frac{U_{Str}}{\Delta p} \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \frac{l}{A R_w} \quad (2-15)$$

Hier wird die Verwendung der in der freien Lösung gemessenen spezifischen Leitfähigkeit κ umgangen, da ihr Wert für die Leitfähigkeit im Kanal nicht zutrifft. Dort gilt:

$$\kappa_K = \kappa_L + \kappa_{OF} \quad (2-16)$$

- κ_K Leitfähigkeit im Kanal
 κ_L Leitfähigkeit der Meßlösung
 κ_{OF} Oberflächenleitfähigkeit der Probe

Nur bei Lösungen, die deutlich konzentrierter sind als die Meßlösung (in der Regel KCl, 10^{-3} Mol/L), wird $\kappa_L \gg$ gegen κ_{OF} und damit $\kappa_K = \kappa_L$. Unter diesen Bedingungen läßt sich also (wieder unter Verwendung von Gl. 2-14) l/A bestimmen, zumal wider Erwarten die Ermittlung der geometrischen Größen im Betrieb nicht verläßlich möglich ist (Abschn. 4.3 und /65/).

$$\frac{l}{A} = \kappa_{0,1M\ KCl} R_{w\ 0,1M\ KCl} \quad (2-17)$$

Im Ergebnis wird als Korrekturfaktor k_{FM} eingeführt, der angibt, inwieweit sich die OLF der Probe auf die Zellkonstante auswirkt:

$$\kappa_{0,001M\ KCl} R_{w\ 0,001M\ KCl} k_{FM} = \kappa_{0,1M\ KCl} R_{w\ 0,1M\ KCl} \quad (2-18)$$

Bei geringer OLF sollte $k_{FM} \approx 1$ sein, je größer die OLF, umso größer k_{FM} und damit der Unterschied zwischen unkorrigiertem und korrigiertem Zetapotential.

Absolute Zetapotentialwerte sind wenig aussagekräftig, selbst wenn sie unter identischen und standardisierten Bedingungen ermittelt wurden. Der Verlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit von der Konzentration eines Lösungsinhaltsstoffes ist denn auch der zumeist untersuchte Vorgang. Stoffe, deren Zugabe variiert wird, sind

- Protonen resp. Hydroxidionen ($\zeta(\text{pH})$ -Kurven)
- Elektrolyte ($\zeta(c_{KCl}$ bzw. c_{MgCl_2} usw.)-Kurven)
- Tenside ($\zeta(c_{\text{Tensid}})$ -Kurven).

Tenside haben höhere Adsorptionspotentiale als die Ionen der üblichen Metallkation-Halogenid-Elektrolyte. Sie beeinflussen die Doppelschicht entsprechend stärker, zudem sind sowohl kationische als auch anionische Tenside verfügbar.

- Modellsubstanzen, die das Verhalten von Stoffen aus realen Trennaufgaben simulieren sollen, z.B. zur Untersuchung von Oberflächenbelegungen.

ζ vs. pH: Das Zetapotential ist insbesondere dann stark vom pH-Wert abhängig, wenn außer H^+/OH^- -Ionen und dem Meßelektrolyten (im folgenden immer als 10^{-3} M KCl angenommen) keine adsorptionsfähigen Stoffe vorliegen. Außerdem sind alle Dissoziationsvorgänge an den Oberflächen natürlich über ihre entsprechenden Gleichgewichte mit dem pH-Wert gekoppelt. Wann jeweils Adsorption oder Dissoziation vorherrscht, ist, insbesondere bei Oberflächen mit geringer Festladungsdichte, schwer zu sagen. Erwartet werden, je nach Material, die in Abb. 2-8 aufgezeigten Kurvenverläufe (nach /42/).

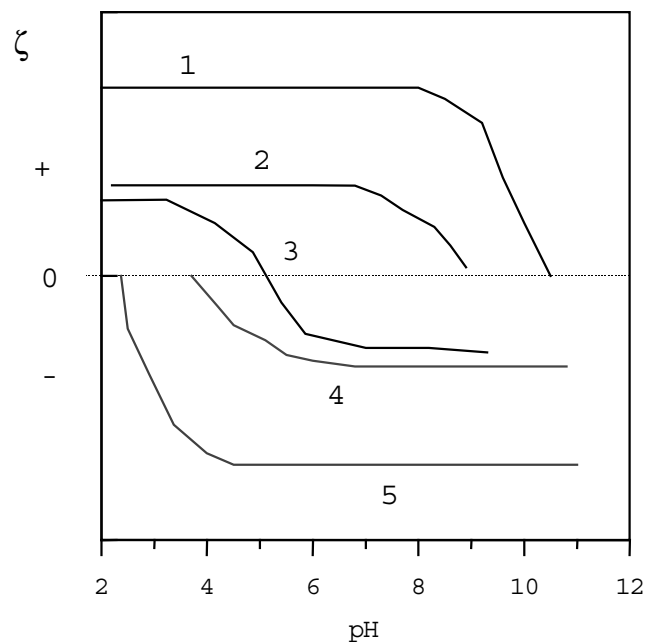


Abb. 2-8: Schematische Darstellung des Verlaufs ζ vs. pH für verschiedene Oberflächen: stark basisch (1), schwach basisch (2), organisches Polymer ohne Festladungen (3), schwach sauer (4), stark sauer (5).

Am Beispiel der Kurve 5 in Abb. 2-8 soll ein theoretischer Ansatz zum Verständnis der ζ -pH-Kurve erläutert werden. Ausführliche Herleitungen finden sich in den einschlägigen Lehrbüchern (loc. cit.) und detailliert in /67,68/ und den darin zitierten Quellen.

Eine pH-Werterhöhung in Abb. 2-8, Kurve 5, bewirkt eine Änderung des Zetapotentials solange, bis sich der Dissoziationsgrad der sauren Gruppen nicht mehr ändert. Entlang des

Plateaus sind nun Dissoziationsgrad und Ladungsdichte konstant (Der Einfluß der Adsorption von Ionen in der starren Schicht wird vernachlässigt!). Es resultiert:

$$pK_s = pH + 0,4343 \left[\frac{F\zeta}{RT} + \ln \left(\frac{\sinh\left(-\frac{F\zeta_{Pl}}{2RT}\right)}{\sinh\left(-\frac{F\zeta}{2RT}\right)} - 1 \right) \right] \quad (2-19)$$

ζ_{Pl} Zetapotential des Plateaus (V)

Für den experimentellen Fall, daß die Zetapotentiale kleiner als 25 mV sind, gilt:

$$\frac{F\zeta}{2RT} < 0,5 \quad (2-20)$$

und

$$\sinh\left(-\frac{F\zeta}{2RT}\right) \approx -\frac{F\zeta}{2RT} \quad (2-21a)$$

$$\sinh\left(-\frac{F\zeta_{Pl}}{2RT}\right) \approx -\frac{F\zeta_{Pl}}{2RT} \quad (2-21b)$$

damit wird Gl. 2-19:

$$pK_s = pH + 0,4343 \left[\frac{F\zeta}{RT} + \ln \left(\frac{\zeta_{Pl}}{\zeta} - 1 \right) \right] \quad (2-22)$$

Wenn für die Ladungsdichte gilt

$$\sigma = \nu_s \cdot e \cdot N_s \quad (2-23)$$

- σ Ladungsdichte (C/cm²)
 v_s Dissoziationsgrad der sauren Gruppen
 N_s Zahl der dissoziationsfähigen sauren Gruppen pro cm² (cm⁻²)

und

$$\sigma = 2\gamma\sqrt{x} \sinh\left(-\frac{f\zeta}{2RT}\right) \quad (2-24)$$

x Molenbruch des Elektrolyten

mit $\gamma = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 \cdot 55,5 \text{ Mol/L} \cdot RT} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ As/cm}^2$

ergibt sich für die maximale Ladungsdichte (am Plateau):

$$e \cdot N_s = 2\gamma\sqrt{x} \sinh\left(-\frac{F\zeta_{Pl}}{2RT}\right) \quad (2-25)$$

Aus Gl. 2-23 mit Gl. 2-24 und Gl. 2-25:

$$v_s = \frac{2\gamma\sqrt{x} \sinh\left(-\frac{F\zeta}{2RT}\right)}{2\gamma\sqrt{x} \sinh\left(-\frac{F\zeta_{Pl}}{2RT}\right)} \quad (2-26)$$

Mit den obigen Vereinfachungen bzgl. der Höhe des Zetapotentials gilt für einen Dissoziationsgrad von $v_s = 1/2$:

$$v_s = 1/2 = \frac{\zeta}{\zeta_{Pl}} \quad (2-27)$$

Ein ausgezeichnetes Wertepaar wird erhalten: ζ_{Pl} und der pH-Wert an der Stelle $\zeta = \zeta_{Pl/2}$.
 Einsetzen in Gl. 2-22 ergibt:

$$pK_s = pH_{\zeta_{Pl/2}} + 0,4343 \frac{F\zeta_{Pl}}{2RT} \quad (2-28)$$

$pH_{\zeta_{Pl/2}}$ der pH-Wert an der Stelle, an der ζ die Hälfte des Plateauwertes erreicht

mit allen Konstanten bei 298 K, ζ in Volt:

$$pK_s = pH_{\zeta_{Pl/2}} + 8,46 \zeta_{Pl} \quad (2-29)$$

Die ermittelten pK_s -Werte sind ionenstärkeabhängig.

Weitergehende Berechnungen in /68/ führen zu einer Computer-Simulation mit sechs variierbaren Parametern /69/. Einer Meßkurve ζ vs. pH werden nach einem Gleichungssystem aus /68/ die Parameter angepaßt ("best fit"). Diese sind:

- c_{HP} Kapazität zwischen den Helmholtz-Schichten ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
- ϕ^+ molares Adsorptionspotential des Elektrolyt-Kations (kJ/Mol)
- ϕ^- molares Adsorptionspotential des Elektrolyt-Anions (kJ/Mol)
- ϕ_{H^+} molares Adsorptionspotential von H^+ (kJ/Mol)
- ϕ_{OH^-} molares Adsorptionspotential von OH^- (kJ/Mol)
- $e \cdot N$ Ladung der Adsorptionsplätze in einer Helmholtzschicht ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Verschiedene Szenarien sind wählbar, z.B. bevorzugte Adsorption von H^+ , OH^- gegen K^+ , Cl^- oder vice versa. Auch pK_s - und pK_b -Werte werden berechnet.

Wird das Zetapotential von organischen Polymeren in Abhängigkeit von der Elektrolytlösung und ihrer Konzentration gemessen, werden im allgemeinen Kurvenverläufe wie in Abb. 2-9 erhalten (nach /68,70/):

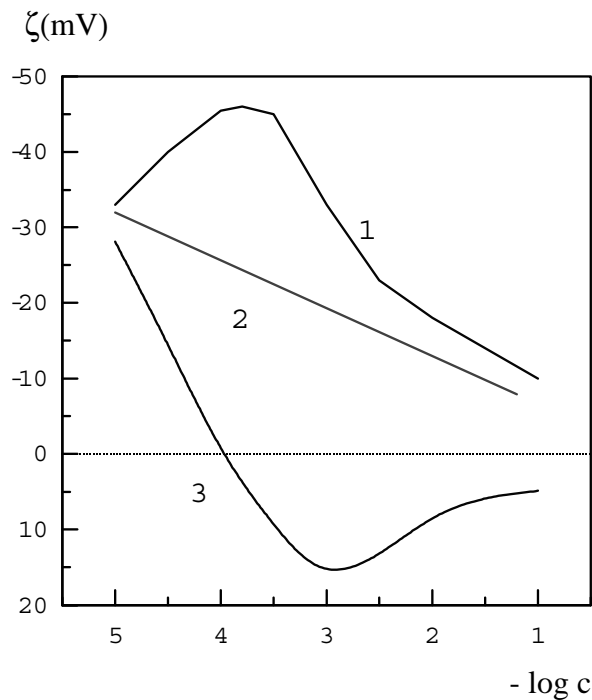


Abb. 2-9: Zetapotentiale in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration für unterschiedliche Elektrolytwertigkeiten, schematische Darstellung. (Wertigkeiten der Elektrolyte: (1) 1:1; (2) 2:1; (3) 4:1).

Nach Stern gilt für 1:1-Elektrolyten /70,71/:

$$\phi^- + \phi^+ = 2RT \ln c_{\min} \quad (2-30)$$

$$\phi^- - \phi^+ = 2F\zeta_{\min} \quad (2-31)$$

c_{\min} Elektrolytkonzentration im Minimum der Kurve (Mol/L)

ζ_{\min} Zetapotential im Minimum der Kurve (V)

ϕ^+ und ϕ^- sind unbekannt, durch Kombination von Gl. 2-30 und Gl. 2-31 (Addition) sind sie bestimmbar (zum Vergleich mit über die ζ -pH-Meßkurve und die Computersimulation (s.o.) bestimmten Werten). Der Verlauf nach Abb. 2-9(1) wird auch für anionische Tenside beobachtet, die Berechnung der Adsorptionspotentiale erfolgt analog.

Für kationische Tenside wird der Verlauf nach Abb. 2-9(3) erwartet. Das Adsorptionspotential eines Tensidkations ist abschätzbar nach:

$$\phi_T \cong RT \ln c_{\zeta=0} \quad (2-32)$$

ϕ_T molares Adsorptionspotential eines Tensidkations (kJ/Mol)

$c_{\zeta=0}$ Tensidkonzentration beim Nulldurchgang der Zeta-pH-Kurve (Mol/L)

Hier muß also nur die Tensidkonzentration ermittelt werden, bei der die Probe umgeladen wird. Bei der Auswertung nach Gl. 2-32 wird allerdings unterstellt, daß die ermittelten Potentiale ϕ_T ausschließlich auf hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Ionen und der Grenzfläche beruhen, was sicher so nicht der Fall ist.

3 Experimenteller Teil

3.1 Polymere

Lange Zeit fand Polysulfon (Poly(oxy-1,4-phenyl-sulfonyl-1,4-phenyloxy-1,4-phenylisopropyliden-1,4-phenyl), PSU) nahezu ausschließlich als Stützschiicht in Mehrschichtenmembranen z.B. in der Umkehrosiose Anwendung. Die Eigenschaften dieses Werkstoffes prädestinieren PSU im Hinblick auf die Ansprüche, die eine ideale Stützschiicht erfüllen sollte: Neben den filmbildenden und allgemein mechanischen Eigenschaften ist die Beständigkeit gegen wäßrige Mineralsäuren, gegen Laugen und konzentrierte Salzlösungen hervorzuheben. Aliphatische Kohlenwasserstoffe (Treibstoffe) lösen PSU nicht. Das Wassersorptionsvermögen liegt bei 0,85% bei 20 °C /72/. Da Wasser in der Polymermatrix als Weichmacher wirkt, ist das geringe Sorptionsvermögen bei einer hohen Drücken ausgesetzten Stützschiicht erwünscht. Die Glasstemperatur (zwischen 450 K und 520 K /73/) ist aber auch noch von der Kettenlänge abhängig. Kommerziell erhältlich sind Udel® PSU 1700 und Udel® 3500. Für M_n werden 22.000 g/Mol resp. 35.000 g/Mol angegeben /74/. Die institutseigene GPC ermittelte für PSU 1700 $M_w = 28.000$ g/Mol und $M_n = 16.000$ g/Mol sowie für PSU 3500 $M_w = 34.000$ g/Mol bzw. $M_n = 19.000$ g/Mol. Daraus ergeben sich Kettenlängen von 36 bis 80 Wiederholungseinheiten. Eine Wiederholungseinheit enthält je eine Diphenylsulfon- und eine Bisphenol-A-Einheit (Abb. 3-1). Der aromatische Teil gerade der Diphenylsulfon-Gruppierung ist aufgrund der hohen Oxidationsstufe des Schwefels elektronenarm und somit insbesondere gegen Oxidation stabilisiert. Damit ist eine weitere wichtige Eigenschaft des Werkstoffes benannt und begründet. Gleichzeitig wird klar, warum PSU meist als Stützschiicht eingesetzt wurde: Die chemische Modifizierung ist erschwert. Ein elektrophiler Angriff am Aromaten (auch das ist aus der Struktur direkt abzuleiten) muß am Bisphenol-A-Teil erfolgen. Ist der erste Schritt zur Modifikation gelungen, sei es durch Sulfonierung, Halogenierung oder Metallierung, öffnet sich ein weites Feld von Folgereaktionen, das in jüngster Zeit stark bearbeitet und weitgehend erschlossen wurde /75-77/. Polyethersulfon (Poly(oxy-1,4-phenyl-sulfonyl-1,4-phenyl), PES) hat nur Diphenylsulfongruppen in der Polymerkette (Abb. 3-1), die fehlende, aliphatisch-hydrophobe, elektronenschiebende Isopropylidengruppe macht sich in einer höheren Hydrophilie bei PES bemerkbar (Wassersorption bei 20 °C: 2,1%, zur Erinnerung: PSU 0,85% /72/. Bromierung und Sulfonierung von PES verlaufen unter Bedingungen, bei denen PSU reagiert, nicht erfolgreich. Auch die Verschärfung der

Reaktionsumstände (Temperaturerhöhung, Katalysatorzusatz) führt nicht zum Erfolg /78/. In dieser Arbeit eingesetztes sulfoniertes Polyethersulfon ist eine Gabe der Fa. Akzo Nobel AG.

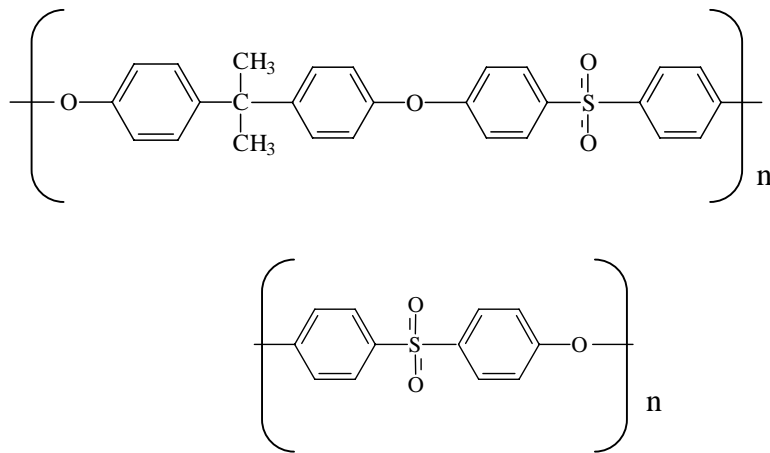


Abb. 3-1: Chemische Struktur von Polysulfon (oben) und Polyethersulfon.

Sulfonierung von Polysulfon

Negative Festladungen auf Polymeroberflächen sind allermeist Carboxylat- oder Sulfonsäuresalzgruppen. Der niedrigere pK_s -Wert der Sulfonsäuregruppe spricht meist für die Sulfonierung. Aromatische Polymere lassen sich durch Schwefelsäure in hoher Konzentration, durch Chlorsulfonsäure, Oleum oder freies SO_3 sulfonieren. Triethylsulfat(TEP)-Komplexe der o.g. Reagentien finden ebenfalls Anwendung /5,79-85/. Keine dieser Reaktionsführungen ist im strengen Sinne homogen. Auch Nebenreaktionen wie Kettenabbrüche /5/ werden beobachtet, Vernetzungsreaktionen befürchtet /81,85/.

Alle Sulfonierungen wurden mit einem TEP-Oleum-Komplex in Anlehnung an /5/ und /74/ durchgeführt, die Reaktionsführung wurde bei einigen Ansätzen variiert, nähere Angaben dazu in Kap. 4 und 5.

Allgemeine Vorschrift zur Sulfonierung von PSU

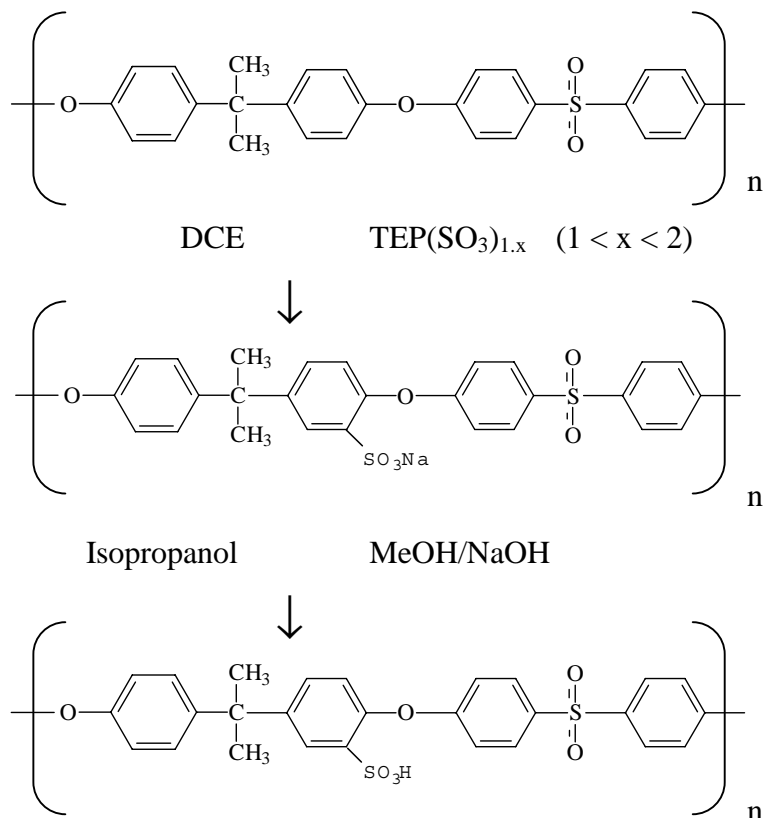


Abb. 3-2: Reaktionsschema der Sulfonierung von PSU mittels TEP/SO₃-Komplex (aus Oleum mit 65% freiem SO₃).

60 g PSU (136 mMol, bezogen auf eine Wiederholungseinheit), im Trockenschrank bei 70 °C gelagert, werden im geschlossenen Gefäß in 400 mL 1,2-Dichlorethan (DCE) gelöst. 40 mL TEP (235 mMol) werden in einem eisgekühlten 250-mL-Dreihalskolben vorgelegt. Aus einem Tropftrichter werden 20 mL Oleum mit 65% freiem SO₃ (323 mMol SO₃) zügig zugetropft (10 - 15 min). Die Lösung darf sich nicht verfärben, mit dieser Einschränkung ist auch eine deutliche Erwärmung der Lösung tolerierbar. In Anbetracht der Oleum-Zugabe wird auf eine trockene Inertgas-Atmosphäre verzichtet, das Zutropfen dieser kleinen Mengen erfolgt im geschlossenen System (Überdrucksicherung!). 55 mL der entstandenen Mischung werden zusammen mit 45 mL DCE in einen Tropftrichter überführt, sie ist bei Raumtemperatur (RT) einige Stunden haltbar, ohne ihre Reaktivität zu verlieren.

Die eigentliche Sulfonierung erfolgt bei RT in einem 3-L-Planschliffreaktor mit KPG-Rührer aus Edelstahl. Die Rührblätter sollen im unteren Bereich des Reaktors plaziert sein. Während der gesamten Reaktion ist auf eine hohe Durchmischung zu achten, Tot- und Ruhezone

sowie Feststoffaggregationen sind unbedingt zu vermeiden. 420 mL DCE werden vorgelegt. Aus zwei Tropftrichtern werden die vorbereiteten Lösungen (PSU/DCE und TEP-Komplex/DCE) gleichzeitig so zugeführt, daß bei je konstanter Fließ- bzw. Tropfgeschwindigkeit beide Lösungen nach einer halben Stunde vollständig im Reaktionsraum sind. Während der Zugabe fällt charakteristisch beige-golden gefärbtes, dispergiertes Polymer aus. Nach beendeter Zugabe wird eine weitere halbe Stunde gerührt. Nun erfolgt die Zugabe von 300 mL Isopropanol, der dispergierte Feststoff löst sich allmählich wieder auf. Nach einer weiteren Stunde (eine klare Lösung muß vorliegen) werden 20 g NaOH in 450 mL Methanol zugegeben, das Polymer fällt aus. Es ist unbedingt zu prüfen, ob die überstehende Lösung alkalisch ist, gegebenenfalls ist weiteres alkalisches Methanol zuzufügen. Da der Substitutionsgrad sowohl über das TEP:Oleum-Verhältnis (das zweite Molekül SO₃ im Komplex ist reaktiver) als auch über die Menge an Komplex (und damit Oleum) gesteuert werden kann, können erhebliche Mengen Säure im Reaktor vorliegen.

Über Nacht setzt sich das Polymer ab, das Lösungsmittelgemisch wird weitestgehend abdekantiert. Mittels eines Büchnertrichters wird das Polymer gewonnen und mit vollentsalztem (VE-) Wasser gewaschen (bei höheren Substitutionsgraden mit Isopropanol). Anschließend erfolgt Trocknung im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz, dabei sollte die Temperatur nicht erhöht werden, da sonst die pulverige Struktur des Polymers zugunsten eines faserigen oder glasartigen Zustandes verloren geht (Verringerung der Oberfläche). Besonders bei Resten von hochsiedenden Lösungsmitteln führt erhöhte Temperatur bei der Trocknung zu Problemen. Das trockene SPSU wird in N-Methylpyrrolidon (NMP) oder N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst (höchstens 10%ige (g/g) Lösung) und anschließend in dünnem Strahl (z.B. aus größerer Höhe) portionsweise in sehr heftig gerührtem Isopropanol ausgefällt. Trocknung wie oben.

Zur Bestimmung des Substitutionsgrades (SG, Anzahl der eingeführten funktionellen Gruppen pro 100 Wiederholungseinheiten) kamen eine Reihe von Methoden zur Anwendung:

- direkte ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung nach Kopf /86/
- NMR-Untersuchung einer mit Tetramethylammoniumchlorid (TMACl) behandelten Probe /81/
- Titration der Sulfonsäuregruppen /87/
- Messung der Lichtabsorption eines mit Methylenblau angefärbten Films aus dem Probenmaterial.

Abb. 3-3 zeigt, wie sich die $^1\text{H-NMR}$ -Signale im aromatischen Bereich den entsprechenden Protonen im Polymergerüst zuordnen lassen. Diese Zuordnung gilt für genau eine Substitution von $-\text{H}$ durch $-\text{SO}_3\text{H}$ pro Wiederholungseinheit. Ort der Substitution ist die *o*-Position zur Aryletherbrücke im Bisphenol-A-Teil.

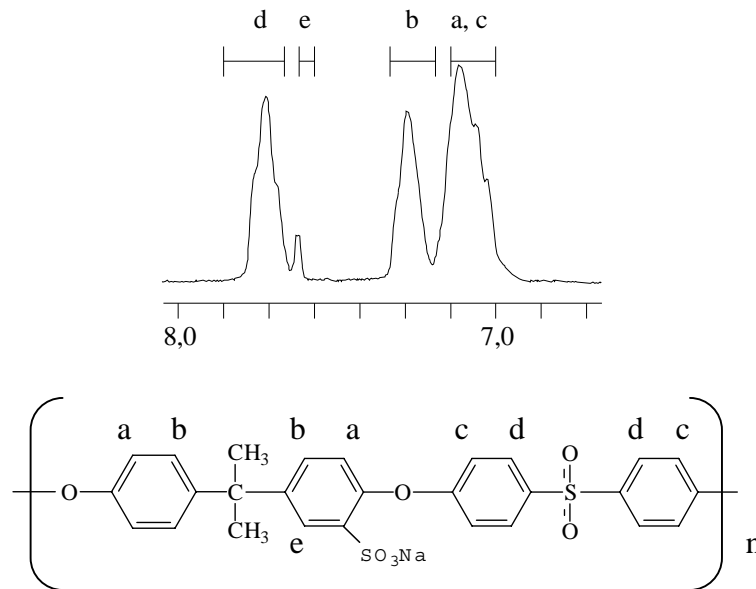


Abb. 3-3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SPSU (Ausschnitt), Struktur-Zuordnung der Signale /81,99/.

Für die Intensität der Signale und den Substitutionsgrad gilt dann:

$$R = \frac{\text{Integral}_{abc}}{\text{Integral}_{de}} \quad (3-1)$$

$$SG = \left(\frac{12 - 4R}{2 + R} \right) \cdot 100 \quad (3-2)$$

Unter der Annahme, daß eine Zweitsubstitution an derselben Wiederholungseinheit am bisher unsubstituierten Phenylring der Bisphenyl-A-Einheit erfolgt und ein Substitutionsmuster spiegelbildlich zum zuvor substituierten Ring erzeugt, gelten die obigen (Gl. 3-1 und 3-2) Beziehungen für Substitutionsgrade von 0 ($R = 3$) bis 200 ($R = 1,33$). In der Praxis ist die Reproduzierbarkeit der Methode jedoch gering /88/, es hat sich immer wieder gezeigt, daß

insbesondere bei höheren Substitutionsgraden die Auswertung unzuverlässiger wird. Die Crux ist hier, daß im aromatischen Bereich sowohl die Korrektur der Basislinien als auch die Abgrenzung der numerisch zu integrierenden Bereiche relativ subjektiv erfolgt. So wurden bei der rechnergesteuerten Bearbeitung (Programm SPOT 6.0) des selben Spektrums von verschiedenen, gleichwohl in der Auswertemethode erfahrenen Bearbeitern stark abweichende Substitutionsgrade ermittelt. Dies wird dadurch begünstigt, daß kleine Differenzen in den o.g. Entscheidungen stark auf den SG durchschlagen.

In Anbetracht eventueller Nebenreaktionen ist ferner zu bedenken, daß nach /86/ nur auf die Substitution als solche eingegangen wird. Inwiefern jedem Substituenten auch eine saure Gruppe entspricht, wird nicht untersucht. Dies ist anders bei den Methoden, die sich auf den Ionenaustauschercharakter des Polymers beziehen.

Titrationen am Pulver waren wenig aussagekräftig. Sie wurden nach /87/ durchgeführt, Abweichungen zu auf anderem Wege bestimmten Substitutionsgraden waren noch größer als bei /74/, dort wurden jedoch nur relativ hydrophile, hochsubstituierte SPSU untersucht. Bei geringer substituiertem Polymer gab es Benetzungsschwierigkeiten. Zudem lagen die Feststoffe unterschiedlich fein verteilt vor. Ergebnisse aus Titrationen wurden nicht berücksichtigt.

Als Methode der Wahl erwies sich die Bestimmung der Ionenaustauschkapazität nach /81/. Hier erfolgt der Bezug unmittelbar auf die sauren Gruppen im Polymer, die Integration im ^1H -NMR-Spektrum erfolgt im Bereich niedriger Verschiebung bei scharfen Signalen.

Vorschrift zur Bestimmung des Substitutionsgrades von SPSU durch Austausch von H^+ - gegen Tetramethylammonium(TMA) $^+$ -Ionen und anschließende ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung

Ein dichter Film aus dem zu untersuchenden Material wird in kleine Stücke (ca. 2 - 4 cm^2) zerschnitten und 24 h in einmolarer Lösung von TMACl gerührt. Nachfolgend wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen und wieder 24 h in VE-Wasser gerührt. 0,1 g der getrockneten Probe werden in deuteriertem Dimethylsulfoxid ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) gelöst.

Die Integrale der 12 Kation-Protonen (bei $\sim 3,1$ ppm) und der 6 Bisphenol-A-Methylprotonen (bei $\sim 1,6$ ppm) werden - entsprechend gewichtet - ins Verhältnis gesetzt.

$$SG = \left(\frac{\text{Integral}_{3,1\text{ppm}}}{2 \cdot \text{Integral}_{1,6\text{ppm}}} \right) \cdot 100 \quad (3-3)$$

Kationenaustauscherfolien lassen sich mit dem kationischen Farbstoff Methylenblau unauslaugbar anfärben.

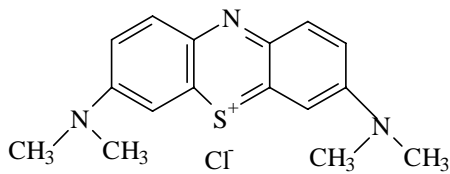


Abb. 3-4: Struktur von Methylenblau.

Jedem Festion sollte dann ein Farbstoffkation gegenüberstehen. Diese Überlegung führte dazu, dünne Polymerfolien (dichte Filme) in 0,5 M Farbstofflösung einzulegen, anschließend zu spülen und auszulaugen und die unterschiedlich intensiv gefärbten Filme in einem UV/-VIS-Photometer zu untersuchen. Aufgrund der intensiven Färbung bei Filmdicken um 60 μm konnten die Proben nur im Direktvergleich im Zweikanalphotometer in eine Reihenfolge gebracht werden.

Regionale Inhomogenitäten in der Färbung der Filme waren mit bloßem Auge auszumachen, die Ursache hierfür ist unklar.

Bromierung von Polysulfon

Polysulfon läßt sich mit elementarem Brom bei Raumtemperatur bromieren. Polyethersulfon geht diese Reaktion auch bei erhöhter Temperatur und Katalysatoreinsatz nicht ein /78/. Diese Reaktion ist vor allen Dingen deshalb interessant, weil die Bromierung an Stellen im Polymergerüst stattfindet, die durch direkte Metallierung nicht erreichbar sind. In einem zweiten Schritt können die Bromatome durch Lithiumatome substituiert werden.

Allgemeine Vorschrift zur Bromierung von Polysulfon

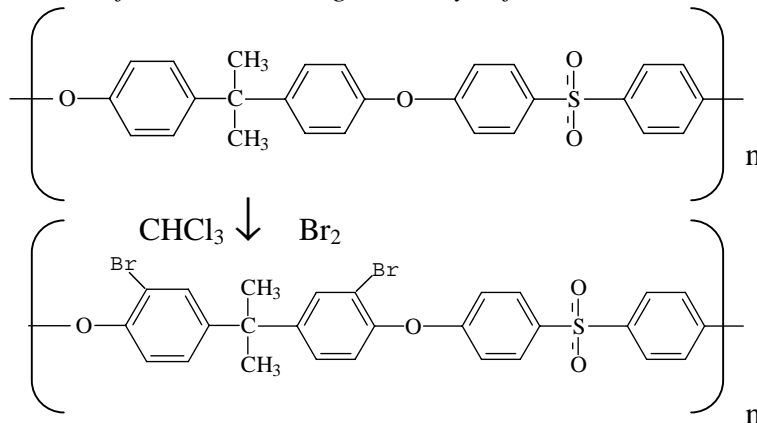


Abb. 3-5: Reaktionsschema der Bromierung von PSU.

Ein 500-mL-Erlenmeyerkolben mit Magnetrührstab wird mit einer Waschflasche mit NaOH-Lösung verbunden. Im Kolben werden 33,0 g PSU (74,6 mMol) in 200 mL CHCl_3 bei Raumtemperatur vorgelegt. 33,0 g Brom (206 mMol) werden hinzugefügt. Binnen kurzem stellen sich dichte Wolken aus HBr über dem Reaktionsgemisch ein. Nach 20 h hat sich die vorher stark durch Brom gefärbte Lösung weitgehend entfärbt, der gesamte Inhalt des Kolbens wird unter Rühren in Methanol gefällt. Methanol wird mehrfach gewechselt, um überschüssiges Brom zu entfernen (Reduktion der Waschlösungen mit Thiosulfat), dann wird filtriert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Ermittlung des Substitutionsgrades (Abschnitt 4.1) erfolgte über Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) in der hauseigenen Analytikabteilung.

An Lösungen der bromierten Polysulfone fällt besonders die im Vergleich zu PSU oder SPSU stark verminderte Viskosität auf. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen werden ebenfalls in Abschn. 4.1 aufgeführt.

Carboxylierung von Polysulfon

In der Literatur finden sich verschiedene Vorschriften zur Einführung der Carboxylgruppe in PSU /89-92/. Lithieren bei Raumtemperatur und Zugabe von festem CO_2 führt zu Vernetzungen /89/. Lithieren im Trockeneis-Bad führt zu extrem erhöhter Viskosität der PSU-Li-Lösung und damit einhergehend zu Mischungsproblemen bei der Zufuhr von gasförmigem CO_2 /90/ oder Trockeneis /91/. Es wird berichtet /89/, daß Substitutionsgrade über 60 nicht mehr homogen herzustellen sind. Der entsprechende Nachweis erfolgte über fraktionierende Fällungen. Außerdem seien carboxylierte Polysulfone (PSU-COOH) ab SG 160 wasserlöslich.

Andere Autoren berichten hingegen von Ultrafiltrationsmembranen mit Deckschichten von PSU-COOH mit Substitutionsgraden bis zu 194 /93/.

Abb. 3-6 zeigt die allgemeine Reaktionssequenz, der zur Darstellung des hier untersuchten PSU-COOH beschrittene, aus /90/ und /91/ abgeleitete (kombinierte) Reaktionsweg wird in Abb. 3-8 aufgezeigt. Abb. 3-7 zeigt den ersten Schritt einer Vernetzung als mögliche Nebenreaktion.

