

**Synthese und Charakterisierung
von porengefüllten Kompositmembranen
aus Kernspurmembranen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereichs Chemie

der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Uwe Langenhagen

aus Hattingen

(geboren in Essen)

Essen 2008

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 2008

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Haberhauer

Referent: Prof. Dr. M. Ulbricht

Korreferent: Prof. Dr. H.W. Siesler

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2001 bis März 2008 am Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht angefertigt.

„Hiermit bestätige ich, die hier vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.“

Uwe Langenhagen

Ich danke:

Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht

für die Anregung zu diesem Thema, die gewährte Freiheit bei der Durchführung, seine wertvollen Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft;

Herrn Prof. Dr. H.W. Siesler

für die Übernahme des Korreferates;

Herrn Dipl.-Ing. S. Boukercha und Herrn M. Schossig

für die Unterstützung bei den REM-Aufnahmen;

Frau Dipl.-Chem. Ing. Inge Danielzik

für die Unterstützung bei den HPLC-Untersuchungen;

allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises

für die stets gute Arbeitsatmosphäre und die vielen hilfreichen Diskussionen;

meinen Eltern

die mir durch ihre immerwährende Unterstützung und Geduld viel Rückhalt gegeben haben.

Meinen Eltern gewidmet.

I	Inhaltsverzeichnis	
II	Abkürzungsverzeichnis	VII
III	Symbol & Indexverzeichnis.....	IX
IV	Zusammenfassung.....	XIII
1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	4
3	Theoretischer Teil	6
3.1	Definition und Einteilung von Membranen.....	6
3.2	Molekulares Prägen	9
3.3	Molekular geprägte Membranen.....	15
3.3.1	MIP-Membranen	17
3.3.1.1	<i>MIP-Membranen durch in-situ vernetzende Polymerisation.....</i>	<i>17</i>
3.3.1.2	<i>MIP-Membranen durch Phaseninversion von Polymerlösungen</i>	<i>19</i>
3.3.2	MIP-Kompositmembranen.....	21
3.3.2.1	<i>Dünnschicht MIP-Kompositmembranen.....</i>	<i>22</i>
3.3.2.2	<i>Porengefüllte MIP-Kompositmembranen</i>	<i>22</i>
3.3.2.3	<i>Poröse Dünnschicht MIP-Kompositmembranen</i>	<i>22</i>
3.4	Transportverhalten in MIP-(Komposit-)Membranen	23
3.4.1	Gate-Effekt	25
3.4.2	Transport in mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen	26
3.4.3	Transport in makroporösen MIP-(Komposit-)Membranen.....	28
3.5	Anwendungspotential von MIP-(Komposit-)Membranen.....	29
3.6	Gesichtspunkte bei der Synthese	30
3.6.1	Kernspurmembranen	31

3.6.2.	Photoinitiatoren	32
3.6.3.	Monomer-Templat-Komplex	34
3.6.4.	Polymerisationen	36
3.6.4.1	<i>NIP-/MIP-Synthese</i>	36
3.6.4.2	<i>Synthese einer Vorbeschichtung auf der Porenoberfläche</i>	37
3.6.5	Polymerisationstechniken.....	39
3.6.5.1	<i>Fällungspolymerisation</i>	40
3.6.5.2	<i>Lösungspolymerisation</i>	40
3.7	Charakterisierungsmethoden	41
3.7.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	41
3.7.2	Durchströmungsporometrie.....	43
3.7.3	Gasadsorptionsmessungen	46
3.7.4	Diffusionsmessungen	48
3.7.5	Kontaktwinkelmessungen	50
4	Experimenteller Teil.....	52
4.1	Kernspurmembranen.....	52
4.2	UV-A-Strahlungsintensitätsmessungen	53
4.2.1	UV-A-Strahlungsintensität der unterschiedlichen Bestrahlungsanlagen	53
4.2.2	Einfluss unterschiedlicher Filterpapiere auf die UV-A-Strahlungsintensität.....	54
4.3	Löslichkeit unterschiedlicher Templatmoleküle.....	54
4.4	Synthese von NIP-/MIP-Kompositmembranen	55
4.4.1	Monomerkonzentrationen für Modifizierungsexperimente	55
4.4.2	Synthese von Kompositmembranen in einem einstufigen Prozess.....	57
4.4.3	Synthese von Kompositmembranen in einem Mehrschritt-Verfahren.....	60
4.4.4	Synthese von Kompositmembranen ohne Anwendung der Sandwich-Schutzmethode	61

4.5	Synthese von vorbeschichteten Membranen	62
4.5.1	Informationen über die Benzophenon-Adsorption.....	62
4.5.2	Allgemeine Synthesevorschrift zur Adsorption von Benzophenon	63
4.5.3	Synthese von vorbeschichteten Membranen	64
4.6	Synthese von NIP-Kompositmembranen mit Vorbeschichtung der Kernspurmembranen.....	65
4.7	NIP-/MIP-Bulk-Synthese.....	65
4.7.1	Bestrahlungszeit für Bulk-Polymerisation	65
4.7.2	Synthesevorschrift für Bulk-Polymere.....	66
4.7.3	Fraktionierung der Bulk-Polymere.....	67
4.8	Bestimmung von Kontaktwinkeln	67
4.9	Anfertigung von REM-Aufnahmen	68
4.10	Messungen am Durchströmungsporometer	69
4.10.1	Bestimmung der Porengrößenverteilung.....	69
4.10.2	Bestimmung von Gaspermeabilitäten	72
4.10.3	Bestimmung von mittleren Porendurchmessern	73
4.11	Diffusionsexperimente.....	74
4.11.1	Bestimmung der Volumendifferenz zwischen den Diffusionshalbzellen	74
4.11.2	Zusammensetzung der Eluenten und Trennbedingungen für die HPLC.....	75
	4.11.2.1 Einzelbestimmung von D- und L-Boc-Phenylalanin	75
	4.11.2.2 Trennung des Enantiomergemisches von Boc-Phenylalanin	76
4.11.3	Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten	77
4.11.4	Allgemeine Charakterisierung der Diffusionszellen	80
	4.11.4.1 Untersuchung der Rührergeschwindigkeit in den Diffusionszellen	80
	4.11.4.2 Untersuchung der Reproduzierbarkeit und des Einflusses der verwendeten Diffusionszelle auf den effektiven Diffusionskoeffizienten	80
4.12	Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens mit einem Oberflächen- und Porengrößenanalysator	81

5	Ergebnisse	82
5.1	Charakterisierung von Apparaturen und Geräten	82
5.1.1	UV-A-Bestrahlungsanlagen	82
5.1.2	Durchströmungsporometer	85
5.1.2.1	Gasvolumenflussmessungen	85
5.1.2.2	Porengrößenverteilungen	95
5.1.2.3	Mittlere Porendurchmesser	99
5.1.3	Diffusionszellen	100
5.1.3.1	Ermittlung effektiver Diffusionskoeffizienten	100
5.1.3.2	Einflussfaktoren auf den effektiven Diffusionskoeffizienten	107
5.2	Charakterisierung der Oxyphen RoTrac [®] -Kernspurmembranen	111
5.2.1	Spezifische Membranmassen	111
5.2.2	Gaspermeabilitäten	113
5.2.3	Zusammenhang zwischen spezifischer Membranmasse und Gaspermeabilität	117
5.2.4	Porengrößenverteilungen	121
5.2.5	Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten	126
5.2.6	Bewertung von REM-Aufnahmen	128
5.3	Synthese von EDMA-MAA-Kompositmembranen ohne Vormodifizierung	137
5.3.1	Vorversuche	137
5.3.2	Zusammenhang zwischen Funktionalisierungsgrad und UV-A-Bestrahlungszeit für unterschiedliche Kernspurmembranen	141
5.3.3	Einfluss der Membrandicke auf die Herstellung der Kompositmembranen	147
5.3.4	Herstellung von NIP- und MIP-Kompositmembranen	149
5.3.5	Herstellung von Kompositmembranen durch das Mehrschritt-Verfahren	151
5.3.6	Herstellung von Kompositmembranen ohne Sandwich-Schutzmethode	154

5.4	Synthese von <i>EDMA-MAA</i> -Kompositmembranen mit Vormodifizierung.....	156
5.4.1	Vormodifizierung der Kernspurmembranen mit <i>PEG(400)-MA</i>	156
5.4.1.1	<i>Allgemeines Vorgehen</i>	156
5.4.1.2	<i>Vorversuche</i>	157
5.4.1.3	<i>Zusammenhang zwischen Funktionalisierungsgrad und UV-A-Bestrahlungszeit</i>	159
5.4.2	<i>EDMA-MAA</i> -Kompositmembranen mit <i>PEG(400)-MA</i> -Vormodifizierung	160
5.5.	Charakterisierung der Kompositmembranen	162
5.5.1	Kontaktwinkelmessungen	162
5.5.2	Stabilität	163
5.5.3	REM-Aufnahmen	168
5.5.4	Gaspermeabilitäten.....	179
5.5.5	Diffusions- und Trennverhalten	182
5.6	Bulk- <i>EDMA-MAA</i> -Polymere	189
5.6.1	Herstellung	189
5.6.2	Oberflächen- und Porenanalyse	191
6	Diskussion	194
6.1	Verwendete Geräte	194
6.1.1	UV-A-Bestrahlungsanlagen	194
6.1.2	Durchströmungsperometer.....	197
6.1.3	Diffusionszellen	201
6.2	Oxyphen RoTrac [®] -Kernspurmembranen.....	203
6.2.1	Porenstruktur und -verteilung.....	204
6.2.2	Porosität.....	207
6.2.3	Gaspermeabilität.....	209
6.2.4	Porengröße	211
6.2.5	Diffusionskoeffizient.....	215

6.2.6	Chemische Stabilität.....	217
6.3	Kompositmembranen.....	217
6.3.1	Auswirkungen der Sandwich-Schutzmethode	217
6.3.2	<i>EDMA-MAA</i> -Kompositmembranen durch einstufigen Prozess	219
6.3.2.1	<i>Synthese</i>	219
6.3.2.2	<i>Einfluss des Kernspurmembrantyps</i>	223
6.3.2.3	<i>Einfluss der Membrandicke</i>	226
6.3.3	<i>EDMA-MAA</i> -Kompositmembranen durch Mehrschritt-Verfahren	227
6.3.4	Kernspurmembranen mit PEG(400)-MA-Vormodifizierung.....	228
6.3.5	<i>EDMA-MAA</i> -Kompositmembranen mit PEG(400)-MA-Vormodifizierung	230
6.4	Bulk- <i>EDMA-MAA</i> -Polymere	232
6.5	Eigenschaften der <i>EDMA-MAA</i> -Kompositmembranen.....	235
6.5.1	Oberflächeneigenschaften	235
6.5.2	Kompositmembranen mit gefüllten Poren	236
6.5.3	Stabilität	243
6.5.4	Trennfähigkeit und Diffusionsverhalten	245
7	Schlussfolgerungen & Ausblick.....	256
8	Literaturverzeichnis.....	261
9	Anhang	269
9.1	Charakteristische Daten aus Porengrößenverteilungen	269
9.2	Chemikalienliste	271
9.3	Geräte- & Materialienliste	272
9.4	Publikationsliste.....	273
9.5	Lebenslauf.....	274

II Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
<i>AIBN</i>	α,α' -Azobisisobutyronitril
<i>BEE</i>	Benzoinethylether
BET-Methode	Bestimmungsmethode für spezifische Oberflächen nach BRUNAUER, EMMET und TELLER
BJH-Methode	Bestimmungsmethode für Porengrößenverteilungen nach BARRET, JOYNER und HALENDA
<i>Boc-Phe</i>	tert.-Butoxycarbonyl-phenylalanin
<i>BP</i>	Benzophenon
<i>BPO</i>	Benzoylperoxid
„Carrier“	Träger / Transportmittel für eine Substanz in einer Membran
CH_2Cl_2	Dichlormethan
<i>EDMA</i>	Ethylendimethacrylat
<i>EtOH</i>	Ethanol
<i>FEP</i>	fluoriertes Ethylen-Propylen
„Galwick“	Hexafluorpropen
H_2O	Wasser
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (High-pressure-liquid-chromatography)
„Imprint“	geprägter Hohlraum mit definierter Geometrie und fixierten funktionellen Haft-/Erkennungsgruppen
<i>MAA</i>	Methacrylsäure (methacrylic acid)
<i>MeCN</i>	Acetonitril
<i>MeOH</i>	Methanol
MIP	molekular geprägtes Polymer (molecularly imprinted polymer)
NIP	nichtgeprägtes Polymer (non-imprinted polymer)
<i>PEG(400)-MA</i>	Poly(ethylenglycol) _{MW=400} -monomethacrylat
<i>PET</i>	Polyethylenterephthalat
<i>Phe</i>	Phenylalanin
PI	Phaseninversion

<i>PSD</i>	normierte Porengrößenverteilung (pore size distribution)
<i>PST</i>	normierte Porengrößensumme (pore size total)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SMB chromatography	simulierte Gegenstrom-Chromatographie (simulated moving bed chromatography)
UFM	Ultrafiltrationsmembran
UV	Ultraviolett
UV-A	Licht der Wellenlänge 315 – 380 nm
<i>x / y</i>	Schlüssel zur Bezeichnung unterschiedlicher Typen von Oxyphen RoTrac [®] -Kernspurmembranen – <i>x</i> entspricht Porendurchmesser in nm und <i>y</i> Membrandicke in μm

III Symbol- & Indexverzeichnis

Symbol / Index	Bedeutung
$A_{Diffusion}$	Diffusionsfläche
$A_{Membran}$	Membranfläche
A_{Poren}	Porenfläche der Membran
$A_{Poren,BJH}$	Porenfläche, berechnet nach der BJH-Methode
C	Materialkonstante bei T_0
c	Konzentration
Δc	Konzentrationsgradient
c_0	Anfangskonzentration
ΔC_{Mittel}	mittlere Konzentration zwischen zwei Probennahmen
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
DC	Beschichtungsgrad / degree of coating
DG	Funktionalisierungsgrad / degree of grafting
ΔDG	Änderung / Zunahme des Funktionalisierungsgrads
DG_{exp}	experimenteller Funktionalisierungsgrad zum vollständigen Verschließen / Füllen einer Kernspurmembra
DG_{Gesamt}	Gesamtfunktionalisierungsgrad eines Membranstapels
DG_{theor}	theoretischer Funktionalisierungsgrad zum vollständigen Verschließen / Füllen einer Kernspurmembra
$d_{Membran}$	Membrandurchmesser
$d_{Membranhalter}$	Durchmesser Membranhalter
d_{Poren}	Porendurchmesser
$d_{Poren,größter}$	größter Porendurchmesser
$d_{Poren,häufigster}$	häufigster Porendurchmesser
$d_{Poren,kleinster}$	kleinster Porendurchmesser
$d_{Poren,Mittel}$	mittlerer Porendurchmesser
$d_{Poren,\Delta p}$	Porendurchmesser bei Δp
dS	Zunahme der Fläche fest / gasförmig
dV	Zunahme Gasvolumen