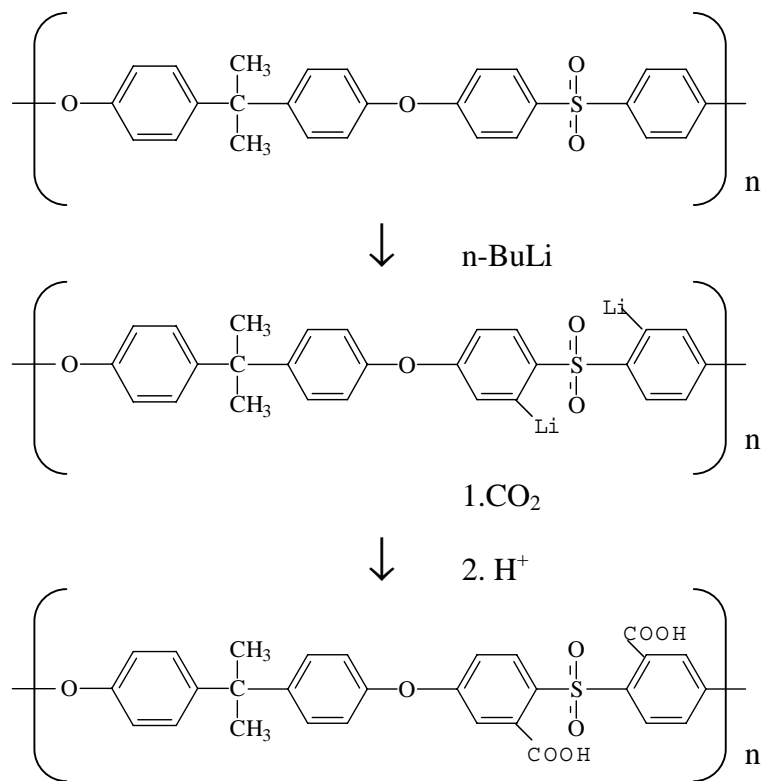


Abb. 3-6: Allgemeines Reaktionsschema zur direkten Carboxylierung von PSU. Substitution erfolgt ausschließlich in *o*-Position zur Sulfonbrücke.

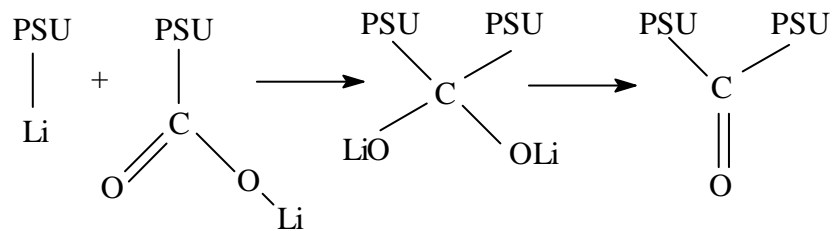


Abb. 3-7: Reaktionsweg der Vernetzung während der Carboxylierung (1. Schritt).

Allgemeine Vorschrift zur Carboxylierung von PSU via Bromierung-Lithiierung

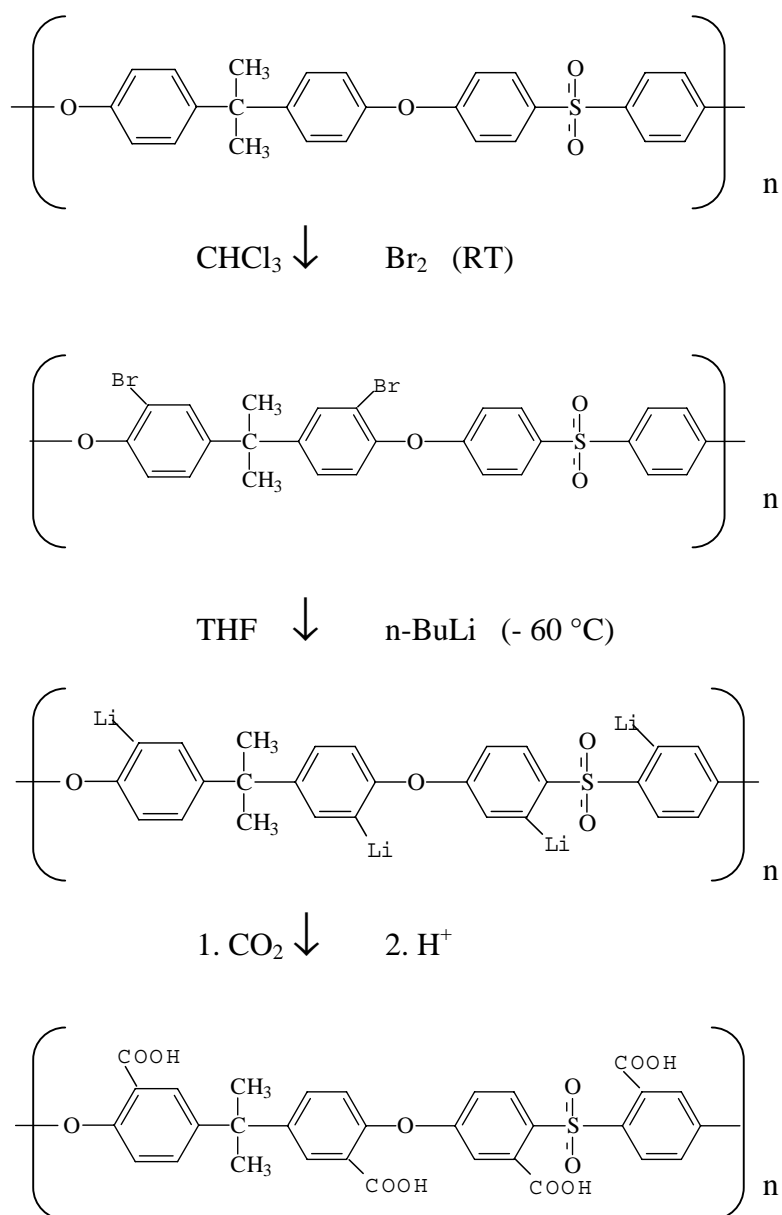


Abb. 3-8: Darstellung von PSU-COOH über Bromierung, Metallierung, Carboxylierung. Eingezeichnet ist die jeweils maximal mögliche Anzahl von Substitutionen.

5,08 g Br-PSU (SG 181) (8,7 mMol) werden unter Schutzgas in 140 mL abs. Tetrahydrofuran (THF) gelöst und im Isopropanol/Trockeneis-Bad auf $T < -60^\circ\text{C}$ abgekühlt. Über eine Septumkappe werden mittels Spritze und Kanüle binnen einer halben Stunde 6,8 mL $n\text{-BuLi}$ (2,5 M) (17 mMol) zugetropft. Dabei darf die Reaktionstemperatur -50°C keinesfalls überschreiten. Die Lösung verfärbt sich tiefrot und wird hochviskos; die Konsistenz wird gelartig. Festes, grob zerkleinertes CO_2 wird im Überschuß hinzugefügt und dabei mit einem großen, stabilen Spatel untergearbeitet. Beim Kontakt mit CO_2 verliert die gelartige Mischung in den

entsprechenden Bereichen ihre rote Färbung. Sobald der gesamte Kolbeninhalt entfärbt ist, wird mit wenig wäßriger HCl-Lösung abgebrochen und auf RT erwärmen lassen. Vom weißen Rückstand wird überstehendes THF abdekantiert. Mit Ethanol wird gewaschen, sodann im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Veresterung mit Methyljodid zur nachfolgenden NMR-spektroskopischen Ermittlung des Substitutionsgrades /91/ wurde vermieden. Als Nachweis der erfolgten Einführung einer negativ geladenen Gruppe wurde die irreversible Anfärbung eines dichten Filmes aus der Probe mit Methyleneblau durchgeführt. Quantitativ ließ sich der Erfolg der Reaktion über die Messung des Membranflächenwiderstandes zeigen: In 0,1 M KCl-Lösung wurden 41 Ohm cm^2 gemessen. Näheres zur Messung und Vergleichswerte finden sich in /73,74,85/.

Weitere Versuche, saure Gruppen in PSU einzuführen, wurden ebenfalls über den Weg der Lithiierung unternommen. Motiviert wurden diese Überlegungen durch den Wunsch, sowohl $-\text{SO}_3\text{H}-$ als auch COOH -Gruppen in die selbe Polymerkette einzubauen. Dem lithiierten PSU wurden 2-Brom-ethansulfonsäure Natriumsalz, Iodessigsäure Natriumsalz, Natriumpyruvat bzw. Benzaldehyd-2-sulfonsäure Natriumsalz unter diversen Reaktionsbedingungen zur Umsetzung angeboten. In allen Fällen gingen den Produkten filmbildende Eigenschaften infolge Vernetzung ab (teilweise azide Protonen in der Molekülstruktur). Getrocknete Proben ließen sich mit Methyleneblau unauslaugbar anfärben.

3.2 Probenherstellung - Membranen und dichte Filme

Mit steigendem Substitutionsgrad werden SPSU-Membranen mechanisch weniger belastbar. Als Ursache hierfür sind vermehrte Kettenabbrüche infolge höherer Sulfonierungsmittelkonzentrationen zu nennen. Allgemein nimmt auch die Viskosität gleich konzentrierter Lösungen mit steigendem SG ab. Durch die gesteigerte Hydrophilie nimmt aber auch die Wasseraufnahme zu, was die Stabilität stark herabsetzt. Außerdem wird durch die schnellere Diffusion des Fällmittels in die Gießlösungsschicht beim Phaseninversionsprozeß eine Struktur fixiert, die dem zugrundeliegenden Lösungsfilm ähnlich ist (also maximal 25% Polymer enthält). Mit anderen Worten: Nach dem Phaseninversionsprozeß hergestellte Membranen mit höheren Substitutionsgraden des membranbildenden Polymers sind dicker und kompressibler als

solche aus Polymeren niedrigerer Substitutionsgrade. Die meisten der getesteten Membranen, die bei der Filtration mechanisch zerstört wurden, hielten denn auch den Scherkräften der anströmenden Lösung nicht stand. Auch deshalb wurden Gießlösungen möglichst konzentriert hergestellt. Üblicherweise wurden 20- oder 25%ige Lösungen in NMP angesetzt (g/g). Gießlösungen wurden in einer Filterpresse von Schwebstoffen befreit, gelegentlich auftretende Niederschläge, von denen bereits von anderer Seite berichtet wurde /72/, wurden ebenfalls abgetrennt. Diesen Niederschlägen und Viskositätsunterschieden bei den Lösungen sind Verluste an Gießlösung, aber auch an Feststoffgehalt zuzuschreiben. Die filtrierte Lösung wurden vor dem Einsatz mindestens eine Woche ruhen lassen, um die durch das Filtrieren unter Druck (maximal 6 bar) gestörte Morphologie der Lösung wieder ins Gleichgewicht kommen zu lassen.

Nanofiltrationsmembranen wurden nach dem Phaseninversionsverfahren hergestellt /94/.

Mit einer Rakel wird Gießlösung in einem gleichmäßigen Zug auf einer sorgsam gereinigten Spiegeloberfläche verteilt. Das Zusammenwirken von Viskosität der Lösung, Rakelhöhe und Ziehgeschwindigkeit bestimmt die Dicke des entstehenden Films. Unter Umständen wird diese so hergestellte Protomembran vor dem Eintauchen in ein Fällbad einer Ausdampfphase bei erhöhter Temperatur im Trockenschrank unterzogen. Richtwerte sind:

- Ausdampfzeit, 15 - 30 min bei 70 °C, je länger die Ausdampfzeit, umso dichter die Membran
- Fällbadzusammensetzung: Wasser/Isopropanol 20/80 (v/v). Je höher der Isopropanolanteil, umso langsamer die Phaseninversion (Fällung), umso dichter die Membran.

Additive zu Gießlösung oder Fällbad wurden nicht verwendet, der Einfluß der Fällbadtemperatur ist deutlich geringer als der der anderen, variierten Randbedingungen. Dieser Parameter wurde demzufolge nicht verändert.

Gefällte Membranen verbleiben mindestens zwei Stunden im Fällbad, dann werden sie in ein VE-Wasser-Bad verbracht, in dem sie, unter Wasserwechsel, 24 h verbleiben.

Dichte Filme werden erhalten, indem die Spiegelplatte mindestens 18 h im Trockenschrank aufbewahrt wird. In einem Wasserbad lassen sich vergleichsweise stabile Filme zumeist gut von der Unterlage lösen.

3.3 Filtration

Alle Filtrationsversuche wurden in für die Umkehrosmose ausgelegten Kreislaufapparaturen durchgeführt, d.h. u.a. daß alle im Hochdruckbereich liegenden Geräteteile aus Stahl sind. Permeat- und Retentatströme werden im Vorratsgefäß wieder vereinigt. Probenvolumina waren stets klein gegen das Gesamtvolumen (ca. 5 L). Abb. 3-9 zeigt eine solche Anlage schematisch.

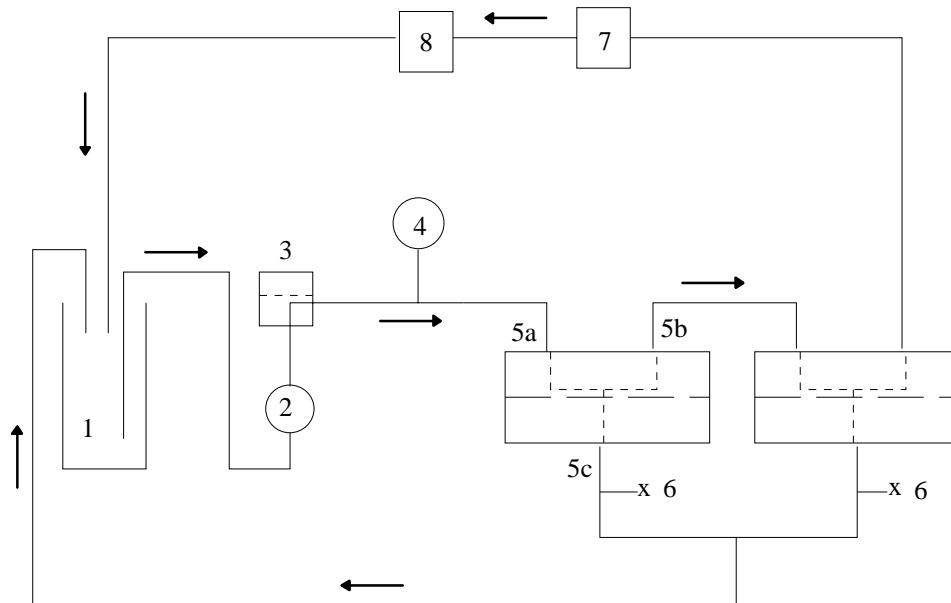


Abb. 3-9: Funktionsskizze einer Nanofiltrationskreislaufapparatur.

1	Vorratsgefäß	2	Membrankolbenpumpe	3	Pulsationsdämpfer
4	Manometer	5	Filtrationszelle	5a	Einlaß Rohlösung
5b	Retentatauslaß	5c	Permeatauslaß	6	Probennahme Permeat
7	Druckrückhalteventil	8	Schwebstofffilter		

Eine Membrankolbenpumpe (2) saugt aus dem Vorratsgefäß (1) Rohlösung an. Druckstöße werden von einem Pulsationsdämpfer (3) abgeschwächt, an einem Manometer (4) läßt sich der Druck ablesen, der an der Hochdruckseite der Membran in der Filtrationszelle (5) herrscht. In der Abbildung sind nur zwei von sechs Zellen dargestellt, die das Prinzip der Strömungsführung ausreichend illustrieren: Die Rohlösung tritt in die Zelle ein (5a), wird durch die Membran in einen Retentat- und einen Permeatstrom aufgespalten, dabei weicht die Zusammensetzung der Retentatlösung von der Rohlösung nur marginal ab, so daß für alle Zellen gleiche Betriebsbedingungen angenommen werden können. Retentatausgang der ersten

Zelle (5b) ist demnach gleichzeitig Rohlösungseingang der zweiten. Der Permeatstrom wird direkt in das Vorratsgefäß zurückgeführt, an jeder Zelle können Permeatproben entnommen werden (6). Über ein Druckrückhalteventil (7) mit verstellbarer Federkraft wird der Druck im Hochdruckteil reguliert. Nach Passieren dieses Ventils ist die Lösung drucklos und wird über einen Schwebstofffilter (8) ins Vorratsgefäß zurückgeführt. Hier kann dann auch die Probenahme erfolgen.

Bei konstanter Pumpleistung und unveränderlicher Strömungsführung in den Zellen sind als Meßgrößen zu erhalten:

- Druck, unmittelbar abzulesen
- Permeatfluß, Bestimmen der Permeatmenge pro Zeit durch Wägung
- Permeat- und Retentatkonzentrationen und somit der Rückhalt, bei Messungen mit nur einem Elektrolyten durch Leitfähigkeitsmessung. Die Zusammensetzung von Elektrolytgemischen wurde in der hauseigenen Analytikabteilung per AAS ermittelt.

Aus den Abmessungen der Zelle folgt für den Fluß J_p (gültig für den jeweils angelegten Druck):

$$J_p = \frac{m_p}{\Delta t} \cdot 1,15 \cdot 10^3 \quad (L/m^2 d) \quad (3-4)$$

J_p Permeatfluß ($L/m^2 d$)

m_p Masse des Permeats (g)

Δt Entnahmedauer (min)

Leitfähigkeitsmessungen erfolgen immer in dem Konzentrationsbereich, in dem sich die Leitfähigkeit linear mit der Konzentration ändert. Damit gilt für den Rückhalt:

$$R = \left(1 - \frac{c_P}{c_R}\right) \cdot 100\% \quad resp. \quad R = \left(1 - \frac{\kappa_P}{\kappa_R}\right) \cdot 100\% \quad (3-5a,b)$$

R Rückhalt (%)

c_P, c_R Konzentration von Permeat bzw. Retentat (Mol/L)

κ_P, κ_R Leitfähigkeit von Permeat bzw. Retentat (mS/cm)

Die Selektivität η der Membran für unterschiedliche Kationen wird wie folgt berechnet:

$$\eta = \frac{\left(\frac{c_{2,P}}{c_2} \right)}{\left(\frac{c_{1,P}}{c_1} \right)} \quad (3-6)$$

c_1, c_2 Konzentration des Kations 1 bzw. 2 in der Rohlösung (Mol/L)

$c_{1,P}, c_{2,P}$ Konzentration des Kations 1 bzw. 2 im Permeat (Mol/L)

Alle Lösungen wurden mit filtriertem VE-Wasser oder mit RO-Permeat angesetzt. Alle Membranen zeigten deutliche Kompaktionserscheinungen, wobei sich der erwartete Zusammenhang bestätigte: Je höher der anfängliche Fluß, umso größer die Flußreduktion.

Alle Membranen wurden nur über einen Zeitraum von wenigen Tagen vermessen und dann verworfen:

- Der mechanischen Belastung waren die meisten der getesteten Membranen nur begrenzt gewachsen.
- Da keine im engeren Sinne sterilen Bedingungen über längere Zeit aufrechtzuerhalten waren, war eine schleichende Flußreduktion zu beobachten.
- Spülungen mit Säuren o.ä. Zusätzen zur Wiederherstellung der Ausgangsflußleistung waren nicht von reproduzierbaren Ergebnissen gefolgt.

3.4 Elektrokinetische Messungen

Zur Bestimmung der elektrokinetischen Parameter wurde eine Plexiglaszelle eingesetzt, die baugleich mit der am IPF (Institut für Polymerforschung, vormals Institut für Technologie der Polymere) in Dresden entwickelten Zelle ist. Insbesondere ist die Strömungsführung, die Platzierung der Elektroden und die Art des Zellverschlusses unverändert beibehalten worden. Die in Deutschland von der Firma Centec, Bruchköbel, im Auftrag der Anton Paar KG, Graz, vertriebene Platten-Meßzelle des EKA (Electro Kinetic Analyzer) weicht hiervon ab /66/. Abb. 3-10 zeigt den Aufbau der Meßzelle.

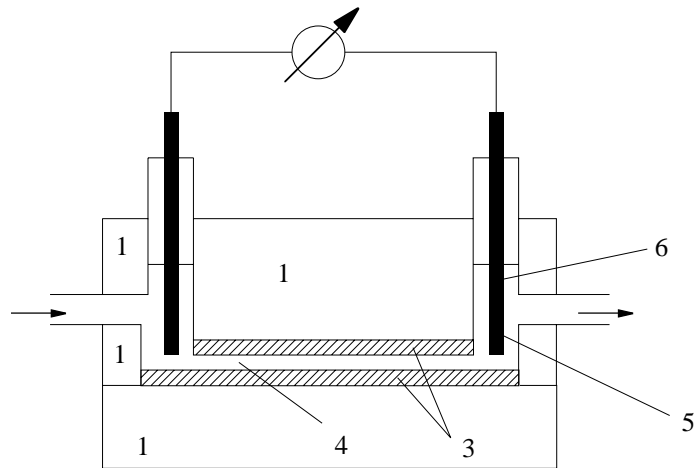


Abb. 3-10: Platten-Meßzelle.

- | | | | |
|---|--------------------------------------|---|-------------------|
| 1 | Plexiglaskörper, Ober- und Unterteil | 4 | Meßkanal |
| 2 | Zu- bzw. Ablauf | 5 | Ag/AgCl-Elektrode |
| 3 | Probenstücke, überhöht dargestellt | 6 | Totraum |

Die Meßlösung tritt in den Oberteil (1) der Plexiglaszelle ein (2), umspült die erste Elektrode (5), tritt in den Kanal ein und passiert den von zwei Probenstücken (3) ausgekleideten Meßkanal (4), um dann an der zweiten Elektrode vorbei die Zelle zu verlassen. Durch die Plexiglasausführung der Zelle läßt sich relativ einfach überprüfen und gewährleisten, daß die Elektroden zu keinem Zeitpunkt der Messung die Zellwände berühren oder gar auf der unteren Probe aufsitzen. Die absolute Lage der Ag/AgCl-Körper in dem freien Volumen hat dann auf das Meßergebnis keinen Einfluß. An der Eintrittsstelle der Elektroden in den Probenraum gibt es einen Totraum, in dem sich nach dem Schließen der Zelle zumeist Luft befindet. Diese muß durch Kippen und Drehen der Zelle bei laufender Pumpe restlos entfernt werden, weil Luftkontakt der Elektrodenspitzen die Meßwerte erheblich beeinflussen kann.

Die Strömungsführung und die Ausbildung des Meßkanals werden in Abb. 3-11 verdeutlicht. Gezeigt wird der Abstandshalter aus Teflon, der den Kanal vorgibt, indem er ihn freiläßt.

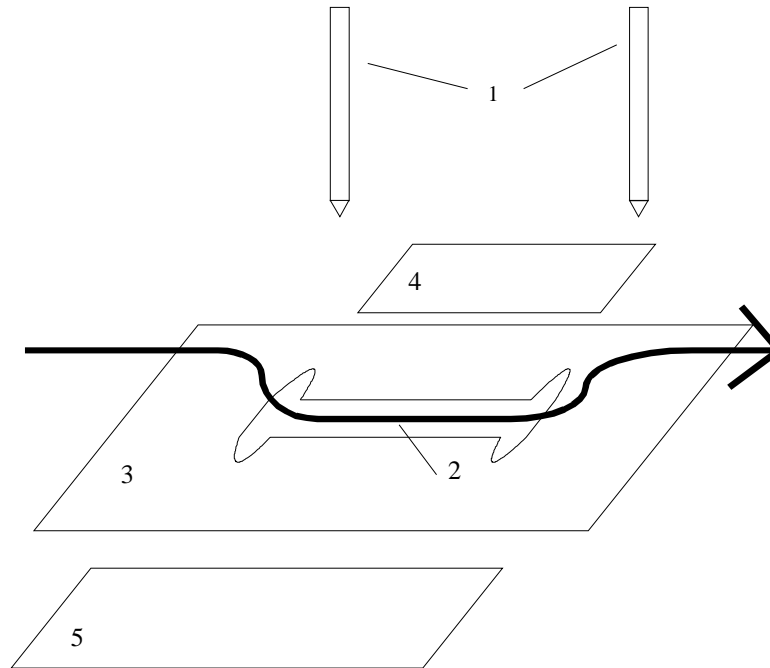


Abb. 3-11: Aufsicht auf den Abstandshalter (3), Länge des rechteckigen Kanals (2) 75 mm, Breite 10 mm; die Höhe entspricht der jeweils eingesetzten Materialdicke (0,3 mm, 0,5 mm bzw. 0,8 mm). Die Maße der Probenstücke sind: 72 x 18 mm (Oberteil (4)) und 87 x 20 mm (Unterteil (5)); Ag/AgCl-Elektroden (1).

Aus der schematischen Darstellung der gesamten Apparatur (Abb. 3-12) läßt sich die Versuchsdurchführung leicht absehen: Eine Kreiselpumpe (2) fördert die Meßlösung pulsationsfrei aus dem Vorratsbehälter (1). Nach dem Passieren der Pumpe wird der Flüssigkeitsstrom aufgespalten, über die Menge, die direkt in den Vorratsbehälter zurückgeführt wird, läßt sich der Druck über der Meßzelle (3) variieren. Der Druck wird von einem nahe am Eingang der Zelle positionierten Feinmeßmanometer (4) angezeigt. Temperatur, pH-Wert und Leitfähigkeit der Lösung werden im Vorratsgefäß bestimmt. Das Strömungspotential wird von einem hochohmigen Voltmeter (5) ermittelt, zur Bestimmung des Zellwiderstandes wird ein Leitfähigkeitsmeßgerät mit den Ag/AgCl-Elektroden verbunden. Dabei muß die Zelle druck- und strömungslos sein (Zu- und Abfluß abgeklemmt). Die Messung des Zellwiderstandes sollte sehr schnell von statten gehen, da, wie sich gezeigt hat, der aufgeprägte hochfrequente Wechselstrom auf Dauer die Elektroden schädigt.

Die Auflösung von Manometer und Voltmeter sind für die Ermittlung der Druckabhängigkeit des Strömungspotentials entscheidend. Die benutzte Ausrüstung erlaubte Druckmessungen auf 1 mbar und Spannungsmessungen auf 0,1 mV genau. In der unmittelbaren Nähe des isoelektrischen Punktes ließ sich mit dieser Ausstattung kein Zetapotential ermitteln.

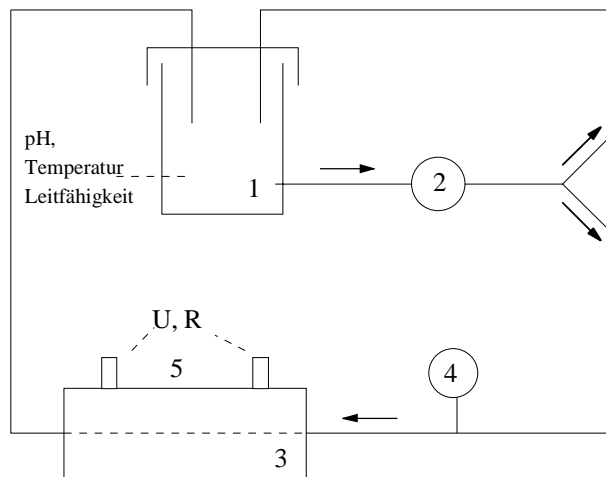


Abb. 3-12: Schematische Darstellung der Meßapparatur zur Bestimmung der Strömungspotentiale.

- | | | | |
|---|-----------------------|---|------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Vorratsgefäß, gerührt | 4 | Feinmeßmanometer |
| 2 | Kreiselpumpe | 5 | Ag/AgCl-Elektroden, Messung des Strömungspotentials bzw. des Zellwiderstands |
| 3 | Platten-Meßzelle | | |

Voraussetzung für die Ermittlung von Zetapotentialen aus Strömungspotentialmessungen an Makroporen, wie im vorliegenden Fall, ist, daß der Fluß stetig, inkompressibel, laminar und eingestellt ist /48/. Im Hinblick auf die Baugleichheit der Zelle zu denen des IPF, Dresden, wurden diese Voraussetzungen als erfüllt angenommen. Nichtsdestotrotz wurden Messungen unternommen, aus denen die Laminarität der Strömung ersichtlich ist. Zur Überprüfung der Stabilität der Pumpenleistung wurden Flußmessungen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt. Fluß und Druck verhalten sich bei der verwendeten Zelle im gesamten Druckbereich der Strömungspotentialmessungen hochgradig linear zueinander. Für den laminaren Fluß durch einen rechteckigen Kanal gilt /49/:

$$J = \frac{B D^3}{12 \eta L} \Delta p \quad (3-7)$$

- J Fluß durch den Kanal (m^3/s)
 Δp Druckdifferenz über dem Kanal (bar)
 B Kanalbreite (m)
 L Kanallänge (m)
 D Kanalhöhe (m)
 η Viskosität der Lösung (N s m^{-2})

Versuchsdurchführung

Mittels einer Schablone werden zwei rechteckige Streifen aus dem zu untersuchenden Material ausgeschnitten, das zuvor in VE-Wasser gelagert war. Die Proben werden in die Zelle eingebracht, der gewünschte Abstandhalter wird eingelegt und die Zelle wird geschlossen. Eine Metallkonstruktion gewährleistet die gleichmäßige Kraftübertragung auf die gesamte Fläche der Meßzelle, die Halbzellen werden von Schrauben aufeinandergepreßt. Verschraubungen an den vier Ecken der Zelle ohne verstärkenden Metallrahmen haben sich nicht bewährt, die Zelle ist in diesem Fall nicht ausreichend abzudichten.

Nun wird die Zelle mit der KCl-Meßlösung (10^{-3} Mol/L) gespült. Eine Füllung inklusive aller Volumina (Pumpe, Schlauchverbindungen) betrug 1200 mL. Auf die blasenfreie Füllung der Zelle muß geachtet werden. Vor Beginn der Messung ist die Position der Elektroden zu überprüfen. Bei jeder Änderung der Lösungszusammensetzung muß vor erneuter Messung die Gleichgewichtseinstellung abgewartet werden. Dabei wurde sich an den Zeitvorgaben aus /95/ orientiert: pH-Wert 10 min, Elektrolytkonzentration 30 min, Tensidkonzentration 20 min.

In der eigentlichen Messung wird der Druck über der Zelle zwischen 90 und 300 mbar variiert, das zugehörige Strömungspotential wird aufgezeichnet. Aus einer Messung und einer Wiederholungsmessung werden je sechs bis acht solcher Wertepaare unmittelbar nach der Meßwertaufnahme gegeneinander aufgetragen. Dann wird entschieden, ob weitere Messungen durchgeführt werden müssen (mangelnde Linearität oder mangelnde Übereinstimmung der Steigung) oder die Bedingungen verändert werden können (z.B. pH-Wert). Abb. 3-13 zeigt exemplarisch eine solche Auftragung.

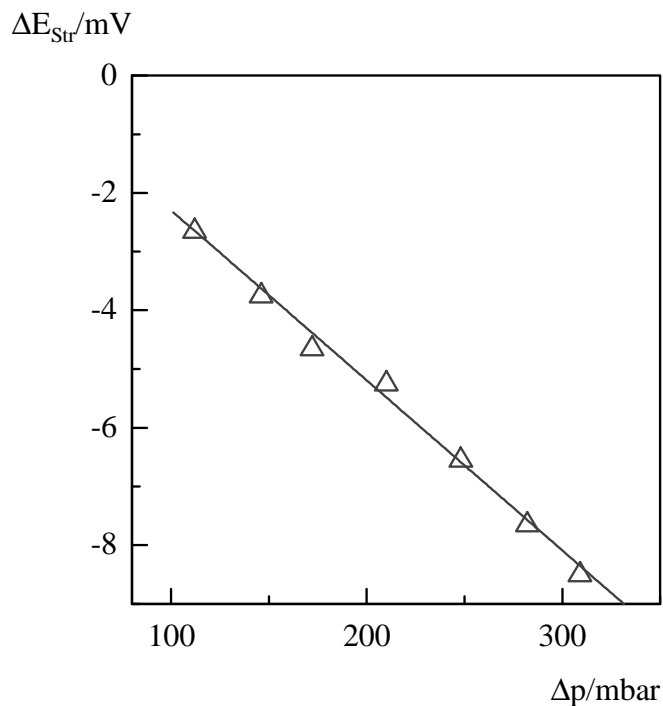


Abb. 3-13: Beispiel einer Auftragung des Strömungspotentials gegen den Druck.

Steigung: -0,0290 mV/mbar; Achsenabschnitt 0,60 mV; Korrelationskoeffizient 0,9971.

Der Achsenabschnitt zeigt das Asymmetriepotential der Elektroden an (extrapoliert auf eine Druckdifferenz von Null sollte kein (Strömungs-)Potential zu messen sein). Der Korrelationskoeffizient R (lineare Regression, Methode der kleinsten Fehlerquadrate) gibt Auskunft über die Qualität der Messung. Im störungsfreien Betrieb sind Korrelationskoeffizienten > 0.9990 erreichbar. Aus der Steigung berechnet sich nach Gl. 2-11 das Zetapotential (Abschn. 2.3.2). Da das Zetapotential nach allgemeiner Ansicht /70,96/ nicht temperaturabhängig ist, reicht es aus, Viskosität und Dielektrizitätskonstante nach Tabellenwerten für 10^{-3} M KCl zu korrigieren. Soll eine Korrektur der Oberflächenleitfähigkeit vorgenommen werden, erfolgt die Messung des Zellwiderstandes vor der Änderung eines Parameters (z.B. des pH-Wertes) im Anschluß an die Messung der Druckabhängigkeit. Ist die Messung über den gesamten pH-Bereich abgeschlossen, wird die Meßlösung durch eine KCl-Lösung der Konzentration 0,1 Mol/L ersetzt. Zu jedem der zuvor eingestellten pH-Werte wird nun der Zellwiderstand bei hoher KCl-Konzentration gemessen. In der Praxis hat sich gezeigt, daß zwei Messungen ausreichen: eine beim niedrigsten pH-Wert und eine beim ursprünglichen pH-Wert der Meßlösung stellvertretend für alle gemäßigten pH-Werte (s. a. Abb. 4-23 und Abb. 4-30).

Behandlung der Elektroden

Zur Lagerung und Neubeschichtung von Ag/AgCl Elektroden gibt es eine Vielzahl von Vorschriften und -schlägen. Bewährt hat sich folgende Vorgehensweise:

1. Entfetten in siedendem Chloroform (evtl. Toluol), Spülen mit VE-Wasser.
2. Eintauchen in konz. HCl-Lösung (5 s), Spülen mit VE-Wasser.
3. Eintauchen in konz. HNO₃ (5 s), Spülen mit VE-Wasser.
4. In 0,1 M HCl-Lösung 30 s anoxidieren (Polung umkehren), ~ 10 mA, 5 V.
5. 2 - 4 min bei 10 mA, 5 V, beschichten.
6. Über Nacht in 10⁻⁴ M KCl-Lösung kurzgeschlossen lagern.

Die Schritte 1 bis 3 wurden nur in größeren Abständen durchgeführt oder wenn Kontamination der Ag/AgCl-Oberflächen zu befürchten war (z.B. durch Tensid- oder Proteinmoleküle), die Schritte 4 bis 6 nach mehrtägigen Meßpausen und im Dauerbetrieb etwa wöchentlich. Es kamen immer zwei Elektrodenpaare im Wechsel zum Einsatz, sie wurden immer kurzgeschlossen in Lösung gelagert und jeweils als Paar eingesetzt und auch paarweise erneuert.

4 Ergebnisse

4.1 Polymermodifikationen

Sulfonierung

Tab. 4.1: Ausgewählte Ergebnisse der Polymercharakterisierung einiger sulfonierter Polysulfone (zusätzlich Angaben über drei sulfonierte Polyethersulfone und ein carboxyliertes Polysulfon).

Bezeichnung	SG lt. $^1\text{H-NMR}$	SG lt. TMACI- Austausch und $^1\text{H-NMR}$	$\zeta_{\text{Plateau}}/\text{mV}$ (~ bei pH 8)	IEP ja/nein (pH-Wert)
SPSU01	0 (0)	0 (5)	kein Plateau	ja (3,3)
SPSU10	21 (15)	0	-27	nein
SPSU20	31 (19)	22	-5	nein
SPSU30	27 (31)	31	-34	nein
SPSU58	52 (55,59)	58	-2,5	nein
SPSU60	58 (62)	62	-12	nein
SPSU70	66	72	-1,5	nein
SPSU80	76 (77)	77	-1,0	nein
SPSU115	121 (114)	116	-1,5	nein
SPSUB30	36	27	-35	ja (3,5)
SPSUB55	52	56	-9	nein
SPSUB60	68	62	-2,5	nein
SPSUH60	60	n.b.	-14	nein
SPSUT70	120	69	-5,0	nein
SPSUM70	149	71	-5,5	nein
PSUCOOH35	n.b.	34	-13	nein
SPES4	n.b.	n.b.	-30	nein
SPES14	n.b.	n.b.	-17	nein
SPES20	n.b.	n.b.	-4,5	nein

Aus jedem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des TMACl-ausgetauschten Polymers läßt sich natürlich noch einmal der SG über das Substitutionsmuster am Aromaten bestimmen. Hieraus resultieren die Angaben in Klammern. SPSU mit einem zusätzlichen Buchstaben in der Bezeichnung sind Vergleichsproben, über die an anderer Stelle berichtet wird: SPSUT70 in /97/ und /85/, SPSUM70 in /85/, SPSUB30, -55 und -60 in /98/, SPSUH60 in /99/. Die Charakterisierungen wurden von den entsprechenden Personen selbst durchgeführt.

Varianten der Reaktionsführung

Durch die in Abschn. 3.1 beschriebene Vorgehensweise bei der Sulfonierung ist keine homogene Reaktion gewährleistet. In einem relativ frühen Stadium der Reaktion fällt ein i.a. als substituiertes PSU bezeichnetes Polymer feinverteilt aus. Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Reaktionsführung und Polymereigenschaften wurden zwei Ansätze nach einem von der in Abschn. 3.1 aufgeführten allgemeinen Vorschrift abweichenden Modus hergestellt. Im Falle des SPSU01 wurde so verfahren, daß die übliche Menge DCE vorgelegt wurde, das Zutropfen von PSU und Komplex wurde aber sofort unterbrochen, als sich erste Trübungen im Reaktionsgemisch zeigten. Nachrührzeiten und Aufarbeitung wurden nicht verändert. SPSU30 wurde erhalten, indem die gesamte Menge an PSU und DCE vorgelegt und das Zutropfen des Komplexes bei der ersten Trübung abgebrochen wurde.

SG nach $^1\text{H-NMR}$

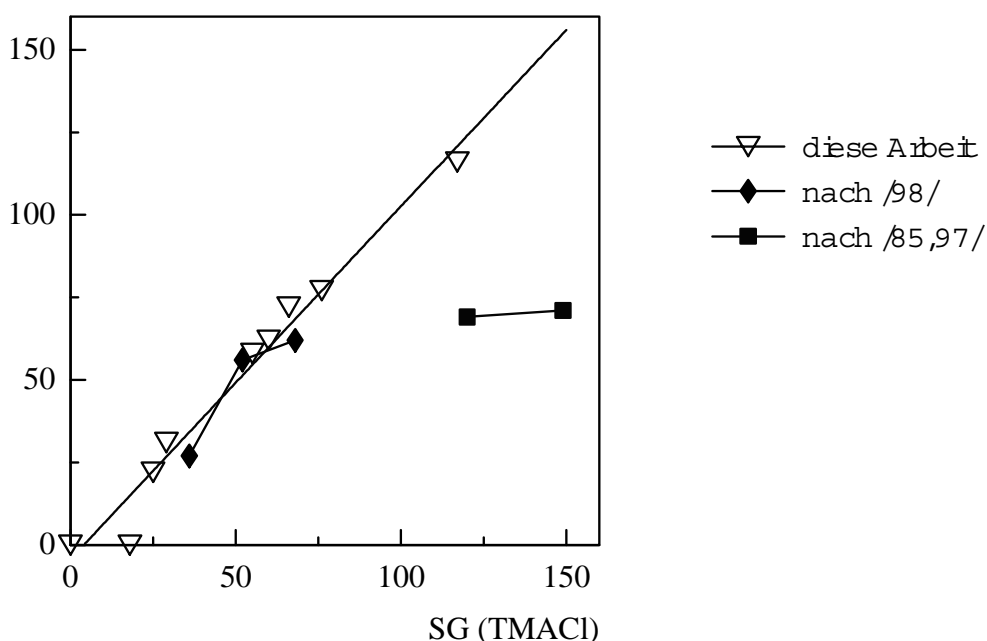


Abb. 4-1: Substitutionsgrad nach $^1\text{H-NMR}$ gegen SG nach Austausch mit TMACl.

Bromierung

Tabelle 4.2: Bedingungen und Ansatzgrößen der Bromierung, Ergebnisse der Polymercharakterisierung

Bezeichnung	BrPSU1	BrPSU2	BrPSU3	BrPSU4
Ansatz PSU (g)	33,0	33,0	33,0	100,0
Ansatz Brom (g)	33,0	12,3	9,1	57,47*
Reaktionszeit (h:min)	18:44	19:38	19:47	n.b.
Elementaranalyse %C	53,75	65,26	67,33	61,0
Elementaranalyse %H	3,31	4,39	4,64	3,8
Elementaranalyse %S	5,51	6,86	7,09	n.b.
Elementaranalyse %Br	24,68	10,10	7,42	16,3
Ausbeute (g)	45,93 (93%)	36,5 (93%)	35,7 (95%)	118,05 (92%)
SG (Sollwert, lt. /90/)	200	75	50	100*
SG lt. Analyse (s.o.)	181	62	44	108
Grenzviskosität (dl/g)	0,29	0,47	0,47	n.b.
Randwinkel**	72,7 ± 2,1 °	69,8 ± 1,8 °	84,5 ± 0,7 °	n.b.

* unter Berücksichtigung der SG-Bestimmung von BrPSU1 - BrPSU3

** dichter Film, aufliegender Tropfen/H₂O, Christian Liko, Universität Essen

Carboxylierung

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Methylethers erfolgte nicht, da auf eine Derivatisierung mit siedendem Methyljodid (starkes Methylierungsmittel, cancerogen, Siedepunkt 42,5 °C) verzichtet wurde. Diese Methode wird in der Literatur ansonsten bevorzugt /91/. Zur Bestimmung des Substitutionsgrades dienen hier der Membranflächenwiderstand, das Zetapotential des Plateaus im Zeta-pH-Diagramm und der Korrekturfaktor nach Fairbrother und Mastin. Der Substitutionsgrad wurde in /100/ mit 30 angegeben, aufgrund der obigen Ergebnisse, insbesondere des SG nach Austausch mit TMACl, wird er zu SG 35 korrigiert. Die Ergebnisse reihen sich gut in die Reihe der in /88/ untersuchten, unterschiedlich substituierten carboxylierten Polysulfone ein. Die Eigenschaften von PSUCOOH werden auch in /101-103/ aufschlußreich beleuchtet.

4.2 Filtrationsexperimente

Die Separationseigenschaften von NF-Membranen gegenüber Ionen sind in der Literatur nahezu erschöpfend beschrieben, sei es für kommerzielle Membranen /6,104/, sei es für Membranen des hier verwendeten Typs /5/. Das Separationspotential von NF-Membranen im Hinblick auf Elektrolytgemische aller gängigen Alkali- und Erdalkalitionen wurde beschrieben /104/, H^+ als Kation ebenfalls berücksichtigt. Im allgemeinen wurde dabei mit einem, allen Kationen gemeinsamen Anion gearbeitet, dieses konnte mono- oder divalent sein. Untersuchungen zu Anionengemischen wurden ebenfalls durchgeführt, waren aber in Anbetracht der zumeist mit negativen Festionen versehenen Membranen in Bezug auf die Selektivität weniger erfolgreich. In die gleiche Richtung gehen Untersuchungen zur Abtrennung von Aminosäuren, zur Trennung von Aminosäuregemischen und Aminosäure-Elektrolyt-Gemischen /3,97,98/. Schwache Säuren liegen im pH-Bereich der Filtration als Anion oder neutral vor, so daß von der Trennwirkung einer negativ geladenen NF-Membran weniger erwartet werden muß als bei Kationgemischen. So ist der größte Effekt der Nanofiltration auch dann zu erkennen, wenn Aminosäuren mit stark differierenden isoelektrischen Punkten untersucht werden, im geeigneten pH-Bereich reduziert sich dann das Problem auf die Separation weitgehend ungeladener Moleküle (Zwitterionen) von geladenen vergleichbarer Größe.

Der Ladungszustand von Aminosäuren in Gemischen ist bekannt, die kinetischen Daten sind gesichert, demzufolge wurde die Trennung von Aminosäuregemischen benutzt, um Rückschlüsse auf die Membranladung zu gewinnen. Dazu müssen aber Annahmen über den Transportmechanismus gemacht werden; bei direkter Ermittlung der Ladungsverhältnisse der Membran kann dies entfallen.

Hier werden deshalb wenige ausgewählte Messungen dokumentiert, die nur belegen sollen, daß aus den dargestellten Polymermodifikationen NF-Membranen hergestellt werden können, die die in Abschn. 2.2 aufgeführten Bedingungen erfüllen.

Tab. 4.3: Herstellungsbedingungen und Charakteristika der zur Filtration eingesetzten Membranen (Auswahl).

zugrundeliegendes Polymer	Ausdampfzeit (min), (L) - Luft, (TS) - Trockenschrank	Fällbadzusammensetzung Wasser : Isopropanol (% (v/v))	$J_v/Lm^{-2}d^{-1}$ bei 18 bar, 0,03 M NaCl-Lösung	$R_{NaCl}/\%$ bei 18 bar
SPSU30	30 (L)	20 : 80	6730	24
SPSU58	15 (L)	0 : 100	520, 1020, 1720	56, 48, 38
SPSU60	30 (TS)	0 : 100	4230, 4520	33, 27
SPSU80	30 (TS)	0 : 100	1460, 1780	62, 42

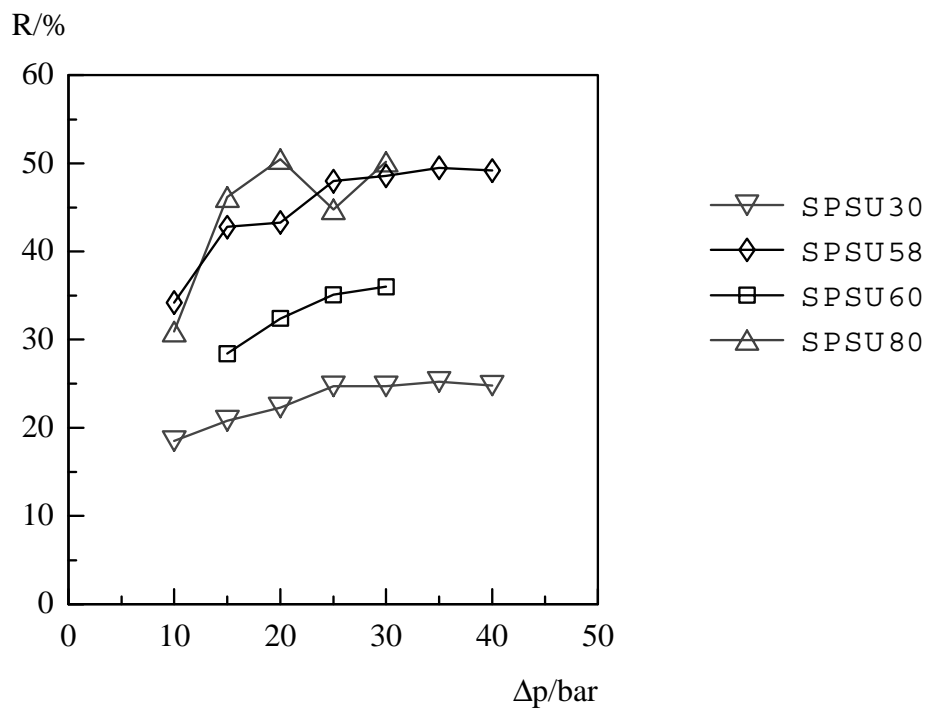


Abb. 4-2: Rückhalt in Abhängigkeit vom Druck für Membranen aus vier verschieden substituierten SPSU. Meßlösung: 0,03 M NaCl.

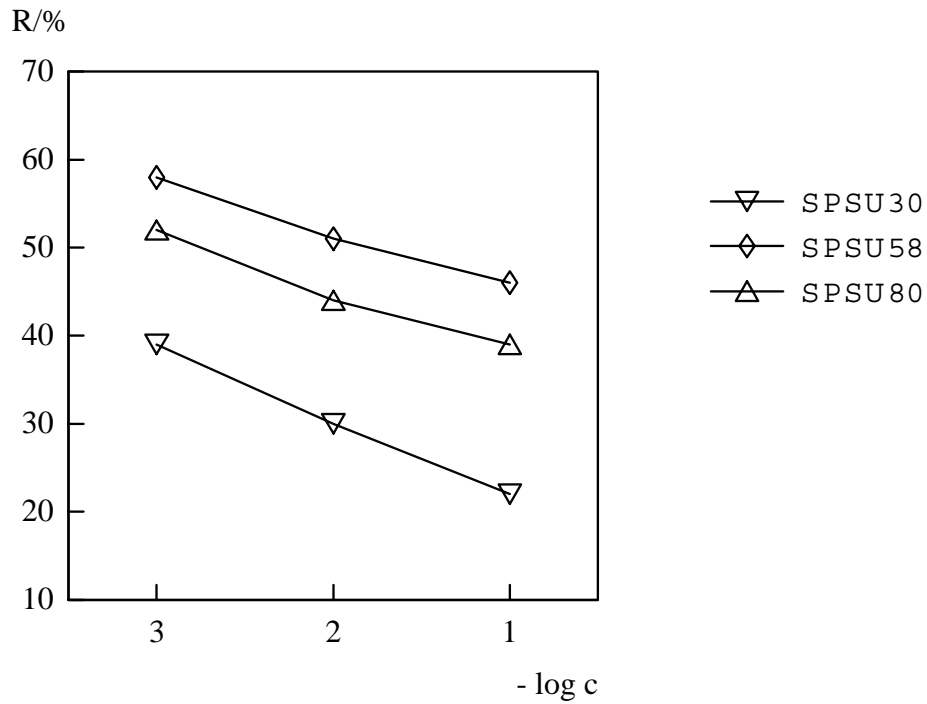


Abb. 4-3: Rückhalt in Abhängigkeit von der Salzkonzentration für drei SPSU-Membranen unterschiedlichen Substitutionsgrades. Meßlösung: KCl, Druck: 18 bar.

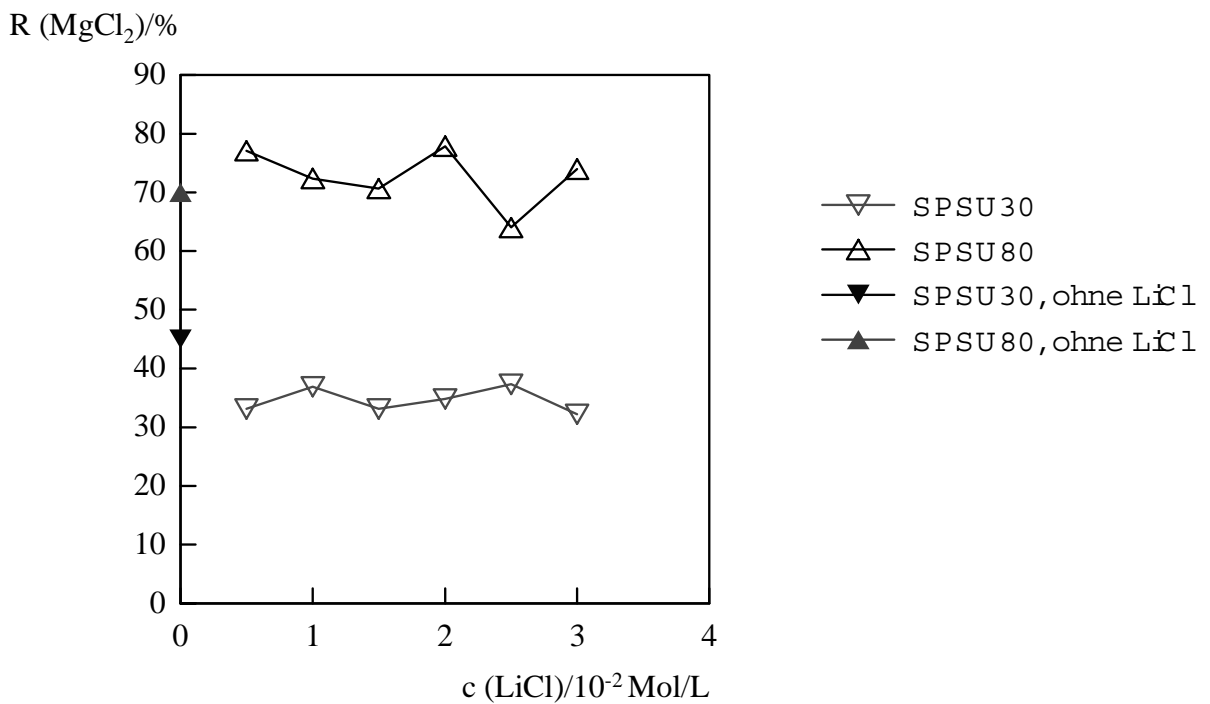


Abb. 4-4: Rückhalt von MgCl₂ in Abhängigkeit von der LiCl-Konzentration für zwei Membranen aus SPSU30 bzw. SPSU80. Druck: 18 bar. MgCl₂-Konzentration: 5 · 10⁻⁴ Mol/L.

4.3 Elektrokinetische Messungen

In diesem Abschnitt werden zuerst Einflüsse der experimentellen Randbedingungen auf die Meßwertermittlung untersucht. Zur Interpretation sind umfangreiche Kenntnisse dieser Bedingungen unerlässlich, das Verständnis der Grenzen und Möglichkeiten ist ohne die propädeutischen Messungen aus dem ersten Teil dieses Abschnittes nicht möglich. Daraufhin wird gezeigt, inwieweit sich mit der Methode polymer- und oberflächencharakterisierende Aussagen machen lassen; inwieweit elektrokinetische Messungen zur Verfolgung von polymerchemischen Modifikationen eingesetzt werden können und inwieweit die in Abschn. 2.3 angesprochenen, theoretisch erhältlichen Informationen überhaupt zugänglich sind.

Messung mit fallendem oder steigendem Druck

Kommerzielle Systeme wie der erwähnte EKA mitteln die Steigung des Strömungspotential-Druck-Diagramms aus mehreren Messungen der Druckabhängigkeit, dabei wird zum einen die Flußrichtung durch die Zelle gewechselt, zum anderen werden die Meßdaten sowohl mit steigendem als auch mit fallendem Druck aufgenommen. Bei der verwendeten Apparatur ist ein Wechsel der Strömungsrichtung nicht vorgesehen.

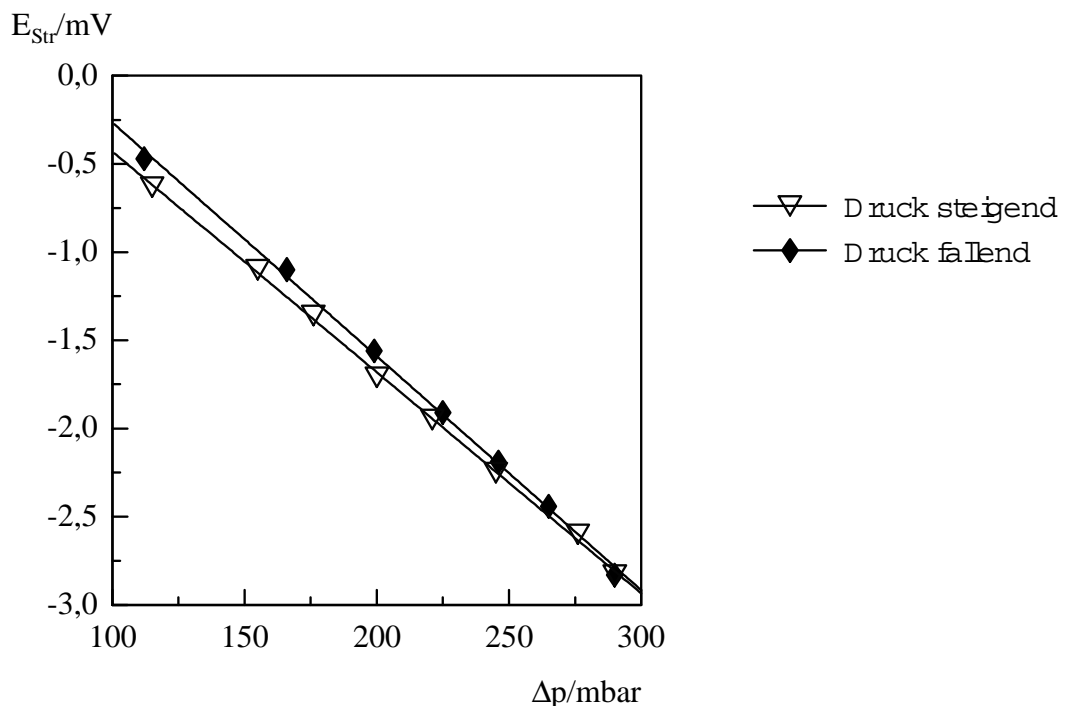


Abb. 4-5: Strömungspotential mit ansteigendem ($R = 0,9996$) und dann mit abfallendem Druck ($R = 0,9992$) aufgenommen. Der Meßpunkt bei 290 mbar gehört als Umkehrpunkt demzufolge zu beiden Geraden.

Abb. 4-5 zeigt Strömungspotentiale, die mit ansteigendem (gefüllte Symbole) und im Anschluß mit fallendem Druck (offene Symbole) gemessen wurden. In beiden Fällen sind die Korrelationskoeffizienten sehr hoch (0,9996 bzw. 0,9992) die Steigungen und damit die Zetapotentiale weichen aber um 6% voneinander ab. Eine solche Abweichung tritt signifikant auf, dabei ist die Druckabhängigkeit des Strömungspotentials mal bei steigendem, mal bei fallendem Druck größer. Entsprechend wurde nicht gemittelt, sondern konsequenterweise (um gleiche Bedingungen für alle Messungen zu schaffen) in allen Fällen mit ansteigendem Druck gemessen.

Einfluß der Kanalhöhe

Bei laminarem Fluß durch den Kanal sollte das Zetapotential unabhängig von der Kanalgeometrie sein /49/. Die Meßkurven in Abb. 4-6 scheinen dies zu bestätigen, Abb. 4-7 widerspricht dem. In beiden Fällen sind Zeta-pH-Abhängigkeiten von hydrophoben Oberflächen dargestellt. In Abb. 4-7 handelt es sich dabei um einen dichten Film aus Polystyrol. Kurvenverläufe, Absolutwerte und isoelektrische Punkte stimmen gut überein, dabei ist die Höhendifferenz der Meßkanäle mit 0,5 mm sehr hoch verglichen mit Abb. 4-6. Hier beträgt der Unterschied in der Kanalhöhe nur 0,2 mm. Die Probe stammt aus einer nach dem Phasen-inversionsprozeß hergestellten Membran. Bei gleichen Kurvenverläufen differieren die Absolutwerte und die isoelektrischen Punkte erheblich /100/.

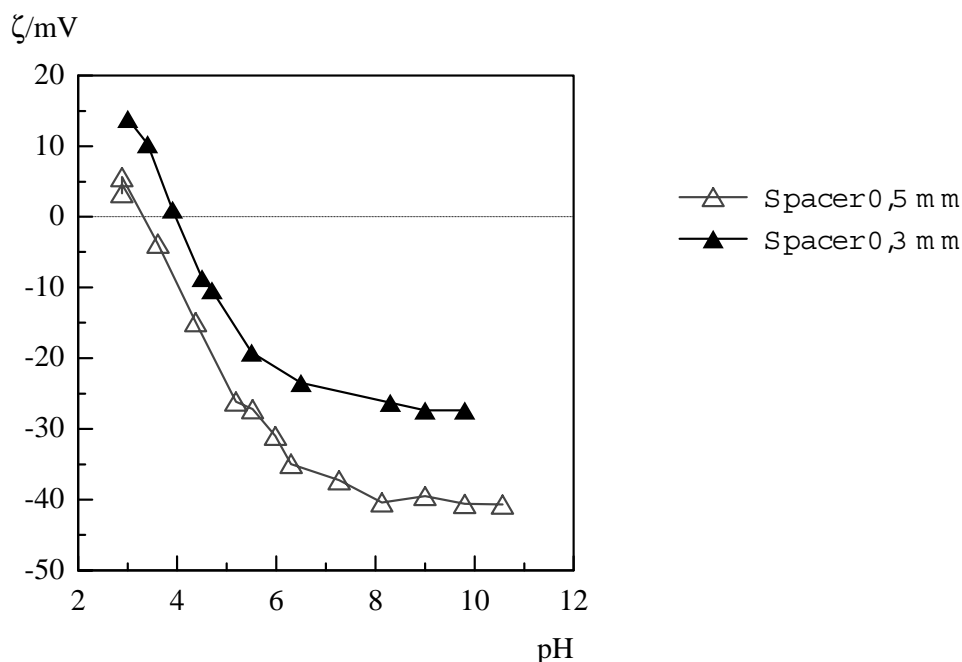


Abb. 4-6: Zetapotential gegen pH für eine asymmetrische PSU-Membran bei unterschiedlich dicken Abstandshaltern.

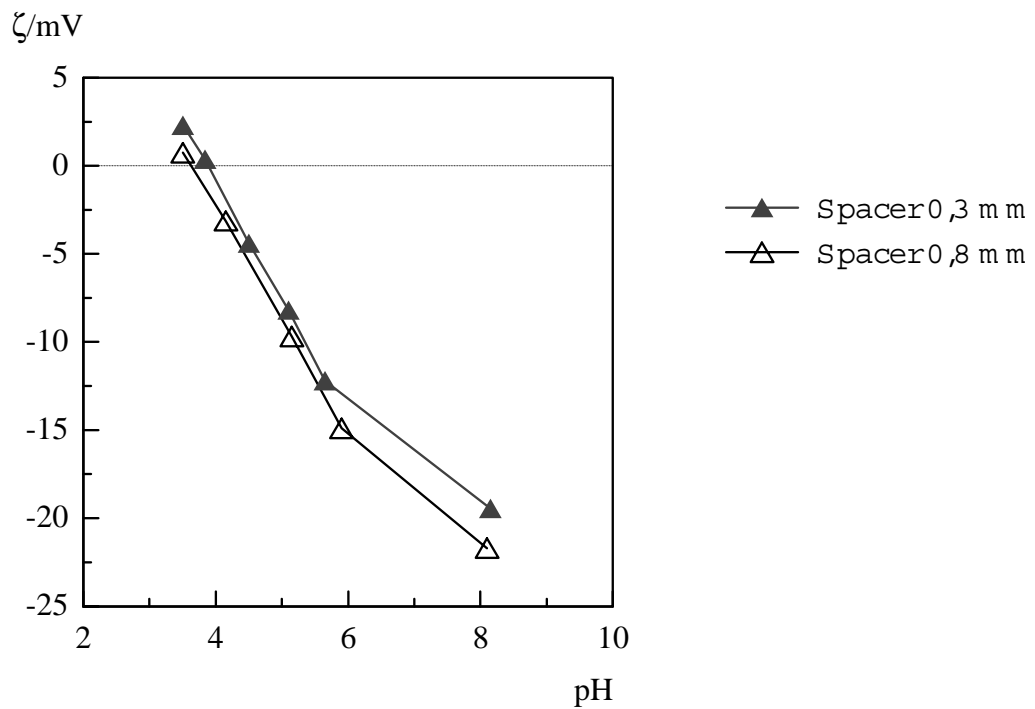


Abb. 4-7: Zetapotential gegen pH für eine Polystyrol-Oberfläche (dichter Film) bei unterschiedlich dicken Abstandshaltern.

Durch die regelmäßige Kontrolle der pH-Elektrode mit standardisierten Pufferlösungen läßt sich eine Verschiebung auf der pH-Skala als Fehlerquelle zur Erklärung der Abweichungen im isoelektrischen Punkt ausschließen. Zudem ist anzumerken, daß auch in der Literatur isoelektrische Punkte bei gleichen Materialien oft nur sehr ungenau angegeben werden können (Beispiele in /42/ oder /105/). Eine Erklärung für die unterschiedlichen Absolutwerte wäre damit jedoch auch nicht gegeben.

Asymmetrische Membranen aus dem Phaseninversionsprozeß sind kompressibel. Das gilt oft in noch vermehrtem Maße für Mehrschichtenmembranen mit einer saugfähigen Stützschrift, wie sie kommerziell angeboten werden. Das Einspannen in die Zelle drückt die Membranen zum Teil erheblich zusammen - allerdings nicht an den Stellen, die der Abstandshalter zur Kanalausbildung ausspart (Abb. 4-8). Es entsteht eine Reliefstruktur, die mit dem mechanischen Schichtdickenmeßgerät leicht protokolliert werden konnte (Tab. 4.4).

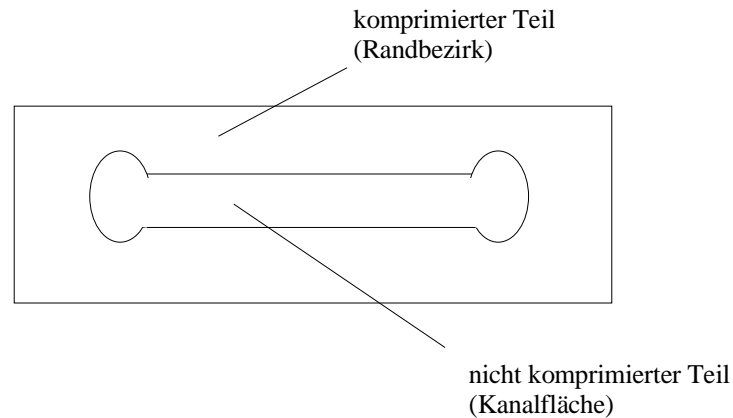


Abb. 4-8: Untere Membranprobe nach dem Ausbau aus der Zelle. Kanalfläche reliefartig erhöht.

Tab. 4.4: Dicken ausgewählter Membranen (gemittelt) *nach* der Strömungspotentialmessung. Benennung der Meßflächen nach Abb. 4-8. CA-RO: Cellulose-Acetat-Umkehrosomose-Membran.

Membranprobe	Membrandicke/ μm Randbezirk max / min	Membrandicke/ μm Kanalfläche max / min	$(\text{max}_{\text{Kanal}} - \text{min}_{\text{Rand}}) \cdot 2$
CA-RO-1	138 / 125	197 / 188	144
CA-RO-2	125 / 100	201 / 176	202
CA-RO-3	133 / 106	193 / 180	174
PSU-Phaseninv.	151 / 130	173 / 163	86

Es kann davon ausgegangen werden, daß die druckentlastete Membran teilweise zur Rückbildung befähigt ist (u.a. auch durch Quellung), so daß die Höhenunterschiede die ermittelten von bis zu 200 μm überschreiten können. Damit sind die geometrischen und den Fluß betreffenden Bedingungen der Messung nicht mehr erfüllt. Bei weichen, verformbaren Materialien (hydrophile, oftmals stark gequollene Proben aus hochsubstituierten Polymeren) ist aufgrund der relativ großen Kanalbreite die Haftung am Zellkörper nicht immer ausreichend, die Proben wölben sich in den Kanal hinein. Beide Effekte wurden bereits beobachtet /49/ und sind natürlich auch am Fluß (Gl. 3-7) feststellbar. Auf eine Quantifizierung über Gl. 3-7 wurde verzichtet, die Einstellung eines jeweils gleich hohen Kanals über den Anpreßdruck des Zellverschlusses und die zugehörige Flußermittlung ist bei

weitem zu aufwendig. Zum Einfluß des solchermaßen variablen Kanalvolumens auf die Leitfähigkeit des Kanalvolumens s. Unterpunkt "Korrektur der Oberflächenleitfähigkeit".

Bei dichten Filmen ist der Effekt des Anpreßdruckes nach dem Ausbau der Proben zwar sichtbar, aber - außer bei stark gequollenen Materialien - mit dem mechanischen Schichtdickenmeßgerät nicht mehr bestimmbar. Konsequenterweise, um möglichst gleiche Bedingungen für alle Messungen zu schaffen, wurden, wenn immer möglich, dichte, weitgehend inkompressible Filme vermessen. Eine je nach Anpreßdruck unterschiedliche Verformung des Zellkörpers kann aber nicht vermieden werden.

Reproduzierbarkeit, Absolutwerte

Bei der Arbeit mit der Platten-Meßzelle zeigt sich sehr bald, daß es auch bei wiederholten Messungen relativ leicht ist, Geraden mit Korrelationskoeffizienten um 0,999 zu erhalten, allerdings können die so scheinbar "genau" bestimmten Steigungen erheblich voneinander abweichen. Zwei Fälle lassen sich unterscheiden:

- Änderungen der Steigung bei vorausgehendem Eingriff ins System
- Änderungen ohne erkennbaren äußeren Anlaß.

Gemäß der Vorgehensweise am IPF wurden pH-abhängige Messungen beim pH-Wert der Meßlösung begonnen (zumeist ca. 5,4 aufgrund des eingesetzten VE-Wassers) und dann unter tropfenweiser Zugabe von 1 M HCl-Lösung bis ca. pH 3 fortgeführt. Hierauf wurde die Meßlösung bei weiterlaufender Pumpe (Spülen der Apparatur) erneuert, die Messung setzte dann zumeist bei einem pH um 4,8 wieder ein. Durch Zugabe von 1 M NaOH-Lösung wurde der alkalische Zweig der Funktion $\zeta(\text{pH})$ bestimmt. Diese Vorgehensweise ist insbesondere im Hinblick auf die durch Säure- und Laugenzugabe steigende Elektrolytkonzentration sinnvoll und geboten. Im Zusammenhang hiermit stehen die Unterpunkte "Konzentrationsabhängigkeit des Zetapotentials" und "Oberflächenleitfähigkeit..." (s.a. Abb. 4-30).

Durch den Lösungswechsel als Eingriff ins System ergeben sich in einigen Fällen Zweige der Funktion, die nicht ineinander übergehen. Abb. 4-9 zeigt Beispiele. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß beide Zweige in der Regel durchaus glatt, das heißt in sich konsistent sind.

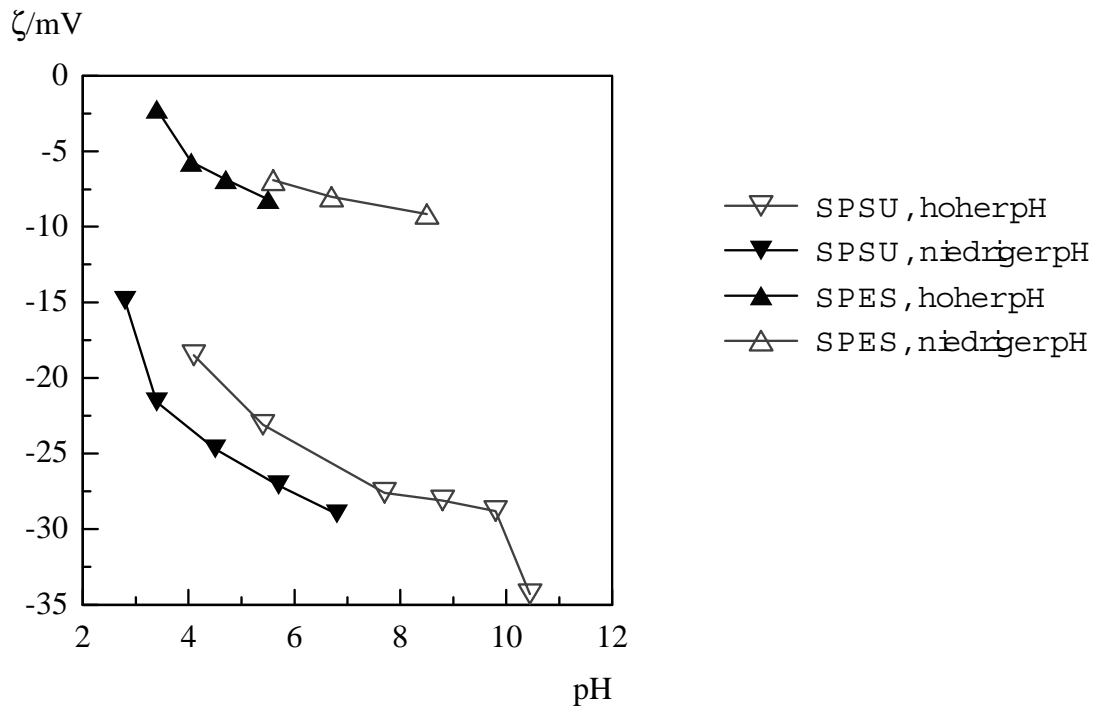


Abb. 4-9: Zetapotential gegen pH, Wechsel der Meßlösung (Beispiele). Zur Verfahrensweise s. Text.