ΔE	Potentialdifferenz
FF	Filterfluss
$f_{\text{Verteilung}}$	Porengrößenverteilungsfunktion
F_k	Häufigkeit
i	Nummer der Probennahme
i	Index i gibt Nummer des Messwerts bzw. der Probe an
I_{UV-A}	UV-A-Strahlungsintensität
J_V	Gasvolumenfluss
$J_{V,nass}$	Gasvolumenfluss durch „nasse“ Probe
$J_{V,trocken}$	Gasvolumenfluss durch „trockene“ Probe
l_{Folie}	Dicke einer <i>PET</i> -Folie
l_{Material}	Dicke des verwendeten Materials
l_{Membran}	Membrandicke
l_{Polymer}	Dicke der Polymerschicht
l_{Platte}	Dicke einer Metallplatte
L_P	Gaspermeabilität
$L_{P,100\%}$	Gaspermeabilität der unmodifizierten Ausgangskernspurmembran
$L_{P,Mittel}$	mittlere Gaspermeabilität
$L_{P,rel}$	relative Gaspermeabilität bezogen auf Gaspermeabilität der unmodifizierten Ausgangskernspurmembran
l_{Platte}	Dicke einer Metallplatte
m	Masse
m_0	Masse unmodifizierte Membran
$\Delta m_{\text{Halbzellen,MeOH}}$	Massendifferenz bezogen auf MeOH zwischen den beiden Halbzellen
m_{Membran}	Membranmasse
$\Delta m_{\text{Membran}}$	Änderung der Membranmasse
$m_{\text{Membran,Mittel}}$	mittlere Membranmasse
$m_{\text{Membran,Versuchanfang}}$	Membranmasse Versuchanfang
$m_{\text{Membran,Versuchsende}}$	Membranmasse Versuchende
m_{mod}	Masse modifizierte Membran

m_{Polymer}	Polymermasse
$m_{\text{sp,A}}$	spezifische Masse unmodifizierte Membran
<i>Max</i>	größter $d_{\text{Poren,Mittel}}$ -Wert eines Kernspurmembrantyps
<i>Min</i>	kleinster $d_{\text{Poren,Mittel}}$ -Wert eines Kernspurmembrantyps
n_{diff}	diffundierte Stoffmenge
Δn_{diff}	diffundierte Stoffmenge zwischen zwei Probennahmen
N_{Poren}	Porendichte
$N_{\text{Verteilung}}$	Porengrößenverteilung
$N_{\text{Verteilung,Gesamt}}$	Gesamtporengrößenverteilung
p	Gleichgewichtsdampfdruck
Δp	Differenzdruck
Δp	Druckgradient
p_0	Sättigungsdampfdruck bei T_0
p_1	Druck vor Druckausgleich
Δp_{max}	maximaler Differenzdruck
p_{soll}	Solldruck nach Druckausgleich ohne Gasadsorption
p_{rel}	relativer Druck (p/p_0)
<i>Permeat</i>	Index definiert die betrachtete Halbzelle (Permeatseite)
<i>PSD</i>	normierte Porengrößenverteilung (pore size distribution)
<i>PST</i>	normierte Porengrößensumme (pore size total)
<i>Quelle</i>	Index definiert die betrachtete Halbzelle (Quellenseite)
<i>PST</i>	normierte Porengrößensumme (pore size total)
R^2	Korrelationskoeffizient
<i>rel. L_P</i>	relative Gaspermeabilität bezogen auf mittlere Gaspermeabilität
<i>rel. m_{Membran}</i>	relative Membranmasse
r_{Poren}	Porenradius
S_g	spezifische Oberfläche
$S_{g,BET}$	spezifische Oberfläche, berechnet nach der BET-Methode
ΔT	Temperaturgradient
t_{diff}	Diffusionsdauer
Δt_{diff}	Diffusionsdauer zwischen zwei Probennahmen

$t_{diff,Mittel}$	mittlere Diffusionsdauer
t_{UV-A}	UV-A-Bestrahlungszeit
U	Beschleunigungsspannung
V	Halbzellenvolumen
V_0	Anfangsvolumen
V_1	Volumen Gefäß 1
V_2	Volumen Gefäß 2 (Probengefäß)
V_{ads}	adsorbiertes Gasvolumen
$\Delta V_{Halbzellen}$	Volumendifferenz zwischen den beiden Diffusionshalbzellen
V_i	Volumen vor Probennahme i
V_{links}	Volumen der linken Halbzelle (Permeatseite)
V_m	Volumen der Monoschicht
V_{Poren}	Porenvolumen
$V_{Poren,BJH}$	Porenvolumen, berechnet nach der BJH-Methode
V_{Probe}	Volumen der Probennahme
V_{rechts}	Volumen der rechten Halbzelle (Quellenseite)
VK	Variationskoeffizient
x / y	Schlüssel zur Bezeichnung unterschiedlicher Typen von Oxyphen RoTrac [®] -Kernspurmembranen
α	Trennfaktor
γ	Oberflächenspannung
γ_{LG}	Grenzflächenenergie flüssig / gasförmig
γ_{SG}	Grenzflächenenergie fest / gasförmig
γ_{SL}	Grenzflächenenergie fest / flüssig
ε	Porosität
η	dynamische Viskosität
θ	Kontaktwinkel
λ	Wellenlänge
ρ_{MeOH}	Dichte MeOH
$\rho_{Polymer}$	Polymerdichte
\emptyset	Durchschnittswert für mittleren Porendurchmesser

IV Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Dissertation sollten porengefüllte, verschlossene MIP-Kompositmembranen aus unterschiedlichen Kernspurmembranen synthetisiert werden, bei denen auf der äußeren Membranoberfläche die MIP-Schicht so gering wie möglich gehalten werden sollte. Bei einem MIP handelt es sich um ein molekular geprägtes Polymer (molecularly imprinted polymer). Die so hergestellten MIP-Kompositmembranen sollten in der kontinuierlichen Stofftrennung von Enantiomeren eingesetzt werden, so dass der Trennmechanismus ein erleichterter „fixierter Carrier“-Transport eines der beiden Enantiomere sein sollte.

Bei der dem Porenfüllen von Kernspurmembranen zu Grunde liegenden Strategie ist davon ausgegangen worden, dass die verwendeten Kernspurmembranen eine einheitliche Porenstruktur mit nur einer Porengröße besitzen. Die Charakterisierung der unterschiedlichen Typen von Kernspurmembranen hat aber gezeigt, dass dies nicht der Fall ist. Bei allen Typen liegen mehr oder weniger breite Porengrößenverteilungen mit uneinheitlicher Porenverteilung/-struktur und Porosität vor. Dies hat dann auch Auswirkungen auf die späteren Kompositmembranen gehabt.

Um die Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche so weit wie möglich zu reduzieren, ist eine neue Synthesestrategie, die so genannte Sandwich-Schutzmethode entwickelt worden, bei der die zu modifizierende Kernspurmembran zwischen zwei Filterpapieren liegt. Bei den gewählten Synthesebedingungen garantiert diese Methode eine Modifizierung der Kernspurmembran; ohne die Filterpapiere als Schutz findet dagegen keine Modifizierung statt. Außerdem gewährleistet die Sandwich-Schutzmethode, dass die äußere Polymerschicht sehr dünn gehalten werden kann.

Mit der Sandwich-Schutzmethode konnte eine neue Synthesestrategie zur MIP-Kompositmembran-Herstellung bei guter Reproduzierbarkeit der Modifizierung etabliert werden. Dies gilt für unterschiedliche Porendurchmesser der Kernspurmembranen und eingesetzte Lösungsmittel. Über die UV-Bestrahlungszeit kann ein gewünschter Funktionalisierungsgrad gut vorgegeben und eingestellt werden.

Um eine kontinuierliche Stofftrennung der Enantiomere in den Kompositmembranen zu erreichen, müssen alle Poren mit dem MIP verschlossen werden. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Syntheseverfahren kann ein vollständiges Verschließen aller Poren erreicht werden. Dies gelingt entweder in einem Einschnitt- oder einem Mehrschritt-Verfahren abhängig von

der verwendeten Kernspurmembran und dem verwendeten Lösungsmittel. Zum aktuellen Zeitpunkt kann ein partielles Füllen der Porenkanäle bei sehr dünnen äußeren MIP-Schichten garantiert werden.

Die Ergebnisse der Diffusionsexperimente haben gezeigt, dass Enantiomerentrennungen mit den in diesem Verfahren synthetisierten MIP-Kompositmembranen in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel beim Prägen möglich sind. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass bei Wiederholungsmessungen der Trennfaktor der MIP-Kompositmembran abnimmt. Eine permanente Trennfähigkeit konnte noch nicht erreicht werden, da es mit der Zeit zum Verlust der geprägten Erkennungsstellen („Imprints“) infolge einer zu geringen Fixierung dieser im zu wenig vernetzten Polymer kommt.

Mit der in dieser Arbeit entwickelten Synthesestrategie können Kompositmembranen hergestellt werden, bei denen der effektive Diffusionskoeffizient gegenüber den unmodifizierten Kernspurmembranen nur geringfügig abnimmt.

Die Untersuchungen der geprägten Polymere haben gezeigt, dass die spezifische Oberfläche recht gering ist. Dies wirkt sich negativ auf Trennungen aus, weil nur eine geringe Anzahl an „Imprints“ für den „fixierten Carrier“-Transport zur Verfügung stehen. Die im MIP vorliegende feinporige Polymerstruktur begünstigt dagegen den Lösungs-Diffusions-Mechanismus mit „fixiertem Carrier“-Transport.

Da sich gezeigt hat, dass die Stabilität zwischen Polymer und Kernspurmembran mit steigendem Druck abnimmt, wurde die Oberfläche der Kernspurmembran vor der eigentlichen Polymer-Modifizierung mit einer „Bürsten“-Struktur vormodifiziert. Dadurch sollte eine bessere Verankerung des Polymers mit der Kernspurmembran erzielt werden. Die anschließenden druckabhängigen Messungen haben signifikant eine verringerte Polymerentfernung aus der Kompositmembran nachgewiesen. Diese Arbeit zeigt also, dass durch eine „Bürsten“-Struktur auf der Oberfläche die druckabhängige Stabilität der Kompositmembranen erhöht werden kann.

1 Einleitung

Neben der eigentlichen chemischen Reaktion spielt die Stofftrennung des Reaktionsgemisches eine wichtige Rolle, um die gewünschte Substanz zu erhalten. In der Regel werden dazu thermische Trennverfahren, wie z. B. Rektifikation, Extraktion und Adsorption, oder mechanische Trennverfahren, wie z. B. Zentrifugieren oder Filtrieren, verwendet. All diese Trennverfahren basieren auf unterschiedlichen chemischen oder physikalischen Eigenschaften der zu trennenden Stoffe. Die Trennung von Enantiomerengemischen ist mit den genannten Methoden jedoch nicht möglich, da die beiden Enantiomeren die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften besitzen. Sie unterscheiden sich nur in ihrem Verhalten gegenüber polarisiertem Licht, chiralen Reagenzien und teilweise in ihrer Aktivität [1,2].

In der pharmazeutischen Industrie werden viele chirale Substanzen als racemische Gemische erhalten. Eine Trennung der Racemate wird in der Regel technisch nicht durchgeführt, da sie die Kosten zur Herstellung solcher Arzneimittel drastisch erhöht. Dies ist im Allgemeinen auch nicht notwendig, da beide Enantiomere vergleichbare Aktivität besitzen oder eins der beiden Enantiomere biologisch inaktiv ist [3]. Es gibt aber Ausnahmen mit teilweise gravierenden Auswirkungen. Das bekannteste Beispiel ist das Beruhigungsmittel Contergan, bei dem der Wirkstoff Thalidomid als racemisches Gemisch in den Handel gekommen ist. Hier besitzen die beiden Enantiomeren aber unterschiedliche biologische Aktivitäten, was verheerende Auswirkungen hat. Das (R)-Thalidomid zeigt die gewünschte Wirkung als Beruhigungsmittel und ist unbedenklich. Das (S)-Thalidomid ist dagegen extrem teratogen und kann zu schweren Missbildungen bei Säuglingen führen [1,3]. In der heutigen Zeit kennt man weitere Beispiele in der pharmazeutischen Industrie für Enantiomerenpaare, die unterschiedliche biologische Aktivitäten besitzen [3]. Dazu gehört z. B. das Propranolol. Das (S)-Propranolol wirkt blutdrucksenkend, dagegen ist das (R)-Propranolol ein Verhütungsmittel [3]. Die pharmazeutische Industrie hat daher seit einigen Jahren ein großes Interesse an enantiomerenreinen Verbindungen. Dies ist eine wichtige Triebkraft für die Entwicklung neuer Strategien für die präparative Trennung von Enantiomerengemischen [3,4]. Der Wunsch der Industrie sind kontinuierliche und kostengünstige Trennverfahren.

Die klassische Methode zur Enantiomerentrennung ist die fraktionierte Kristallisation [2,3]. Bei dieser Methode wird das Enantiomerengemisch mit einer enantiomerenreinen Verbindung (Hilfsreagenz) umgesetzt, und es werden Diastereomere erhalten (chemische Spaltung). Eine Trennung kann dann über die unterschiedlichen Löslichkeiten erfolgen. Nach der Trennung

wird das Hilfsreagenz wieder abgetrennt, und am Ende liegen die Enantiomeren in reiner Form vor. Die fraktionierte Kristallisation ist zeitaufwendig und diskontinuierlich, aber sehr flexibel, wenn eine funktionelle Gruppe für die effektive Umsetzung des Hilfsreagenzes vorliegt.

Bei der chiralen Chromatographie beruht die Trennung darauf, dass die Enantiomeren durch nichtkovalente Wechselwirkungen unterschiedlich stark mit dem chiralen Träger in Wechselwirkung treten [2,3]. Die Flüssigkeits-Chromatographie ist eine effiziente präparative Methode zur Enantiomerentrennung, die aber den Nachteil hat, dass sie kostenintensiv und nur diskontinuierlich möglich ist. Die simulierte Gegenstrom-Chromatographie (SMB chromatography) ist ein kontinuierliches Trennverfahren, das aber sehr hohe Kosten hat und viel Optimierungsarbeit für jedes zu trennende System benötigt [4].

Die kinetische Racematspaltung beruht auf einer enzymatischen Reaktion mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Enantiomeren mit einem enantiomerenreinen Reaktionspartner (Hilfsreagenz) [2,3]. Das eine Enantiomer reagiert mit dem Reaktionspartner, und das andere liegt weiterhin nicht umgesetzt vor. Umgesetztes und nicht umgesetztes Enantiomer können dann voneinander getrennt werden. Zuletzt wird das Hilfsreagenz von dem umgesetzten Enantiomer wieder abgespalten, und es werden die beiden Enantiomeren in reiner Form erhalten. Dieses Trennverfahren ist diskontinuierlich und zeitaufwendig. Durch den Einsatz von trägergestützten Flüssigmembranen kann dieses Trennverfahren auch in ein kontinuierliches Verfahren umgewandelt werden. Durch die Membran, die eine ionische Flüssigkeit enthält, wird eine Trennung von umgesetzten und nicht umgesetzten Enantiomer ermöglicht [4]. Das erste großtechnisch umgesetzte Verfahren (Sepracor) mit solchen Membranen basiert auf der Immobilisierung von Lipase in einer Hohlfaser-UFM zur Katalyse einer Esterspaltung in einem Zweiphasensystem [5].

Bei der enantioselektiven Extraktion befindet sich ein chiraler Selektor, z.B. Kronenether oder Organometallkomplex, in der einen Phase und das Enantiomerengemisch in der anderen. Während der Trennung wird das eine Enantiomer in die Phase mit dem chiralen Selektor überführt, und das andere Enantiomer bleibt zurück. Extraktionen, die auf Phasenverteilungen beruhen, sind für den präparativen und kontinuierlichen Betrieb aber recht ungeeignet. Durch den Einsatz von Hohlfasermembranen oder Flüssigmembransystemen können diese Schwierigkeiten verringert werden. Die Phasengrenzfläche wird vergrößert, und ein Dispergieren der

beiden Phasen wird nicht notwendig, da der Massentransport durch die Membrangrenzflächen erfolgt [4].

Auf die Membrantechnologie aufbauende Prozesse werden für kontinuierliche Verfahren sicherlich große Bedeutung erlangen [4]. Für neue kontinuierliche Verfahren zur Enantiomertrennung wären Trennschichten wünschenswert, die eine molekulare Erkennung ermöglichen und dann nur eins der beiden Enantiomere bevorzugt durch die Trennschicht transportieren. Die Trennschicht würde dann direkt als chiraler Selektor dienen. Eine vorherige chemische Umsetzung der Enantiomere oder der Einsatz von chiralen Selektoren in einer Phase würden dann überflüssig werden.