Zur Überprüfung kann die Vorgehensweise der Meßwertermittlung variiert werden. Der pH-Wert wird zu Beginn der Messung ins alkalische Milieu gebracht und dann sukzessive ins saure zurückgeführt, wie z.B. in /88/ beschrieben. Mit dieser Vorgehensweise ist aber streng genommen eine Beschränkung auf gemäßigte pH-Werte verbunden (s. Abb. 4-30). Als Ergebnis zeigen sich wiederum durchgehende, glatte $\zeta(\text{pH})$ -Kurven, die sowohl den einen wie den anderen Ast der vorhergehenden Messung bestätigen können. Es ist also zu unterscheiden zwischen dem Fehler beim Bestimmen der Steigung im Strömungspotential-Druck-Diagramm bei einer gegebenen Messung und dem Fehler bei der Reproduktion einer kompletten Meßserie (Lage der Absolutwerte). Ersterer kann vorbehaltlich gewisser Einschränkungen, die im weiteren noch erläutert werden, durch Mehrfachmessungen und Mitteln minimiert werden (auf $\pm 5\%$ im allgemeinen, s. Abb. 4-10), letzterer wäre durch Mitteln ebenfalls minimierbar (auf $\pm 10\%$), jedoch ist der Zeitaufwand für die erforderliche Anzahl von Messungen zu groß, als daß dies praktikabel wäre.

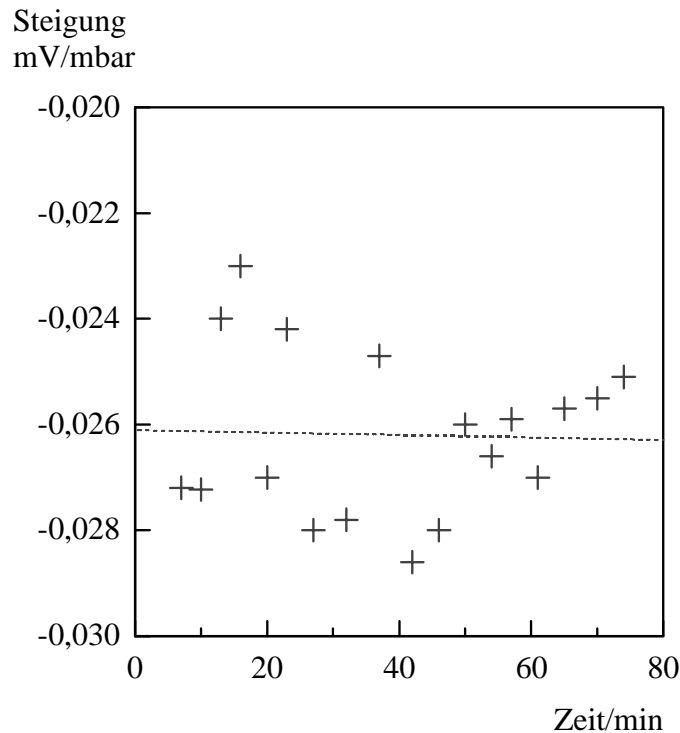


Abb. 4-10: Mehrfachmessungen zur Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Steigung im Strömungspotential-Druck-Diagramm. Aufgenommen wurden ausschließlich Ergebnisse mit $R > 0,998$. Die gepunktete Linie ist eine Regressionsgerade, die marginale Steigung erlaubt es, die gemittelte Steigung an ihr abzulesen. Die Abweichungen überschreiten 10% nicht.

Bei der Bestimmung der Steigung im Strömungspotential-Druck-Diagramm treten jedoch auch Änderungen ohne vorherigen Eingriff ins System auf. Abb. 4-11 zeigt solche Beispiele. Die Druckabhängigkeit des Strömungspotentials kann sich sprunghaft ändern. Abb. 4-11 a) und b) illustrieren dies, hier hat die Änderung während der Messung stattgefunden. Abb. 4-11 c) zeigt Messung und unmittelbar darauf erfolgte Wiederholungsmessung. Beide Verläufe sind hochgradig linear ($R = 0,9994$ bzw. $0,9998$), die Steigungen und damit die Zeta-Potentiale weichen dennoch um ca. 9% voneinander ab. Abb. 4-11 d) zeigt eine die Messung überlagernde, kontinuierliche Veränderung des Asymmetriepotentials der Elektroden. Dem Einfluß der Elektroden ist im folgenden ein Unterabschnitt gewidmet.

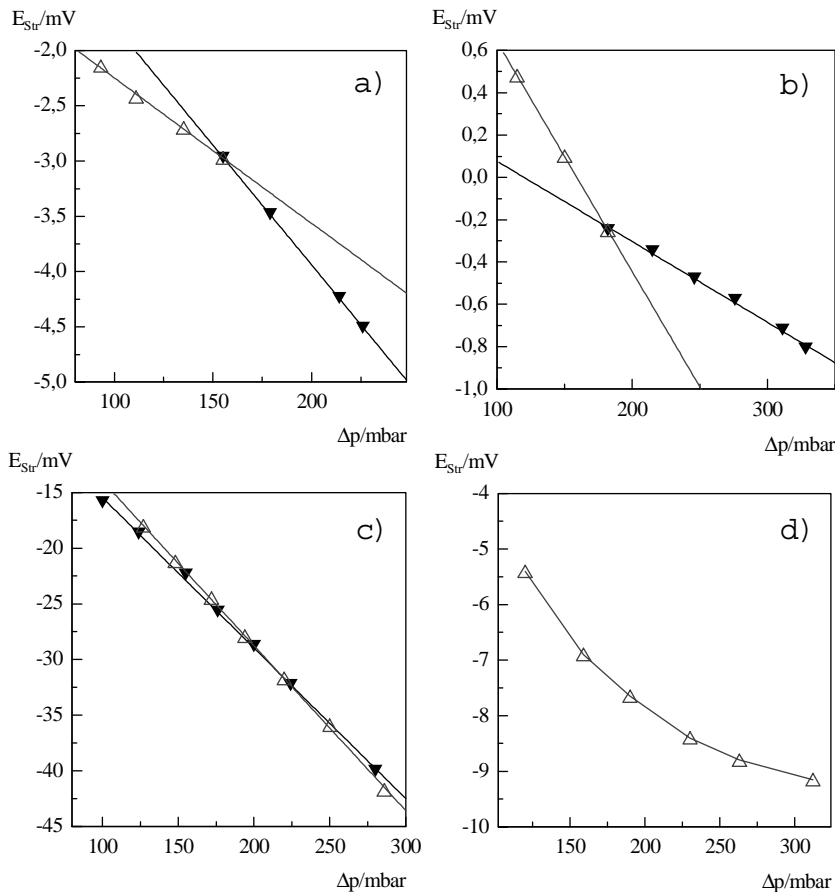


Abb. 4-11: Vier Strömungspotential-Druck-Diagramme, die häufiger beobachtbare Abweichungen vom idealen Verhalten zeigen. Erläuterungen im Text.

Diese Messungen - und weitere ähnliche - legen die Vermutung einer sprunghaften Änderung in der elektrochemischen Doppelschicht nahe - von einem metastabilen Zustand in einen anderen, sofern meßtechnische Einflüsse ausgeschlossen werden können (s.a. Unterpunkt "Asymmetriepotential").

Selbstverständlich lassen sich solche Meßergebnisse nicht planen oder nachstellen, aber in einer Menge von Hunderten von Messungen kommen sie in nicht unbeträchtlicher Anzahl vor. Bei jeder Messung sind Abweichungen wie die oben gezeigten nicht auszuschließen, obschon sie nicht befriedigend erklärbar sind. Die Interpretation von Zetapotentialen wird dadurch zusätzlich erschwert. Jedenfalls sind beim Auftritt solcher Artefakte die entsprechenden Messungen zu verwerfen.

Ein Vergleich der Absolutwerte der ermittelten Zetapotentialen ist also unter Berücksichtigung des oben bzgl. der Reproduzierbarkeit gesagten nur bedingt sinnvoll. Abb. 4-12 zeigt Zetapotentialen, die an verschiedenen Instituten von verschiedenen Personen gemessen wurden.

Eine relativ inkompressible UF-Membran aus Polyamid (PA1 in /106/) wurde am IPF in Dresden und am IWW in Mülheim/Ruhr jeweils mit einem Electro Kinetic Analyzer von Anton Paar, Graz, vermessen, die in Essen gemessene pH-Abhängigkeit an einem dichten Film desselben Materials ist ebenfalls ins Diagramm aufgenommen. Letztere wurde mit der in Kapitel 3 beschriebenen Apparatur bestimmt.

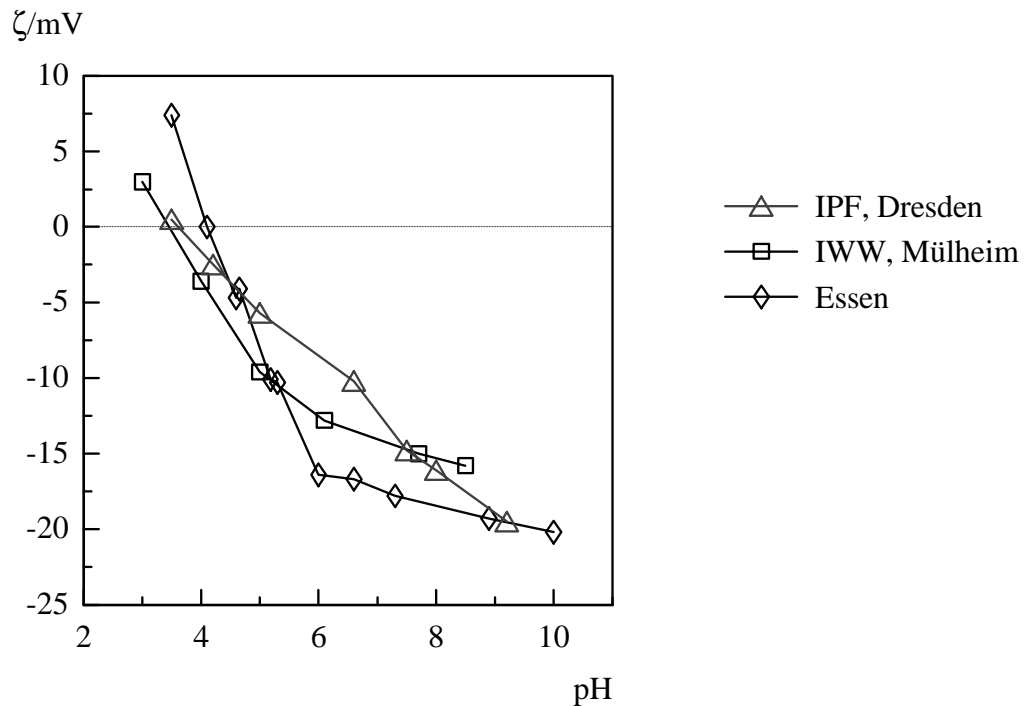


Abb. 4-12: Zetapotential-pH-Abhängigkeit desselben Polyamid-Materials, ermittelt in Essen (Apparatur in Kap. 3 beschrieben) und am IPF, Dresden, /106/, sowie am IWW, Mülheim/Ruhr /107/ (jeweils EKA-Messungen).

Die Meßwerte sind in der gleichen Größenordnung angesiedelt, die Übereinstimmung der Kurvenverläufe ist gering. Eine Überprüfung von Absolutwerten aus Zetapotentialmessungen im Sinne einer Eichung ist nicht durchführbar. Ein meßtechnisch "wahres" Zetapotential gibt es nicht.

Nach anderer Lesart ist die Methode sehr genau und empfindlich, die Fehler seien gering, und die oft unbestritten festzustellenden Abweichungen beruhen auf der sensiblen Erfassung von Unterschieden auf einer Probenoberfläche durch Spuren adsorbierbarer Stoffe oder infolge abweichender Probenvorbereitung (evtl. Rückstände von Lösungsmitteln aus der Gießlösung usw.). Exakt gleiche Bedingungen seien eben nie herzustellen.

Abb. 4-13 zeigt die Zetapotential-pH-Wert-Abhängigkeit von Celluloseacetat-Oberflächen. Offene Quadrate gehören zu einem nach o.g. Vorschrift hergestellten dichten Film, gefüllte Quadrate dokumentieren eine Überprüfungsmessung an einer frisch hergestellten Probe einige Monate später. Dreiecke stehen für Literaturdaten einer Celluloseacetat-RO-Membran (Blend aus Di- und Triacetat, Hydranautics, San Diego, USA /40/), gemessen wurde laut Angaben in 0,001 M NaCl mit einem *streaming potential analyzer* (BI-EKA, Brookhaven Instruments Corp., Holtsville, New York, USA). Der Stern stammt ebenfalls aus der Messung einer CA-RO-Membran (NADIR, Type RO-CA-96), aufgrund starker Quellung des Materials war die pH-Abhängigkeit hier nicht zu ermitteln. Angemerkt muß werden, daß die genaue chemische Zusammensetzung der drei Materialien nicht ermittelt werden konnte und demnach, wie bei Celluloseacetaten üblich, abweichend sein kann.

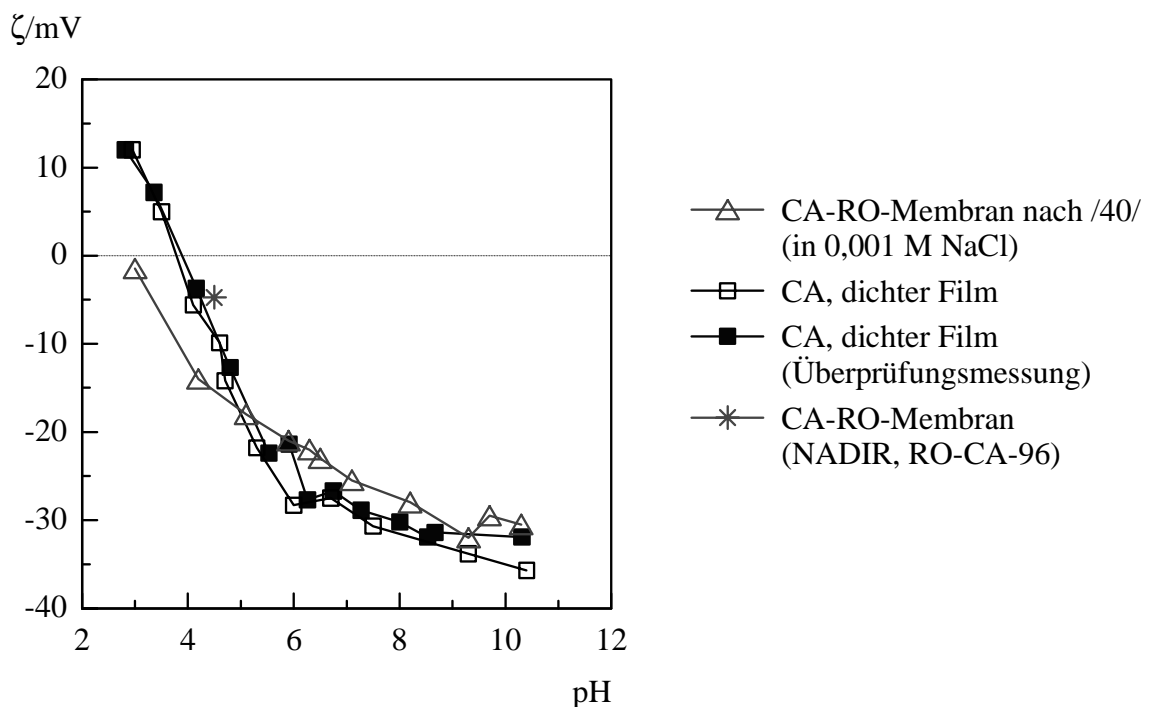


Abb. 4-13: Zetapotential-Messungen an Celluloseacetat-Oberflächen. Meßlösung: 0,001 M KCl (mit der angegebenen Ausnahme).

Gleichgewichtseinstellung

Wie lange muß nach einer Änderung der Meßbedingungen mit der Messung gewartet werden? Darüber gibt das folgende Experiment Aufschluß: Der pH-Wert wird durch Säurezugabe bei laufender Pumpe variiert, dabei wird bei mittlerem Druck sowohl die Meßzelle als auch die Umleitung (s. Abb. 3-12) durchspült. Nach ca. 2 min zeigt das pH-Meßgerät im Vorratsbehälter keine Veränderung mehr an, die Messung des Strömungspotentials bei konstantem

Druck beginnt. Abb. 4-14 zeigt die Änderung des Gleichgewichts für BrPSU3, ein hydrophobes Material. Die gravierendsten Änderungen sind bereits in den - nicht protokollierten - ersten beiden Minuten geschehen. Nach weiteren fünf Minuten hat sich in fast allen Fällen das Gleichgewicht eingestellt.

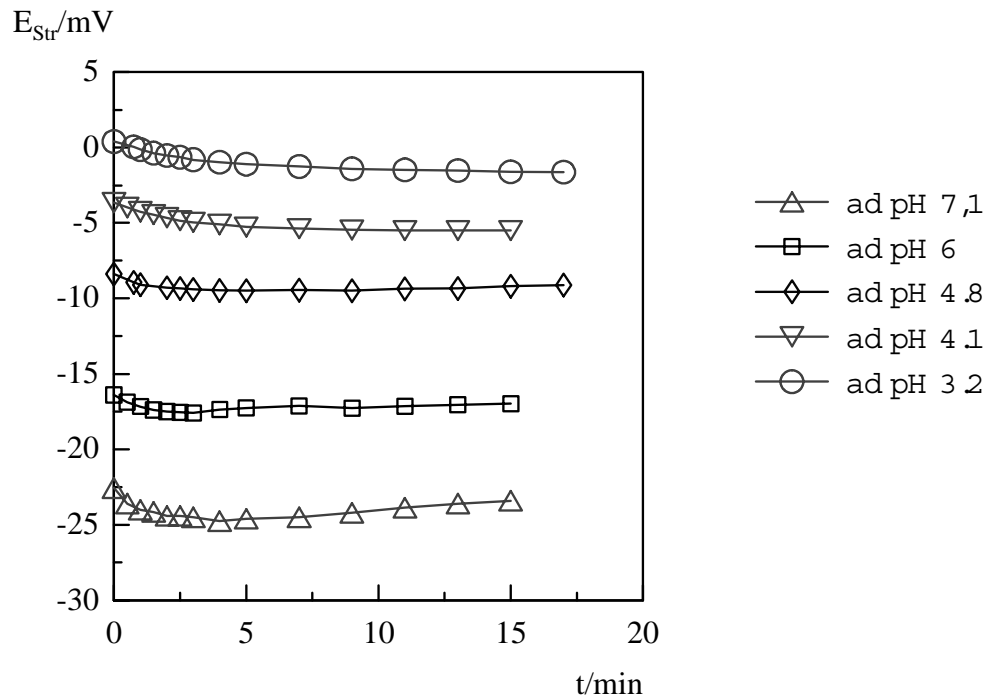


Abb. 4-14: Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung eines Strömungspotentials nach Änderung des pH-Wertes bei konstantem Druck.

Asymmetriepotential

Unregelmäßigkeiten bei der Messung werden in der Literatur oft dem Asymmetriepotential der Ag/AgCl-Elektroden zugeschrieben /48/. Es liegt also nahe, dies näher zu untersuchen, um, wenn möglich, Fehlerquellen auszuschließen.

Die verwendeten Ag/AgCl-Elektroden bieten die für Elektroden 2. Art üblichen Vorteile, allerdings sind sie in ihrem Aufbau nicht einheitlich und rein. In festen Metallen herrschen mechanische Spannungen, die Polarisierung der Elektrodenoberflächen ist möglich /31/. Die Spannung der beiden Elektroden gegeneinander (das Asymmetriepotential) kann sich sowohl zeitlich gleichmäßig als auch diskontinuierlich ändern. Kontinuierliche Änderungen sind relativ einfach festzustellen: Die Strömungspotential-Druck-Abhängigkeit scheint dann gekrümmt, bei schnellem Durchschreiten der Druckrampe ist die Krümmung schwach gegen die bei verzögerter Meßabfolge. Man sagt: „Die Elektroden laufen“. Abb. 4-11 d) zeigt einen

solchen Fall. Längeres Kurzschließen der Elektroden oder gegebenenfalls Neubeschichten und Kurzschließen stellen dieses Verhalten ab. Mit solchen Elektroden ermittelte Daten sind zu verwerfen.

Gelegentlich treten jedoch auch abrupte Sprünge im Asymmetriepotential der Elektroden auf. Abb. 4-15 verdeutlicht die Auswirkungen, die ein solcher Potentialsprung auf das Ergebnis haben kann. Nach Passieren eines Druckes von ca. 180 mbar habe sich ein Potentialsprung um 0,4 mV ereignet. Unter dieser Annahme sind die abgebildeten beiden Geraden zu deuten. Offene Symbole: $m = -0,0333 \text{ mV/mbar}$, $R = 0,9998$; gefüllte Symbole: $m = -0,0328 \text{ mV/mbar}$, $R = 0,9998$.

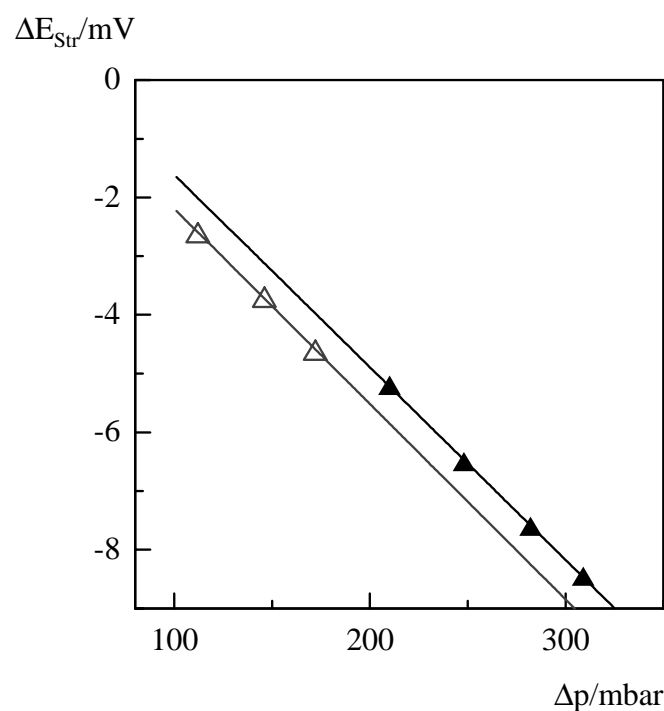


Abb. 4-15: Strömungspotential in Abhängigkeit vom Druck. Offene Symbole: $m = -0,0333 \text{ mV/mbar}$, $R = 0,9998$; gefüllte Symbole: $m = -0,0328 \text{ mV/mbar}$, $R = 0,9998$.

Natürlich ist für eine verlässliche Bestimmung der Steigungen die Anzahl der Meßpunkte je Teilgerade zu gering, die Angabe der Korrelationskoeffizienten ist besonders zweifelhaft. Dennoch: Aus beiden Geraden bestimmte Zetapotentiale weichen nur um 1,5% voneinander ab, aber um 12% vom aus allen Meßwerten bestimmten Potential. Diese Auswertung wurde in Abb. 3-13 als Beispiel für die Ermittlung des Zetapotentials aus dem Strömungspotential-Druck-Diagramm bereits gezeigt ($m = -0,0290 \text{ mV/mbar}$). $R = 0,9971$ schien an dieser Stelle akzeptabel zu sein. Es muß noch einmal betont werden: Der Zusammenhang zwischen Druck und Strömungspotential ist hochgradig linear. Gerade deshalb müssen alle Meßgeraden vom

Experimentator sorgfältig geprüft werden. Im Falle der Abb. 3-13 wäre Mitteln der falsche Weg gewesen, Wiederholungsmessungen bestätigten die Steigung der beiden nahezu parallelen Geraden. Auch ein Ausreißertest nach statistischen Modellen, wie er bei rechnergestützten Auswerteprogrammen vorgenommen werden kann, wäre hier nicht hilfreich gewesen.

Selbst große Differenzen im Asymmetriepotential der Elektroden haben jedoch nicht prinzipiell negative Auswirkungen auf die Ermittlung des Zetapotentials. Abb. 4-16 dokumentiert eine sprunghafte Änderung des Asymmetriepotentials um mehr als 10 mV.

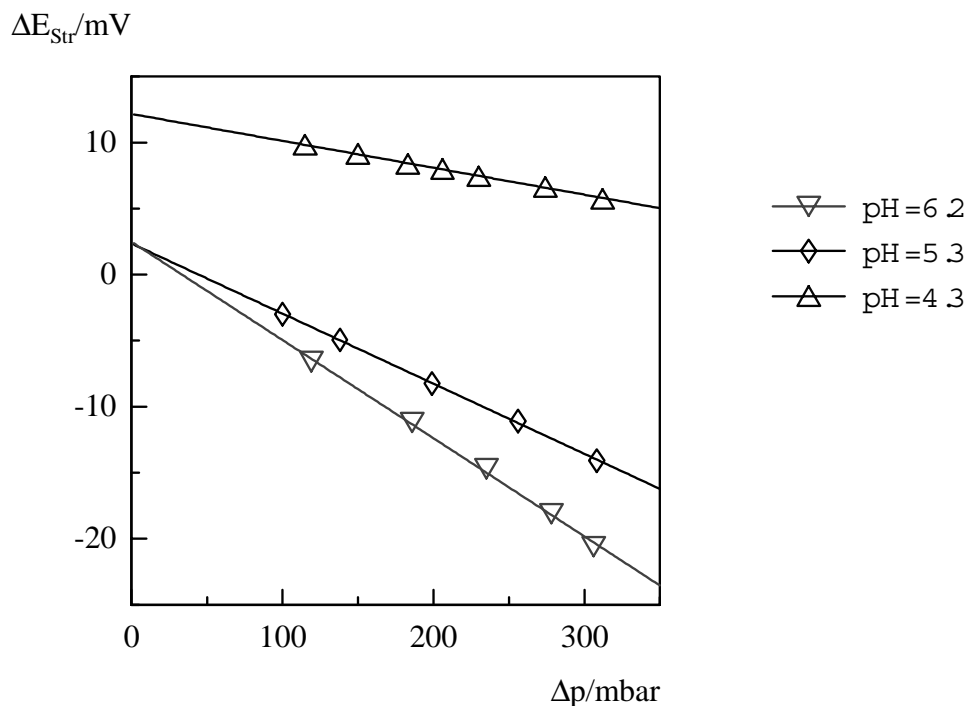


Abb. 4-16: Strömungspotential-Druck-Abhängigkeiten einer hydrophoben Oberfläche bei unterschiedlichen pH-Werten. Messungen erfolgten mit sinkendem pH-Wert (zur Vorgehensweise s. Unterpunkt Reproduzierbarkeit, Absolutwerte).

Im Zuge der pH-abhängigen Ermittlung des Zetapotentials einer hydrophoben Oberfläche wurden Druck-Strömungspotential-Abhängigkeiten bei pH 6,2, 5,3 und 4,3 protokolliert. Nach den ersten beiden Messungen sprang das Asymmetriepotential erheblich. Dennoch lassen sich problemlos Zetapotentiale ermitteln, die den Anforderungen genügen ($R_{4,3} = 0,9995$, $R_{5,3} = 0,9998$, $R_{6,2} = 0,9989$) und den Erwartungen entsprechen ($\zeta_{4,3} < \zeta_{5,3} < \zeta_{6,2}$).

Gleichzeitig zeigt Abb. 4-16 noch einmal sehr gut, wie das Asymmetriepotential, das ja von einigen Autoren als Kriterium für die Verwendbarkeit der Meßdaten gehalten wird (s.o.),

erhalten wird. Der Schnittpunkt mit der Spannungs-Achse wird durch Extrapolation ermittelt. Abb. 4-17 verdeutlicht die Auswirkungen dieser Bestimmungsmethode.

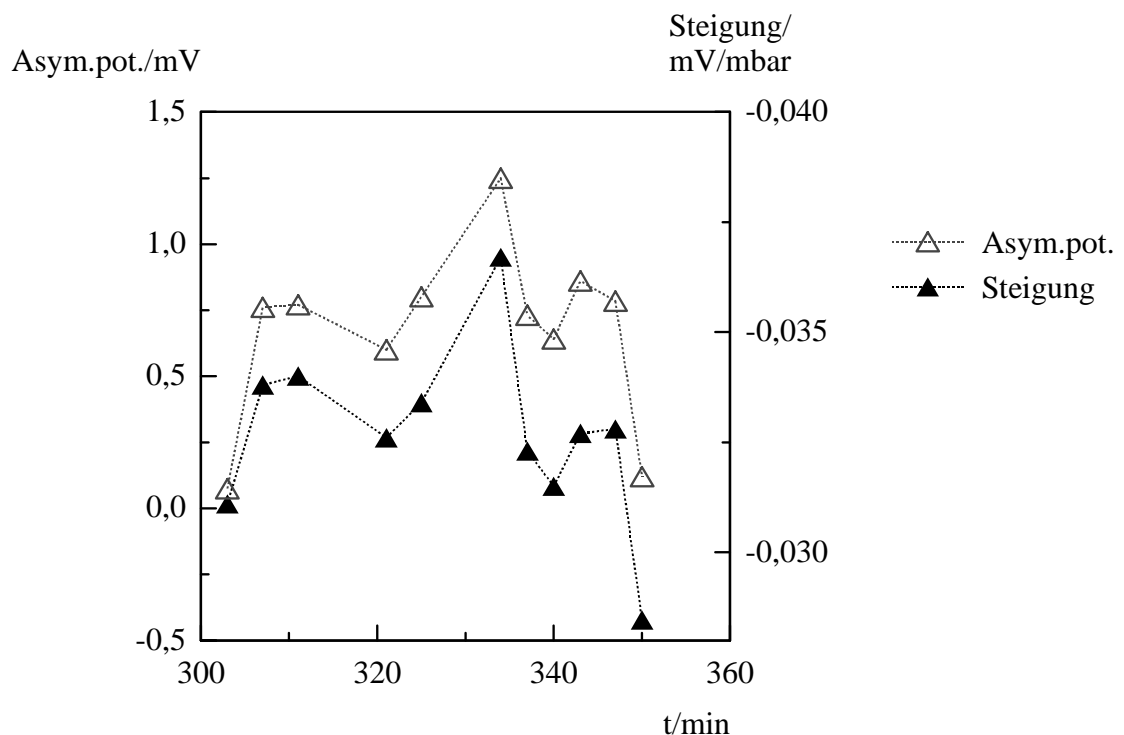


Abb. 4-17: Gegenüberstellung von Asymmetriepotentialen und den zugehörigen Steigungen im Strömungspotential-Druck-Diagramm bei einer Langzeitmessung. Die gestrichelten Linien dienen nur dazu, den Zusammenhang augenfälliger zu machen.

Über eine Zeitspanne von ca. einer Stunde wurden Wiederholungsmessungen unter konstanten Bedingungen durchgeführt, die ermittelten Geradensteigungen und die jeweils zugehörigen, aus der Geradengleichung resultierenden Asymmetriepotentiale wurden zusammen aufgetragen. Neun der elf Geradensteigungen liegen in einem Fehlerbereich von $\pm 5\%$, die übrigen bei $\pm 10\%$. Die Asymmetriepotentiale schwanken etwas stärker, aber - mit einer Ausnahme - immer gleichsinnig mit den Geradensteigungen. Letzlich zeigt Abb. 4-17 somit, daß in den meisten Fällen nicht das den Elektroden zuzuschreibende Asymmetriepotential und dessen Änderung betrachtet wird, sondern daß fälschlicherweise von Abweichungen bei der Bestimmung der Geradengleichung aus den Meßdaten auf ein schwankendes Asymmetriepotential geschlossen wird.

Zusammengefaßt läßt sich sagen, daß das Asymmetriepotential als mögliche Fehlerquelle gelten kann, daß der Einfluß aber meist überschätzt wird. Auch ein Asymmetriepotential im

gleichen Größenbereich wie die Meßwerte verfälscht, wenn es konstant bleibt, die Zeta-potentiale nicht.

Einfluß von Oberflächenprozessen auf das Zetapotential

Von Polysulfon ist bekannt, daß auf seiner Oberfläche sehr schnell Lösungsinhaltsstoffe adsorbiert werden. Unmodifizierte Polysulfonmembranen haben eine hohe Foulingneigung, höher als die manch anderer hydrophober Oberflächen (s. z.B. die Polyamide aus /106/). Deutlich zeigt diesen Sachverhalt Abb. 4-18.

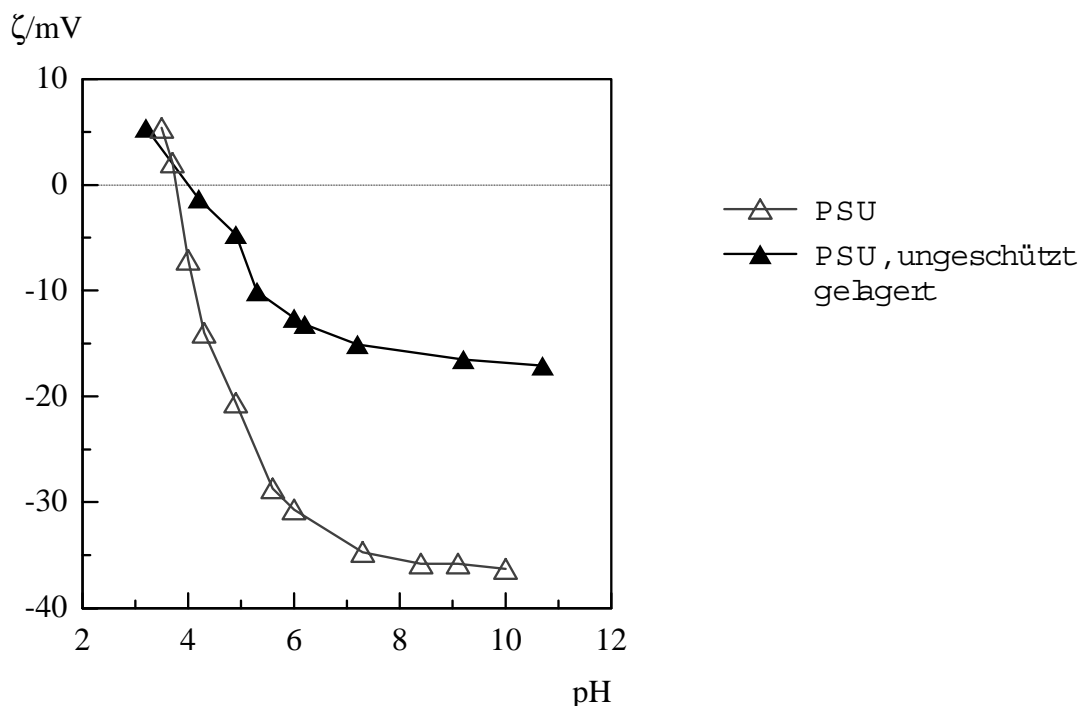


Abb. 4-18: pH-abhängiges Zetapotential einer PSU-Probe, gelagert ohne Konservierungsstoffe.

Eine PSU-Probe wurde wenige Tage bei Raumtemperatur ohne Konservierungsmittel in einer 0,001 M KCl-Lösung gelagert. Der Unterschied im Zetapotential-pH-Verhalten zu einer sauberen Probe ist offensichtlich.

Nun wurde ein sauberes Probenstück in die Meßzelle eingespannt, die Meßlösung wurde durch die unbestimmt kontaminierte Lagerungslösung ersetzt (üblicherweise ist mit Algen, Pilzen und/oder bakteriellem Befall zu rechnen). Abb. 4-19 zeigt die Veränderung des Zetapotentials über die Zeit (hier dargestellt ist die Geradensteigung im ΔE_{Stir} -Druck-Diagramm, alle Parameter aus Gl. 2-11 während der Messung konstant).

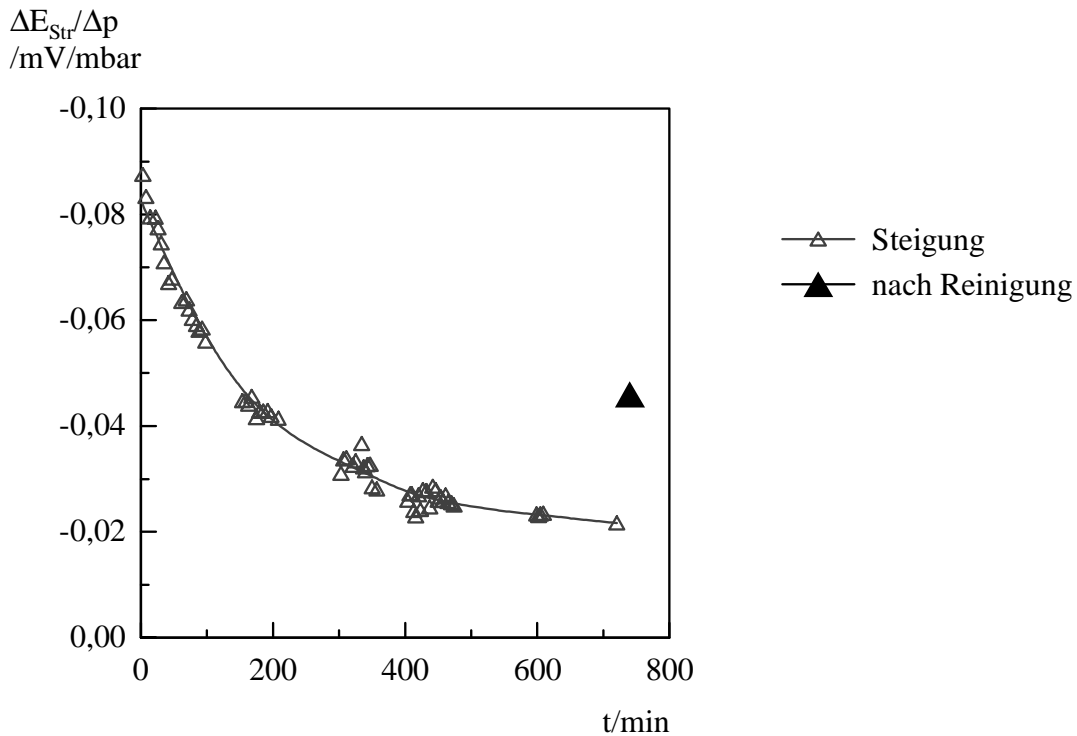


Abb. 4-19: Steigung ΔE_{Str} vs. Druck in Abhängigkeit von der Zeit. Meßlösung: Membranlagerlösung mit 0,001 M KCl, nicht mit Konservierungsmitteln versetzt.

Daß der drastische Abfall des Potentials auf die Belegung der Probenoberfläche zurückzuführen ist, zeigt die nach 12 h getroffene Maßnahme. Die Zelle wurde geöffnet und die exponierten Probenflächen kurz und ohne Druck aufzuwenden mit einem Zellstofftuch abgewischt. Die Zelle wurde sofort darauf wieder geschlossen und blasenfrei gespült. Ein wesentlich erhöhtes Zetapotential resultierte (gefülltes Symbol in Abb. 4-19). Die Abweichung ist zu groß, als daß sie mit den zuvor beschriebenen Fehlerquellen erklärt werden könnte. Daß das ursprüngliche Potential wieder erreicht würde, war in Anbetracht der ungenügenden Reinigungsmaßnahme und insbesondere der ja zwischenzeitlich nicht gewechselten Meßlösung nicht zu erwarten. In der Folge nahm die Geradensteigung analog zum ersten Teil der Darstellung auch wieder stetig ab (nicht ins Diagramm aufgenommen).

Die Abbildungen zeigen die Möglichkeiten auf, etwas über (auch unerwünschte) Adsorption auf einer Probenfläche zu erfahren. Die Kehrseite der Medaille darf aber nicht vernachlässigt werden: Ohne Wissen um die Vorgeschichte einer Probe und ohne Standardisierung der Probenvorbereitung sind Aussagen über Zetapotentiale kaum machbar. Es gibt Bestrebungen, über Strömungspotentialmessungen Prozeßsteuerungen zu beeinflussen (Zu-, Abfluß-

messungen). Abb. 4-19 warnt deutlich, solche regelungstechnischen Maßnahmen dann auf Strömungspotentialmessungen zu gründen, wenn die Stabilität der Lösungszusammensetzung nicht gesichert ist.

Warum nimmt das Zetapotential in den gezeigten Fällen von Oberflächenbelegung eigentlich ab? Die Oberfläche von PSU kann nur durch adsorbierte Ionen aus der Lösung (H^+ , OH^- , K^+ , Cl^- , u.a., z.B. geladene Biomoleküle) zur Leitfähigkeit im Meßkanal beitragen. Ganz anders ist es, wenn festladungstragendes Material die Oberfläche überzieht ($-N^+H-$ und COO^- -Gruppen). Die steigende Leitfähigkeit der Oberfläche läßt nur die Ausbildung eines geringeren Strömungspotentials zu. Ein scheinbar gesunkenes Zetapotential wird festgestellt. Im folgenden Experiment wird nun ein definierter Adsorbent eingeführt, dessen Adsorption auch auf anderem als elektrochemischem Wege festgestellt werden kann. Die Substanz muß eine Ladung tragen und an der Oberfläche adsorbierbar sein. Die Wahl fiel auf den bereits in Abschn. 3.1 beschriebenen Farbstoff Methylenblau (Abb. 3-4). Das Farbstoffkation wird an hydrophilen Oberflächen adsorbiert, insbesondere wenn negative Festladungen auf diesen vorliegen. Folgerichtig wurden dichte Filme aus sulfoniertem Polysulfon elektrokinetisch untersucht und dann in 0,1 M Lösung des Farbstoffes eingelegt.

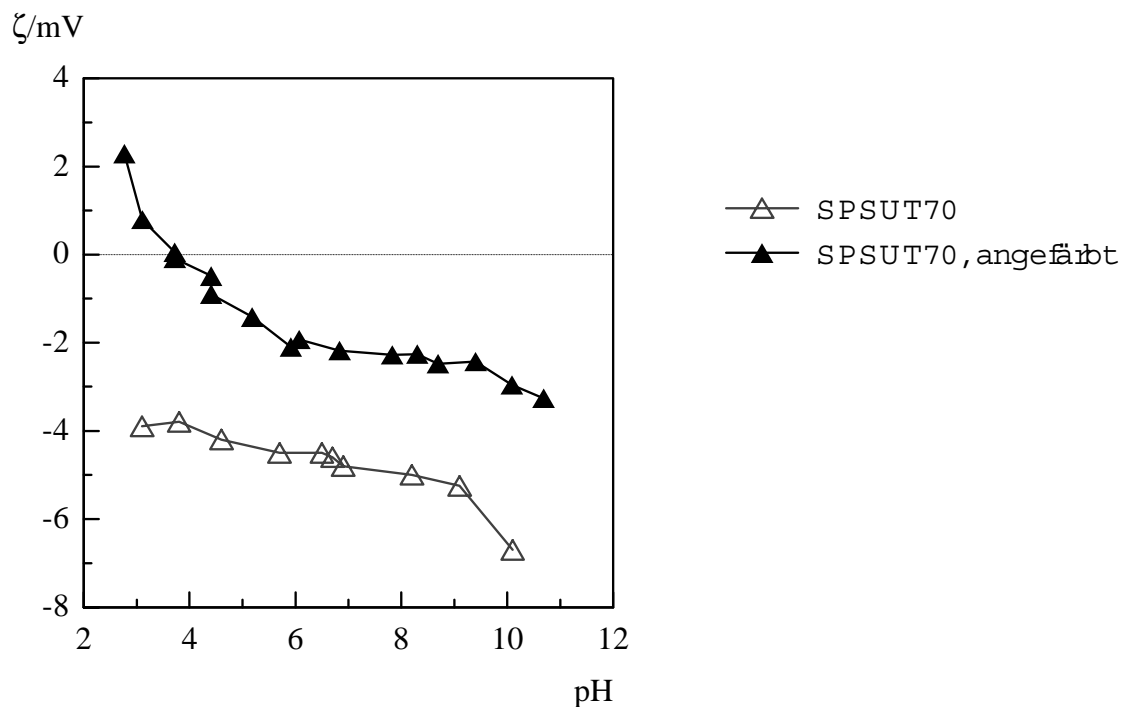


Abb. 4-20: Zetapotential vs. pH-Wert, Probe SPSUT70 vor und nach Lagerung in Methylenblau-Lösung.

Nach 24 h waren die Proben unauslaugbar tiefblau gefärbt. Abb. 4-20 zeigt die Zetapotential-pH-Abhängigkeit vor und nach der Adsorption. Auch hier sind die Zetapotentiale der belegten Oberfläche vom Betrage kleiner als bei der sauberen Probe. Besonders fällt auf, daß der gefärbte Film sich umladen läßt. Zur Erklärung kann auch hier das Konzept der Oberflächenleitfähigkeit herangezogen werden: Die gefärbte Membran hat Ionenpaare an der Oberfläche, dadurch wird die Oberflächenleitfähigkeit der ohnehin geladenen Membran herauf- und das erreichbare Strömungspotential über der Makropore herabgesetzt. Die Oberfläche ist außerdem nicht mehr so ausschließlich von sauren Gruppen dominiert, eine Umladung bei niedrigen pH-Werten wird möglich.

In Anbetracht des Einflusses der Oberflächenleitfähigkeit auf die Ergebnisse elektrokinetischer Messungen lag es nahe, dies näher zu untersuchen.

Oberflächenleitfähigkeit, Auswirkungen auf die Meßergebnisse und Versuche zur Korrektur

Theoretisch wurde die Oberflächenleitfähigkeit bereits in Abschn. 2.3.2 dargestellt. Darüber hinaus ist noch darauf hinzuweisen, daß die ungleiche Adsorption der positiven und negativen Ionen an den Porenwänden sich, sei es aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionenthalpien von Kationen und Anionen, sei es aufgrund der durch Festionen begrenzten Anzahl der Adsorptionsplätze (gleicher Ladung), auf die Leitfähigkeit der Porenflüssigkeit erhöhend auswirkt. Gegenionen werden durch die Strömung und das daraus entstehende Feld in ihrer Bewegung gefördert, Coionen entsprechend gehindert. Die Förderung überwiegt, da die Gegenionen im Überschuß vorliegen. Experimentell ist denn auch ein Unterschied im Zellwiderstand in diesem Sinne zu beobachten, weswegen solche Messungen immer flußlos vorgenommen wurden (vgl. Abschn. 3-4). Außerdem tritt durch die Adsorption keineswegs eine Verminderung der Zahl der beweglichen Ladungsträger im Poreninneren auf, im Gegenteil (ausführliche Begründung in /54/).

Abb. 4-21 zeigt Zetapotential-pH-Kurven für verschiedene sulfonierte Polysulfone, Abb. 4-22 enthält die nach Fairbrother und Mastin korrigierten Werte (vgl. Abschn. 3.4).

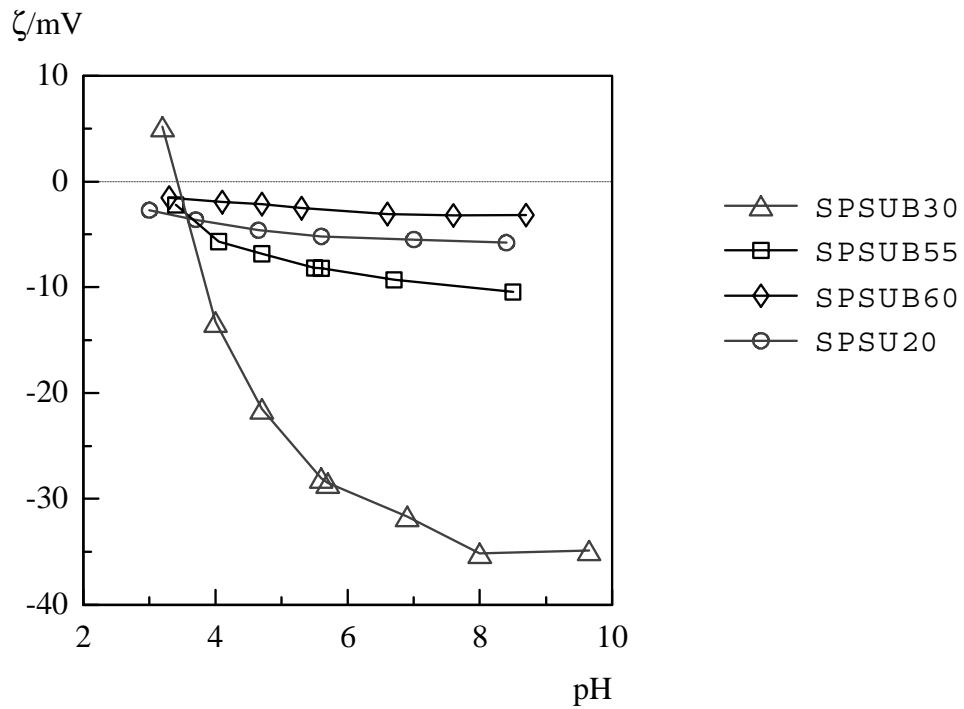


Abb. 4-21: Zetapotential-pH-Kurven ausgewählter SPSU-Proben.

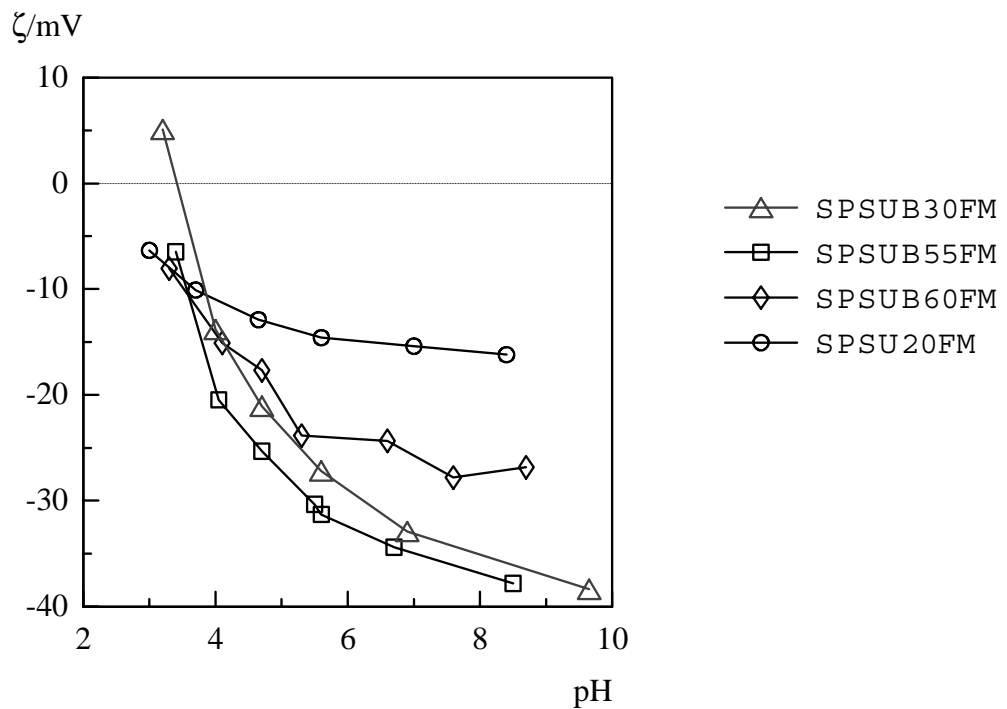


Abb. 4-22: Zetapotential-pH-Kurven ausgewählter SPSU-Proben, Korrektur der OLF nach Fairbrother und Mastin.

Da die Korrektur linear erfolgt (Multiplikation mit einem Vergleichsfaktor bzgl. der Zellkonstanten), ähneln sich Verlauf von Ursprungskurve und korrigierter Kurve. Auch kann

durch diese Art der Korrektur kein Vorzeichenwechsel erfolgen. Umladungen und Isoelektrische Punkte werden durch die Korrektur exakt abgebildet (SPSUB30 in Abb. 4-21 und 4-22). Die Lage der ursprünglichen Kurven (also die Absolutwerte der unkorrigierten Zetapotentiale) werden im folgenden interpretiert, die Absolutwerte der korrigierten Zetapotentiale erlauben keine Deutung. Interessanter sind dagegen die Werte der Korrekturfaktoren k_{FM} und die pH-Abhängigkeit von k_{FM} . Abb. 4-23 zeigt für zwei laborgefertigte Proben und für die zwei Seiten einer kommerziellen NF-Membran (Desal-5), wie sich k_{FM} mit dem pH-Wert ändert.

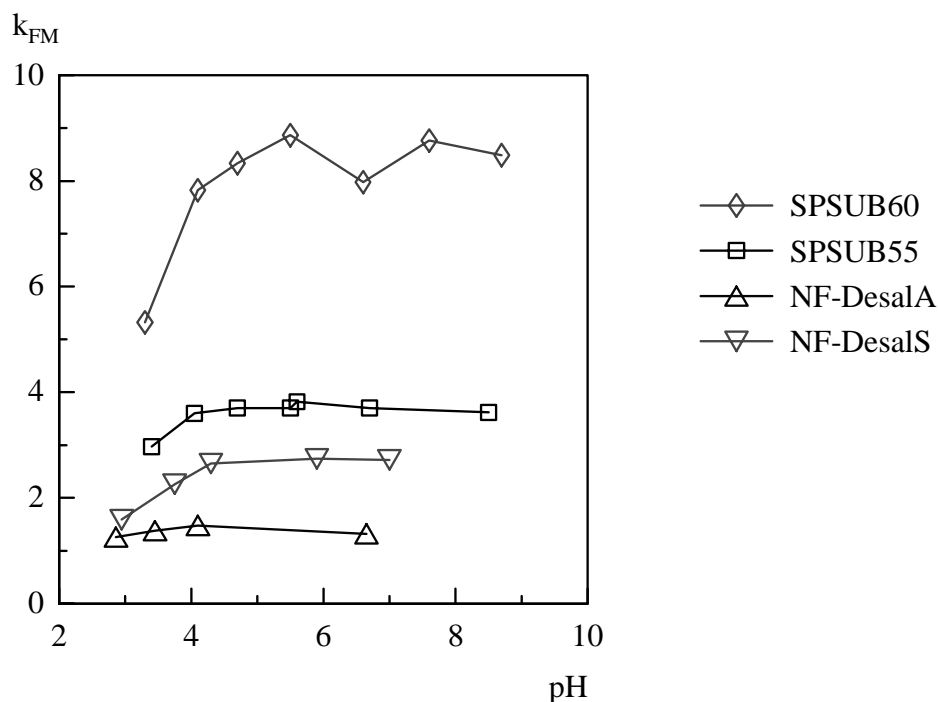


Abb. 4-23: Verlauf von k_{FM} mit dem pH-Wert für ausgewählte Oberflächen.

Über den größten pH-Bereich sind die Korrekturfaktoren im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant, nur im Säuren fallen sie jeweils etwas ab. Für saure Oberflächen läßt sich das durch eine Protonierung der aciden Gruppen („Ausschalten“) erklären, der Leitfähigkeitsunterschied, für den k_{FM} ein Maß ist, verringert sich. Mit anderen Worten: der Widerstand über der Membranfläche wächst. Allgemein gilt aber ohnedies, daß bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen der Beitrag der Protonen zur Gesamtleitfähigkeit der Lösung größer ist als bei hohen (um den gleichen, niedrigen pH-Wert einzustellen). Abb. 4-23 zeigt aber auch, daß der Betrag von k_{FM} aussagekräftig sein kann. Für die beiden SPSU-Proben gilt: je höher der Substitutionsgrad, umso höher die Oberflächenleitfähigkeit, entsprechend verhält sich der Korrekturfaktor. Im Falle der kommerziellen NF-Membran scheint der Einfluß der OLF bei

der Stützschrift höher zu sein als bei der Aktivschicht. Tabelle 4.5 führt weitere Korrekturfaktoren auf.

Tab. 4.5: Korrekturfaktoren k_{FM} für verschiedene Membranproben (pH $8 \pm 0,1$).

Bezeichnung der Probe	k_{FM}
PS (Spacer 0,8 mm)	1,2
PS (Spacer 0,3 mm)	1,8
PSU (Bsp.1)	1,5
PSU (Bsp.2)	1,9
NF-DesalA (Aktivschicht)	1,4
NF-DesalS (Stützschrift)	2,7
MPF36	1,6
MPF34	2,15
SPSUB30	1,3
SPSUH60	2,4
SPSU20	2,8
SPSUB55	3,7
SPSU60	6,1
SPSUB60	8,8
SPSU115	11,3
SPSU80	11,9

Es lassen sich deutlich Trends ausmachen: Je höher der Substitutionsgrad, umso größer k_{FM} . Dies wurde in /88/ für auf Trägern befindliches carboxyliertes Polysulfon ebenfalls festgestellt, aber nicht explicit dargestellt.

Mit dickerem Teflon-Abstandhalter ändert sich das Volumen/Oberflächen-Verhältnis im Kanal, daß für dünnere Kanäle (PS 0,3) k_{FM} größer wird, ist also folgerichtig. Gleichzeitig ist damit aber auch schon eine Ursache für die erklärungsbedürftigen Auffälligkeiten in Tab. 4.5 angedeutet. k_{FM} ist von der Kanalhöhe und damit vom Anpreßdruck beim Schließen der Zelle sowie vom Quellungsvermögen und der Kompressibilität der Proben abhängig. So sollte z.B. für hydrophobe Materialien k_{FM} nahe bei 1 sein, eine Korrektur mithin nicht erforderlich. Dessenungeachtet weist Tab. 4.5 für PSU k_{FM} zwischen 1,5 und 1,9 aus, für SPSUB30

dagegen nur 1,3. Ein anderer Grund dafür, daß k_{FM} keine verlässlich deutbaren Korrelationen bietet, läßt sich aus Abb. 4-24 ableiten.

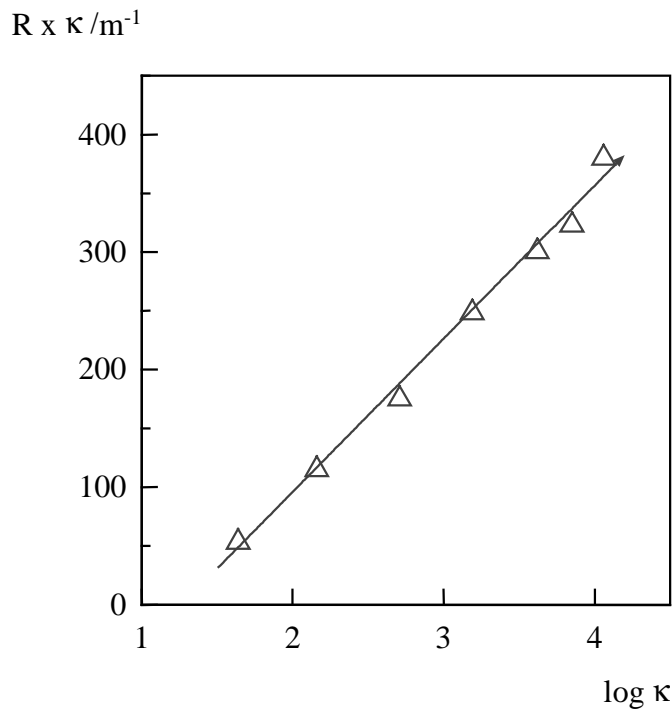


Abb. 4-24: Zellkonstante in Abhängigkeit von der Elektrolytlösung (logarithmische Auftragung). Die Ermittlung der Zellkonstanten erfolgte nach Gl. 2-13. In der Zelle befand sich eine hydrophobe Membran (geringer Beitrag der Membran zur Leitung im Meßkanal).

Im allgemeinen wird die Korrektur nach Fairbrother und Mastin bei einer Konzentration anempfohlen, die sehr hoch gegen die der Meßlösung ist (üblicherweise 0,1 Mol/L vs. 0,001 Mol/L). Dies ist aber nur dann sinnvoll, wenn die höhere Konzentration jeweils konstant ist und nicht nur „deutlich höher“. Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit der Lösung und dem Zellwiderstand ist nicht linear, wie es das Korrekturverfahren nach Fairbrother und Mastin unterstellt. Andere Autoren schlagen denn auch eine entsprechende Berücksichtigung des Zusammenhangs vor /64,93,108/, die Ergebnisse sind jedoch aus jeweils unterschiedlichen Gründen ebenfalls unbefriedigend (u.a. ist die Ermittlung von „empirischen Konstanten“ gefordert /66/).

Wenn die OLF einen zu hohen Wert annimmt, baut sich kein meßbares Strömungspotential mehr auf. So war es nicht möglich, hochvernetzte und damit in ihrer Quellfähigkeit gehinderte, hochsulfonierte Elektrodialysmembranen zu vermessen /109/.

Ungeladene, schwach geladene und geladene Oberflächen

Oberflächen, die keine Festladungen aufweisen, sollten nach dem in Abb. 2-8 aufgezeigten Adsorptionsmechanismus auf eine Änderung des pH-Wertes reagieren. Abb. 4-25 zeigt die Meßergebnisse für fünf Polymere, die als relativ hydrophob eingestuft werden können, zumindest im Vergleich zu sulfonierten Oberflächen.

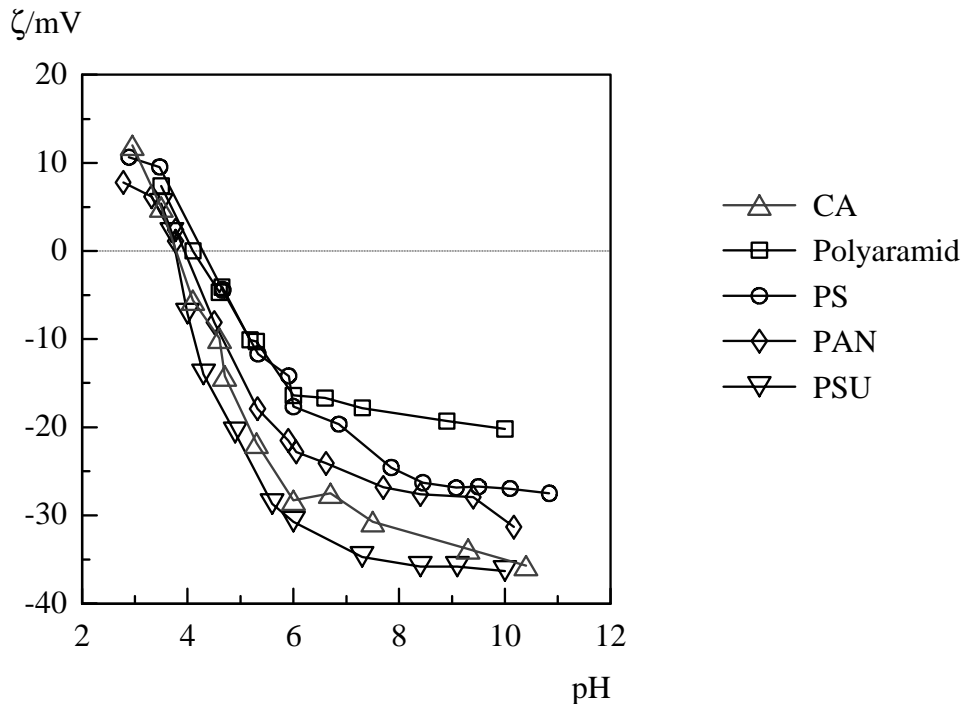


Abb. 4-25: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials für ungeladene Membranen. PS: Polystyrol, PAN: Polyacrylnitril.

Zwischen pH 3 und pH 6 ist der Verlauf linear und damit vergleichbar mit dem theoretisch erwarteten Verlauf. Die isoelektrischen Punkte liegen alle relativ eng beisammen, zwischen pH 3,8 und pH 4,5. Ab pH 6 etwa bildet sich jeweils ein geneigtes Plateau aus. Da die Dissoziation als Mechanismus zur Beeinflussung der Oberflächenladung mangels dazu befähigter Gruppen entfällt, muß der Kurvenverlauf mit Adsorption erklärt werden können: Im Bereich niedriger pH-Werte folgt das Zetapotential den H^+ bzw. OH^- -Konzentrationen direkt, die Verschiebung der isoelektrischen Punkte ins Saure trägt der höheren Adsorptionspotentiale der (weichen) Anionen Rechnung. Der Plateauverlauf legt eine Absättigung der Adsorptionsplätze nahe, dabei kann die Neigung des Plateaus sowohl auf in geringem Maße erzwungene Adsorption infolge stark steigender OH^- -Konzentration als auch auf die erhöhte Leitfähigkeit der Lösung zurückgeführt werden. Zu letzterer Möglichkeit folgt eine ausführlichere Darlegung bei der Behandlung stark geladener Oberflächen (Abb. 4-28).

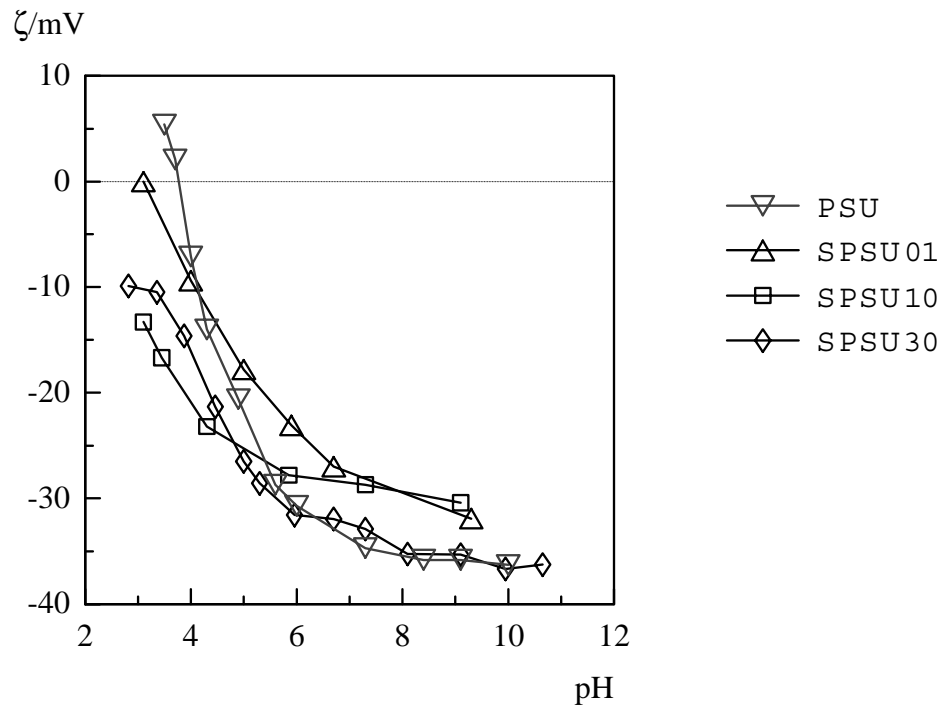


Abb. 4-26: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials für gering geladene SPSU-Oberflächen; PSU-Oberfläche zum Vergleich.

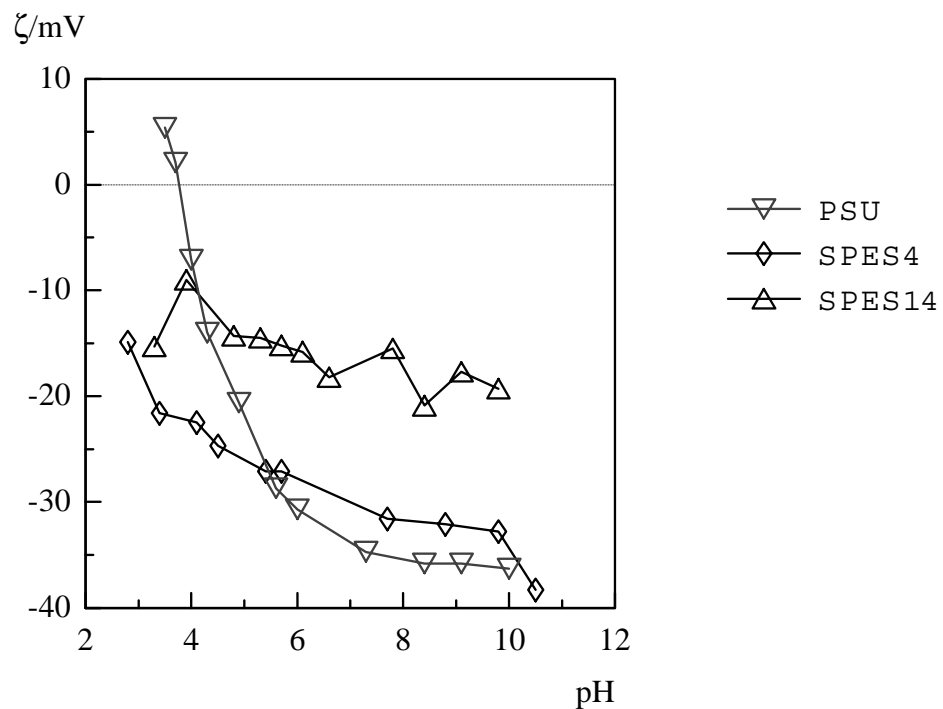


Abb. 4-27: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials für gering geladene SPES-Oberflächen; PSU-Oberfläche zum Vergleich.

Werden dissoziationsfähige Gruppen eingeführt, ändert sich das Bild; neben der Adsorption ist nun auch die Dissoziation zu betrachten. Welcher der beiden Mechanismen dominiert, ist

sicher von der Festladungsdichte abhängig. Wie sich geringe Festionenkonzentrationen (hier am Beispiel $-\text{SO}_3^-$) auswirken, zeigen Abb. 4-26 und 4-27.

SPSU01 trägt nach den Ergebnissen der SG-Bestimmung keine bis sehr wenige Sulfonsäuregruppen. Dennoch zeigt sich gegen PSU ein abweichendes Verhalten. Zwar findet eine Umladung statt, jedoch bei niedrigerem pH-Wert. Außerdem sind die Zetapotentiale bei schwach basischem pH geringer als bei PSU. SPSU10 und SPSU 30 lassen sich hingegen beide nicht mehr umladen. Der Kurvenverlauf bei niedrigen pH-Werten weicht im selben Sinne von dem des PSU ab, wie das bei SPSU01 der Fall ist, jedoch bleiben die Potentiale im sauren wesentlich größer.

Auch bei SPES4 gelingt eine Umladung nicht mehr. Abweichungen vom Verlauf der als hydrophob gekennzeichneten Oberflächen (s.a. Abb. 4-25) sind besonders im Sauren deutlich (keine Umladung, pH-Wertabhängigkeit weniger ausgeprägt). Auch liegen die Zetapotentiale bei niedrigeren Werten. Mit Erhöhung der Festladungskonzentrationen auf der Oberfläche ändert sich der Kurvenverlauf drastisch, die Meßwerte für SPES14 lassen aber dennoch erkennen, daß die Veränderungen nach dem gleichen Muster ablaufen. Eine Umladung ist beim SPES14 nicht mehr möglich, zwischen pH 4 und pH 7 wird keine starke pH-Abhängigkeit mehr beobachtet. Die Potentiale liegen zwischen -10 und -20 mV auf einem geneigten Plateau. Auffällig ist der scheinbare Wiederanstieg des Zetapotentials bei sehr niedrigen pH-Werten. Dies zeigt sich auch bei höher geladenen Oberflächen, Abb. 4-28 und Abb 4-29 geben Beispiele. Zu beachten ist, daß zur besseren Darstellung die Zetapotentiale-Achsen gegenüber Abb 4-25 bis 4-27 verändert wurden. Um die Vergleichbarkeit zu erleichtern, wurde je eine Meßkurve übernommen (SPES14 in Abb. 4-28, SPSUM70 in Abb 4-29).

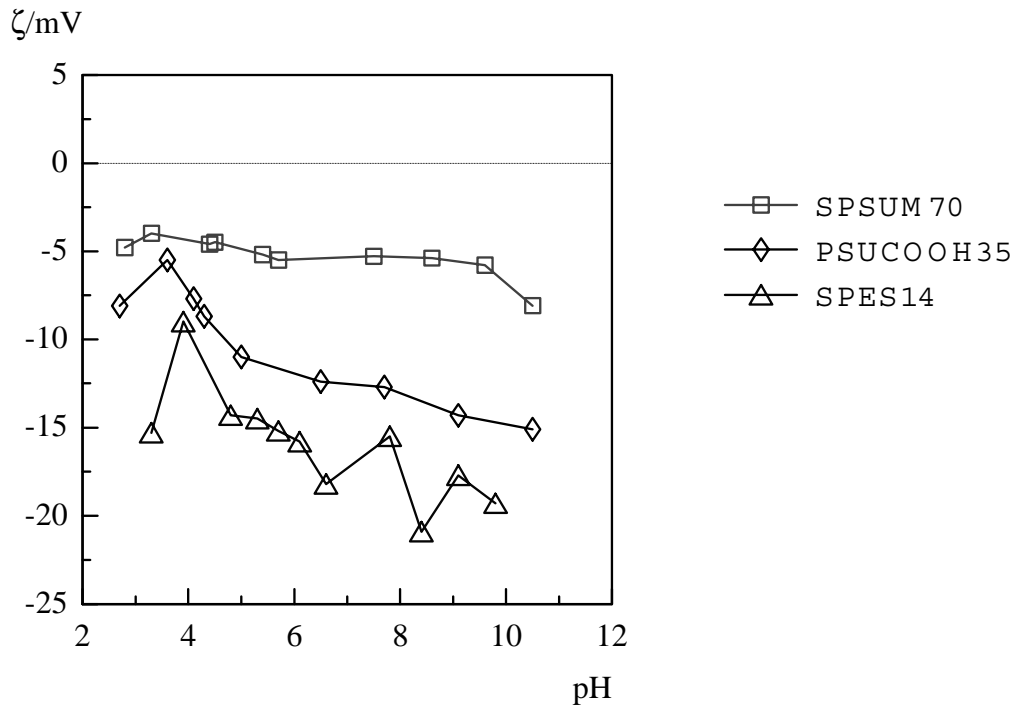


Abb. 4-28: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials hoch geladener Polymere.