Materialien, die eine molekulare Erkennung ermöglichen, sind die molekular geprägten Polymere (molecularly imprinted polymer, MIP). Beim molekularen Prägen wird ein funktionseller Monomer-Templat-Komplex vernetzend polymerisiert. Nach Entfernung des Templates bleibt ein vernetztes Polymer zurück, welches Hohlräume und funktionelle Gruppen enthält. Die Hohlräume entsprechen der dreidimensionalen Struktur des Templates, und die spezifisch angeordneten funktionellen Gruppen können mit dem Template in Wechselwirkung treten. Die Kombination von Hohlraum und funktionellen Gruppen wird als „Imprint“ bezeichnet. Das MIP kann dann Moleküle anhand ihrer Geometrie und funktionellen Gruppen erkennen. Da sich Enantiomere in ihrer Geometrie unterscheiden, können sie mit Hilfe von einem MIP erkannt und getrennt werden. Das beim Prägen verwendete Enantiomer wird von den „Imprints“ des MIP reversibel gebunden, und das andere Enantiomer tritt nicht in Wechselwirkung mit den „Imprints“. Mit Hilfe solcher Trennschichten aus MIP bzw. Trennschichten, die MIP enthalten, sollte es möglich sein, neue kontinuierliche Trennverfahren zur Enantiomertrennung zu entwickeln. Die „Imprints“ im MIP ermöglichen einen „fixierten Carrier“-Transport, und das beim Prägen verwendete Enantiomer wird dann schneller durch die MIP-Barrierschicht geleitet als das andere Enantiomer.

2 Zielsetzung

MIP-Kompositmembranen sind ein neuer Typ von Membranen, deren Entwicklung noch in den Anfängen steckt. Daher liegen bisher nur wenige Informationen über MIP-Kompositmembran-Synthesen und deren Charakterisierung vor. Diese Arbeit sollte neue Informationen auf diesen Gebieten liefern.

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von (partiell) porengefüllten MIP-Kompositmembranen mit einer möglichst dünnen MIP-Schicht auf der äußeren Membranoberfläche. Am Ende der Synthese sollten verschlossene Poren als selektive Barriere vorliegen. Die Synthese sollte durch eine photoinitierte, vernetzende in-situ Polymerisation in den Poren von Kernspurmembranen erfolgen. Das Haupteinsatzgebiet der hier hergestellten MIP-Kompositmembranen soll die kontinuierliche Stofftrennung von Enantiomeren sein.

Zunächst sollten die verwendeten, unmodifizierten Kernspurmembranen mit Hilfe von REM-Aufnahmen, Gaspermeabilitätsmessungen und Diffusionsmessungen näher charakterisiert werden, um später Einflüsse, die durch die Kernspurmembranen verursacht werden, ausschließen bzw. berücksichtigen zu können.

Anschließend sollten die Kernspurmembranen mit einem Polymer modifiziert werden. Es sollten Kompositmembranen mit molekular geprägten Polymeren (MIP) und zum Vergleich mit nichtgeprägten Polymeren (non-imprinted polymer, NIP) hergestellt werden. Um nur die Poren (partiell) zu füllen und eine Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche so weit wie möglich zu reduzieren, sollte eine neue Synthesemethode entwickelt und etabliert werden.

Bei der Synthese sollte festgestellt werden, ob über die Vorgabe der UV-Bestrahlungszeit die Modifizierung der Kernspurmembran (Funktionalisierungsgrad/degree of grafting DG) genau und reproduzierbar eingestellt werden kann. Dies sollte an Kernspurmembranen mit unterschiedlichen Porendurchmessern untersucht werden.

Die Charakterisierung der hergestellten NIP-/MIP-Kompositmembranen sollte mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen, REM-Aufnahmen, (druckabhängigen) Gaspermeabilitätsmessungen und Diffusionsmessungen erfolgen. Die Kontaktwinkelmessungen sollten zur Bestätigung der Modifizierung dienen. Die REM-Aufnahmen und Gaspermeabilitätsmessungen sollten Informationen über das Porenfüllen; die Membranmorphologie und die äußere MIP-Schicht liefern. Die druckabhängigen Gaspermeabilitätsmessungen sollten Rückschlüsse auf die

Stabilität der Kompositmembranen geben. Die Diffusionsmessungen sollten Informationen über die Trenneigenschaften der MIP-Kompositmembranen gegenüber den NIP-Kompositmembranen liefern.

Bei nicht ausreichender Stabilität zwischen Kernspurmembran und Polymer sollte die Oberfläche der Kernspurmembranen mit einer „Bürsten“-Struktur vormodifiziert werden, um eine bessere Verankerung des Polymers zu erreichen.

Bei der Synthese sollte ebenfalls festgestellt werden, ob über die Vorgabe der UV-Bestrahlungszeit DG der Vormodifizierung der Kernspurmembran genau und reproduzierbar eingestellt werden kann.

Kontaktwinkelmessungen sollten auch hier die Vormodifizierung bestätigen. Mit Hilfe von druckabhängigen Gaspermeabilitätsmessungen sollte überprüft werden, ob durch die Vormodifizierung eine Verbesserung der Stabilität der Kompositmembranen erzielt werden kann.

Zusätzlich sollten MIP und NIP in Partikelform (Bulk-Polymere) hergestellt werden. Diese Synthesen sollten dazu dienen, Informationen über die Größe der Oberfläche und der Porenstruktur zu erhalten. Die Synthese der Bulk-Polymere sollte aus den gleichen Reaktionsmischungen und unter nahezu den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der NIP-/MIP-Kompositmembranen erfolgen, um einen bestmöglichen Vergleich zu gewährleisten.

Da in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk auf der Synthese und der Charakterisierung von NIP-/MIP-Kompositmembranen liegen sollte, ist ein aus der Literatur bekanntes MIP-Standardsystem verwendet worden. Dabei handelt es sich um das System bestehend aus dem funktionellem Monomer Methacrylsäure (*MAA*) und dem vernetzendem Monomer Ethylen-dimethacrylat (*EDMA*). Die radikalische in-situ Polymerisation sollte photoinitiert ablaufen. Zur Wahl standen Benzoinethylether (*BEE*) und Benzophenon (*BP*). Es sollten sowohl polare als auch unpolare Lösungsmittel eingesetzt werden. Die hier synthetisierten MIP-Kompositmembranen sollen in der kontinuierlichen Stofftrennung von Enantiomergemischen eingesetzt werden. Deshalb sollte eine chirale Aminosäure als Testsubstanz ausgesucht werden. Es standen Phenylalanin (*Phe*) und tert.-Butoxycarbonyl-Phenylalanin (*Boc-Phe*) zur Auswahl.

3 Theoretischer Teil

3.1 Definition und Einteilung von Membranen

In dieser Arbeit geht es um die Synthese von Kompositmembranen aus kommerziellen Membranen für einen speziellen Membrantrennungsprozess (Enantiomerentrennung). Es ist schwierig, eine genaue Definition für eine Membran zu geben. Eine allgemeine Definition betrachtet eine Membran als eine selektive Barriere zwischen zwei Phasen. Hierbei handelt es sich jedoch um eine makroskopische Definition, obwohl die Trennung auf mikroskopischem Niveau abläuft. Diese Definition sagt nichts über die Membranstruktur noch über die Membranfunktion aus [6].

Die Abb. 3-1 zeigt eine schematische Darstellung einer Membrantrennung, und in Abb. 3-2 sind die möglichen Phasen während einer Membrantrennung dargestellt. Damit eine Trennung mit einer Membran überhaupt ablaufen kann, wird eine treibende Kraft zwischen den beiden Phasen benötigt. Diese Kraft wird durch einen Konzentrations- (Δc), einen Druck- (Δp), einen Temperaturgradienten (ΔT) oder eine Potentialdifferenz (ΔE) erzeugt.

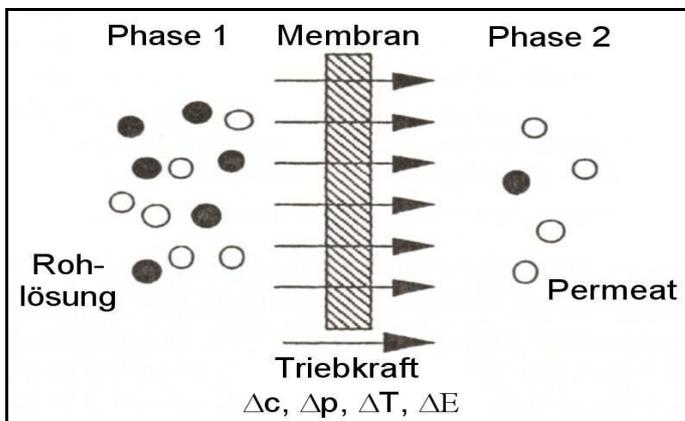


Abb. 3-1. Darstellung eines Zwei-Phasen-Systems getrennt durch eine Membran (nach [6]).

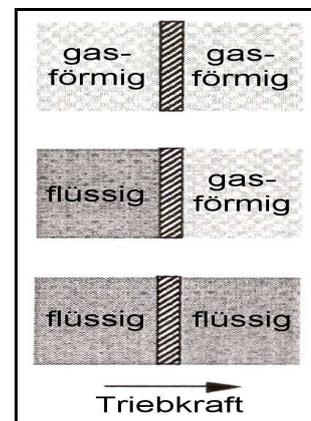


Abb. 3-2. Mögliche Phasen getrennt durch eine Membran.

Für die Einteilung der verschiedenen Membrantypen gibt es keine einheitliche Nomenklatur. Die folgende Übersicht enthält gebräuchliche Bezeichnungen und Kriterien, um Membranen anhand von einzelnen Merkmalen zu beschreiben bzw. zu unterteilen [6,7]:

- Herkunft: biologisch oder synthetisch
- Aggregatzustand: fest oder flüssig
- Material: organisch oder anorganisch

- Barriere: porös (Porendurchmesser ≥ 2 nm) oder dicht/feinporig (Porendurchmessern ≤ 2 nm)
- Struktur (Aufbau): symmetrisch oder asymmetrisch
- elektrochem. Verhalten: ionisch (geladen) oder nichtionisch (ungeladen)
- Zusammensetzung: homogen (Uni-, Interpolymer) oder heterogen (Polymergemisch, Kompositmembran)

Da es sich bei der hier verwendeten Unterteilung der Membranen und Begriffe um keine festgelegte Nomenklatur handelt, kann dies in der Literatur zu Problemen führen, wenn dort andere Membranbezeichnungen verwendet werden.

Eine weitere mögliche Einteilung von Membranen erfolgt anhand der Struktur/Morphologie und dem daraus resultierenden Transportmechanismus. Diese Klassifizierung ist in poröse, nicht-poröse und „Carrier“-Membranen unterteilt, die in Abb. 3-3 grafisch dargestellt sind.

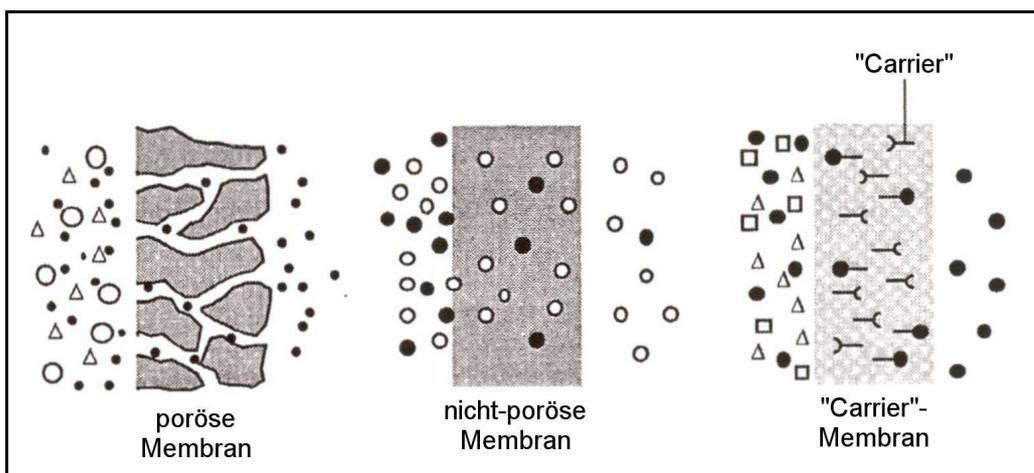


Abb. 3-3. Klassifizierung von Membranen anhand von Struktur/Morphologie und Transportmechanismus (nach [6]).

Aufgrund unterschiedlicher Transportmechanismen der Membranen gibt es auch unterschiedliche Trennmechanismen. Basis für eine Trennung ist in allen Fällen aber ein Gradient zwischen den beiden beteiligten Phasen.

In porösen Membranen erfolgt die Trennung nach dem Größenausschlussverfahren; die porösen Membranen funktionieren also wie ein Sieb. Die Mikro- und die Ultrafiltration basieren auf dem Größenausschlussmechanismus.

Bei den nicht-porösen Membranen und „Carrier“-Membranen basiert die Stofftrennung auf dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Hier werden die zu trennenden Stoffe unterschiedlich

gut von der Membran aufgenommen und durch diese transportiert. Hierzu gehören die Reversosmose, die Pervaporation und die Gastrennung.

Bei den „Carrier“-Membranen unterstützen zusätzlich „Carrier“ den Transport bevorzugter Substanzen durch die Membran. Dabei wird noch zwischen einem „mobilen Carrier“-Transport und einem „fixierten Carrier“-Transport unterschieden, die beide in Abb. 3-4 schematisch dargestellt sind.

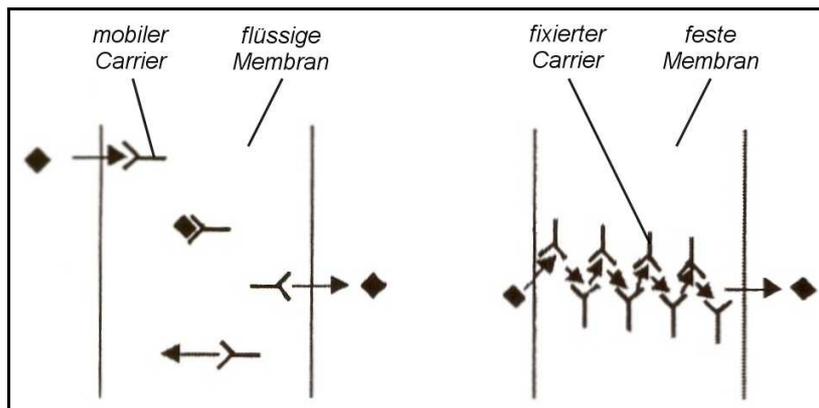


Abb. 3-4. Schematische Darstellung vom „Carrier“-Transport (nach [6]). – links: „mobiler Carrier“-Transport; rechts: „fixierter Carrier“-Transport.

Beim „mobilen Carrier“-Transport (Abb. 3-4 links) wird eine flüssige Membran verwendet, in der der „Carrier“ gelöst und somit frei beweglich, also mobil, vorliegt. Ein Beispiel für so ein System wäre ein U-Rohr, in dem eine organische Flüssigkeit zwei wässrige Flüssigkeiten voneinander trennt. Wenn z. B. Kalium-Ionen in unterschiedlicher Konzentration in den wässrigen Lösungen vorliegen würde, könnte ein 18-Krone-6-Ether als „Carrier“ in der organischen Lösung eingesetzt werden, der das Kalium-Ion auf der einen Seite (hohe Konzentration) aufnimmt und komplexiert, durch die organische Lösung transportiert und an der anderen Seite (niedrige Konzentration) wieder abgibt.