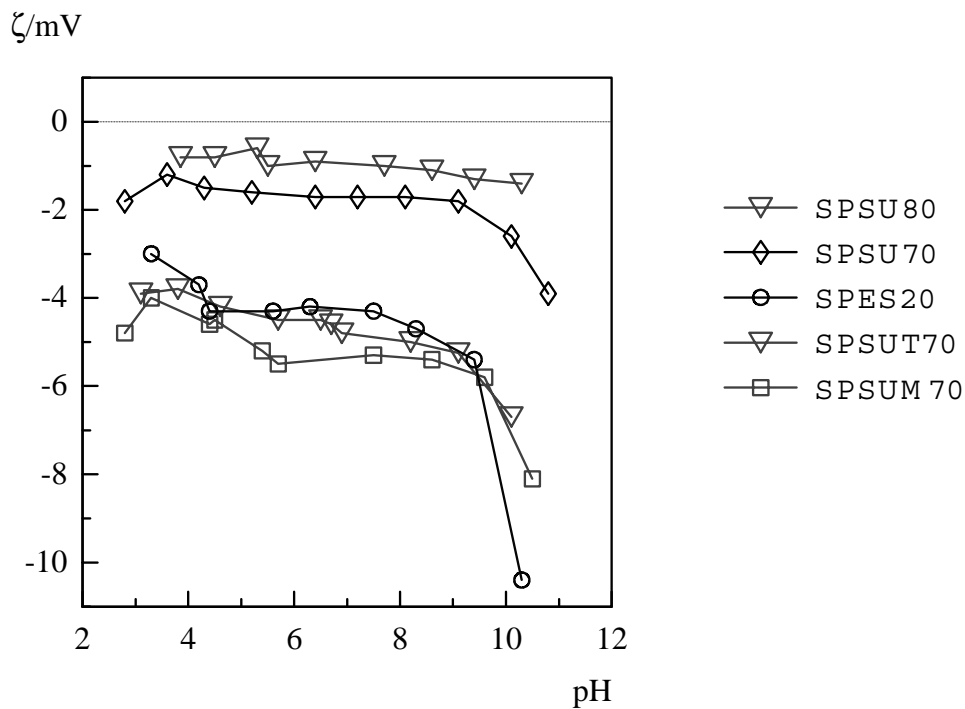


Abb. 4-29: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials hoch geladener Polymere.

Das Zetapotential dieser Oberflächen ist über weite Bereiche vom pH-Wert unabhängig. Im Zuge der Aufladung der Polymeroberfläche mit sauren funktionellen Gruppen, also mit steigendem Substitutionsgrad der Sulfonierung, ist die ursprüngliche, charakteristische starke

pH-Abhängigkeit bei schwach saurem pH-Wert vollends verschwunden. Für die Oberfläche bedeutet das, daß eine, auch deutliche, Veränderung der Ionenzusammensetzung der Lösung keinen Einfluß auf die Oberfläche hat. Adsorption ist nicht mehr maßgebend für die Oberflächenladung. Das Absinken der Absolutwerte unter -10 mV spricht für die erhebliche Oberflächenleitfähigkeit der Probe. k_{FM} liegt jeweils über 5. Bei sehr niedrigen (ca. 3) und sehr hohen (ca. 10) pH-Werten ist ein Wiederanstieg des Betrages des Zetapotentials zu beobachten. Dafür sind verschiedene Erklärungen in der Literatur zu finden. Aus Durchströmungsmessungen gewonnene Daten in /110/ legte der Autor so aus, daß bei stark erhöhtem pH-Wert über die bis dahin erreichte Oberflächenbelegung mit OH⁻- und Cl⁻-Ionen hinaus eine weitere Adsorption von OH⁻ erzwungen würde und somit ein negativeres Potential entstünde. Im stark sauren Milieu wurde dieser Wiederanstieg ebenfalls bei Durchströmungsmessungen beobachtet /110,111/, konnte aber entweder nicht überzeugend erklärt werden oder wurde sogar gänzlich ignoriert /112/. In einer ersten Veröffentlichung von Ergebnissen dieser Arbeit /100/ wurde für die Erscheinung im Sauren ein Lösungsansatz vorgeschlagen. Demnach erfolgt in der Nähe des pK_s-Wertes der sauren Gruppen eine teilweise Protonierung dieser Gruppen (SPSU wurde als mehrprotonige Säure angesehen, bei der es nur schrittweise zu einer Protonierung/Deprotonierung kommen kann). Diese nun entstandenen -SO₃H-Gruppen tragen nicht mehr zur Oberflächenleitfähigkeit bei. Durch verminderte Rückleitung kann sich ein erhöhtes Strömungspotential ausbilden, das Zetapotential steigt scheinbar. In der Folgezeit vorgenommene Untersuchungen zur Bestimmung des Membranflächenwiderstandes (nach der in /113/ beschriebenen Methode) in Abhängigkeit vom pH-Wert sprechen jedoch dagegen, sowohl für hoch als auch für mittelstark geladene Membranen, auch die Membrandicke hatte keinen Einfluß. Eine Vergrößerung des Membranflächenwiderstandes mit sinkendem pH-Wert war nicht festzustellen. Abb. 4-30 zeigt an drei Beispielen exemplarisch, welche Leitfähigkeiten die Meßlösung während einer der üblichen pH-Wert-abhängigen Messungen durchläuft.

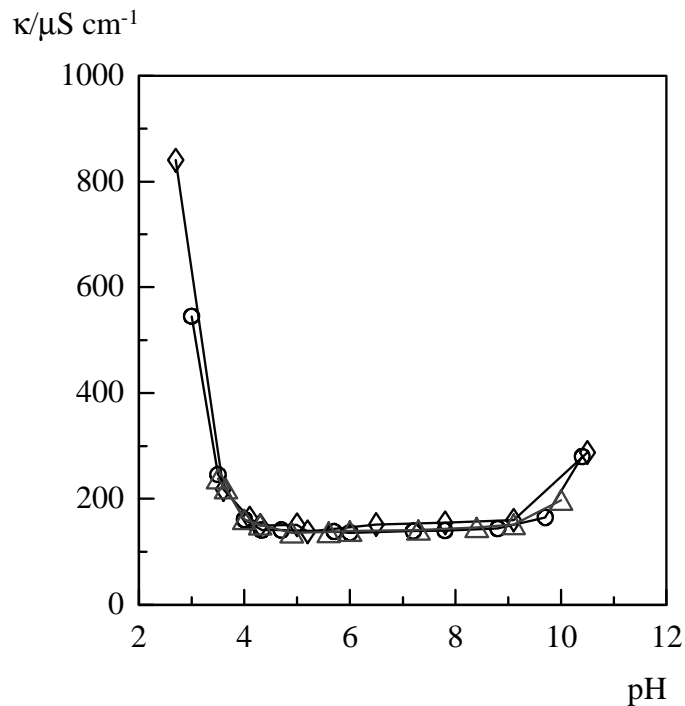


Abb. 4-30: Leitfähigkeit der Meßlösung in Abhängigkeit vom pH-Wert. Üblicherweise im Zuge der Messungen erreichte Werte.

Zwischen pH 4 und pH 9 reichen geringe Mengen an HCl bzw. NaOH zur Einstellung des pH-Wertes aus, die Werte liegen zwischen 140 und 160 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Leitfähigkeit unterhalb von pH 4 und oberhalb von pH 10 steigt jedoch sehr stark an. Nach Gleichung 2-11 wird aber die Steigung aus dem Strömungspotential-Druckdiagramm mit der Leitfähigkeit der Lösung multipliziert. Streng genommen läßt sich also ein bei $\kappa = 140 \mu\text{S}/\text{cm}$ ermitteltes Zetapotential mit einem bei $750 \mu\text{S}/\text{cm}$ ermittelten nicht vergleichen. Festzuhalten bleibt, daß diese auf die in Abschn. 3.4 beschriebene Art und Weise erhaltenen Kurven für hoch geladene Oberflächen keinen isoelektrischen Punkt aufweisen, der Verlauf der Kurven bei niedrigem pH kann sogar als Charakteristikum angesehen werden, wenn auch weniger als Charakteristikum des Materials als vielmehr als kennzeichnend für Material *und* Methode. Zum Einfluß der Elektrolytkonzentration auf das Zetapotential durchgeführte Untersuchungen werden in einem eigenen Abschnitt behandelt.

Chemische Reaktionen an der Oberfläche

Nachdem im vorhergehenden diverse Oberflächen untersucht wurden (CA, PS, PAN, PES, PSU, Polyaramide), dissoziationsfähige Gruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) eingeführt und die Festladungsdichten in weiten Grenzen variiert wurden, sollte die Untersuchungsmethode nun

auf unbekannte Oberflächen angewendet werden. Die vorhandenen Daten sollten die Interpretation der Meßwerte für unbekannte Oberflächen erlauben. Abb. 4-31 zeigt die Zeta-potential-pH-Abhängigkeit für zwei verschiedene Oberflächen, wobei die eine durch eine chemische Oberflächenmodifikation aus der anderen hervorgegangen ist.

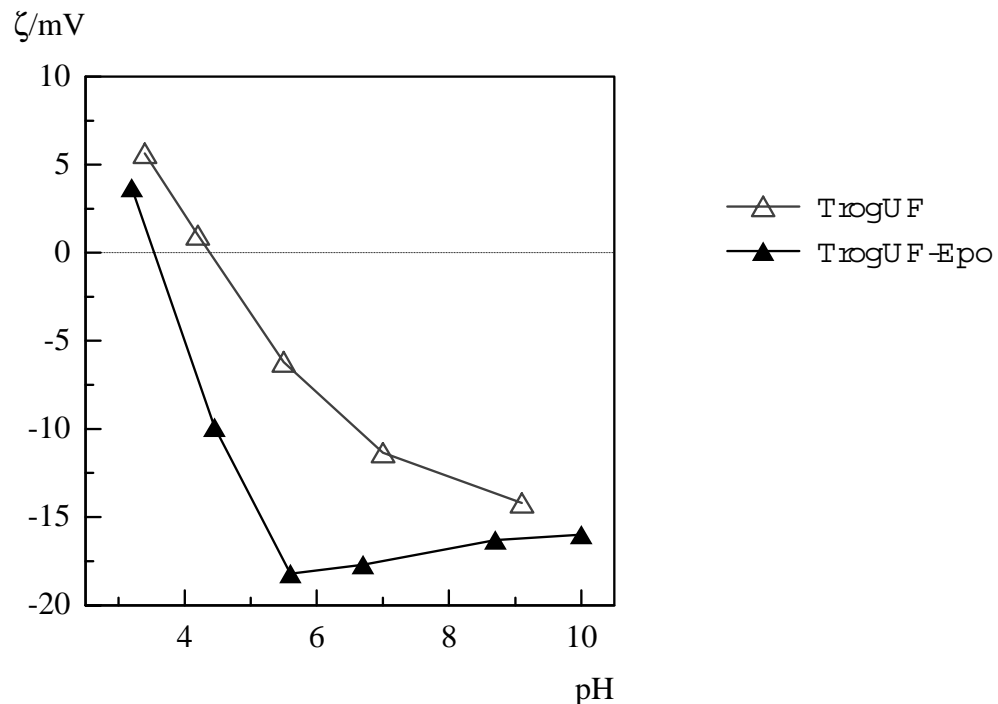


Abb. 4-31: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials für Trogamid T und für EPO-modifiziertes Trogamid T nach /114,115/; Proben von Chr. Liko, Universität Essen.

Trogamid T wurde nach N-Chlorierung mittels Allylglycidylether radikalisch gepfropft /115/. Die zugehörige Meßkurve weist, wie nach der Reaktionsplanung erwartet, einen stärker hydrophoben Charakter auf. Warum sich allerdings der isoelektrische Punkt um fast eine pH-Einheit in Saure verschiebt, erscheint unklar. Es handelt sich um Ultrafiltrationsmembranen von relativ geringer Kompressibilität, die beiden Messungen wurden unmittelbar nacheinander durchgeführt. Aber, wie weiter oben bereits erwähnt, sind Abweichungen in der Angabe isoelektrischer Punkte, die nach Strömungspotential- oder Elektroosmose-Messungen erhalten wurden, in der Literatur gang und gäbe. Allerdings ist eine Überlegung, die in Abschnitt 2.3.2 zur Erklärung des theoretischen Kurvenverlaufs (Abb. 2-8) für Adsorptionsvorgänge ausgeführt wurde, auf Abb. 4-31 auszudehnen: Der IEP von Polymeroberflächen liegt nicht bei pH 7, sondern tiefer, da OH⁻-Ionen aufgrund der höheren Adsorptionspotentiale die Oberfläche auch noch im schwach Sauren dominieren. Je hydrophober ein Material, umso stärker die Wechselwirkungen mit OH⁻-Ionen, umso weiter verschiebt sich der IEP ins Saure.

Jedoch lassen sich nicht alle hier verglichenen ungeladenen Materialien in dieses Schema einordnen. Für negative Ladungen tragende Proben verschiebt sich der IEP natürlich ebenfalls ins Saure, hier aber wird die Probe hydrophiler, die beiden Fälle sind nicht vergleichbar.

Die Bromierung von Polysulfon sollte keinen großen Einfluß auf die Hydrophilie haben: weder wird eine Ladung eingeführt noch ein hydrophiler oder ein hydrophober, aliphatischer Rest. In Abb. 4-32 lassen sich denn auch drei sehr unterschiedlich stark substituierte, bromierte Polysulfone im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht unterscheiden (BrPSU1 SG 181, BrPSU2 SG 62, BrPSU3 SG 44). Für diese Unterscheidungen sind elektrokinetische Untersuchungen nicht geeignet.

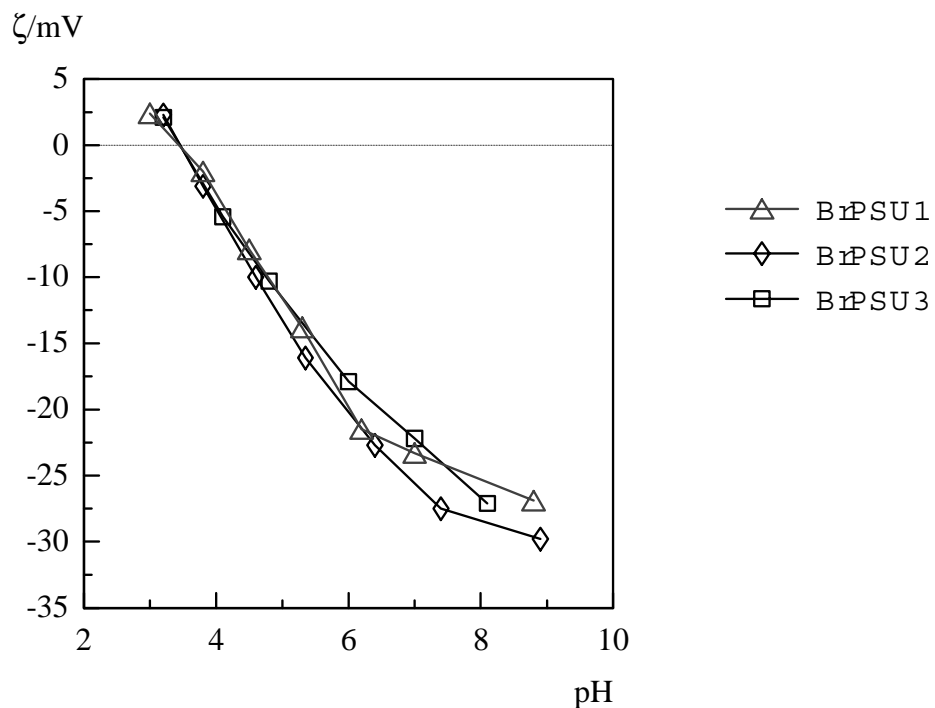


Abb 4-32: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials für drei bromierte Polysulfone.

Kommerzielle Membranen

Membranhersteller geben in den meisten Fällen keine Auskünfte über die Oberflächenbeschaffenheit ihrer Produkte. Ausschlußgrenzen und Porenradienverteilungen sowie Rückhalte unter verschiedenen Bedingungen beschreiben die Leistung einer Membran. Zusätzliche Informationen über vorgenommene Oberflächenmodifizierungen, um z.B. die Wechselwirkungen mit adsorbierbaren Stoffen zu vermindern, werden selten gegeben. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß die Fouling-Neigung sich in dem Maße reduziert (bzw. die Rückspülung erleichtert wird), in dem die Hydrophilie steigt. Folglich werden oft Ober-

flächenladungen eingeführt, sei es durch stoffliche Beimischungen, chemische Funktionalisierung oder durch photochemische Maßnahmen. Abb. 4-33 und Abb. 4-34 zeigen nun Messungen für drei kommerzielle Membranen: Desal-5 von Desalination sowie die von Koch International vertriebenen MPF34 und MPF36 (Hersteller Membrane Products Kiryat Weizmann Ltd, Rehovot, Israel /116/).

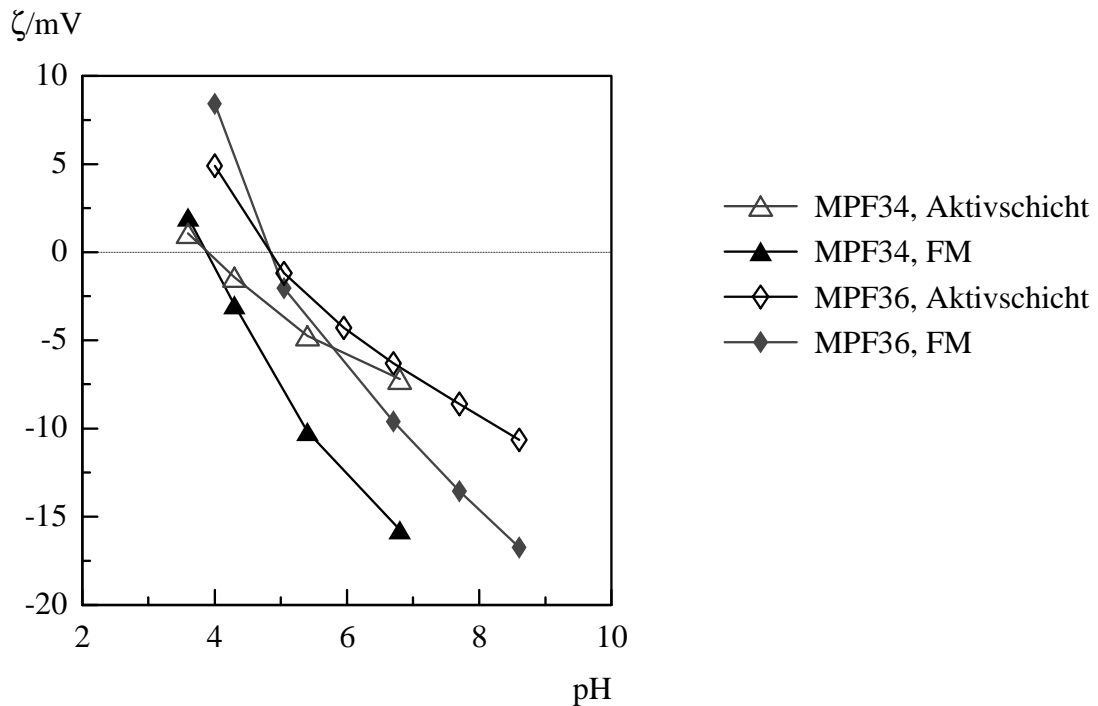


Abb. 4-33: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials zweier kommerzieller Membranen von Koch International (MPF34 und MPF36); gefüllte Symbole: Korrektur nach Fairbrother und Mastin.

In Abb. 4-33 zeigt sich für die Aktivschichten von MPF34 und MPF36 jeweils eine Umladung bei niedrigen absoluten Zetapotentialen, also bei wohl deutlicher Oberflächenleitfähigkeit (k_{FM} jeweils um 2, die Membranen quellen so stark, daß die Stützsichten nicht reproduzierbar zu vermessen sind). Dies spricht für den auch vom Vertreiber eingeräumten amphoteren Charakter /117/. Ein Plateau bildet sich nicht aus. Der IEP von MPF34 liegt bei pH 4, was im Rahmen dessen liegt, was bei anderen, neutralen Membranen gefunden wurde (z.B. Abb. 4-25). Der IEP von MPF36 ist mit pH 5 der höchste von allen in dieser Arbeit vermessenen Materialien und kann nur durch das Vorhandensein positiver Überschussladungen auf der Membran erklärt werden, allerdings ist die Ladungsdichte (eigentlich: der Überschuss) der Kationen nicht so groß, daß der Einfluß der Adsorption auf die Oberflächenladung ausgeschlossen wäre, eine entsprechende Plateaubildung bei positiven Zetapotentialen tritt nicht auf. Der Vertreiber beschreibt diese Membran als kationisch /117/. Nach den elektro-

kinetischen Untersuchungen deutet vieles auf eine amphotere Membran mit einem geringen Überschuß an positiven Festladungen hin.

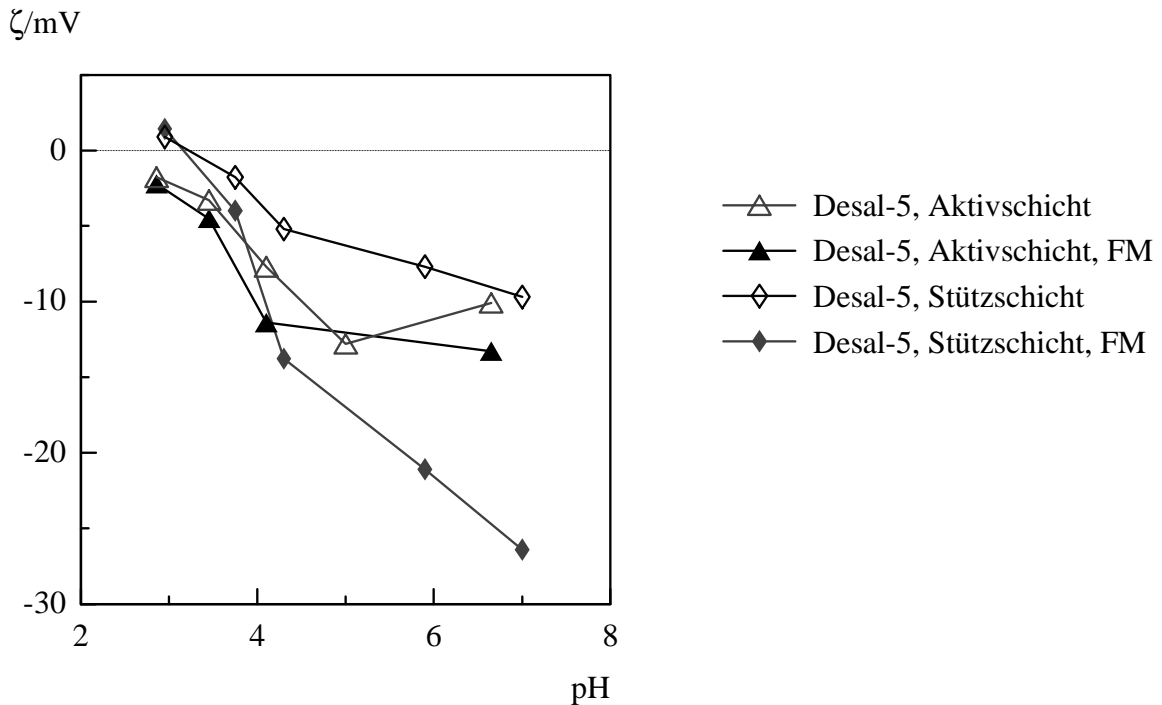


Abb. 4-34: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials einer kommerziellen Nanofiltrationsmembran von Desalination (Desal-5); gefüllte Symbole: Korrektur nach Fairbrother und Mastin.

Für die Stütz- und Aktivschicht von Desal-5 ist die pH-Abhängigkeit des Zetapotentials in Abb. 4-34 aufgetragen. Die Aktivschicht läßt sich nicht umladen, was auf einen Überschuß negativer Festladungen schließen läßt. Zetapotentiale deutlich oberhalb -15 mV zeugen von einer relativ hohen Oberflächenleitfähigkeit, k_{FM} von ca. 1,4 spricht wiederum dagegen. Allerdings ist hier die relativ hohe Quellung und damit einhergehend die hohe Kompressibilität bei der Interpretation von k_{FM} zu berücksichtigen. Die Stützschrift läßt sich bei pH 3,2 umladen, mit Zetapotentialen über -10 mV ist eine hohe Oberflächenleitfähigkeit zu vermuten, k_{FM} liegt - unter den o.g. Einschränkungen - ungefähr doppelt so hoch wie bei der Aktivschicht. Die Aktivschicht ist demnach saurer als die Stützschrift, deren Festionendichte wiederum aber noch höher ist als die der Aktivschicht. Abweichend von den bisher vermessenen Membranen mit hoher OLF ist eine pH-Abhängigkeit im schwach sauren pH-Bereich zu beobachten, ein Plateau bildet sich nicht aus. Neben einer relativ hohen OLF liegen saure Gruppen vor, Adsorption von v.a. OH^- -Ionen ist weiter möglich. Ein solches Verhalten ist von einer amphoterer Membran mit leichtem Überschuß an sauren Gruppen zu erwarten (vgl. Abb. 4-20, SPSUT70 nach Farbstoffadsorption).

Mathematische Modellierung

Kommerzielle Membranen sind natürlich hinsichtlich der Stärke ihrer Wechselwirkungen mit Lösungsinhaltsstoffen besonders interessante Objekte, wenn es darum geht, aus den elektrokinetischen Daten auf Membraneigenschaften schließen zu können. Sind es doch gerade die Eigenschaften jenseits der „harten Daten“ Ausschlußgrenze, Porenradienverteilung, Fluß und Rückhalt bei standardisierten Lösungen, die bei der Vermarktung der Unterschiede zwischen den Produkten verschiedener Anbieter eine Rolle spielen. Ließen sich z.B. aus Zeta-potential-Messungen verlässlich Adsorptionspotentiale ermitteln, wäre eine weiteres, wichtiges, in diesem Fall materialbezogenes Kriterium zur Vorabeinschätzung von Leistungsmerkmalen von Membranen geschaffen.

Nach Gl. 2-19 bis Gl. 2-29 lassen sich, wie bereits in Abschn. 2.3.2 ausgeführt, Zetapotentiale mathematisch modellieren. Tab. 4.6 in Verbindung mit Abb. 4-35 zeigen mögliche Anpassungen an eine Meßkurve (MPF36), ausgeführt durch das Programm Zeta2, Vers. 1.5, 1991. Neben der Meßkurve sind drei Anpassungen dargestellt, die den Kriterien des Programmes hinsichtlich der Abweichungsquadrate genügen. Die zugehörigen Parameter sind tabelliert.

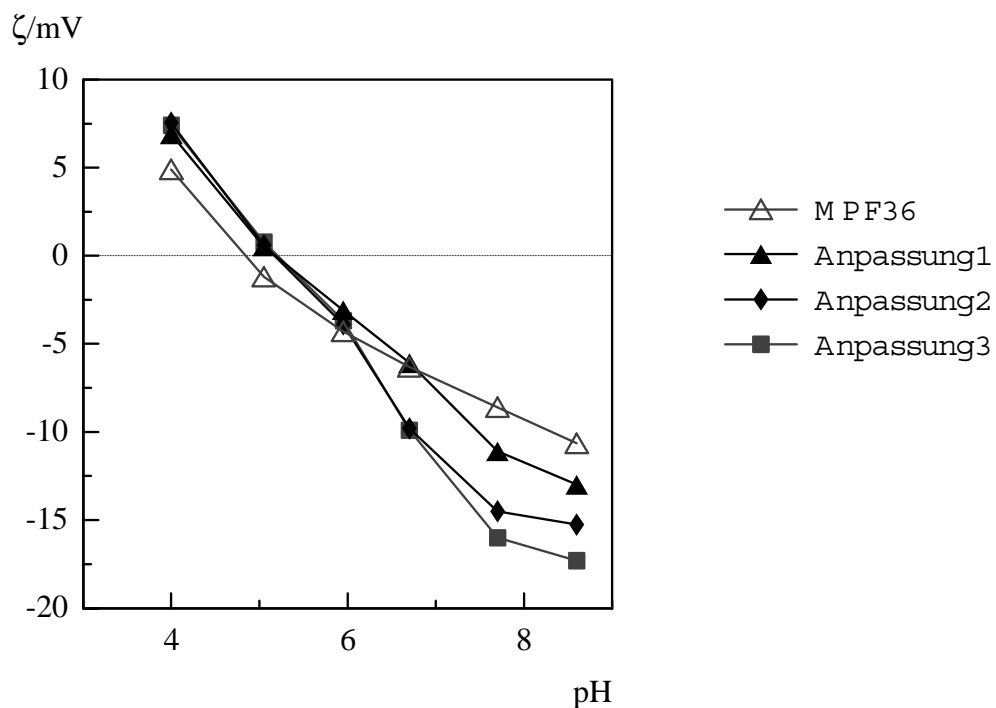


Abb. 4-35: Meßkurve für MPF36 (unkorrigiert) und mögliche Anpassungen nach dem Programm Zeta 2 (gefüllte Symbole).

Tab. 4.6: Parametersätze zu den einzelnen Anpassungen in Abb. 4-35.

Parameter	Anpassung 1	Anpassung 2	Anpassung 3
Kapazität zwischen beiden Helmholtzschichten ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	8,85	22,5	30,4
Adsorptionseenthalpie für K^+ (kJ/Mol)	-19,4	-23,8	-14,8
Adsorptionseenthalpie für Cl^- (kJ/Mol)	-24,7	-13,6	-20,3
Adsorptionseenthalpie für H^+ (kJ/Mol)	-36,6	-47,2	-46,7
Adsorptionseenthalpie für OH^- (kJ/Mol)	-51,9	-68,5	-67,3
max. Ladungsdichte zwischen den Helmholtzschichten ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	0,10	0,17	0,13
pK_s -Wert	6,7	nicht ermittelt	3,95

Als zugrundeliegende Modellvorstellung wurde gewählt, daß sich H^+ - und OH^- -Ionen in der Inneren und K^+ - und Cl^- -Ionen in der Äußeren Helmholtzschicht befinden. Die Meßkurve läßt sich mit zum Teil sehr unterschiedlichen Parametersätzen anpassen, dabei sind diese alle im Bereich des physikalisch Sinnvollen (mit der Einschränkung, daß ϕ_{K^+} bei Anpassung 3 nicht höher sein sollte als ϕ_{Cl^-} , insbesondere da ϕ_{OH^-} deutlich größer ist als ϕ_{H^+}), wenn auch z.B. Adsorptionspotentiale für K^+ -Ionen mit 14,8 kJ/Mol sehr niedrig und mit 23,8 kJ/Mol recht hoch ausfallen. Aber es gilt ja allgemein: Je mehr Parameter zur Anpassung eines gegebenen Systems zur Verfügung stehen, umso höher wird die Wahrscheinlichkeit, auch mit stark voneinander abweichenden Parametersätzen eine formal genügende Modellierung zu erreichen. Für hydrophobe Materialien zeigen sich gewöhnlich weniger abweichende Kurvenverläufe und untereinander ähnlichere Parametersätze /100,106/. Ein anderer Ansatz, die pH-Abhängigkeit des Zetapotentials von kommerziellen Membranen zu modellieren, ist in /118,119/ dargestellt. Die Autoren interessieren sich hier allerdings nur für die Oberflächenladungsdichte.

In Abschnitt 2.3.2 ist auch ein Zusammenhang zwischen dem pK_s -Wert einer Oberfläche und dem Zetapotential-pH-Verlauf hergestellt worden. Um einen pK_s -Wert ermitteln zu können, muß sich ein Plateau ausbilden, und das Potential muß im Säuren mindestens auf den halben Plateauwert absinken. Dabei ist von einer bereits durchgeführten Korrektur der OLF auszugehen. Praktisch gestaltet sich die Auswertung schwierig, so ist z.B. in Abb. 4-22 für die verschieden stark sulfonierten Polysulfonoberflächen ein Plateau nicht abschätzbar. Zudem

sollte in einer homologen Reihe sauer funktionalisierter Polymere der pK_s -Wert nicht von der Konzentration der sauren Gruppen abhängen.

Konzentrationsabhängigkeit des Zetapotentials

Das Zetapotential ist gegen das Potential der freien Lösung definiert. Wenn sich die Zusammensetzung der Doppelschicht und die der freien Lösung infolge Konzentrationserhöhung immer weiter angleichen, sinkt der Potentialunterschied, somit das Zetapotential. Bei sehr verdünnten Lösungen ist die Konzentration an Ionen und damit die Leitfähigkeit der freien Lösung so gering, daß die Leitungsprozesse in der Doppelschicht das Geschehen dominieren. Nach Abb. 2-9(1) sollten sich auch Minima ergeben, aus denen die Adsorptionsenthalpien zu bestimmen wären. Für zwei SPSU-Oberflächen, denen Polymere unterschiedlichen Substitutionsgrades zugrunde liegen, und für zwei PSU-Proben bei unterschiedlichen pH-Werten sind in Abb. 4-36 die Zetapotentiale in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Meßlösung (logarithmisch) aufgetragen. Alle Meßwerte liegen in einem Konzentrationsbereich, in dem zwischen Leitfähigkeit und KCl-Konzentration ein linearer Zusammenhang besteht. Die Messungen wurden bei $pH\ 8 \pm 0,1$, bzw. $pH\ 6 \pm 0,1$ vorgenommen. Bei $pH\ 8$ ist für alle Proben keine starke pH-Abhängigkeit mehr gegeben.

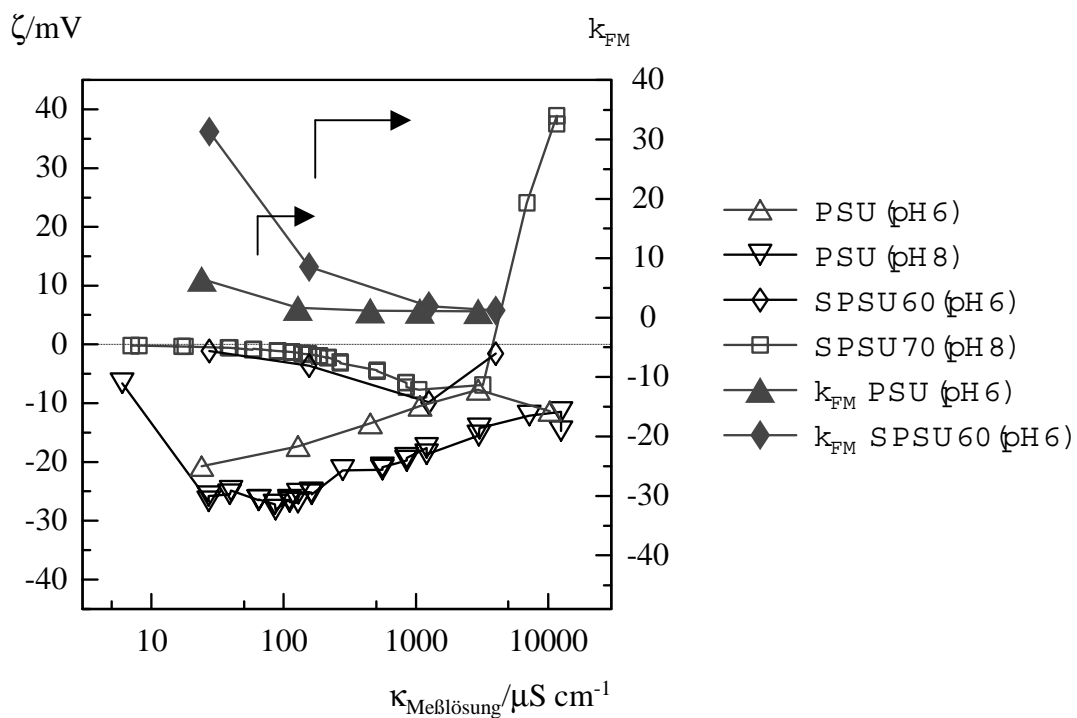


Abb. 4-36: Zetapotentiale (unkorrigiert) für ungeladene und hochgeladene Oberflächen in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Meßlösung als Maß für die KCl-Konzentration.