Beim „fixierten Carrier“-Transport (Abb. 3-4 rechts) wird eine feste Membran verwendet, in der der „Carrier“ chemisch oder physikalisch an die Membran gebunden vorliegt. Der „Carrier“ ist fixiert und besitzt nur eine sehr eingeschränkte Mobilität. In diesem Fall erfolgt der Transport der Substanz durch springen von einem „fixierten Carrier“ zum nächsten durch die Membran [6]. In den späteren MIP-(Komposit-)Membranen liegen die „Carrier“ fixiert vor, was zu einem „fixierten Carrier“-Transport führt.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Typ von Ausgangsmembran handelt es sich um eine synthetische, feste, organische, poröse, symmetrische, ungeladene und homogene Membran.

3.2 Molekulares Prägen

Molekulares Prägen (molecular imprinting) ist ein Konzept zur Synthese von substanzspezifischen Erkennungsstellen („Imprints“) in einer Matrix unter Verwendung eines molekularen Templats in einem Formprozess [8]. Die Matrix ist sehr häufig ein Polymer, und es bildet sich ein molekular geprägtes Polymer (molecularly imprinted polymer, MIP). Das MIP besitzt fixierte funktionelle Haft-/Erkennungsgruppen für das Templat in definierter räumlicher Anordnung in Hohlräumen mit definierter Geometrie. Diese geprägten Hohlräume mit definierter Geometrie und fixierten funktionellen Haft-/Erkennungsgruppen werden als „Imprints“ bezeichnet. Nach der Synthese sind die MIPs dann in der Lage, das Templat spezifisch zu erkennen und zu binden. Molekulares Prägen beruht also auf dem Schlüssel-Schloss-Prinzip von EMIL FISCHER [8].

Das dem molekularen Prägen zugrunde liegende Konzept kann in die folgenden drei Schritte unterteilt werden [9]:

- 1.) Bildung eines Komplexes zwischen funktionellem Monomer oder funktionellem Makromolekül und Templat;
- 2.) Vernetzende Copolymerisation und/oder Fixierung dieses Komplexes in einem festen Polymer;
- 3.) Entfernung des Templats aus dem Polymer unter Erhalt der „Imprints“.

Die Herstellung der MIP kann durch Verwendung von funktionellen Monomeren oder bereits vorsynthetisierten Makromolekülen erfolgen. In dieser Arbeit wird ein funktionelles Monomer eingesetzt. In Abb. 3-5 ist das zugehörige Syntheschema dargestellt.

Das molekulare Prägen unter Verwendung eines funktionellen Monomers läuft folgendermaßen ab. Im ersten Schritt bilden das Templat und das funktionelle Monomer in Gegenwart eines Lösungsmittels den funktionellen Monomer-Templat-Komplex aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Im zweiten Schritt werden die geometrische Struktur des Komplexes und die Anordnung der funktionellen Gruppen in einer vernetzenden Copolymerisation mit einem vernetzenden Monomer fixiert. Infolge einer starken Vernetzung wird ein dreidimensionales polymeres Netzwerk mit definierten Hohlräumen, deren Gestalt und Anordnung der funktionellen Gruppen durch das verwendete Templat vorgegeben sind, erhalten. Im letzten Schritt wird dann das Templat durch Extraktion aus dem starren MIP ent-

fernt. Dieses MIP kann dann anschließend das Templat spezifisch in den „Imprints“ binden und andere Moleküle nicht.

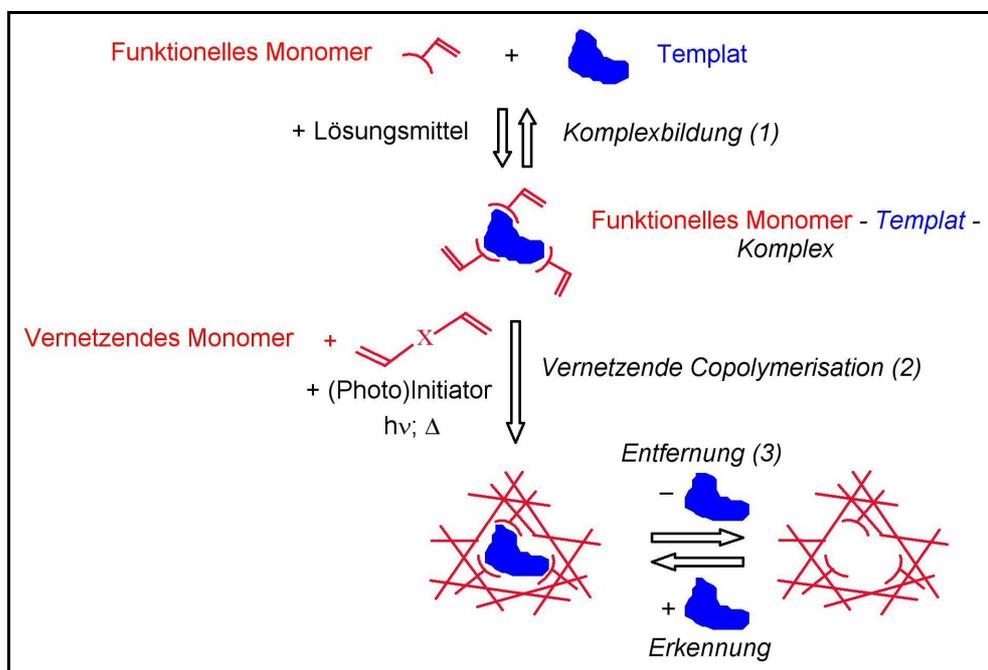


Abb. 3-5. Schematischer Ablauf des molekularen Prägens.

Für das molekulare Prägen können alle bekannten Polymerisationsverfahren verwendet werden, wenn sie das Templat, den gebildeten Komplex und die funktionellen Gruppen nicht beeinflussen. Das hierbei am häufigsten verwendete Polymerisationsverfahren ist die radikalische Polymerisation, da sie vielseitig und einfach anwendbar ist. Weitere Details zum Herstellungsprozess der MIP enthält das Kap. 3.6.

Gegenwärtig gibt es zwei grundlegende Ansätze beim molekularen Prägen, die auf die Bildung des Komplexes zwischen funktionellem Monomer bzw. MIP und Templat beruhen. Dies sind:

- **Kovalenter Ansatz** [10] von GÜNTER WULFF et al., bei dem der Monomer-Templat-Komplex in Lösung durch reversible kovalente Bindungen erhalten wird. Die Templat-Erkennung im MIP hängt später von diesen geprägten Bindungsstellen ab.
- **Nichtkovalenter Ansatz** [11] von KLAUS MOSBACH et al., bei dem der Monomer-Templat-Komplex in Lösung durch nichtkovalente Wechselwirkungen erzeugt wird. Die Templat-Erkennung im MIP beruht später auch auf diesen Wechselwirkungen mit den erzeugten „Imprints“.

Da in dieser Arbeit der nichtkovalente Ansatz verwendet wird, wird auf diesen etwas genauer eingegangen.

Grundsätzlich kann jede Art von nichtkovalenter Wechselwirkung, von denen einige in Abb. 3-6 dargestellt sind, für das molekulare Prägen verwendet werden [11,12]. Es hängt vom funktionellen Monomer und vom Templat ab, welche Wechselwirkungen jeweils die günstigsten sind.

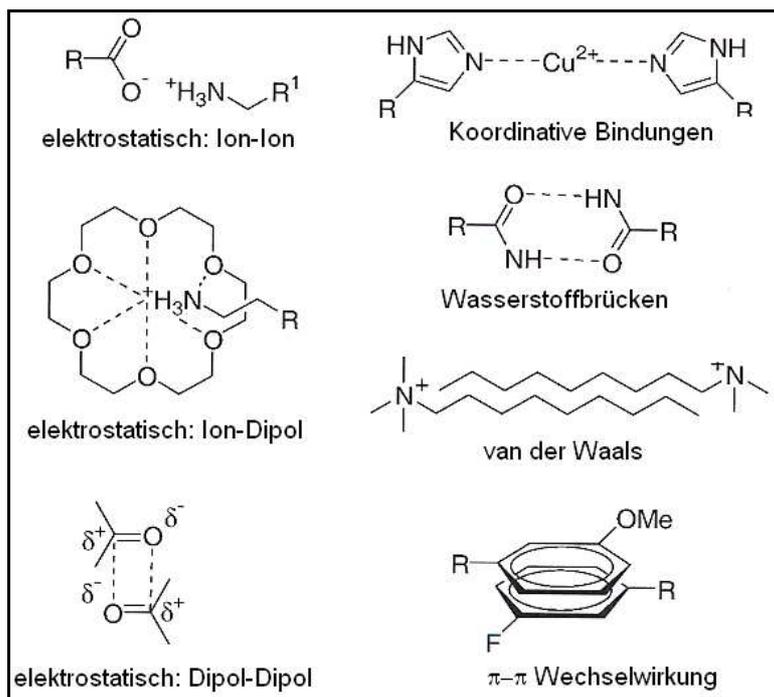


Abb. 3-6. Beispiele für nichtkovalente Wechselwirkungen [12].

Elektrostatische Wechselwirkungen sind für eine präzise molekulare Erkennung nur bedingt nützlich, da ihre Wirkung distanz- und richtungsunabhängig ist. Der Vorteil von ihnen ist aber, dass sie gut für das molekulare Prägen in polaren Lösungsmitteln, z.B. Alkohol oder Wasser, geeignet sind.

Wasserstoffbrückenbindungen sind dagegen sehr effizient für eine molekulare Erkennung, da diese Bindung zwischen der funktionellen Gruppe des Monomers und dem Templat distanz- und richtungsabhängig ist. Daher werden bei der MIP-Synthese bevorzugt Monomere mit funktionellen Gruppen, z.B. Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminogruppe, gewählt.

Ob sich elektrostatische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, hängt von den pK_S -Werten der beteiligten Komponenten ab, da diese die Lage des Protons bestimmen.

Durch Kombination der beschriebenen Wechselwirkungen mit anderen Wechselwirkungen, z.B. hydrophoben, Charge-Transfer- oder van-der-Waals-Wechselwirkungen, kann die Selektivität noch gesteigert werden [13].

Bei der MIP-Synthese spielen folgende Gesichtspunkte eine wichtige Rolle, da sie die späteren Eigenschaften des MIP mit beeinflussen:

- Funktionelles Monomer
- Vernetzendes Monomer
- Stoffmengen-Verhältnisse
- Lösungsmittel
- (Photo)Initiator

Für das nichtkovalente Prägen sind viele funktionelle Monomere kommerziell erhältlich. Ein häufig verwendetes funktionelles Monomer ist Methacrylsäure (MAA), welche als funktionelle Gruppe eine Carboxylgruppe besitzt. Beim molekularen Prägen übernimmt das funktionelle Monomer eine entscheidende Funktion. Die funktionelle Gruppe (Erkennungs- oder Haftgruppe) des Monomers ist für die spätere selektive Erkennung mitverantwortlich, indem es mit dem zu bindenden Substrat, z.B. dem verwendeten Templat, in Wechselwirkung tritt. Diese Wechselwirkung sollte möglichst schnell, kinetisch wenig gehemmt und reversibel sein.

Die Haftgruppen für das spätere Substrat müssen in der richtigen Orientierung zueinander in die Polymerstruktur eingebaut werden, um eine bestmögliche selektive Erkennung im MIP zu erzielen. Daher ist es günstig, wenn mindestens zwei Haftgruppen in dem „Imprint“ für die Erkennung des Substrats vorhanden sind, da dadurch die Selektivität erhöht wird. Es werden also 2:1-Komplexe für die molekulare Erkennung bevorzugt. Die Bildung dieser funktionellen Monomer-Templat-Komplexe vor der vernetzenden Copolymerisation ist die Hauptvoraussetzung für die Bildung der späteren „Imprints“ im MIP. Mit Hilfe von ¹H-NMR-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass diese Komplexe auch während der anschließenden Polymerisation beständig sind [14,15]. Nach der Polymerisation kann das Templat bei Verwendung von nichtkovalenten Wechselwirkungen in der Regel vollständig und leicht von den Haftgruppen abgespalten werden.

Bei Verwendung von nichtkovalenten Wechselwirkungen sollte die Synthese bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, da dann das Gleichgewicht in Richtung des Monomer-Templat-Komplexes verschoben wird. Weitere Informationen zum Monomer-Templat-Komplex sind im Kap. 3.6.3 zu finden, dass sich speziell mit den Komponenten in dieser Arbeit beschäftigt.

Um während der Synthese viele nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen funktionellem Monomer und Templat zu erhalten, muss das funktionelle Monomer in der Polymerisationslösung im Überschuss gegenüber dem Templat vorliegen, um im Gleichgewicht alle Bindungsstellen des Templats vollständig abzusättigen. NICHOLLS et al. haben gezeigt, dass das Verhältnis funktionelles Monomer:Templat die Selektivität entscheidend beeinflusst [16]. Wenn dieses Verhältnis zu gering gewählt wird, ergibt sich keine signifikante Selektivität, da die Anzahl an „Imprints“ zu gering ist. Mit steigendem Verhältnis nimmt die Selektivität bis zu einem Optimum zu. Wenn das Verhältnis größer als dieser Idealwert ist, nimmt die Selektivität infolge zunehmender unspezifischer Bindungsstellen wieder ab. Für die MIP-Synthese gibt es kein einheitliches funktionelles Monomer:Templat-Verhältnis, sondern sollte für jedes System einzeln bestimmt werden. Häufig verwendete funktionelles Monomer:Templat-Verhältnisse für 2:1-Komplexe liegen in der Größenordnung 4:1 [11,16-18].

Die Struktur des Polymernetzwerkes ist beim molekularen Prägen von entscheidender Bedeutung, da sie die „Imprints“ fixiert und die Zugänglichkeit zu diesen steuert. Folgende Aspekte sind dabei besonders wichtig [19]:

- Eine ausreichende Steifheit der Polymerstruktur, damit die „Imprints“ nach der Entfernung des Templats ihre Form beibehalten, da ansonsten die Selektivität verloren geht.
- Eine hohe Flexibilität des Polymernetzwerkes und eine gute Zugänglichkeit zu möglichst vielen „Imprints“, damit später das Substrat in der Lage ist, mit den „Imprints“ schnell und reversibel in Wechselwirkung zu treten.
- Eine ausreichende mechanische und thermische Stabilität des MIP ist auch wichtig.

Die entscheidende Größe bei der Herstellung der Netzwerkstruktur von MIPs mit hoher Selektivität ist die Art und Menge des verwendeten vernetzenden Monomers [20]. Die Hauptaufgaben des vernetzenden Monomers sind die „Imprints“ im Polymer in der gewünschten Geometrie zu fixieren und eine Unlöslichkeit des MIP in den verwendeten Lösungsmitteln zu gewährleisten.

Um trotz einer statistischen Copolymerisation eine homogene Verteilung der Haft-/Erkennungsgruppen des funktionellen Monomers im geprägten Polymernetzwerk zu erzielen und den bevorzugten Einbau eines Monomers im Copolymer zu verhindern, sollten das funktionelle Monomer und das vernetzende Monomer ähnliche Reaktivitäten besitzen. Ein für das molekulare Prägen häufig verwendetes vernetzendes Monomer ist Ethylendimethacrylat (*EDMA*), wenn als funktionelles Monomer *MAA* verwendet wird.