Für die SPSU-Proben sind breite Minima bei ca. 0,01 Mol/L zu erkennen, allerdings sind hieraus keine Adsorptionspotentiale zu bestimmen, eine Korrektur der OLF wurde ja nicht vorgenommen. In die Berechnung nach Gl. 2-31 geht aber der Wert des Zetapotentials ein. Die Entwicklung von k_{FM} mit fallender Elektrolytkonzentration ist aus Abb. 4-36 ebenfalls ersichtlich. Für PSU steigt k_{FM} im dargestellten Bereich um das sechsfache, für SPSU60 gar um das dreißigfache. Korrigierte Kurvenverläufe zeigen darum keine Minima, sondern ein mit sinkender Konzentration steil abfallendes Zetapotential. Dies ist auch verständlich, denn mit sinkender Elektrolytkonzentration in der freien Lösung muß ja der Beitrag der OLF zur Gesamtleitfähigkeit der Zelle immer mehr an Bedeutung gewinnen. Aber darüber, daß und aus welchen Gründen die Korrektur nach Fairbrother und Mastin ungenügend ist, wurde im Vorhergehenden bereits berichtet. Unter der Prämisse, daß PSU so hydrophob ist, daß auf eine Korrektur der OLF verzichtet werden kann, wurde für PSU(pH8) eine Auswertung nach Gl. 2-30 und Gl. 2-31 vorgenommen. Mit $c_{Min} = 0,001$ Mol/L und dem Zetapotential an der Stelle $c_{Min} = -0,035$ V ergeben sich

$$\phi_{Cl^-} = -20,5 \text{ kJ/Mol}$$

$$\phi_{K^+} = -13,7 \text{ kJ/Mol}$$

Ein Literaturvergleich zeigt, daß diese Werte sehr niedrig sind, die meisten Autoren finden größere Adsorptionspotentiale (zwischen -18 und -26 kJ/Mol für K^+ /70/).

Einfluß von Tensiden auf das Zetapotential

Die Adsorptionspotentiale von Tensidionen sind allgemein höher als die der im letzten Abschnitt betrachteten Ionen. Über die prinzipiellen Vorgänge bei der Tensidadsorption auf Membranflächen wurde in /95/ unter Zuhilfenahme eines Electro Kinetic Analyzer gearbeitet. Die Bestimmung der Adsorptionspotentiale von Tensidanionen erfolgt analog zum Vorhergehenden (s. Abb. 2-9(1), 1:1-Elektrolyt). Die Bestimmung der Konzentration, an der das Zetapotential minimal ist, ist schwierig und ungenau, für geladene Oberflächen aus genannten Gründen ohnehin nicht möglich (s. dennoch /62/). Für kationische Tenside stellt sich die Aufgabe wesentlich einfacher und erfolgversprechender dar: Es muß nur die Tensidkonzentration gefunden werden, an der sich die Oberfläche umlädt, dabei sind Adsorptionspotentiale von Tensidkationen besonders hoch und die Wechselwirkungen zwischen negativen Festionen und Tensidkationen interessant. Da eine Korrektur der OLF keine Auswirkungen

auf die zu ermittelnde Umladungskonzentration hat, gibt es auch für geladene Materialien keine Einschränkungen. Zudem gibt es einen Interpretationsansatz von Blank: Er hatte an UF-Membranen Messungen des elektrokinetischen Potentials in Abhängigkeit von der Benzalkonium(BAC)-Konzentration vorgenommen. Als Ergebnis zeigte sich ein deutlicher Trend: Je hydrophober das Material, umso geringer war die Umladungskonzentration. Oder unter Berücksichtigung von Gl. 2-32: Je hydrophober das Material, umso größer die Adsorptionspotentiale. Blank konnte jedoch die geäußerte Vermutung nicht allgemeingültig verifizieren, da seine Messungen nach dem Durchströmverfahren erfolgt waren, er also den Einfluß der Porenradien und der Porenradienverteilung nicht adäquat bewerten konnte /106/. Erste Versuche mit der Plattenmeßzelle, darüber wurde bei der Begehung des Graduiertenkollegs „Verbesserung des Wasserkreislaufs urbaner Gebiete zum Schutz von Boden und Grundwasser“ berichtet, zeigten, daß sich relativ problemlos Umladungskonzentrationen ermitteln ließen, allerdings wurde das in Abb. 2-9(3) vorhergesagte Maximum innerhalb vertretbarer Tensidkonzentrationen ($c < 0,5 \text{ Mol/L}$) nicht erreicht. Im Widerspruch zu /106/ stand auch, daß sich PES bei geringeren BAC-Konzentrationen umladen ließ als das doch deutlich hydrophobere PSU (s.a. Abschn. 3.1, Wasseraufnahme der beiden Polymere). Abb. 4-37 und Abb. 4-38 zeigen die BAC-Konzentrationsabhängigkeit für sechs Polymeroberflächen mit ansteigender Festionenkonzentration (beginnend mit PES, ungeladen, bis zu SPES20 und SPSU70).

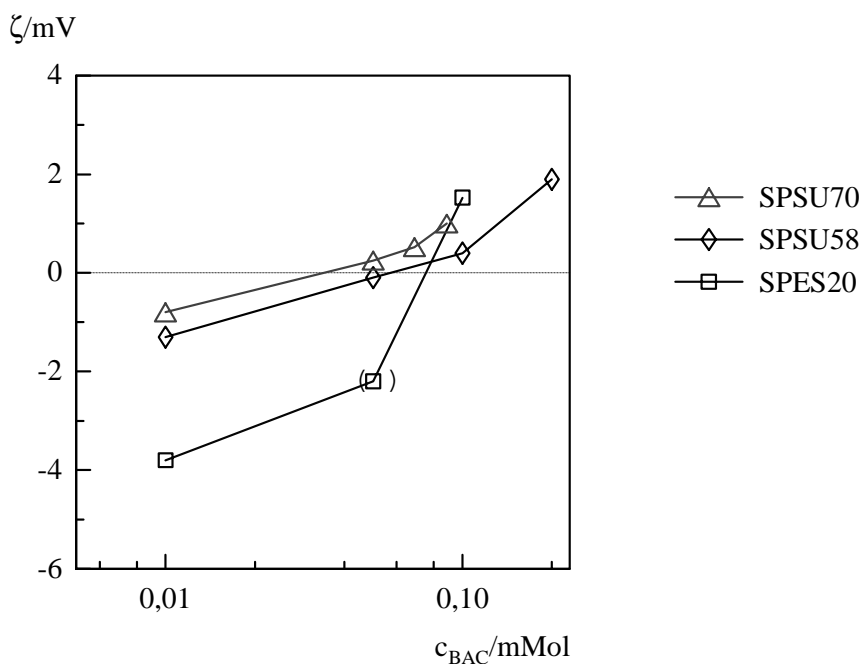


Abb. 4-37: Abhängigkeit des Zetapotentials von der BAC-Konzentration, $\text{pH} = 8 \pm 0,1$, logarithmische Auftragung. Meßlösung mit $0,001 \text{ Mol/L KCl}$.

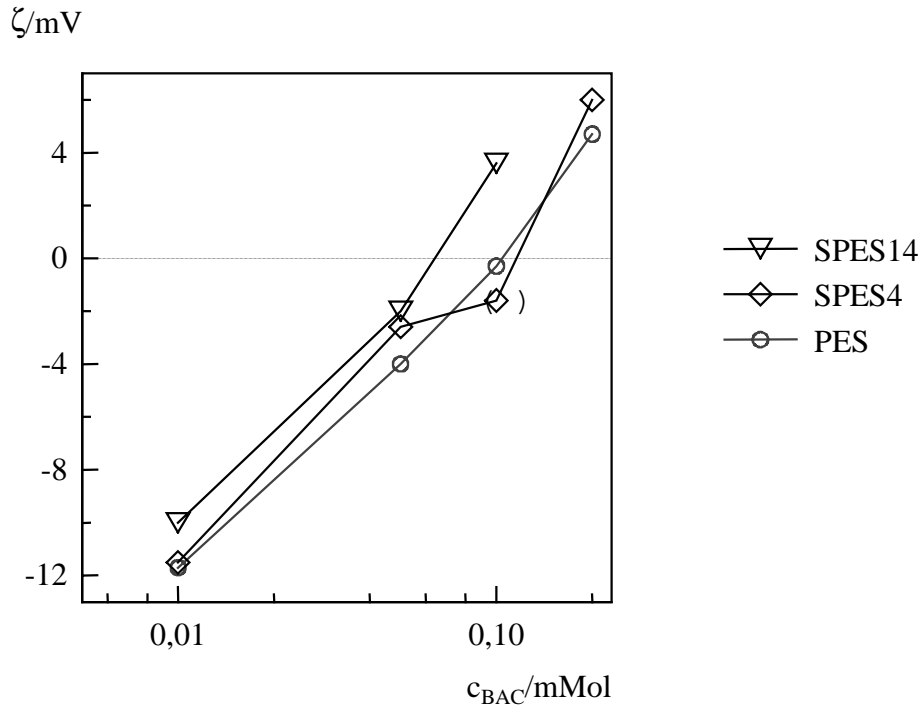


Abb. 4-38: Abhängigkeit des Zetapotentials von der BAC-Konzentration, $\text{pH} = 8 \pm 0,1$, logarithmische Auftragung. Meßlösung mit $0,001 \text{ Mol/L KCl}$.

Tab. 4.7: Umladungskonzentrationen und Adsorptionspotentiale nach Gl. 2-32.

Probe	$c (\zeta=0)/\text{Mol L}^{-1}$	$\phi T^+/\text{kJ Mol}^{-1}$
PES	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-22,8
SPES4	$7,8 \cdot 10^{-5}$	-23,4
SPES14	$6,7 \cdot 10^{-5}$	-23,8
SPES20	$5,5 \cdot 10^{-5}$	-24,3
SPSU58	$6,1 \cdot 10^{-5}$	-24,0
SPSU70	$3,5 \cdot 10^{-5}$	-25,4

Ein eindeutiger Trend ist festzustellen: Mit steigendem Substitutionsgrad läßt sich eine Oberfläche zunehmend leichter umladen. Tabelle 4.7 gibt die Umladungskonzentrationen und die nach Gl. 2-32 berechneten Adsorptionspotentiale für das Tensidkation T^+ an. Letztere liegen zwischen $-22,8$ und $-25,4 \text{ kJ/Mol}$ (zum Vergleich: in /62/ wurden für SPSU25 17 kJ/Mol ermittelt; die o.g. Adsorptionspotentiale für K^+ liegen i.A. niedriger). Die Messungen fanden bei $\text{pH} 8 \pm 0,1$ statt, zum einen weil so die H^+ - und OH^- -Ionen-Konzentration niedrig gehalten

werden konnte, zum anderen weil die meisten Oberflächen bei diesem pH keine starke pH-Abhängigkeit mehr aufweisen. Außerdem wurden, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten und sicherzustellen, daß die steigende Tensidkonzentration die Ionenstärke und die Leitfähigkeit nur in unerheblichem Maße beeinflusste, alle BAC-Lösungen in 0,001 M KCl angesetzt. Zu den bereits erwähnten apparativen Schwierigkeiten, Zetapotentiale im Bereich nahe Null zu ermitteln, kommt im Falle der kationischen Tenside noch eine stark schwankende und sich zögerlich einpendelnde Einstellung des Zetapotentials nahe der Umladungskonzentration, ein Problem, das auch von anderen Autoren für diesen speziellen Fall geschildert wurde /54/. Für SPES4 und SPES20 mögen die eingeklammerten Meßpunkte als unsicher gelten, dem eindeutigen Trend der Kurvenverläufe tut diese Einschränkung keinen Abbruch.

5 Zusammenfassende Diskussion und Bewertung

Ziel jeder wissenschaftlichen Beschäftigung mit der Nanofiltration muß der Versuch sein, die Vorgänge, die zur Separation führen und ihr Ergebnis bestimmen, zu verstehen. Eine vollständige Beschreibung der Wirkung aller Einflußfaktoren führt dann zu einem mathematisch faßbaren Modell, das seine Gültigkeit wiederum durch die Voraussage der Ergebnisse der Trennung von Elektrolytgemischen bestätigen muß. Modelle für die Nanofiltration gibt es eine Reihe (beispielsweise /10,21,24,26,28/), der starke Einfluß der Membran- bzw. Poren-Oberflächenladung bzw. der elektrischen Grenzflächenpotentiale wird nicht bestritten, im Gegenteil: Die mangelnde Kenntnis der elektrokinetischen Grenzflächenvorgänge wird beklagt /7/. Schneider /6/ entwickelte ein Flußdiagramm, erklärt aber dann die Berechnung für praktisch nicht durchführbar, v.a. infolge fehlender elektrokinetischer Daten. Es wäre vermessen, das, was in /6/ für kommerzielle Membranen nicht gelang, hier für laborgefertigte zu versuchen. Auch gibt es in der Literatur keine Berichte über Transportmodellierungen für laborgefertigte NF-Membranen.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht, stabile, belastbare Membranen mit reproduzierbaren Leistungen herzustellen, die Kompetenzen zur genauen Ermittlung der Struktureigenschaften von NF-Membranen (Porenradien, -verteilungen, Porenform, -länge, Porosität), deren Kenntnis für Modellrechnungen unerlässlich sind, fehlten ohnehin.

Aber das Ziel dieser Arbeit ist anders definiert. Es sollte ein Versuch unternommen werden, Zugriff auf die elektrischen Oberflächeneigenschaften der Membranen zu bekommen. Dazu wurden polymere, potentiell membranbildende Materialien mit abgestuften Oberflächenladungsdichten synthetisiert, um letztlich vielleicht einmal aus der abgeleiteten Regelmäßigkeit von Bekanntem auf die unbekanntenen Oberflächen der in ihrer Struktur gleichmäßigeren kommerziellen Membranen schließen zu können. Daß diese Polymermaterialien zur Herstellung von NF-Membranen nur sehr bedingt taugen, muß in Kauf genommen werden. Sicher wären hier Optimierungen z.B. unter Zuhilfenahme von Trägerschichten möglich, vorausgesetzt, die Materialien könnten homogen in größerer Menge synthetisiert werden, um Reihenuntersuchungen zu erlauben. Zur elektrokinetischen Charakterisierung wurden in dieser Arbeit auch Polymere mit höherer Festladungsdichte, als zur Nanofiltration gewöhnlich nötig, eingesetzt.

Das Gelingen der Polymermodifikationen, die prinzipielle Eignung der Produkte zur Nanofiltration und der Weg zur elektrokinetischen Charakterisierung der Oberflächen und die daraus resultierenden Ergebnisse werden im folgenden im einzelnen diskutiert und bewertet.

5.1 Ergebnisse der Polymermodifikationen

Sulfonierung

Zur Sulfonierung von Polysulfon ist am Lehrstuhl über Jahre Erfahrung gesammelt worden /5,73,74,85,97,98,111,113/, dabei wurde die Reaktionsführung immer wieder leicht abgewandelt, die Ergebnisse sind nicht völlig zufriedenstellend. In /98/ wird von einem SPSU55 berichtet, das nicht membranbildend ist, in /85/ gar von einem SPSU38, aus dem sich nicht einmal stabile dichte Filme herstellen ließen (dabei konnten durch GPC-Messungen außergewöhnlich starke Kettenabbrüche ausgeschlossen werden), obwohl keine vom üblichen abweichende Reaktionsbedingungen vorlagen.

Die Substitutionsgrade der in Tab. 4.1 aufgeführten SPSU decken einen weiten Bereich ab, allerdings war es nicht möglich, definierte Substitutionsgrade gezielt herzustellen, Abweichungen bis 25% vom anvisierten SG sind keine Seltenheit.

Die Übereinstimmungen der SG (Abb 4-1), die nach verschiedenen Methoden bestimmt wurden, für die aufgeführten neun SPSU ist auch eine Folge der weitgehend automatisierten Auswertung. Für andere - hier nicht aufgeführte - Proben, die nicht nach der gleichen Routine und mit der gleichen Charge vermessen und ausgewertet wurden, sind größere Abweichungen vom linearen Zusammenhang aufgetreten (u.a. auch Messung im 200-MHz-NMR-Gerät statt 500-MHz-Gerät).

Das nach der allgemeinen Sulfonierungsvorschrift anfallende SPSU muß als Mischung unterschiedlich stark substituierter Ketten aufgefaßt werden, der nach allen vorgenannten Methoden zu bestimmende SG ist über alle Ketten gemittelt.

Um diese Annahme zu stützen, wurden die in Abschn. 4.1 beschriebenen Variationen der Reaktionsführung vorgenommen. Im Falle der Herstellung von SPSU01 lagen bei Auftritt der ersten Trübung bereits ca. 30% des gesamten PSU und natürlich ebenfalls 30% des (auf SG 80 berechneten) TEP/Oleum-Komplexes im Reaktor vor. Am gewonnenen Produkt ließ sich im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Sulfonierung feststellen (bei niedrigen SG liegen die Bestimmungen aus TMACl-ausgetauschten Proben i.a. niedriger, was auf die erschwerte Diffusion in hydrophobe, wenig gequollene Proben zurückgeführt werden kann). Somit beginnt die Reaktion wohl erst bei einer Schwellenkonzentration, das ergaben auch Untersuchungen von Pretz /121/ über den Zusammenhang zwischen Menge des eingesetzten Komplexes und erreichtem SG. Die ausfallende Substanz kann sowohl SPSU als auch PSU sein, im Zuge der Zugabe von PSU/DCE und TEP/Oleum/DCE verändert sich die Polarität der Lösung ja drastisch.

Wird das Zutropfen weitergeführt, stellt sich eine Verteilung der substituierten Ketten ein, die deutlich breiter ist als bei einer - hypothetischen - homogenen Reaktion. Das läßt sich verdeutlichen, indem man die zuerst in den Reaktor gelangte Polymerkette und die zuletzt hinzukommende betrachtet. Der ersten bieten sich über einen längeren Zeitraum wesentlich mehr Reaktionsmöglichkeiten als der letzten. Weder ist die Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion, noch ist es so, daß jede PSU-Kette mit der ihr zugeordneten Menge SO_3 reagiert und sich dann durch Ausfallen weiteren Reaktionen entzieht.

Im Falle des SPSU30 wird das deutlich. SPSU30 kann unter den genannten Bedingungen homogen erreicht werden, fällt also nicht aus. Ob die Trübung nun der sich durch Zugabe verändernden Lösungspolarität oder dem steigenden SG zuzuschreiben ist, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Die breite Verteilung des SG der einzelnen Polymerketten hat sicher Auswirkungen auf die Stoffeigenschaften, am Beispiel einer GPC-Messung sei dies illustriert: Zwei Polymerketten, gleichlang, aus gleichen Monomeren aufgebaut, die unterschiedlich viele geladene oder polare Gruppen enthalten, werden vom Lösungsmittel unterschiedlich solvatisiert, die Knäuelradien unterscheiden sich und spiegeln fälschlicherweise unterschiedliche Kettenlängen vor.

Die Verteilung kann durch fraktionierende Fällungen (wie z.B. für PSUCOOH in /89/ nachgewiesen) oder durch elektrophoretische Messungen ermittelt werden.

Bromierung und Carboxylierung

Die Bromierung verläuft problemlos, fast alle Ergebnisse liegen im Bereich des zu Erwartenden. Auch die auffallend niedrigen Grenzviskositäten mit steigenden SG werden in der Literatur beschrieben (/90/: PSU 0,47 dl/g; Br_2PSU 0,28 dl/g. Hier: PSU 0,55 dl/g; $\text{Br}_{1,81}\text{PSU}$ 0,29 dl/g). Da die Mark-Houwink-Konstanten in der gleichen Größenordnung liegen, ist die Vergleichbarkeit gegeben.

Auffallend ist, daß sich die Randwinkel nicht mit dem SG korrelieren lassen. Auch wurde keine starke Änderung der Hydrophilie durch den Ersatz von H durch Br in der Molekülstruktur erwartet.

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung in PSUCOOH wurde BrPSU1 eingesetzt (SG 181). Dennoch wurde nur ein Carboxylierungsgrad von 35 erreicht, was sicher auf die Konkurrenzreaktion der lithiierten Form mit Wasser aus dem nicht vollständig wasserfreien Trockeneis zurückzuführen ist. Auch ist zu berücksichtigen, daß die mechanische Einarbeitung von CO_2 -Stücken und CO_2 -Pulver bei offenem Reaktor erfolgen mußte. Infolge der Mehrphasenreaktion bei zudem ungenügender Durchmischung der hochviskosen Reaktionslösung liegt

auch hier eine breite Verteilung von Substitutionsgraden für die einzelnen Polymerketten vor. Der angegebene SG ist über alle PSUCOOH-Ketten gemittelt.

5.2 Ergebnisse der Filtrationsexperimente

Abb. 4-2 bis Abb. 4-4 sollen zeigen, daß sich aus den wie oben beschrieben sulfonierten Polysulfonen Nanofiltrationsmembranen nach dem Phaseninversionsverfahren herstellen lassen, die die in Abschn. 2.2 genannten Kriterien erfüllen.

Aus mittelstark bis stark geladenen SPSU ließen sich asymmetrische Membranen herstellen, deren Flüsse und Rückhalte sie in den Bereich der Nanofiltration einordnen (Tab. 4.3). Auch bei identischen Versuchsbedingungen war die Schwankungsbreite der Membrancharakteristika sehr hoch, die mechanische Stabilität war allgemein gering und nahm mit steigendem SG noch ab. Einzelne Membranen wurden für eine Meßserie eingesetzt und dann verworfen. Durch Spülen ließ sich die Ausgangsleistung nicht wieder herstellen, einen Aus- und Wiedereinbau überstanden sie zumeist nicht unbeschadet. Alle eingesetzten NF-Membranen wurden daher als Individuen behandelt, sie stehen nur bedingt für Eigenschaften einer Gruppe, der sie zugeordnet werden könnten, ein, sei die Klassifizierung nach Fluß, Rückhalt oder SG des SPSU vorgenommen.

Tab. 4.3 und Abb. 4-2 zeigen den Trend: Je geringer die Flüsse, umso höher der NaCl-Rückhalt. Je höher die Festladungsdichte, umso höher der NaCl-Rückhalt. Das heißt aber auch, daß der nämliche Rückhalt sowohl von einer relativ dichten Membran aus geringer geladenem SPSU als auch von einer relativ offenen Membran aus höher geladenem SPSU erreicht werden kann. Implicit enthalten ist dabei die Annahme, daß mit steigendem Fluß v.a. der mittlere Porenradius steigt und nicht etwa ausschließlich die Porosität. Da zur eigentlichen Membrancharakterisierung, besonders hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Material, Fällbedingungen und Membranstruktur keine systematischen Untersuchungen vorgenommen werden konnten (und über SPSU-NF-Membranen auch in der Literatur nicht zu finden sind), kann dieser Aspekt nicht weiter diskutiert werden. Die wichtigste Information aus Abb. 4-2 ist jedoch, daß mit steigendem Druck der Rückhalt der Membran steigt, aber sich deutlich unter 100% einem Grenzwert annähert, wie von Kriterium 2 gefordert. Mechanistisch läßt sich der steigende Rückhalt so deuten, daß der infolge Druckerhöhung steigende Fluß höhere Scherkräfte in der Pore nach sich zieht und demzufolge die elektrostatische Rückstellkraft für Ionen steigt.

Mit steigender Ionenkonzentration (Abb. 4-3) sinkt das erreichbare Potential, der Rückhalt fällt. Solche Abhängigkeiten, wie sie Kriterium 1 fordert, sind für NF-Membranen charakteristisch, vgl. auch /122/.

Abb. 4-4 zeigt, daß die Membranen Ionen selektiv trennen können. Der Rückhalt von Mg^{2+} läßt sich trotz wesentlich erhöhter Gesamtkonzentration (Zugabe von LiCl) auf einem Niveau halten (im Rahmen der Meßgenauigkeit), das einer wesentlich geringeren Ionenkonzentration (wenn ausschließlich $MgCl_2$ vorläge) entspricht (Kriterium 3). Li^+ wird gegen Mg^{2+} bevorzugt aus der Membran ins Permeat ausgetragen. Mg^{2+} ist im elektrischem Feld besser beweglich. Ganz analog wird z.B. in /123/ die Separation von Aminosäuren und Peptiden behandelt, die die Modellvorstellung illustrierende schematische Darstellung entspricht Abb. 2-4 dieser Arbeit.

5.3 Ergebnisse der elektrokinetischen Messungen

Kürzlich erschien unter dem Titel "*Praxisrelevante Zetapotentialmessung mit unterschiedlichen Meßtechniken*" /124/ ein Artikel, der sich zwar ausschließlich mit Zetapotentialmessungen in Dispersionen befaßt, dessen Aussagen aber im Prinzip auch für Strömungspotentialmessungen gelten. Die Autoren umreißen das Problem so:

"Ziel dieses Artikels ist es, exemplarisch einige der meßtechnischen Probleme zu benennen, mit denen man beim Umgang mit dem Zetapotential konfrontiert wird. Es ist ein Versuch, auf die Wichtigkeit der Wahl der Versuchsparameter hinzuweisen. Dies geschieht insbesondere vor dem Hintergrund der sehr verbreiteten Annahme, es handle sich bei dem Zetapotential um einen Absolutwert. Bei nicht vergleichbaren Werten unterschiedlicher Messungen ruft dies dann Irritationen hervor, was bis hin zur Ablehnung des Potentials als aussagekräftiger Parameter (...) führen kann."

Dieses Zitat macht noch einmal deutlich, wieviel Wert auf die Beachtung meßtechnischer Einflüsse auf die Ermittlung von Zetapotentialen gelegt werden muß.

An erster Stelle steht die zuverlässige Messung von Strömungspotentialen. Abb. 4-5 zeigt, daß hier Einflüsse zum Tragen kommen, die nicht ohne weiteres erklärt werden können. Dabei wurde die Fehlerquelle insofern umgangen, daß immer mit steigendem Druck gemessen wurde. Weitere Untersuchungen (Abb. 4-6 bis Abb. 4-8, Tab. 4.4) zeigen, daß bei der Plattenmeßzelle mit Kanal keineswegs eine definierte Makropore (der Meßkanal) zur Verfügung steht. Je nach Kompressibilität und Haftung der Probe an der Meßzelle werden unter-

schiedliche Ergebnisse erhalten. Es wird deutlich, daß die zu bestimmenden Zetapotentiale durchaus von der Kanalhöhe unabhängig sind (Abb. 4-7), aber Materialeigenschaften der Probe dazu führen können, daß die Voraussetzungen für die Messung (s. Abschn. 3.4) nicht mehr gegeben sind. Öffnen und Schließen der Meßzelle zusammen mit der Komprimierbarkeit der Probe lassen die Einstellung eines definierten Kanals unter vertretbarem Aufwand nicht zu (die Bestimmung der Kanaldimensionen bei geschlossener Zelle ist nach Gl. 3-7 möglich). Da kein Einfluß der Kanalhöhe besteht, reicht es aber aus, bei der Kanalhöhe gewisse Grenzen einzuhalten. Es empfiehlt sich jedoch, nach Möglichkeit inkompressible Materialien einzusetzen. Bei der Bestimmung des Anteils der Oberflächenleitfähigkeit des mit Elektrolytlösung gefüllten Kanals bestimmt die Kanalhöhe das Volumen des Kanals, das Volumen/Oberflächen-Verhältnis hat aber einen starken Einfluß auf k_{FM} . Über den Anpreßdruck durch die Schließvorrichtung der Zelle kann der Zellwiderstand leicht um 25% vermindert werden. Da ein gewisser Anpreßdruck sowohl zur Fixierung der Proben als auch zum Abdichten der Zelle nötig ist, empfiehlt es sich nicht, weiche, verformbare Kunststoffe als Zellkörper zu verwenden.

Da die Leitfähigkeit der Meßlösung in die Zetapotentialberechnung eingeht, sind *"Titrations, ausgehend von dem sich einstellenden pH-Wert, in die saure und die basische Richtung und die anschließende Zusammensetzung der Kurvenverläufe (...) in vielen Fällen eine sinnvolle Variante"* /124/. Insbesondere bei Messungen bei pH-Werten unter pH 4 (z.B. zur Suche nach einem IEP bei sauren Oberflächen) und über pH 10 ist diese Vorgehensweise unerlässlich, aber, wie Abb. 4-9 zeigt, nicht unproblematisch. Abb. 4-10 und Abb. 4-11 zeigen weitere Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Strömungspotential-Druck-Abhängigkeit auf. So sind unter Umständen hochgradig lineare Zusammenhänge in Wiederholungsmessungen zu erhalten, die Steigungen weichen jedoch nicht unerheblich voneinander ab. Nach der Definition lägen also unterschiedliche Zetapotentiale vor. Ohne geeignete Meßmethoden bleibt eine Diskussion von dynamischen Veränderungen der Lage der Scherebene jedoch allenfalls Spekulation. Das Zetapotential ist nun einmal *"keine physikalisch exakt definierte Zustandsgröße"* und hängt *"stark vom meist nicht erfaßten Gleichgewichtszustand der elektrostatischen Doppelschicht"* ab /124/. Identische Ergebnisse werden nur im Idealfall erhalten /124/. Abb. 4-12 und Abb. 4-13 illustrieren dies. Die beiden Messungen an unterschiedlichen CA-Bögen weichen kaum voneinander ab, sicher auch, weil Apparatur, Probenvorbereitung und Experimentator unverändert waren.

Ein weiteres Hindernis bei der Bestimmung eines verlässlichen Strömungspotentials scheinen die Meßelektroden zu sein. Abgesehen von Abb. 4-11 d) und der verfälschten Auswertung in Abb. 3-13 (statt Abb. 4-15) stören die Elektroden die Messungen kaum. Zwar werden die Beiträge der gemessenen Strömungspotentiale vom Asymmetriepotential der Elektroden beeinflusst, die Strömungspotential-Druck-Abhängigkeit jedoch nicht (Abb. 4-16 und Abb. 4-17).

Zwei besonders drastische Beispiele für den Einfluß der Probenvorbereitung (oder das Unterlassen derselben) zeigen Abb. 4-18 und Abb. 4-19. Hinze et al. nennen dies "*nachvollziehbare Wechselwirkungen mit der Umgebung*" und schlußfolgern: "*Vom Experimentator hängt es ab, ob ein derartiger Effekt berücksichtigt wird, oder ob dieser zur Fehlerquelle wird*" /124/.

Jeder Experimentator ist also gut beraten, nicht nur die Strömungspotential-Druck-Diagramme sorgfältig und aufmerksam auszuwerten, sondern auch die Probenvorbereitung weitestgehend zu standardisieren und die "Probengeschichte" sorgfältig zu dokumentieren, um der Komplexität der Einflußfaktoren Rechnung zu tragen.

Nachdem nun die Voraussetzungen geschaffen sind, relativ verlässliche Strömungspotentiale zu bestimmen, führt dennoch kein Königsweg zu den entsprechenden Zetapotentialen. Die begrenzte Gültigkeit des Smoluchowskischen Ansatzes (Gl. 2-11) wird in jüngster Zeit allgemein anerkannt, ohne daß überzeugende, einheitliche Wege gefunden wurden, das "wahre" Zetapotential aufzufinden oder es neu zu definieren. Gerade durch die meßtechnische Definition des Zetapotentials als dem Potential der Scherebene werden neue Probleme aufgeworfen. Neuere Deutungen /125,126/ gehen davon aus, daß die Lage der Scherebene (und damit das Zetapotential) von der Meßmethode abhängen. Die Scherebene bei der Elektroosmose z.B. soll sehr viel dichter an der Stern-Schicht sein als die bei Strömungspotentialmessungen. Da aber in beiden Fällen das Zetapotential nach Helmholtz-Smoluchowski berechnet wird /125/, ist das Auftreten von Attributen wie "relativ", "scheinbar", "äquivalent" und "nominell" /127/ zum Zetapotential verständlich.

Während für Durchströmmessungen die Komplexität der Einflüsse und Abhängigkeiten schier unübersehbar ist, ist für Überströmmessungen die Korrektur der Oberflächenleitfähigkeit die größte Schwierigkeit. Aus einer Reihe verschiedener Ansätze wurde der einfache von Fairbrother und Mastin ausgewählt und kritisch untersucht.

Durch Multiplikation mit einem Vorfaktor werden aus den Kurven in Abb. 4-21 jene in Abb. 4-22. Letztere ähneln der in Abb. 2-8 (5) für saure Oberflächen aufgezeigten Idealkurve mehr. Abb. 4-23 zeigt, wie dies zustande kommt. Aufgrund der für alle Ionen höchsten Beweglichkeit des H^+ -Ions (Grotthusscher Mechanismus /34/) ist im sauren Regime der Beitrag der H^+ -

Ionen zur Gesamtporenleitfähigkeit größer, der Beitrag der Oberfläche wird im Verhältnis kleiner. Dadurch, daß die Zetapotentialwerte bei niedrigeren pH-Werten also mit kleineren k_{FM} multipliziert werden, verstärkt sich die Krümmung der korrigierten Kurve. Da der Vorfaktor (ein Vergleichswert) immer positiv ist, ändert sich durch diese Korrektur weder Vorzeichen noch isoelektrischer Punkt. Die solchermaßen korrigierten Zetapotentiale (Abb. 4-22) lassen keinen sinnvollen Interpretationsansatz zu, während die Kurven in Abb. 4-21 eine Abfolge nach dem SG zeigen (Ausnahme: SPSU20): Je höher der SG, umso niedriger das Zetapotential im neutralen pH-Bereich.

Der Vergleichsfaktor k_{FM} führt also nicht zu einem "wahren" oder "genaueren" Zetapotential, aber k_{FM} selbst kann aufschlußreich sein, wie Tab. 4.5 zeigt. Der Trend ist eindeutig: Je höher der SG einer Probe, je höher also die OLF, umso größer wird k_{FM} . Eingeschränkt wird die Verwendbarkeit von k_{FM} als Kriterium für die Ladung einer Oberfläche allerdings durch die bereits beschriebene Schwierigkeit, die Kanalhöhe exakt einzustellen. k_{FM} reagiert natürlich auf das Volumen/Oberflächen-Verhältnis im Meßkanal empfindlich.

Abb. 4-24 macht noch einmal unmißverständlich klar, daß mit der Wahl des Konzentrationspaares Meßlösung (Zetapotential) - Meßlösung (Zellwiderstand) k_{FM} über einen weiten Bereich verändert werden kann.

Alle weiteren Meßwerte sind ohne zugehörige Korrekturkurven gezeigt.

Die Materialien, deren Zetapotential-pH-Kurven in Abb. 4-25 bis Abb. 4-29 abgebildet sind, sollen dazu herangezogen werden, Kriterien für die Beurteilung von Oberflächen anhand von elektrokinetischen Messungen nach der beschriebenen Vorgehensweise zu gewinnen. Die getesteten Materialien lassen sich in drei Gruppen einteilen, die Übergänge zwischen diesen Gruppen sind fließend, was durch die Übernahme einzelner Kurven ins jeweils nächste Diagramm verdeutlicht wird. Darüber hinaus gewährleisten diese Mehrfachdarstellungen die Vergleichbarkeit, da zur besseren Auflösung der Maßstab der Potential-Achse geändert wurde.

Die Klassifizierung führte zu den Gruppen:

- ungeladene
- schwach negativ geladene und
- stark negativ geladene Oberflächen

und erfolgte nach den typischen Kurvenmerkmalen Verlauf, Absolutwert und isoelektrischer Punkt. Dabei wird Anspruch auf Vollständigkeit weder für die Gruppen (z.B. fehlen anor-

ganische Oberflächen, amphotere und positiv geladene Materialien) noch für die Beurteilungskriterien erhoben.

Abb. 4-25 zeigt ungeladene Oberflächen, d.h. insbesondere, daß keine Dissoziationsvorgänge bei der elektrokinetischen Titration der Proben eine Rolle spielen sollten. Alle Kurvenverläufe weisen starke Ähnlichkeiten auf. Bei niedrigem pH-Wert ist das Zetapotential positiv, mit steigender OH^- -Konzentration fällt es dann linear, um ab ca. pH 6 in ein zumeist schwach geneigtes Plateau überzugehen. Dabei werden alle Oberflächen zwischen pH 3,8 und pH 4,5 umgeladen. Die bei hohem pH-Wert erreichten maximalen Zetapotentiale liegen zwischen -20 und -35 mV. Bemerkenswert ist, daß sich die Abfolge der Plateaus genauso wenig wie die der isoelektrischen Punkte mit der Hydrophilie bzw. -phobie der Proben in Übereinstimmung bringen läßt. Celluloseacetat ist deutlich hydrophiler als die übrigen Materialien, dies ist aus Abb. 4-25 jedoch nicht abzulesen. Auch daß die Höhen der Absolutwerte noch durch die unterschiedliche Oberflächenleitfähigkeit der Polymere bedingt sind, ändert daran nichts, zumal die OLF (damit k_{FM}) für ungeladene Oberflächen gering ist und bei allen Proben vergleichbare Größen annimmt (k_{FM} zwischen 1 und 2).

Abb. 4-26 zeigt, daß der Verlauf für schwach negativ geladene Oberflächen dem für ungeladene ähnelt, allerdings mit einigen signifikanten Abweichungen. Die Kurven verlaufen etwas flacher, und die schwach sulfonierten Oberflächen lassen sich nicht mehr umladen, zumindest wird der Bereich von $\zeta \cong 0$ mV (SPSU01), der ja meßtechnisch schwierig zu erfassen ist, bei wesentlich niedrigeren pH-Werten erreicht. In der Tendenz werden die Absolutwerte bei hohem pH eher niedriger.

Abb. 4-27 bestätigt dies für SPES4 und SPES14: keine Umladung, flacherer Kurvenverlauf, mit steigendem SG niedrigere Absolutwerte (was natürlich die Auswirkung der steigenden OLF ist).