Das stöchiometrische Verhältnis von funktionellem Monomer:vernetzendem Monomer ist auch von entscheidender Bedeutung. Ist der Anteil an funktionellem Monomer zu gering, liegen in dem MIP zu wenige „Imprints“ vor. Ist der Anteil an funktionellem Monomer zu groß, liegen die „Imprints“ so dicht beieinander, dass sie sich gegenseitig behindern. Außerdem ist bei einem zu geringen Anteil an vernetzendem Monomer eine ausreichende Fixierung der „Imprints“ nicht gewährleistet, so dass keine Selektivität im spätern MIP erzielt werden kann. Bei einem zu großen Anteil an vernetzendem Monomer bildet sich ein zu starres Polymernetzwerk aus, so dass das Templat nicht entfernt werden kann bzw. das spätere Substrat die „Imprints“ nicht erreichen kann. Bei der Einstellung des Verhältnisses von funktionellem Monomer:vernetzendem Monomer muss also immer ein Kompromiss zwischen einer starren Anordnung der Polymerketten, die eine hohe Selektivität gewährleistet, und einer guten Flexibilität, die für eine gute Zugänglichkeit der „Imprints“ notwendig ist, gefunden werden. Die beschriebenen Zusammenhänge haben SELLERGREN et al. durch Untersuchung der Abhängigkeit der Selektivität vom Monomerverhältnis im Copolymer für das Monomersystem *MAA/EDMA* mit *L-Phe* als Templat gezeigt [21].

Unterschiedliche Arbeiten haben gezeigt, dass günstige Molverhältnisse für funktionelles Monomer:vernetzendes Monomer im Bereich 3-5:25-30 liegen [11,17,18]. Es gibt aber auch ein Beispiel mit einem Molverhältnis im Bereich 1:1 [22].

Das verwendete Lösungsmittel hat mehrere Aufgaben. Zum einen soll es alle benötigten Komponenten in der Reaktionslösung lösen. Viel wichtiger ist aber, dass das Lösungsmittel Einfluss auf die Bildung der MIP-Morphologie, der Porosität (ϵ) und der „Imprints“ hat.

Das Lösungsmittel kann als Porenbildner fungieren. Während der Polymerisation lagert es sich im Polymer ein. Erst im späteren Trocknungsprozess wird es entfernt und hinterlässt die Poren im Polymer. Bei den meisten Polymermorphologien ist der Einfluss des Lösungsmittels jedoch recht komplex.

Ohne Lösungsmittel würden zu dichte MIP gebildet, aus denen das Templat nicht mehr gut entfernt werden kann bzw. die „Imprints“ später nicht mehr erreicht werden können.

Das verwendete Lösungsmittel beeinflusst auch die Polymernetzwerkstruktur. In unterschiedlichen Lösungsmitteln quellen die Polymere unterschiedlich stark, was auch Auswirkungen auf die „Imprints“ hat. Die Abstände zwischen Haft-/Erkennungsgruppen und Templat sowie die Form der „Imprints“ kann sich ändern, was sich negativ auf die Selektivität auswirken kann. Daher sollten die späteren Stofftrennungen in möglichst demselben oder einem ähnlichen Lösungsmittel durchgeführt werden wie die Synthese der MIP-Materialien.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Morphologie ist in einigen Arbeiten, z. B. von KEMPE und MOSBACH [23], detaillierter untersucht worden.

Die Wahl des Lösungsmittels hängt auch von den beim Prägen genutzten Wechselwirkungen ab. Je protischer das Lösungsmittel ist, desto stärker ist die Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den funktionellen Gruppen vom Monomer bzw. Templat. Diese konkurrierenden Wechselwirkungen behindern jedoch die Bildung des nichtkovalenten Monomer-Templat-Komplexes. In aprotischen Lösungsmitteln wird die Komplexbildung nicht gestört. Hydrophobe Wechselwirkungen werden dagegen von protischen Lösungsmitteln nicht beeinflusst.

Obwohl Wasser viele nichtkovalente Wechselwirkungen behindert, gibt es mehrere Beispiele zur Herstellung nichtkovalenter MIP-Partikel aus wässrigen Systemen [24-26]. Dabei sind in der Regel ionische und hydrophobe Wechselwirkungen zwischen funktionellem Monomer und Templat genutzt worden.

3.3 Molekular geprägte Membranen

Bei einer molekular geprägten Membran handelt es sich um eine Kombination von „konventioneller“ Membran und geprägtem Polymer. Synthesestrategien zur Herstellung von molekular geprägten Membranen basieren entweder auf der Technologie zur Herstellung von „konventionellen“ Membranen oder auf dem Wissensstand zur Herstellung von MIP. Aktuelle Forschungen auf dem Gebiet der molekular geprägten Membranen versuchen diese beiden etablierten Technologien miteinander zu verbinden. Trotzdem spielt die empirische Arbeit auf diesem Gebiet immer noch eine wichtige Rolle.

Es gibt zwei Sorten von molekular geprägten Membranen. Eine molekular geprägte Membran ist entweder vollständig aus dem MIP aufgebaut (reine MIP-Membran [kurz: MIP-Membran]) oder eine existierende Trägermembran wird mit dem MIP modifiziert (MIP-Kompositmembran).

Die Trennleistung einer Membran hängt von einer genau definierten Membranomorphologie und einer genau definierten Trennschicht ab. Ein allgemeines Problem der MIP-Technologie ist aber die gleichzeitige und zufällige Bildung der „Imprints“, des Polymers und der Porenstruktur. Die zufällige Porenverteilung und die ungleichmäßige Zugänglichkeit zu den „Imprints“ im MIP-Material sind charakteristisch für den aktuellen Wissensstand. Dies ist jedoch ungünstig für eine hohe Trennleistung der Membran. Aktuelle Forschungen versuchen, dieses Problem zu lösen.

Drei Strategien werden in Betracht gezogen, um MIP-Membranen bzw. MIP-Kompositmembranen mit genau definierter Morphologie und Trennschicht zu synthetisieren [27]:

1. Herstellung von Membranen aus vorher hergestellten „konventionellen“ MIP, z.B. Partikeln (sequentielles Verfahren);
2. Gleichzeitige Gestaltung der MIP-Erkennung („Imprints“) und der Membranomorphologie (einstufiges Verfahren) (vgl. Kap. 3.3.1);
3. Herstellung der MIP auf oder in existierenden Membranen mit definierter Morphologie (sequentielles Verfahren) (vgl. Kap. 3.3.2).

Für die erste Strategie gibt es bisher nur wenige Beispiele. Dazu gehören das Einbetten von MIP-Partikeln in einen Film, z.B. mit einem Polymer als Klebstoff [28], oder das Erschaffen einer dreidimensionalen Anordnung von MIP-Partikeln, z.B. als Filterkuchen auf einer Membran oder fixiert zwischen zwei Membranen [29,30]. Diese Strategie liefert bisher nur MIP-Membranen mit geringer Homogenität und schlecht definierter Struktur.

Das Hauptproblem bei der MIP-(Komposit-)Membran-Herstellung ist die gleichzeitige Optimierung der MIP-Erkennung und der Membrantransporteigenschaften. Die aussichtsreichsten Ansätze sind zurzeit innovative Herstellungsstrategien, die auf neuartigen Materialien, z.B. Polymerblends, Blockcopolymeren, und der Herstellung von MIP-Kompositmembranen basieren. In Richtung verbesserter MIP-Kompositmembranen kann die Oberflächenfunktionalisierung durch kontrolliertes Pfropfen genutzt werden, um entweder die Porenoberfläche

zu beschichten oder die Poren kontrolliert zu füllen. Auch die Verwendung von vorher hergestellten MIP für Membranen, z. B. durch Einbetten in Filterstrukturen, wird weiter erforscht.

3.3.1 MIP-Membranen

Bei der gleichzeitigen Gestaltung der MIP-Erkennung („Imprints“) und der Membranmorphologie (Strategie 2) gibt es zwei grundlegende Ansätze. Dies sind zum einen die „traditionelle“ in-situ vernetzende Polymerisation und zum anderen die „alternative“ prägende Phaseninversion einer Polymerlösung. Beide Ansätze finden in Gegenwart eines Templats statt. Die Kontrolle der Membrandicke sowie die Synchronisation von Prägung und Membranbildung sind in beiden Fällen von großer Bedeutung, da sie Membranform, -struktur und -funktion steuern.

Bei allen gleichzeitigen Herstellungsverfahren (Strategie 2) ist aber das große Problem, dass die „Imprints“ und die Membranmorphologie im gleichen Schritt gebildet werden. Die Schwierigkeit der Kombination einer hohen Anzahl an „Imprints“ mit einer für die Membrantrennung geeigneten Porenstruktur konnte in allen Ansätzen noch nicht vollständig gelöst werden. Außerdem gibt es nur eine limitierte Anzahl von „Imprints“ infolge einer zufälligen Verteilung dieser im MIP.

3.3.1.1 MIP-Membranen durch in-situ vernetzende Polymerisation

Bei der in-situ vernetzenden Polymerisation werden bereits etablierte MIP-Synthesen zur Partikelherstellung verwendet, um daraus MIP-Membranen herzustellen. Bisher gibt es jedoch nur einige Publikationen zur Herstellung von MIP-Membranen durch eine in-situ vernetzende Polymerisation. Es ist wichtig zu erwähnen, dass während der Polymerisation mehrere Stufen des Prägens, der Polymerstrukturbildung und der Entwicklung der Porenstruktur ablaufen. Diese starten mit primären Aggregaten (Durchmesser 5 ... 30 nm; Mikroporen <2 nm), gefolgt von einer Agglomeration zu Mikroteilchen (Durchmesser 60 ... 500 nm; Meso- und Makroporen 2 ... 200 nm) und eventuell abschließend mit einer Bildung von größeren Agglomeraten (Makroteilchen), wie in Abb. 3-7 grafisch dargestellt ist [31]. Die während der in-situ vernetzenden Polymerisation entstehende Membrandicke liegt im Bereich von einigen μm (60 ... 160 μm [27]), und die sich bildende Porenstruktur ist verantwortlich für die

Trennleistung der Membran. Die Trennleistungen solcher MIP-Membranen sind aber in der Regel recht niedrig, da diese MIP-Membranen ziemlich dick sind. Für höhere Trennleistungen werden daher dünnere MIP-Membranen benötigt.

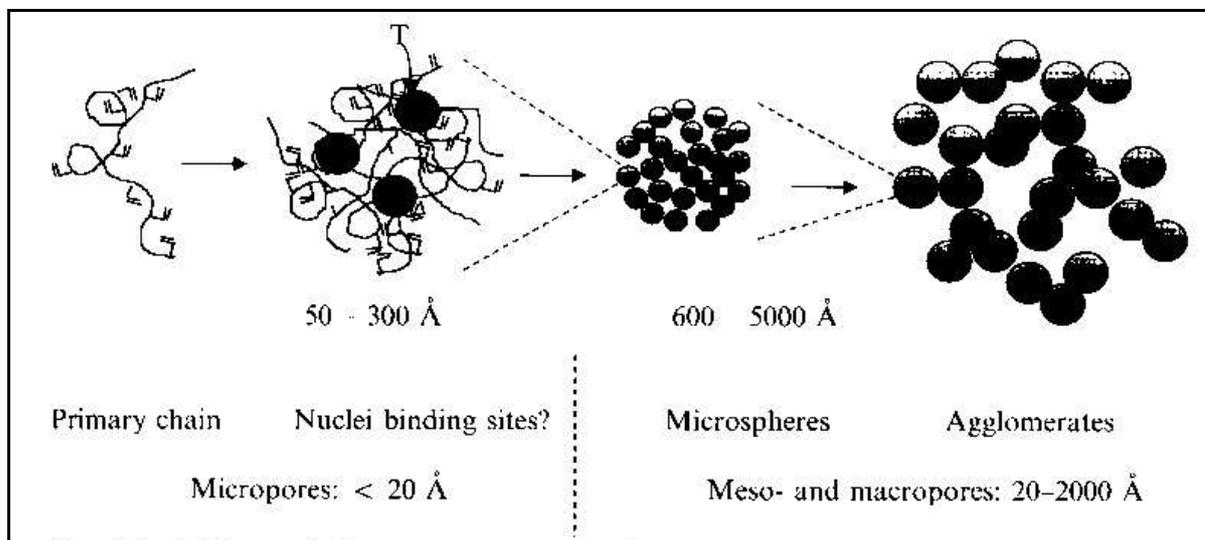


Abb. 3-7. Strukturbildung der MIP-Teilchen [31].

MARX-TIBBON und WILLNER haben MIP-Membranen durch photoinitierte, in-situ vernetzende Polymerisationen einer Reaktionsmischung aus Acrylamid- und Acrylat-Monomeren hergestellt. Die mechanische Stabilität dieser MIP-Membranen ist jedoch schlecht gewesen, was auf die gequollene Membranstruktur zurückgeführt werden konnte [32].

MATHEW-KROTZ und SHEA haben MIP-Membranen aus der Reaktionsmischung *MAA/EDMA*, bei der es sich um eine der Standardmonomermischungen fürs molekulare Prägen handelt, durch eine thermische in-situ vernetzende Copolymerisation hergestellt. Sie erhielten MIP-Membranen mit einer einheitlichen porösen Porenstruktur in einer Größenordnung von $50 \dots 100 \text{ nm}$ [33].

SERGEYEVA et al. haben die Flexibilität und die mechanische Stabilität von MIP-Membranen aus in-situ vernetzenden Copolymerisationen durch den Einsatz von Oligourethan-Acrylat-Makromolekülen in der prägenden Polymerisationsmischung erhöht. Dabei haben sie MIP-Membranen mit Membrandicken zwischen 60 und 120 \mu m erhalten [34,35].

Einen weiteren Schritt in Richtung höherer Membranpermeabilitäten haben KIMARO et al. durch die Verwendung eines Polyesters als Porenbildner zusammen mit Styrol-Monomeren in einer in-situ vernetzenden Copolymerisation erzielt. Es wird davon ausgegangen, dass die

durchgängigen Membrankanäle durch das anschließende Auswaschen des Polyesters aus der MIP-Membran entstanden sind [36].

3.3.1.2 MIP-Membranen durch Phaseninversion von Polymerlösungen

Das Hauptverfahren zur technischen Herstellung von „konventionellen“ Polymermembranen aus synthetischen Polymeren ist der Prozess der Phaseninversion (PI). Dieser startet mit dem Gießen eines flüssigen Polymerfilms aus einer stabilen Polymerlösung, welcher anschließend eine kontrollierte Entmischung durchläuft und als Endergebnis eine poröse Polymermembran bildet. Dieses Verfahren kann auch zur Herstellung von MIP-Membranen verwendet werden. Anstelle der in-situ vernetzenden Polymerisation wird bei diesem „alternativen“ prägenden Prozess die Verfestigung eines existierenden, zum Prägen geeigneten Polymers genutzt. Bei der „alternativen“ prägenden PI von Polymerlösungen werden die MIP-Erkennung („Imprints“) und die Membranomorphologie gleichzeitig hergestellt. Trotzdem handelt es sich bei dem gesamten Herstellungsverfahren um einen zweistufigen Prozess, da in einem ersten Schritt zunächst das später verwendete Polymer synthetisiert werden muss. Die PI kann auf drei Arten erzeugt werden, die unterschiedliche Porenstrukturen liefern [27,37,38]:

1. **„Verdampfungsinduzierte PI“** – Membranbildung erfolgt durch Verdunstung des Lösungsmittels aus dem gegossenen flüssigen Polymerfilm;
2. **„Fällungsmittelinduzierte PI“** – Membranbildung erfolgt durch Austausch des Lösungsmittels gegen ein Fällungsmittel; der gegossene flüssige Polymerfilm wird in Kontakt mit dem Fällungsbad gebracht, was zur Polymerfällung führt;
3. **„Thermisch induzierte PI“** – Membranbildung erfolgt durch Abschrecken des gegossenen flüssigen Polymerfilms; die Temperaturenniedrigung löst die Polymerfällung aus.

Die „thermisch induzierte PI“ hat bis zum jetzigen Zeitpunkt bei der Herstellung von MIP-Membranen noch keine Anwendung gefunden. Ursache dafür wird vermutlich die erhöhte Ausgangstemperatur der Polymerlösung sein, was sich negativ auf die Stabilität des funktionellen Monomer-Templat-Komplexes auswirkt [38].

Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese von MIP-Membranen durch prägende „verdampfungsinduzierte PI“ sind durch YOSHIKAWA et al. erfolgt. Diese haben speziell hergestellte Polystyrol-Harze mit Erkennungsgruppen für Peptide verwendet, die zusammen mit einem

Matrixpolymer und einem Templat in einer „verdampfungsinduzierten PI“ in MIP-Membranen umgewandelt worden sind [39-51]. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Permeabilität von diesen MIP-Membranen deutlich höher gewesen ist als die vergleichbarer ungeprägter Membranen. Das Templat wirkt somit vermutlich auch als Porenbildner. Diese MIP-Membranen besitzen anscheinend eine mikroporöse Struktur. Die geprägte Spezifität in den MIP-Membranen wird durch die Größe und Form der Erkennungsgruppe beeinflusst und die spezifische MIP-Mikroporenstruktur durch das verwendete Matrixpolymer.

Grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der Herstellung von MIP-Membranen durch prägende „fällungsmittelinduzierte PI“ sind durch KOBAYASHI et al. erfolgt. Hier sind funktionelle Acrylnitril-Acrylsäure-Copolymere und ein Templat verwendet worden, die durch die „fällungsmittelinduzierten PI“ in asymmetrische MIP-Membranen umgewandelt worden sind [52-58]. Eine erhöhte Kapazität und Selektivität der MIP-Membranen gegenüber nichtgeprägten (non-imprinted) Membranen (NIP-Membranen) konnte nachgewiesen werden. Weitere Arbeitsgruppen, wie z.B. ULBRICHT et al. [38] oder TROTTA et al. [59], haben auch die prägende „fällungsmittelinduzierte PI“ zur Herstellung von MIP-Membranen verwendet.

In der Zwischenzeit konnte die Polymerauswahl für die prägende PI auf die meisten kommerziell verwendeten Membranmaterialien ausgeweitet werden. Dazu gehören z.B. Celluloseacetat [38,60,61], Polyamid [62,63], Polyacrylnitril [63] und Polysulfon [48,57,63].

Die meisten durch „alternative“ prägende PI hergestellten MIP-Membranen verlieren in organischer Umgebung ihre Trenneigenschaften, in wässriger Lösung weitestgehend nicht. Durch Polymerquellung und Umorientierung der Polymerketten scheint die Membran die Prägeinformationen/„Imprints“ zu verlieren [41]. Das Polymer liegt im Gegensatz zu den Polymeren aus den in-situ vernetzenden Polymerisationen nicht vernetzt vor und kann somit seine Struktur in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich stark ändern, was dann zum Verlust der molekularen Erkennung führt.

Die Vorteile der „konventionellen“ Membranherstellungstechnologie durch PI zur Erzeugung von genau definierten Porenstrukturen konnten bisher noch nicht vollständig auf die Herstellung von MIP-Membranen überführt werden. Der Grund liegt in den Synthesebedingungen. Die Bedingungen für die optimale Gestaltung der „Imprints“ im MIP, die einen entscheidenden Einfluss auf die Trenneigenschaften der MIP-Membran hat, sind häufig nicht kompatibel mit den Bedingungen für eine optimale Porenstruktur. Die mit der PI erhaltenen Membran-

dicken liegen im Bereich $> 100 \mu\text{m}$ [27] und sind damit ziemlich dick. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass die Verfestigung von vorher synthetisierten Polymeren, die zum Prägen geeignet sind, eine Alternative zur gewöhnlich verwendeten in-situ vernetzenden Polymerisation für die MIP-Herstellung ist.

3.3.2 MIP-Kompositmembranen

In jüngerer Zeit entwickelte Verfahren zur Molekültrennung, z.B. durch Reversosmose, Nanofiltration, Pervaporation oder Membranadsorption, verwenden „konventionelle“ Kompositmembranen, bei denen optimierte, poröse Trägermembranen mit einer geeigneten dünnen und selektiven Schicht funktionalisiert sind. Entsprechend sollte die Herstellung von MIP-Kompositmembranen aus einer Trägermembran und einem MIP eine Variante sein, die Porenstruktur der Membran und die MIP-Erkennung sequentiell und durch zwei unterschiedliche Materialien herzustellen. Um eine Trägermembran mit einem MIP zu funktionalisieren, wird in der Regel eine radikalische Polymerisation verwendet. Die entstehende MIP-Schicht kann dann entweder kovalent (Pfcopolymerisation) oder durch Adhäsion an der Oberfläche des Trägermaterials gebunden sein. Die MIP-Kompositmembranen können in drei Kategorien unterteilt werden:

1. **Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen:** Auf der oberen äußeren Oberfläche der verwendeten Trägermembran wird eine dünne MIP-Schicht aufgebracht;
2. **Porengefüllte MIP-Kompositmembranen:** Die Poren der verwendeten Trägermembran werden mit dem MIP gefüllt;
3. **Poröse Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen:** Auf die innere und äußere Oberfläche einer porösen Trägermembran wird eine dünne MIP-Schicht aufgebracht.

MIP-Kompositmembranen erlauben es, die Porenstruktur (Barriereporengröße) und die Schichttopologie (symmetrisch oder asymmetrisch) der Trägermembran zu nutzen. Ebenfalls erlaubt es diese Variante, die Lage des MIP auf (asymmetrisch) oder in (symmetrisch) der Trägermembran festzulegen. Es können unterschiedliche MIP-Membran-Typen hergestellt werden, bei denen das MIP entweder als selektive Barriere (Dünnschicht-MIP-Kompositmembran), als selektive Transportphase (porengefüllte MIP-Kompositmembran) oder als Affinitätsadsorbenschicht (poröse Dünnschicht-MIP-Kompositmembran) fungiert.

3.3.2.1 Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen

Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen mit einer möglichst dünnen MIP-Schicht, die als selektive Barriere wirkt, sollten eine viel höhere Membranpermeabilität ermöglichen als reine MIP-Membranen. HONG et al. [64] synthetisierten solche Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen für die zu prägenden Substanzen Theophyllin und Koffein durch eine photoinitierte, in-situ vernetzende Copolymerisationen von *MAA/EDMA*-Mischungen auf der Oberseite einer asymmetrischen Aluminiummembran. Anschließende Gaspermeabilitätsmessungen haben auf defektfreie Membranen hingedeutet.

3.3.2.2 Porengefüllte MIP-Kompositmembranen

Bei den ersten Versuchen zur Herstellung von porengefüllten MIP-Kompositmembranen sind etablierte MIP-Synthesemischungen in mm-dicken Glasfiltern mit unterschiedlichen Templaten prägend polymerisiert worden, um deren Poren zu füllen [65-67]. Später haben DZGOEV und HAUPT [68] die Reaktionsmischungen in symmetrische Polypropylen-Mikrofiltrationsmembranen gefüllt und danach eine vernetzende Copolymerisation mit einem funktionellen Polyacrylat zum Prägen von geschütztem Tyrosin durchgeführt. In allen Fällen sind dicke symmetrische MIP-Kompositmembranen erhalten worden, in denen alle Poren des Trägermaterials hauptsächlich mit meso- und mikroporösen MIP gefüllt gewesen sind. HATTORI et al. [69,70] haben kommerzielle Cellulose-Dialyse-Membranen als Basismaterial verwendet, um ein MIP für Theophyllin durch eine zweistufige Pfropfcopolymerisation in der dünnen mesoporösen Barrierschicht der Membran zu erzeugen. Eine weitere Variante ist das Füllen der zylindrischen und einheitlichen Poren von dünnen Kernspurmembranen mit dem MIP [71].

3.3.2.3 Poröse Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen

Poröse Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen sind entwickelt worden, um MIP-Membran-Adsorber mit hoher Leistung zu erhalten [65,72-75]. Die innere und äußere Oberfläche des Trägermaterials wird gleichmäßig und reproduzierbar mit einer dünnen MIP-Schicht beschichtet. Die Struktur des Trägermaterials kann genutzt werden, um sowohl die Porengröße für die Permeabilität als auch die innere Oberfläche für die Bindungskapazität der

gewünschten Anwendung anzupassen. Die Verwendung eines an der Oberfläche des Trägermaterials adsorbierten Photoinitiators liefert bei einer photoinitierten, vernetzenden Copolymerisation sehr dünne MIP-Schichten, die entweder kovalent oder durch Adhäsion mit der Oberfläche des Trägermaterials verankert sind und die gesamte Oberfläche des Trägermaterials bedecken [73]. Es hat sich gezeigt, dass auch bei Schichtdicken unter 10 nm gute Trennbedingungen erzielt werden können [27]. Hydrophile, dünne Schichten auf der Oberfläche des Trägermaterials können auch als Matrix für eine anschließende prägende vernetzende Copolymerisation oder zur Minimierung der nicht-spezifischen Bindungen während einer Festphasenextraktion genutzt werden [74]. Unter Verwendung solcher neuartiger Kompositmembranen könnte eine verbesserte MIP-Membranleistung, besonders eine höhere Templatspezifität, erzielt werden.

3.4 Transportverhalten in MIP-(Komposit-)Membranen

Wie bereits erwähnt, ist eine MIP-(Komposit-)Membran eine Membran, die entweder nur aus einem MIP besteht (reine MIP-Membran) oder eine Kombination von einer Trägermembran und einem MIP ist (MIP-Kompositmembran). Daher kann das spezifische Binden des Templats auf oder in der Membran stattfinden. Wenn das Binden des Templats an die MIP-Erkennungsstellen („Imprints“) mit einem selektiven Transport durch die MIP-(Komposit-)Membran verknüpft werden kann, ermöglicht das eine MIP-Membrantrennung. Die Transportwege in einer Membran können entweder das freie Volumen zwischen den Polymerketten, der Lösungsmittelanteil in einem gequollenen Polymergel oder verbundene Poren in einem festen Polymer sein. Wenn „Imprints“ in der MIP-(Komposit-)Membran vorhanden sind, können zwei Hauptmechanismen für einen selektiven Templat-Transport beobachtet werden:

- Fall 1: Erleichterte Permeation, verursacht durch eine bevorzugte Sorption des Templats an die Affinitätsbindungen – kein oder langsamerer Transport von anderen Teilchen.
- Fall 2: Keine oder verzögerte Permeation, verursacht durch die Affinitätsbindungen – schnellerer Transport von anderen Teilchen bis eine Sättigung der „Imprints“ mit dem Templat erreicht ist.

In beiden Fällen ist die Kontrolle der Membran-Porosität, der Zugänglichkeit der „Imprints“ und der MIP-Spezifität eine Hauptvoraussetzung, um effizienten und selektiven Transport durch eine MIP-(Komposit-)Membran zu erreichen (vgl. Abb. 3-8).

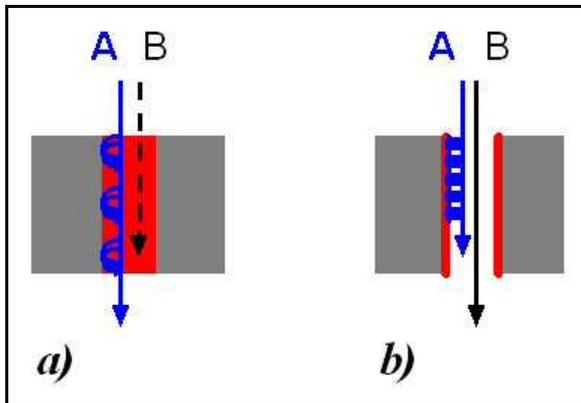


Abb. 3-8. Trennmechanismen für MIP-(Komposit-)Membranen mit MIP-Erkennungsstellen („Imprints“) für Substanz A [27]. –
 (a) erleichtertes Transport von A durch Binden/Desorption an „Imprints“ – „fixierte Carrier“-Membran;
 (b) verzögerter Transport von A entweder durch Binden oder Binden/Desorption an „Imprints“ auf der Oberfläche von durchgängigen Membranporen – Membranadsorber.

Bei ausschließlich feinporigen MIP-Membranen kann das Binden des Templats an die „Imprints“ zum einen das Porennetzwerk und die Barriereigenschaften signifikant ändern, z. B. durch ein verändertes Quellverhalten, was eine Änderung der Membranpermeabilität und der Porengröße verursacht („Gate-Effekt“).

Zum anderen kann der Transport des Templats in feinporigen MIP-(Komposit-)Membranen in Abhängigkeit von der Konzentration und Verteilung der „Imprints“ durch einen erleichterten „fixierten Carrier“-Transport (Fall 1) infolge von Wechselwirkungen mit den „Imprints“ erfolgen (vgl. Abb. 3-8 a). Aufgrund der Kombination mit nichtselektiver Diffusion kann eine Trennselektivität nur für relativ kleine Durchmesser der durchgängigen Membranporen erreicht werden (mikroporöse MIP-(Komposit-)Membranen).

In MIP-(Komposit-)Membranen mit zu großen durchgängigen Membranporen (makroporöse MIP-(Komposit-)Membranen) kann der unselektive Transport durch die Membran infolge von Diffusion und Konvektion nur durch selektive Templat-Bindungen an zugängliche „Imprints“ kompensiert werden (vgl. Abb. 3-8 b). Das verursacht zunächst einen verzögerten Templat-Transport (Fall 2), gefolgt von einem Templat-Durchbruch, wenn die Bindungskapazität erreicht worden ist. Die Trenneffizienz wird hauptsächlich durch die MIP-Erkennungs-

stellen-Kapazität festgelegt. Da hier die Selektivität durch spezifische Adsorption verliehen wird, können die makroporösen MIP-(Komposit-)Membranen auch als Membranadsorber bezeichnet werden [76].

3.4.1 Gate-Effekt

Bei MIP konnte ein signifikantes templatinduziertes Schrumpfen oder Quellen des Polymers beobachtet werden [77]. Das Binden des Templats an die „Imprints“ in mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen ändert die Struktur des Porennetzwerkes, was entweder die Membranpermeabilität erhöht oder verringert. Dies ist mit geladenen und ungeladenen Spezies bestätigt worden. Es wird angenommen, dass in Abhängigkeit von den spezifischen Bindungen in der MIP-(Komposit-)Membran Transportwege durch die Membran geöffnet oder geschlossen werden können [27]. Dieses Phänomen wird als „Gate-Effekt“ bezeichnet. Für herkömmliche synthetische Membranen, die nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus wirken, ist dieses Phänomen bekannt. Die Sorption eines bevorzugten Teilchens in der Membran führt zu einer Quellung, die auch einen Transport von wenig bevorzugten Teilchen ermöglicht. Dies führt jedoch zu einer Abnahme der Trennselektivität der Membran [78]. In mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen könnte das Phänomen des „Gate-Effekts“ unter Berücksichtigung der „Imprints“ spezifisch sein und zum Erhöhen der Trennselektivität und Permeabilität genutzt werden, was aber noch genauer untersucht werden muss. Porengefüllte MIP-(Komposit-)Membranen könnten letztendlich den Einsatz des „Gate-Effekts“ im MIP für effiziente Trennungen ermöglichen.

Ein überzeugender Nachweis für den „Gate-Effekt“ sind die Ergebnisse von HATTORI et al. [69,70] mit porengefüllten MIP-Kompositmembranen gewesen. Es konnte eine Änderung des Substanztransports in Abhängigkeit vom Binden eines Templats an die „Imprints“ beobachtet werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit eines anderen Teilchens (Creatinin) ist in Gegenwart des Templats (Theophyllin) auf das 1,23-fache erhöht worden. Ohne Templat konnte keine Zunahme der ursprünglichen Diffusionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Andere Studien haben ebenfalls gezeigt, dass das Hinzufügen eines Templats (Atrazin) zu einer Zunahme der Transportgeschwindigkeit einer anderen Substanz (p-Nitrophenol) durch eine MIP-Membran führt [65,67].