Für höher geladene SPSU (Abb. 4-28 und Abb. 4-29) setzen sich alle zuvor beobachteten Trends fort. Mit steigendem SG wird der Kurvenverlauf immer flacher, bis zuletzt keine pH-Abhängigkeit mehr festzustellen ist (SPSU80). Ebenfalls mit steigendem SG nehmen die Absolutwerte der Zetapotentiale ab (soweit bei solchermaßen von der OLF bestimmten Werten noch von Zetapotentialen gesprochen werden kann). Umladungen lassen sich in keinem Fall mehr erzielen, bei pH-Werten unter pH 3 ist ein Wiederanstieg zu beobachten. Ein solcher Kurvenverlauf wurde bei geladenen Polymeren bereits verschiedentlich festgestellt und kontrovers diskutiert /100,110,112/. Unter Berücksichtigung von Abb. 4-30 läßt sich dieser für stärker geladene Polymere typische Kurvenverlauf aber relativ einfach er-

klären: Beim Übergang zu niedrigen pH-Werten (z.B. von pH 4 auf pH 3 oder tiefer), verändert sich die Steigung im $\Delta E_{St}/\Delta p$ -Diagramm nicht wesentlich, ganz im Gegensatz zur Leitfähigkeit der Lösung. Multiplikation der beiden Faktoren liefert das scheinbar höhere Zeta-potential. Bei Meßlösungen höherer Konzentration tritt dann der beschriebene Effekt folgerichtig auch gar nicht auf, zur pH-Änderung wird die gleiche Menge Säure benötigt, ihr relativer Beitrag zur Leitfähigkeit ist aber deutlich geringer.

Die Einteilung in Gruppen wird in Abb. 5-1 durch je einen typischen Vertreter illustriert.

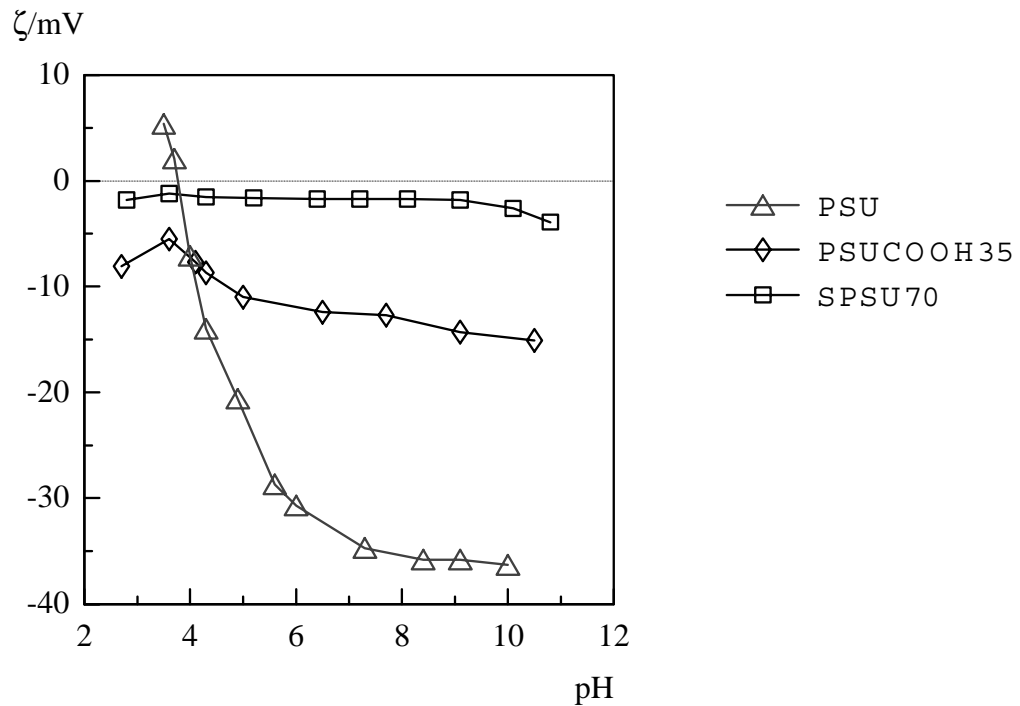


Abb. 5-1: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials für eine ungeladene, eine mäßig und eine stark negativ geladene Oberfläche.

Die sulfonierten Polyethersulfone verhalten sich analog (Abb. 5-2).

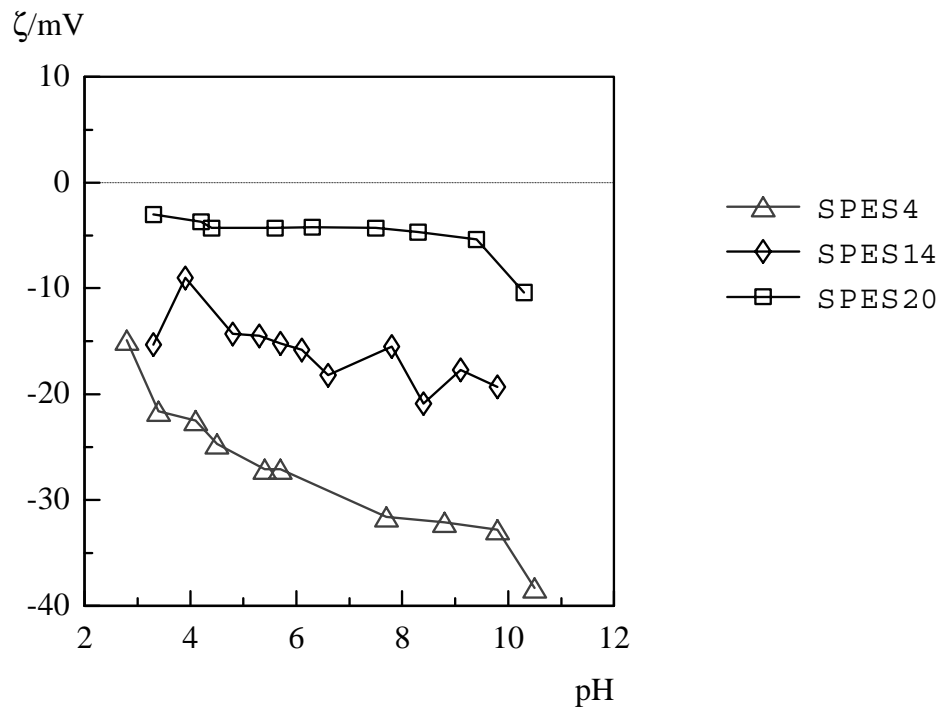


Abb. 5-2: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials für drei sulfonierte Polyethersulfone.

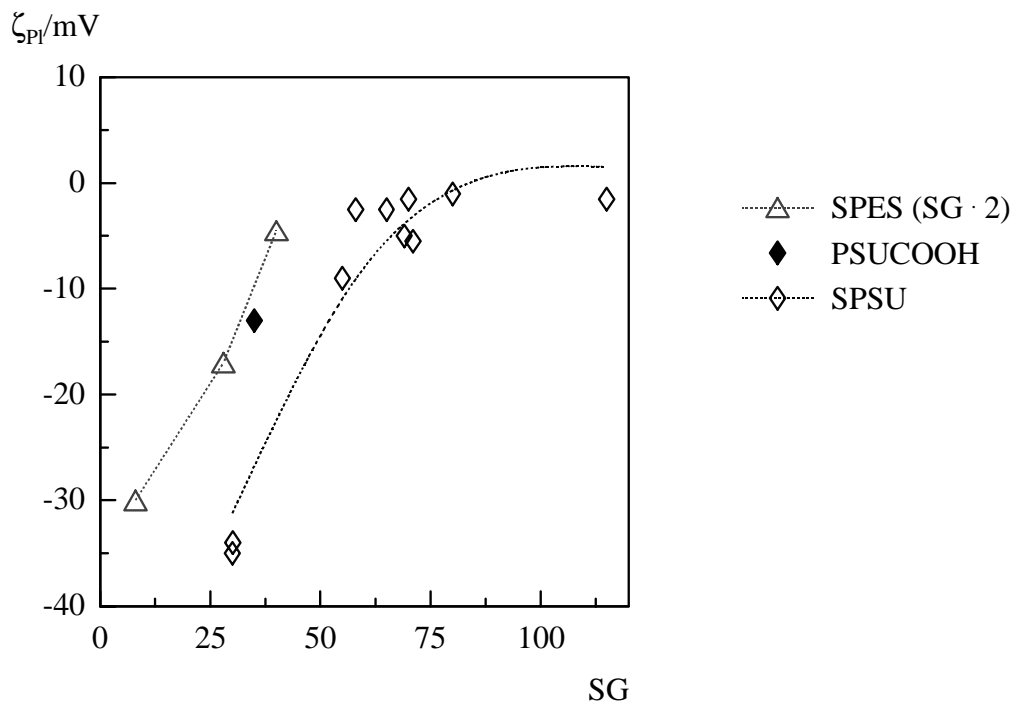


Abb. 5-3: Zetapotentiale am Plateau gegen den Substitutionsgrad für sulfonierte Polyethersulfone, Polysulfone und für PSUCOOH35.

Abb. 5-3 zeigt, wie der Zetapotentialwert am Plateau mit dem SG korreliert werden kann. Der Übergang von ungeladen bis wenig geladen zu stark geladen findet in einem kleinen Intervall

zwischen SG 30 und SG 55 statt, dabei ist weder die Substitutionsgradbestimmung noch die Ermittlung des Plateaus so genau oder reproduzierbar, daß eine verlässliche Charakterisierung mit ihrer Hilfe durchgeführt werden könnte. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die SG für die sulfonierten PES mit dem Faktor zwei gewichtet, da das Massenverhältnis der Wiederholungseinheiten von PSU zu PES 1,9 beträgt.

So stark auch die Unterschiede in Abb. 5-1 und Abb. 5-2 hervortreten, so wenig ist die beobachtete Größe ζ_{PI} zur Abgrenzung der unterschiedlichen Festladungsdichten geeignet, wie aus Abb. 5-3 hervorgeht.

Abb. 4-31 zeigt, wie sich die chemische Modifizierung einer Oberfläche durch Zetapotentialmessungen verfolgen läßt, wenn die chemisch veränderte Polymerstruktur Auswirkungen auf die Lage der Scherebene hat. Für die Verschiebung des IEP ist hier ein weiterer Grund auszumachen. Im Falle der schwach negativ geladenen Proben wird die Oberflächenladung ja erst bei höherer H^+ -Konzentration durch Adsorption überkompensiert, der IEP verschiebt sich deshalb zu niedrigeren pH-Werten. Bei nicht geladenen Polymeren steigt das Adsorptionspotential von OH^- mit steigender Hydrophobie. Auch dadurch wird der IEP ins Saure verschoben, die Verschiebung ist nur gänzlich anders begründet. Die Grenzen dieser Einschätzung gehen aus Abb. 4-25 hervor.

Chemische Veränderungen müssen aber nicht in jedem Fall Auswirkungen auf das Zetapotential haben. Abb. 4-32 zeigt identische Kurvenverläufe, Absolutwerte und IEP für drei sehr unterschiedlich stark bromierte Polysulfone (SG 181, 62, 44). Warum die eigentlich zur Bestätigung einer ebenfalls nicht veränderten Hydrophobie unternommenen Randwinkelmessungen so stark streuen, eine Abhängigkeit vom SG ist nicht erkennbar, bleibt unklar. Wie bereits Abb. 4-25 gezeigt hat, ist ja die Hydrophilie nicht unmittelbar mit dem Zetapotential gekoppelt.

Mit den gewonnenen Erfahrungen aus den vorhergegangenen Messungen lassen sich die Oberflächeneigenschaften von unbekanntem Proben beschreiben und analysieren und Rückschlüsse auf deren chemische Zusammensetzung ziehen.

Alle drei vermessenen kommerziellen NF-Membranen zeigen eine ausgeprägte, fast lineare Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert, fast alle Oberflächen lassen sich umladen, die Zetapotentialwerte sind mittelhoch bis niedrig. Demnach handelt es sich um Membranen

mittlerer Festladungsdichte, die Festladungen sind sowohl positiv als auch negativ, mal überwiegen die negativen Ladungen (Desal-5), mal die positiven (MPF34). Positive Festladungen sind an das Vorhandensein von Stickstoff gebunden, ein alternativer Nachweis (z.B. über ESCA oder Oberflächen-IR) wäre an den Zugang zu entsprechenden Geräten gebunden, elektrokinetische Messungen sind hier also eine schnelle und preisgünstige Möglichkeit zur Oberflächencharakterisierung. Positive und negative Festladungen entstehen im übrigen z.B. durch die hochenergetische Bestrahlung geeigneter Oberflächen (N-haltige, z.B. Polyamide). Durch Bindungsbruch und -neubildung entstehen geladene Oberflächen.

Durch Berechnungen und Modellierungen, wie sie nach Abb. 4-35 und Abb. 4-36 durchgeführt wurden, lassen sich zwar Vergleichswerte gewinnen, deren Aussagekraft ist aber sehr gering. Das liegt zum einen an der Unvollkommenheit der Modelle, am meisten krankt jede Auswertung dieser Art aber daran, daß kein verlässliches Zetapotential ermittelt werden kann, das in eine der genannten Gleichungen eingehen könnte. Abb. 4-36 zeigt am deutlichsten, wie die relativ unscharfen Minima der Meßkurven im Zusammenspiel mit der unzureichenden Korrektur der OLF Berechnungen, z.B. nach Gl. 2-31, ad absurdum führen.

Die zur Bestimmung von Adsorptionspotentialen durchgeführten Messungen in Abhängigkeit von der Konzentration eines kationischen Tensides (Abb. 4-37 und 4-38) zeigen alle wichtigen Zusammenhänge in einer Darstellung:

Je höher der SG, umso höher die Oberflächenleitfähigkeit.

Je höher die Oberflächenleitfähigkeit, um so niedriger das Zetapotential.

Je niedriger das Zetapotential, um so niedriger die Umladungskonzentration (die Kurven in Abb. 4-37 und 4-38 schneiden sich nicht, läßt man die beiden unsicheren, eingeklammerten Werte außer acht.

Sulfonierte Polysulfone lassen sich also sowohl über die Umladungskonzentration in einer T^+ -Lösung als auch über ζ_{PI} und die Oberflächenleitfähigkeit in eine Reihe bringen.

Von Messungen des Membranflächenwiderstandes ist bekannt, daß Leitfähigkeiten (resp. Widerstände) in Festionen tragenden Polymermatrices nicht linear vom SG des zugrundeliegenden Polymers abhängen. Die OLF ist eine Funktion der Ladungsdichte an der Oberfläche, je stärker die Kationenaustauschkapazität eines sauren Polymers ist, umso stärker quillt es aber auch. Damit vergrößern sich, zu Lasten der OLF, die Abstände der gleichnamig geladenen Festionen voneinander. Dies macht eine SG-Bestimmung nach Abb. 5-3 schwierig,

die Auflösung ist nicht sehr hoch (abweichend: /88/), was vielerlei Ursachen hat: Die gesuchten Zetapotentiale exakt zu bestimmen scheidet an der Schwierigkeit, die Scherebene zu lokalisieren, an der Fehlerbreite der Strömungspotentialmessungen und ihrer mangelnden Reproduzierbarkeit (auch aufgrund dynamischer Änderungen in der Doppelschicht), an der Abhängigkeit der Meßwerte von äußeren Einflüssen und schließlich an der Schwierigkeit, die OLF einzuschätzen, sie sicher zu quantifizieren und ihren Einfluß auf die ermittelten Zetapotentiale zu berücksichtigen.

Aber damit, daß Zetapotentialbestimmungen die Zahl der unsicheren Methoden zur Substitutionsgradabschätzung von SPSU um eine weitere bereichert, erschöpft sich ihre Anwendbarkeit ja nicht. Zetapotentialbestimmungen sind eine Alternative zu weitaus aufwendigeren Oberflächencharakterisierungsmethoden, mit ihnen lassen sich insbesondere im direkten Vergleich Veränderungen von Oberflächen verfolgen, seien es solche chemischer oder physikalischer Natur. Die Materialforschung hat hier eine preiswerte, unaufwendige und schnelle Möglichkeit an der Hand, Oberflächen zerstörungsfrei zu charakterisieren.

6 Ausblick - Untersuchungsbedarf und Anwendungsmöglichkeiten

Solange der Einfluß der elektrischen Felder auf Ionen in der Membranmatrix nicht eindeutig bestimmbar ist, läßt sich die Nanofiltration nicht vollständig beschreiben. Maryasov und Semin beschrieben den Sachverhalt 1998 so: "*The electric field potential assumed as being known, exact solution for permeate composition is readily obtained*" /128/. Somit werden weitere Anstrengungen zur elektrokinetischen Charakterisierung von Membranen unternommen werden müssen.

Dabei wäre es sicher sinnvoll, die Entwicklung der elektrokinetischen Methoden bis zu einer deutlichen Verbesserung der Anwendbarkeit von der Membranentwicklung abzukoppeln. Auch sollte die Polymerherstellung, -modifizierung und -charakterisierung nicht noch durch die Forderung, das Material müsse membranbildend sein, überfrachtet werden. So ließe sich auf besser charakterisierbare, homogenere und besser charakterisierte Polymere übergehen, die zudem in größeren Mengen einheitlich zugänglich sein müßten. Als Beispiele seien Styrolerivate (mit der Möglichkeit der Vernetzung) oder Acrylpolymere mit stufenlos einstellbarem Säuregehalt genannt.

Vertiefende Untersuchungen zur konzentrationsabhängigen Umladung von Oberflächen durch Tensidkationen versprechen, die Auflösung elektrokinetischer Untersuchungen zu verbessern, die Trennschärfe des bis jetzt recht stumpfen Instrumentes in der Unterscheidung ähnlicher Materialien zu erhöhen. Bei dieser Art der Messung entfällt auch das leidige und bisher nicht zufriedenstellend gelöste Problem der Korrektur der Oberflächenleitfähigkeit.

Eine große Herausforderung stellt die Überprüfung der Messungen aus dieser Arbeit und aus /106/ dar, in denen für die Umladung durch T^+ -Ionen entgegengesetzte Reihenfolgen gefunden wurden, je nachdem, ob Durch- oder Überströmmessungen vorgenommen wurden. Ein mechanistischer Ansatz, der diesen Unterschied physikalisch sinnvoll erklärt, muß entscheidend wichtig für die Nanofiltration und ihre Abhängigkeit vom Potentialaufbau lotrecht zur Membranoberfläche sein. Vielleicht läßt sich auf diesem Wege auch die Beobachtung erklären, die von einigen Wissenschaftlern gemacht wird, die Überströmmessungen zur Charakterisierung kommerzieller Membranen nutzen: Der Rückhalt von NF-Membranen für die Lösung eines einwertigen Salzes ist nicht am IEP der Oberfläche minimal, sondern bei einem vom IEP leicht abweichenden pH-Wert /129/.

Die technische Entwicklung der Meßzellen wurde durch die Vorstellung einer universeller einsetzbaren Auflegezelle am IPF, Dresden, weitergeführt. Dies sollte ein weiterer Schritt sein, die zell- und strömungsgeometrischen Probleme (Kanalhöhe) in den Griff zu bekommen.

Unlängst wurde der Prozeß der Elektronanofiltration vorgestellt /130/. Bis jetzt gibt es aber noch keine Untersuchungen zur Selektivität der Trennung für unterschiedliche Kationen, dabei wäre gerade der Einfluß der in Permeationsrichtung zusätzlich aufgeprägten Potentialdifferenz interessant.

7 Literaturverzeichnis

- /1/ W. J. Conlon, *Desalination* 56 (1985) 203.
- /2/ H. Althaus und K. D. Jung, in: B. Böhnke (Hrsg.): *Abfälle beseitigen, Klärschlamm nutzen, Trinkwasser gewinnen; Technik im Zeichen des Umweltschutzes. Gewässerschutz Wasser Abwasser* 85 (1986) 1043.
- /3/ T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao and S. Kimura, *Desalination* 71 (1991) 219.
- /4/ W. R. Bowen and H. Mukhtar, *J. Membr. Sci.* 112 (1996) 263.
- /5/ A. Shenase, *Dissertation*, Universität GH Essen 1994.
- /6/ G. Schneider, *Dissertation*, RWTH Aachen 1993.
- /7/ A. Yaroshchuk and E. Staude, *Desalination* 86 (1992) 115.
- /8/ A. Hernandez-Gimenez, L. Martinez and M. V. Gomez, *J. Colloid Inter. Sci.* 158 (1993) 429.
- /9/ M. Kurihara, *Desalination* 54 (1985) 75.
- /10/ A. E. Yaroshchuk and Y. A. Vovkogan, *J. Membr. Sci.* 86 (1994) 19.
- /11/ A. Gosh and K. K. Sirkar, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 1291.
- /12/ J. Cadotte, R. Forester, M. Kim, R. Peterson and T. Stocker, *Desalination* 70 (1988) 77.
- /13/ P. Eriksson, *Environ. Prog.* 7(1) (1988) 58.
- /14/ R. Rautenbach and A. Gröschl, *Desalination* 77 (1990) 73.
- /15/ L. P. Raman, M. Cheryan and N. Rajagopalan, *Chem. Eng. Prog.* 90 (1994) 68.
- /16/ M. N. Sarbolouki and I. F. Miller, *Desalination* 12 (1973) 343.
- /17/ E. Staude: *Membranen und Membranprozesse*. Verlag Chemie, Weinheim 1992.
- /18/ W. R. Bowen, R. W. Lovitt, N. Hilal and P. M. Williams, in: W. R. Bowen, R. W. Field and J. A. Howell (Eds.), *Proc. Euromembrane 95, Vol. 1*, ESMST, Bath, 1995, p. 136.
- /19/ H. G. L. Coster, K. J. Kim, K. Dahlan, J. R. Smith and C. J. D. Fell, *J. Membr. Sci.* 66 (1992) 19.
- /20/ R. Schultz, zit in /16,94/.
- /21/ J. M. Dickson, J. Spencer and M. L. Costa, *Desalination* 89 (1992) 63.
- /22/ E. Gaubert, H. Barnier, L. Nicod, A. Favre-Reguillon, J. Foos, A. Guy, C. Bardot and M. Lemaire, *Sep. Sci. Technol.* 32(14) (1997) 2309.
- /23/ K. S. Spiegler and O. Kedem, *Desalination* 1 (1966) 311.
- /24/ M. Perry and C. Linder, *Desalination* 71 (1989) 233.

- /25/ R. Schlögl: *Stofftransport durch Membranen*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1964.
- /26/ A. Y. Tremblay, *J. Appl. Polym. Sci.* 45 (1992) 159.
- /27/ L. Dresner, *Desalination* 10 (1972) 27.
- /28/ H. Mehdizadeh and J. M. Dickson, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 1143.
- /29/ R. F. Probstein, A. A. Sonin and D. Yung, *Desalination* 13(3) (1973) 303.
- /30/ G. Jacazio, R. F. Probstein, A. A. Sonin and D. Yung, *J. Phys. Chem.* 76(26) (1972) 4015.
- /31/ W. J. Moore: *Physikalische Chemie*. de Gruyter, Berlin, New York 1983.
- /32/ K. J. Vetter: *Elektrochemische Kinetik*. Springer Verlag, Berlin 1961.
- /33/ T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao and S. Kimura, *ICChemE Symp. Ser.* 125 (1991) 219.
- /34/ P. W. Atkins: *Physical Chemistry, Third Edition*, Oxford University Press, Oxford 1986.
- /35/ J. Weigl: *Elektrokinetische Grenzflächenvorgänge*. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1977.
- /36/ H.-D. Försterling und H. Kuhn: *Praxis der Physikalischen Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Deerfield Beach, Basel 1985.
- /37/ J. Schurz, *J. Macromol. Sci. - Chem.* A27(13&14) (1990) 1673.
- /38/ J. Schurz, in: *Symposium Elektrochemische Erscheinungen '85*. Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Technologie der Polymere, Dresden 1985, S. 11.
- /39/ R. J. Hunter: *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press, London 1981.
- /40/ M. Elimelech, W. H. Chen and J. J. Waypa, *Desalination* 95 (1994) 269.
- /41/ H.-J. Jacobasch, G. Bauböck and J. Schurz, *Colloid & Polym. Sci.* 263 (1985) 3.
- /42/ K. J. Kim, A. G. Fane, M. Nystrom, A. Pihlajamaki, W. R. Bowen and H. Mukhtar, *J. Membr. Sci.* 116 (1996) 149.
- /43/ C. Bellmann und H.-J. Jacobasch, in: *37. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft. Tagungsband*. Institut für Polymerforschung e. V., Dresden 1995, S. 126.
- /44/ D. J. Shaw: *Electrophoresis*. Academic Press, London 1969.
- /45/ M. Börner, H.-J. Jacobasch, F. Simon, N. V. Churaev, I. P. Sergeeva and V. D. Sobolev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 85 (1994) 9.
- /46/ H. Nomura, M. Seno, H. Takahashi and T. Yanabe, *Desalination* 29 (1979) 239.

- /47/ A. E. Marcinkowski, K. A. Kraus, H. O. Phillips, J. S. Johnson Jr. and A. J. Shor, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5744.
- /48/ R. A. van Wagenen and J. D. Andrade, *J. Colloid Inter. Sci.* 76(2) (1980) 305.
- /49/ R. Wehn and D. Woermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 121.
- /50/ H. Ohshima and T. Kondo, *J. Colloid Inter. Sci.* 135(2) (1990) 443.
- /51/ H.-J. Jacobasch and J. Schurz, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 77 (1988) 40.
- /52/ M. Lindström and M. Nyström, *Finn. Chem. Lett.* 14 (1987) 123.
- /53/ J. Hosch and E. Staude, *J. Membr. Sci.* 121 (1996) 71.
- /54/ M. v. Stackelberg, W. Kling, W. Benzel und F. Wilke, *Kolloid-Z.* 135 (1954) 67.
- /55/ E. Hinke, L. Breitbach and E. Staude, in: *Symposium Electrokinetic Phenomena '89*. Academy of Sciences of the GDR, Institute of Polymer Technology, Dresden 1989, p. 315.
- /56/ S. Saksema, A. Zydney, *J. Membr. Sci.* 105 (1995) 203.
- /57/ Chr. Lettmann, *Diplomarbeit*, Universität GH Essen 1998.
- /58/ W. R. Bowen and R. J. Cooke, *J. Colloid Inter. Sci.* 141 (1991) 280.
- /59/ W. H. Keesom, R. L. Zelenka and C. J. Radke, *J. Colloid Inter. Sci.* 125(2) (1988) 575.
- /60/ M. Nyström, *J. Membr. Sci.* 4 (1989) 183.
- /61/ L. Breitbach, E. Hinke and E. Staude, *Angew. Makromol. Chem.* 184 (1991) 183.
- /62/ F. Malejka, *Dissertation*, Universität GH Essen 1991.
- /63/ F. Fairbrother and H. Mastin, *J. Chem. Soc.* 75 (1924) 2318.
- /64/ M. Chang and A. Robertson, *Can. J. Chem. Eng.* 45 (1967) 66.
- /65/ H.-J. Jacobasch und M. Börner, *Acta Polymerica* 34(6) (1983) 374.
- /66/ Produktinformation (Firmenschrift): *EKA - Elektro Kinetisches Meßsystem, Grundlagen zum Begriff und der Bestimmung des Zeta-Potentials*. Anton Paar, Graz, Jänner 1991.
- /67/ M. Börner und H.-J. Jacobasch, in: *Symposium Elektrokinetische Erscheinungen '85*. Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Technologie der Polymere, Dresden 1985, S. 227.
- /68/ M. Börner und H.-J. Jacobasch, in: *Symposium Electrokinetic Phenomena '89*. Academy of Sciences of the GDR, Institute of Polymer Technology, Dresden 1989, S. 231.
- /69/ Zeta 2, Version 1.5, Dr. A. Pohlers, IfP, Dresden, Juni 1992.

- /70/ H.-J. Jacobasch: *Oberflächenchemie faserbildender Polymerer*. Akademie Verlag, Berlin 1984.
- /71/ O. Stern, *Z. Elektrochemie* 30 (1924) 508.
- /72/ T. A. Tweddle, O. Kutowy, W. L. Thayer and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 320.
- /73/ M. C. Müller, *Dissertation*, Universität GH Essen 1994.
- /74/ J. Pretz, *Dissertation*, Universität GH Essen 1996.
- /75/ E. Hinke, *Dissertation*, Universität GH Essen 1990.
- /76/ U. Artelt, *Dissertation*, Universität GH Essen 1994.
- /77/ M. D. Guiver and G.P. Robertson, *Macromolecules* 28 (1995) 294.
- /78/ M. D. Guiver, *Ph. D. Thesis*, Carleton University, Ottawa, Canada, 1988.
- /79/ R. Chapurlat, *4th. Proc. Int. Symp. Fresh Water Sea* 4 (1973) 83.
- /80/ C. Brousse, R. Chapurlat and J. P. Quentin, *Desalination* 18 (1976) 137.
- /81/ B. C. Johnson, I. Yilgör, C. Tran, M. Iqbar, J. P. Wightman, D. R. Lloyd and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 22 (1984) 721.
- /82/ E. Staude and L. Breitbach, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 559.
- /83/ J. P. Quentin (Rhone Poulenc), *U. S. Patent* 3709841 (1973).
- /84/ A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 1885.
- /85/ Chr. Müller, *Dissertation*, Universität GH Essen 1996.
- /86/ P. W. Kopf (Union Carbide Corporation), 1975, zit. in /81/.
- /87/ S. Fisher and R. Kunin, *Anal. Chem.* 27 (1955) 1191.
- /88/ D. Möckel, *Dissertation*, Universität GH Essen 1998.
- /89/ T. W. Beihoffer and J. E. Glass, *Polymer* 27 (1986) 1626.
- /90/ M. D. Guiver, O. Kutowy and J. W. ApSimon, *Polymer* 30 (1989) 1137.
- /91/ M. D. Guiver, S. Croteau, J. D. Hazlett and O. Kutowy, *British Polymer Journal* 23 (1990) 29.
- /92/ K. Rodemann and E. Staude, *J. Membr. Sci.* 88 (1994) 271.
- /93/ D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich and M. Guiver, *J. Membr. Sci.* 145 (1998) 211.
- /94/ R. E. Kesting: *Synthetic Polymeric Membranes Sec. Ed.* John Wiley & Sons, Irvine (California) 1985.
- /95/ A. E. Childress and M. Elimelech, *J. Membr. Sci.* 119 (1996) 253.
- /96/ R. van Wagenen, J. Andrade and J. Hibbs Jr., *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1438.
- /97/ Th. Thomalla, *Diplomarbeit*, Universität GH Essen 1996.

- /98/ B. Bannemann, *Diplomarbeit*, Universität GH Essen 1998.
- /99/ O. Hinz, *Dissertation*, Universität GH Essen, in Vorbereitung.
- /100/ R. Blank, K.-H. Muth, S. Proske-Gerhards and E. Staude, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 140 (1998) 3.
- /101/ W. W. Y. Lau, M. D. Guiver and T. Matsuura, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 3215.
- /102/ W. W. Y. Lau, Y. Q. Jiang and P. P. K. Tan, *Polymer International* 31 (1993) 163.
- /103/ W. W. Y. Lau and Y. Jiang, *Polymer International* 33 (1994) 413.
- /104/ M. D. R. Afonso, *Ph. D. Thesis in Chemical Engineering*, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, 1995.
- /105/ M. Nyström, A. Pihlajamäki and N. Ehsani, *J. Membr. Sci.* 87 (1994) 245.
- /106/ R. Blank, *Dissertation*, Universität GH Essen 1996.
- /107/ M. D. R. Afonso, pers. Mitteilung.
- /108/ C. L. Rice and R. Whitehead, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 4017.
- /109/ V. K. Shahi, B. S. Makawana, S. K. Thampy and R. Rangarajan, *Ind. J. Chem. Section A* 38(2) (1999) 124.
- /110/ K. Rodemann, *Dissertation*, Universität GH Essen 1994.
- /111/ D. Möckel, *Diplomarbeit*, Universität GH Essen 1995.
- /112/ C. Causserand, M. Nyström and P. Aimar, *J. Membr. Sci.* 88 (1994) 211.
- /113/ D. Kempfert, *Dissertation*, Universität GH Essen 1999.
- /114/ J. Hosch, *Dissertation*, Universität GH Essen 1994.
- /115/ Chr. Liko, *Dissertation*, Universität GH Essen, in Vorbereitung.
- /116/ K. Treffry-Goatley and J. Gilrom, *Filtration and Separation* 30 (1993) 63.
- /117/ H.-W. Rösler, pers. Mitteilung.
- /118/ G. Hagemeyer and R. Gimbel, *Desalination* 117 (1998) 247.
- /119/ G. Hagemeyer and R. Gimbel, *Sep. Purif. Technol.* 15(1) (1999) 19.
- /120/ H.-W. Rösler, *Dissertation*, Universität GH Essen 1991.
- /121/ J. Pretz, pers. Mitteilung.
- /122/ J. M. M. Peeters, J. P. Boom, M. H. V. Mulder and H. Strathmann, *J. Membr. Sci.* 145 (1998) 199.
- /123/ C. Martin-Orue, S. Bouhallab and A. Garem, *J. Membr. Sci.* 142 (1998) 225.
- /124/ F. Hinze, S. Ripperger und M. Stintz, *Chem.-Ing.-Tech.* 71 (1999) 4199 (S. 338).
- /125/ A. Szymczyk, P. Fievet, M. Mullet, J. C. Reggiani and J. Pagetti, *J. Membr. Sci.* 143 (1998) 189.
- /126/ A. Vernhet, M. N. Bellon-Fontaine and A. Doren, *J. Chim. Phys.* 91 (1994) 1728.

- /127/ W. R. Bowen and X. Cao, *J. Membr. Sci.* 140 (1998) 267.
- /128/ A. G. Maryasov and G. L. Semin, *J. Membr. Sci.* 142 (1998) 205.
- /129/ G. Hagemeyer, IWW Mülheim; A. E. Childress, UCLA, pers. Mitteilung.
- /130/ L. Pupunat, G. M. Rios, R. Joulié, M. Persin and G. Pourcelly,
Sep. Sci. Technol. 33(1) (1998) 67.

8 Anhang

8.1 Geräte

Aufgeführt sind Geräte, die nicht im Rahmen der üblichen Laborausstattung enthalten sind.

Umkehrosmoseanlagen

Membrankolbenpumpe, Typ RB 140, Orlita, Gießen

Membrankolbenpumpe, Typ HL 45/1, Lewa

Pulsationsdämpfer, Typ D2 150/100, 2 L Dämpfervolumen, Ladedruck 10 - 20 bar,

Langer & Co., Düsseldorf

Feinmeßmanometer, 0 - 100 bar, Wika, Frankfurt

Druckrückhalteventil, Typ P75M, Moore Products & Co., Spring House, USA

Membranschwebstofffilter SM 16275, Sartorius, Göttingen

Strömungspotentialanlage

Meßzelle, Institut für Polymerforschung, Dresden (geringfügig modifiziert)

Ag/AgCl-Elektroden, Sensortechnik Meinsberg, Meinsberg

Kreiselpumpe, Typ 1030, 3,8 L/min, Eheim, Deizisau

Feinmeßmanometer, mechanisch, Wika, Frankfurt

8.2 Chemikalien

Auch hier gilt, daß nur Stoffe Erwähnung finden, die vom üblichen Laborbedarf abweichen.

Reinwasser der laboreigenen ElixTM-Anlage, Millipore, Eschborn

PSU, Amoco Chemical, Genf, CH

PES, Vitrex 3600 G, ICI, Göttingen

SPES, Akzo Nobel AG, Wuppertal

NADIR-Membranen, Typ RO-CA-96, Lot No. 331, Kalle, Wiesbaden

PAN, Hoechst AG, Frankfurt

2-Methyl-N-Pyrrolidon p.A., Merck, Darmstadt

1,2-Dichlorethan p.A., Merck, Darmstadt

BAC, Benzalkoniumchlorid, Fluka, Buchs, CH

Methylenblau, Fluka, Buchs, CH

2-Brom-ethansulfonsäure Natriumsalz; Fluka, Buchs, CH

Iodessigsäure Natriumsalz; Fluka, Buchs, CH

Natriumpyruvat; Fluka, Buchs, CH

Benzaldehyd-2-sulfonsäure Natriumsalz; Fluka, Buchs, CH

TEP, Triethylphosphat; Fluka, Buchs, CH

Lebenslauf

Karl-Heinz Muth

Geburtstag, -ort

02. Juni 1964, Marburg/Lahn

8/70 - 6/74

Grundschule Wetter/Hessen

7/74 - 6/83

Martin-Luther-Schule, Marburg/Lahn

6/83

Abitur

10/83 - 9/85

Wehrdienst

10/85 - 6/92

Chemie-Studium,
Philipps-Universität Marburg/Lahn

6/92

Diplom

7/93

DFG-Stipendium, Graduiertenkolleg,
Universität GH Essen, Aufnahme der
vorliegenden Arbeit