3.4.2 Transport in mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen

MIP-Membranen, die durch eine in-situ Polymerisation in der Gegenwart von verschiedenen Templaten hergestellt worden sind, haben alle ein ähnliches Transportverhalten gezeigt. Im Vergleich mit anderen Substanzen konnte ein schnellerer Transport des Templats beobachtet werden. Dies kann mit einem erleichterten „fixierten Carrier“-Transport erklärt werden.

MARX-TIBBON und WILLNER haben in einer Studie gezeigt, dass MIP-Membranen, die aus einem photoreaktivem Polyacrylat/Amid-System im zwitterionischen Zustand mit Tryptophan geprägt worden sind, eine spezifische Permeabilität für Tryptophan besitzen. Diese spezifische Permeabilität konnte durch Lichtbestrahlung der Membran „ausgelöscht“ werden, da eine Isomerisierung der funktionellen Gruppen in die ungeladene Spiropyran-Form erfolgte. Nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus kann dies als Beweis gewertet werden, dass spezifische Sorption in der Membran zu spezifischen Transport durch die Membran führen kann [32].

Für MIP-Membranen, die durch in-situ Polymerisation aus der Standardmonomerlösung *MAA/EDMA* in Gegenwart des Templats 9-Ethyladenin hergestellt worden sind, konnte eine signifikante Transportselektivität für die Templatderivate Adenin und Adenosin im Vergleich zu den jeweiligen Guanin-Derivaten beobachtet werden [33].

MIP-Membranen, die durch eine Copolymerisation in Gegenwart vom Templat UO_2^{2+} und eines Porenbildners hergestellt worden sind, haben eine hohe Selektivität für UO_2^{2+} im Vergleich mit Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} und Cu^{2+} bei gleichzeitig hohen Permeabilitäten gezeigt. Dies kann durch die selektive Bindung von UO_2^{2+} an die „Imprints“ entlang der gebildeten Kanäle erklärt werden. [36].

Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen aus einer *MAA/EDMA*-Mischung mit dem Templat Theophyllin besitzen eine höhere Permeabilität als dickere selbsttragende Filme aus ähnlichen Polymeren. Die umgekehrte Abhängigkeit des Selektivitätsfaktors von der Ausgangskonzentration steht im Einklang mit dem erleichterten „fixierten Carrier“-Transportmechanismus durch fixierte „Imprints“ im MIP. Dies konnte bisher nur in dieser Studie eindeutig nachgewiesen werden [64].

Für porengefüllte Kompositmembranen konnte aus Einzelstofftrennungen eine Enantioselektivität, d.h. ein erhöhter Fluss des Templats, für die MIP-Membranen ermittelt werden. Die NIP-Membranen haben den gleichen Fluss für D- und L-Enantiomer gezeigt. In Experimenten mit Enantiomerenmischungen, d.h. unter realen Bedingungen für die Enantiomerentrennung, konnte keine Selektivität beobachtet werden [68], was vermutlich mit nichtselektiven Trans-

portwegen auf Grund von ungleichmäßigem/unvollständigem Füllen der Poren erklärt werden kann und im Einklang mit den hohen Flüssen steht.

Für mikroporöse MIP-Membranen sind bisher noch keine detaillierten Porenmorphologieanalysen durchgeführt worden. Porositätsdaten von MIP, z.B. durch BET-Analysen, liefern Beweise, dass „Imprints“ einen signifikanten Teil der Mikroporenfraktion bilden, welche in NIP-Materialien nicht vorhanden sind. Grundlegende Informationen über die MIP-Membranmorphologie könnte die Durchströmungsporometrie liefern, die die durchgängigen Poren in der Membran analysiert.

Das Prägen in mikroporösem Material kann auch einen Beitrag zur Zugänglichkeit von Poren bewirken. Daten von PILETSKY et al. [65,67] und YOSHIKAWA et al. [44] haben gezeigt, dass eine signifikante Permeabilität nur bei mikroporösen MIP-Membranen nicht aber bei mikroporösen NIP-Membranen wahrgenommen werden konnte. Diese Daten und die Bestätigung von nahezu „porenfreien“ Strukturen [64] weisen auf die Abwesenheit von großen, durchgängigen Poren hin. Daher findet der Transport möglicherweise tatsächlich an den „Imprints“ in den Mikroporen mit Durchmessern kleiner 2 nm statt.

Templatgrößen- oder funktionspezifische Transportkanäle sind als zusätzlicher Beitrag zur MIP-Membranselektivität vorgeschlagen worden [65], was durch weitere systematische Untersuchungen noch bestätigt werden muss.

Ein statisches Modell zur Beschreibung der Stofftrennung mit mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen basiert auf Affinitätsbindungen an den Wänden von permanenten Poren, was entweder den Templat-Transport erleichtert oder verzögert. Die kritischen Parameter sind die Affinität und die Dichte der „Imprints“. Mit steigender MIP-Erkennungsstellendichte nimmt der Beitrag des erleichterten „fixierten Carrier“-Transports ebenfalls zu [79]. Wenn die „Imprints“ hauptsächlich in sehr kleinen Poren (Durchmesser von wenigen nm) lokalisiert sind, wird diese Voraussetzung erfüllt, da eine Wechselwirkung zwischen zu trennenden Substanzen und „Imprints“ sehr wahrscheinlich ist.

Ein dynamisches Modell, dass die Anpassung der Mikroporenstruktur an die Umgebungsbedingungen auf Grund von Wechselwirkungen mit den Teilchen, im speziellen mit dem Templat, betrachtet, scheint realistischer, um Stofftrennungen mit mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen zu verstehen. Feste poröse Polymere, hergestellt durch in-situ Polymerisation oder PI, haben eine mehr oder weniger flexible Porenstruktur auf Grund von Solvatisierung. Der „Gate-Effekt“ in mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen beeinflusst die Poren-

struktur zusätzlich. Beides kann Einfluss auf die Trennselektivität und Permeabilität haben. Trotzdem könnte auch erleichterter Transport in dem dynamischen Modell vorkommen. Die „fixierten Carrier“ besitzen aufgrund einer Flexibilität der Polymer-/Porenstruktur im gequollenen Zustand auch eine eingeschränkte Mobilität, im ungequollenen dagegen nicht [6].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Permselectivität in mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen auf bevorzugtes und reversibles Binden und Dissoziieren zwischen Templat und „Imprints“ (Carrier) im MIP basiert, so dass Wege zum selektiven trans-Membrantransport zur Verfügung gestellt werden. Das unterschiedliche Verhalten von mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen, hergestellt aus verschiedenen Materialien und nach unterschiedlichen Verfahren, geprägt mit unterschiedlichen Templaten und untersucht unter unterschiedlichen Bedingungen, zeigt die Notwendigkeit von weiteren detaillierten Untersuchungen der Membranstruktur. Genauso muss eine detaillierte Transportcharakterisierung von genau definierten Membranen aus kontrollierten Verfahren mit speziellem Fokus auf dynamische Effekte auf die Mikroporenstruktur durchgeführt werden.

3.4.3 Transport in makroporösen MIP-(Komposit-)Membranen

Mit makroporösen MIP-(Komposit-)Membranen kann eine molekulare Trennung nur durch Wechselwirkung mit dem Membranmaterial erreicht werden. Konvektiver Fluss durch die Membran kann als zusätzliche Triebkraft für Transport und Trennung genutzt werden. Makroporöse MIP-(Komposit-)Membranen können für eine kontinuierliche Trennung infolge eines erleichterten Transports einer Substanz nicht verwendet werden, da der konvektive Fluss den Diffusionswiderstand eliminiert. Sie können aber gut als Membranadsorber verwendet werden. Die Trennung erfolgt durch Adsorption einer Substanz an den „Imprints“. Für die Trennleistung und -selektivität sind Bindungsaffinität und -kapazität der „Imprints“ wichtig, besonders wenn die Membranen mit etablierten oder konkurrierenden Adsorbentien, wie Partikeln oder Monolithen, verglichen werden. Die Vorteile der Membranen im Vergleich zu anderen Adsorbentien sind eine höhere selektive Bindungskapazität bei einem hohen Durchsatz [76,80]. Mit MIP-Membranen könnte die molekulare Selektivität der „Imprints“, d.h. die Effizienz des molekularen Prägens, maßgeschneidert werden. Für MIP- Membranadsorbentien wie auch andere Membranadsorbentien ist die Porenmorphologie von großer Bedeutung und muss entsprechend eingestellt werden. Die Mikroporenfraktion bestimmt die Bindungskapazität

und eine verbundene Makroporenfraktion ist notwendig für einen effizienten Transmembran-Transport und eine Eliminierung des Diffusionswiderstandes.

MIP-Partikel-Kompositmembranen mit einer makroporösen Fraktion sind als Adsorber untersucht worden. Die Permeabilitäten und Bindungsstellenzugänglichkeiten sind relativ gering gewesen, die am Ende erzielten Bindungskapazitäten aber ziemlich hoch [29]. MIP-Membranadsorber sind auch über die „alternative“ prägende PI hergestellt worden [52,53,57,59,62,75]. Auch bei diesen Membranen ist das größte Problem der geringe Fluss gewesen. Trotzdem sind die Bindungskapazitäten ziemlich hoch gewesen. Dünnschicht-MIP-Kompositmembranen können ebenfalls als Membranadsorber eingesetzt werden [72-74]. Hier ergeben sich Membranadsorber mit hohen Bindungskapazitäten, aber auch die Membranpermeabilitäten sind hoch. Im Vergleich mit etablierten Adsorbentien müssen die Bindungskapazitäten in allen drei Fällen jedoch noch erhöht werden; die Bindungsselektivitäten dagegen sind recht viel versprechend.

3.5 Anwendungspotential von MIP-(Komposit-)Membranen

Der entscheidende Vorteil von MIP-(Komposit-)Membranen ist das Zusammenspiel von selektiver Trennung durch geprägte Erkennungsstellen („Imprints“) und Transmembran-Transport von Molekülen. Dies sollte sie überlegen machen gegenüber den neuesten synthetischen Trennmembranen, die bereits in unterschiedlichen Industriezweigen verwendet werden. Viele Anwendungen können für MIP-(Komposit-)Membranen vorhergesehen werden, wenn die einzigartigen Erkennungseigenschaften der MIP erfolgreich mit herkömmlichen Materialien und Herstellungsverfahren kombiniert werden können [81]. MIP-(Komposit-)Membranen sind auf dem Weg, das Potential der MIP mit den einzigartigen Vorteilen der Membrantechnologie [65] zu kombinieren. Der Vorteil von ihnen ist, dass sie leicht und effizient in unterschiedliche bereits existierende oder neue technische Prozesse integriert werden können und einen hohen Durchsatz ermöglichen.

Die Integration von MIP-(Komposit-)Membranen in Trennmedien oder Prozessintensivierung ist der nächste notwendige Schritt zur Etablierung der MIP-Technologie [82]. Dazu gehören diskontinuierliche, halbkontinuierliche und kontinuierliche Trenneinheiten und Reaktorsysteme. Solche Systeme basieren entweder auf ziemlich einfachen Kombinationen von MIP-Partikeln und Membranen, bei denen die Membran die Partikel im System zurückhält, oder

auf der Immobilisierung von MIPs in Membranen in Richtung maßgeschneiderten Trennmembranen mit passenden Transporteigenschaften.

Viel versprechende kontinuierliche Trennungen mit MIP-(Komposit-)Membranen sind z.B. die Auftrennung von Enantiomergemischen oder die Produktabtrennung von Bioreaktoren. Diese Trennprozesse können ohne einen Phasenwechsel, bei niedrigen Temperaturen und geringem Energieverbrauch ablaufen. Die Kombination von MIP-Membrantechnologie mit technischen Membranmodulen ist der nächste Schritt, um effiziente Trennleistungen zu erhalten. Besonders für Trennungen unter Verwendung von mikroporösen MIP-(Komposit-)Membranen mit geringer Permeabilität könnte die Herstellung von Hohlfasermembranen als Mittel dienen, um die Membranfläche pro Volumeneinheit zu erhöhen. Wenn der Fluss durch MIP-(Komposit-)Membranen ohne Beeinträchtigung der Selektivität erhöht werden könnte und diese Leistung über einen längeren Zeitraum unter technischen Bedingungen aufrechterhalten werden könnte, würden diese neuartigen Materialien sofort praktische Relevanz in der Trenntechnik erzielen.

MIP-Membranadsorber für die spezifische Probenanreicherung von großen Volumen durch Festphasenextraktion sind die ersten realen Anwendungsbeispiele. Ein großer Vorteil dieser Membranen bzw. Membranstapel gegenüber Adsorberpartikel sind eine schnellere Equilibrierung und die Verwendung von weniger Eluierungsmittel, so dass das Zielprodukt in schnellerer Zeit und höherer Konzentration erhalten werden kann. Weitere Anwendungen, z. B. in der Membranchromatographie, werden folgen [76,80].

3.6 Gesichtspunkte bei der Synthese

Nachdem bisher im theoretischen Teil weitestgehend eine allgemeine Betrachtung stattgefunden hat, beschäftigt sich dieses Kapitel mit Gesichtspunkten, die sich speziell mit der Synthese in dieser Arbeit beschäftigen. Dabei geht es um die verwendeten Materialien und Chemikalien, den sich bildenden Monomer-Templat-Komplex und die eingesetzten Polymerisationen und Techniken.

3.6.1 Kernspurmembranen

Kernspurmembranen, die auch als Kapillarporenmembranen bezeichnet werden, sind Membranen mit zylindrischen Poren. Die Bezeichnung Kernspurmembran bezieht sich auf das verwendete Herstellungsverfahren und die Bezeichnung Kapillarporenmembran auf die Geometrie der entstehenden Poren. Bekannte Kernspurmembranen sind RoTrac[®] und Nuclepore[®]. Sie werden durch Verwendung des Kernspur-Verfahrens (track-etching) hergestellt, bei dem es sich um ein chemisches Verfahren zur Herstellung von Membranen mit einheitlichen zylindrischen Kapillarporen handelt [83]. Die Abb. 3-9 zeigt REM-Aufnahmen von Kernspurmembranen.

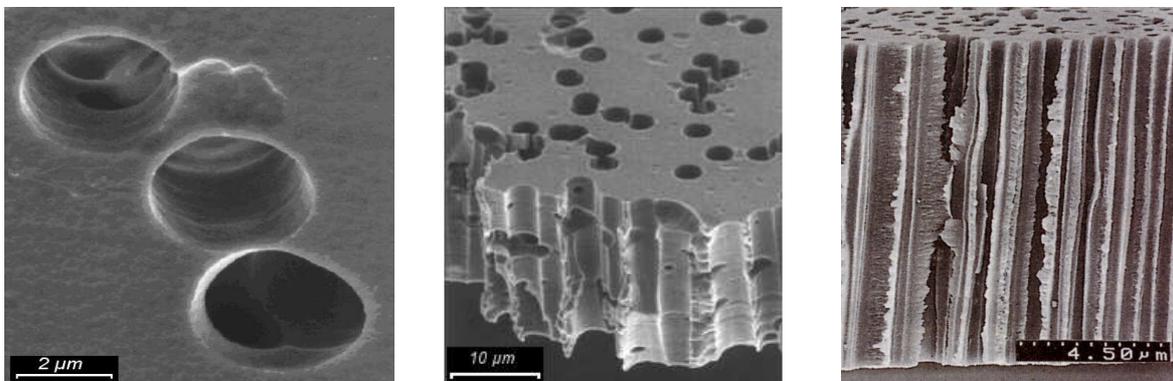


Abb. 3-9. REM-Aufnahmen von Kernspurmembranen.

Bei dem Kernspur-Verfahren, welches in Abb. 3-10 schematisch dargestellt ist, wird eine dichte Folie mit einer Dicke von einigen μm , häufig aus Polyester oder Polycarbonat, zunächst einer intensiven gerichteten Bestrahlung mit Edelgasen (Argon oder Xenon) oder Spaltprodukten von ^{235}U ausgesetzt. Beim Durchdringen der Schwerionen durch die Folie kommt es zu einer Schädigung der Polymerstruktur (Kernspur). An diesen Stellen kann die Polymerstruktur dann in einem sich anschließenden Ätzprozess besonders leicht entfernt werden. Beim Ätzvorgang wird die geschädigte Folie mit warmer Natronlauge behandelt, und es entstehen gleichmäßige zylindrische Kapillarporen an den Kernspuren [37,83].

Da das Kernspur-Verfahren ein zweistufiges Verfahren ist, können die Porendichte und die Porengröße getrennt voneinander eingestellt werden. Die Porendichte hängt von der Expositionszeit in der Strahlungsquelle ab. Die Anzahl der Poren pro Quadratzentimeter liegt zwischen 10^5 bis $6 \cdot 10^8$, entsprechend einer Oberflächenporosität von maximal 10% [37]. Der

Porendurchmesser wird durch Ätzungsbedingungen und Verweilzeit im Ätzbad beeinflusst. Er ist variierbar von 0,015 bis 12 μm [37].

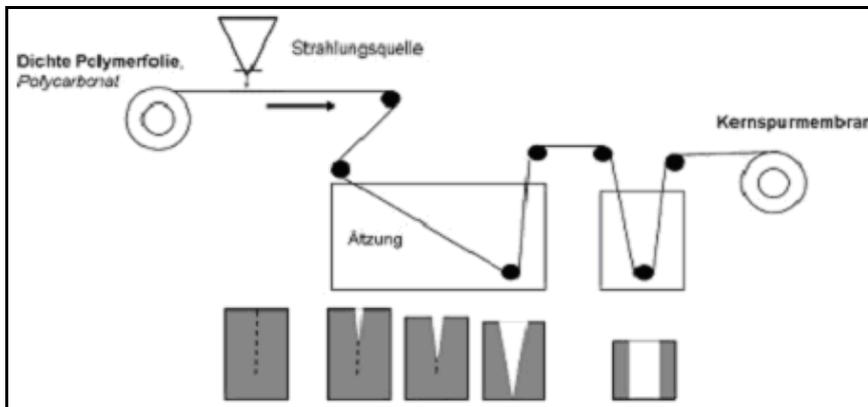


Abb. 3-10. Schematische Darstellung des Kernspur-Verfahrens [83].

Kernspurmembranen zeichnen sich durch ihre gleichmäßige Porenstruktur und nahezu einheitlichen Porenradius aus. Eine ideale Porengrößenverteilung kann aber auch durch Einsatz des Kernspur-Verfahrens infolge von „Doppelbeschüssen“, wie in Abb. 3-9 zu erkennen, nicht vollständig erreicht werden [83]. Daher liegt die angestrebte Oberflächenporosität auch bei maximal 10%, um „Doppelbeschüsse“ so gut wie möglich zu vermeiden [37].

3.6.2 Photoinitiatoren

Bei der radikalischen Polymerisation werden Initiatoren benötigt, die die notwendigen Radikale erzeugen. Häufig werden thermische Initiatoren, wie α,α' -Azobisisobutyronitril (AIBN) oder Benzoylperoxid (BPO), verwendet, die beim Erhitzen zerfallen und Radikale bilden. Höhere Temperaturen wirken sich aber ungünstig auf den nichtkovalenten Monomer-Templat-Komplex aus, da mit steigender Temperatur die Bewegungsenergie der Moleküle zunimmt, was zu einem schnelleren Zerfall des gebildeten Komplexes führt [11,84]. Daher sollten nichtkovalente MIP-Synthesen bei niedriger Temperatur ausgeführt werden [85,86]. Um dies zu ermöglichen, werden die thermischen Initiatoren durch Photoinitiatoren ersetzt. Bei den Photoinitiatoren erfolgt die Radikalbildung durch UV-Strahlung, was auch bei niedrigen Temperaturen funktioniert [85]. Die Anzahl der gebildeten Radikale und damit auch der Umsatz der Polymerisation hängen dann von der Bestrahlungszeit und der -intensität ab.

In dieser Arbeit werden die zwei Photoinitiatoren Benzophenon (*BP*) und Benzoinethylether (*BEE*) eingesetzt, deren chemische Strukturformeln in Abb. 3-11 dargestellt sind. Es werden zwei Photoinitiatoren verwendet, die auf unterschiedliche Weise Radikale erzeugen. Dies führt zu verschiedenen Initiierungen der anschließenden radikalischen Polymerisation, was sich dann auch auf das Resultat der Polymerisation auswirkt. Näheres zur radikalischen Polymerisation kann im Kap. 3.6.4 nachgelesen werden.

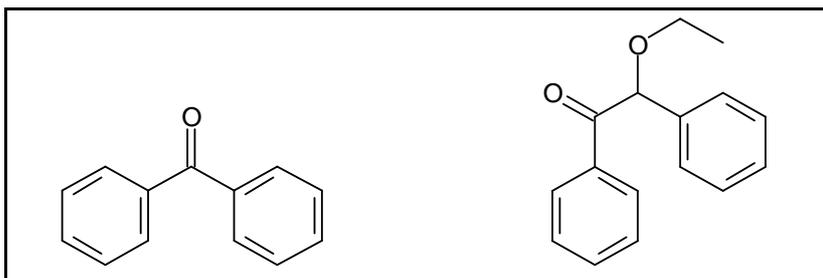


Abb. 3-11. Strukturformeln der verwendete Photoinitiatoren. – links: Benzophenon (*BP*); rechts: Benzoinethylether (*BEE*).

Bei *BP* handelt es sich um einen wasserstoffabstrahierenden Photoinitiator. Das photochemisch angeregte Diradikal von *BP* ist in der Lage, Wasserstoff von z.B. einer Polymermembranoberfläche zu abstrahieren, wie in der Abb. 3-12 grafisch dargestellt. Die anschließende Initiierung der radikalischen Polymerisation verläuft dann mit oberflächengebundenen Radikalen, und das gebildete Polymer ist durch kovalente Bindungen direkt an der Membran fixiert [71,87]. Diese Methode kann auf alle Basismaterialien angewendet werden, die C-H-Bindungen besitzen [27].

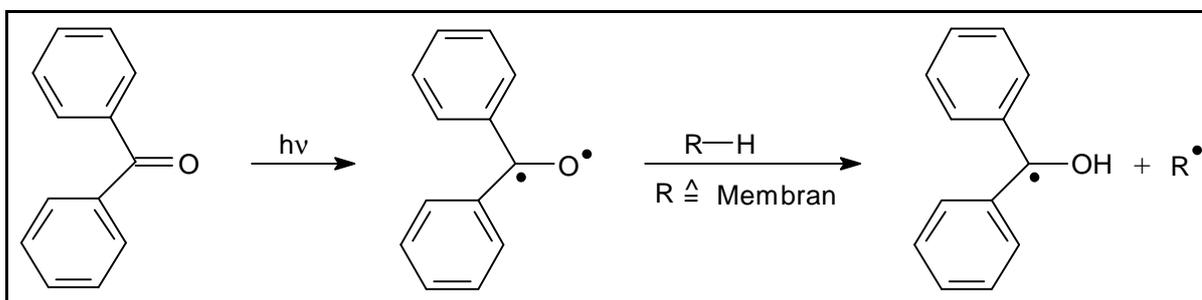


Abb. 3-12. Photoinitierte Wasserstoffabstraktion von Benzophenon (*BP*).

Dagegen handelt es sich bei *BEE* um einen α -Spalter, dessen photoinitiierter Zerfall in Abb. 3-13 dargestellt ist. Die hierbei erzeugten Radikale sind nicht in der Lage mit einer Membran zu reagieren, und die Initiierung der radikalischen Polymerisation findet aus-

schließlich mit ungebundenen Radikalen in der gesamten Monomerlösung statt. Das sich bildende Polymer liegt ebenfalls unfixiert in der Lösung vor, und kann nur durch physikalische Wechselwirkungen, z.B. Adhäsion, an einer Membranoberfläche fixiert werden, ohne chemisch gebunden zu sein [71,87].

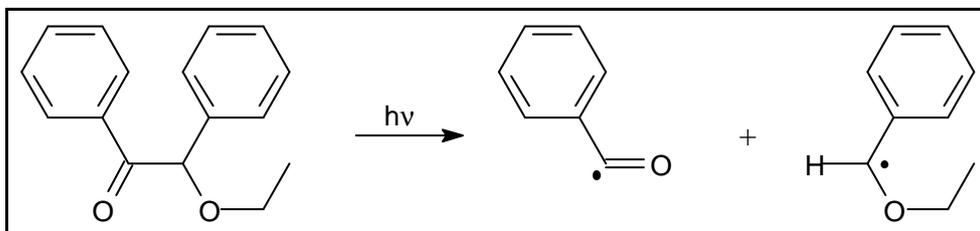


Abb. 3-13. Photoinitiiertes Zerfall von Benzoinethylether (BEE) durch α -Spaltung.

3.6.3 Monomer-Templat-Komplex

Eine sehr wichtige Rolle bei der MIP-Synthese spielt die Bildung des Monomer-Templat-Komplexes. Dieser Komplex ist für die spätere molekulare Erkennung im MIP entscheidend. Der Komplex besteht aus einem funktionellen Monomer und einem Templat, das dem Molekül entspricht bzw. sehr ähnlich ist, welches später von dem MIP erkannt werden soll. In dieser Arbeit wird das funktionelle Monomer Methacrylsäure (methacrylic acid, MAA) verwendet, dessen Strukturformel in Abb. 3-14 dargestellt ist. Als Templat standen die chiralen Aminosäuren Phenylalanin (*Phe*) und tert.-Butoxycarbonyl-phenylalanin (*Boc-Phe*) zur Auswahl, deren Strukturformeln in den Abb. 3-15 und 3-16 abgebildet sind.

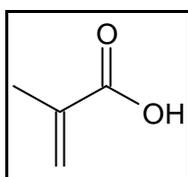


Abb. 3-14. Strukturformel des eingesetzten funktionellen Monomers Methacrylsäure (MAA).

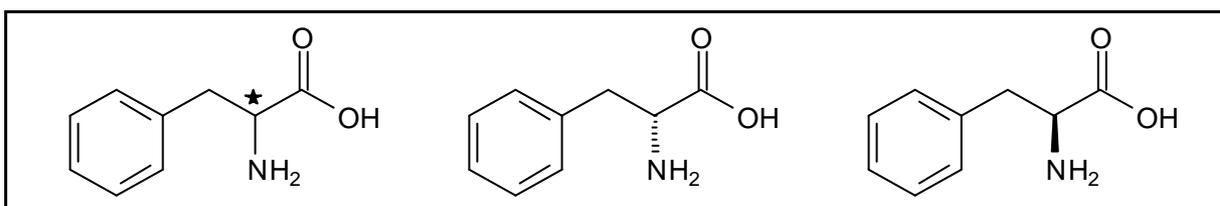


Abb. 3-15. Strukturformeln von Phenylalanin (*Phe*). – links: *Phe* mit Chiralitätszentrum; Mitte: *D-Phe*; rechts: *L-Phe*.

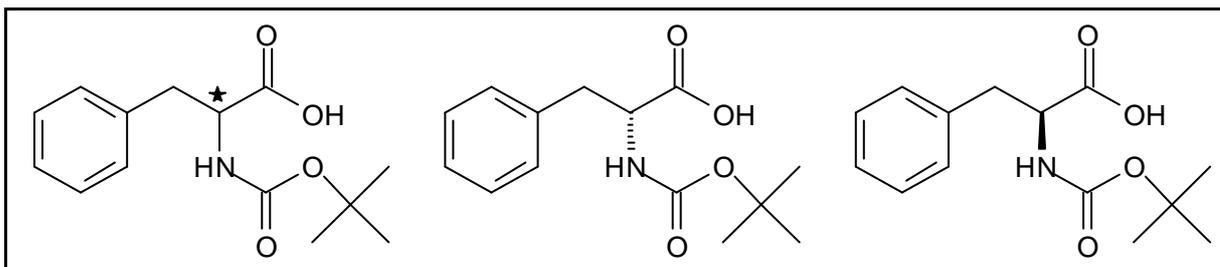


Abb. 3-16. Strukturformeln von *tert.*-Butoxycarbonyl-phenylalanin (*Boc-Phe*). – links: *Boc-Phe* mit Chiralitätszentrum; Mitte: *D-Boc-Phe*; rechts: *L-Boc-Phe*.

Zwischen der funktionellen Gruppe des Monomers (Carboxyl-Gruppe) und dem Templat kommt es zu Wechselwirkungen. Die dabei entstehenden Monomer-Templat-Komplexe, die aus *MAA* und *Phe* bzw. *Boc-Phe* gebildet werden können, sind in Abb. 3-17 dargestellt.

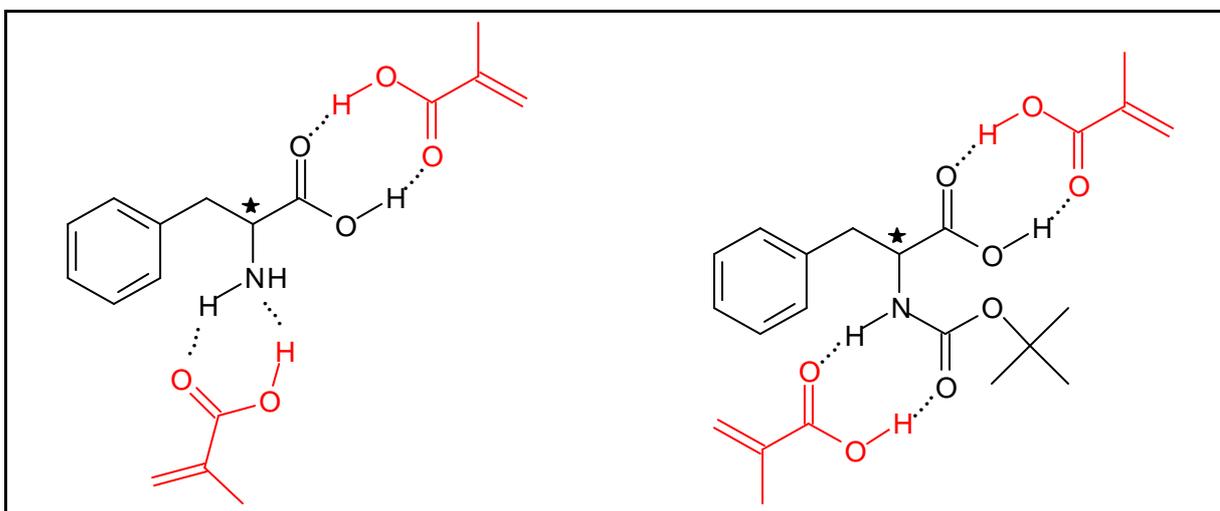


Abb. 3-17. Strukturformeln der möglichen funktionelle Monomer-Templat-Komplexe. – links: *MAA-Phe*-Komplex; rechts: *MAA-(Boc-Phe)*-Komplex.

Wie in der Abb. 3-17 zu erkennen ist, beruht in beiden Fällen die Komplexbildung auf Wasserstoffbrückenbindungen. Weitere Arten von Wechselwirkungen, z.B. hydrophobe, können nicht vollständig ausgeschlossen werden, sind hier aber nicht berücksichtigt worden. Außerdem kann festgestellt werden, dass in beiden Fällen ein 2:1-Komplex entsteht. Der Komplex besteht aus zwei Monomereinheiten *MAA* und einer Templateinheit *Phe* bzw. *Boc-Phe*.

Der gebildete *MAA*-Templat-Komplex wird anschließend mit dem vernetzenden Monomer Ethylendimethacrylat (*EDMA*) in Gegenwart eines Photoinitiators polymerisiert. Dies ist in Abb. 3-18 für das Templat *Boc-Phe* dargestellt. Weitere Details zur Polymerisation können dem Kap. 3.6.4 entnommen werden.

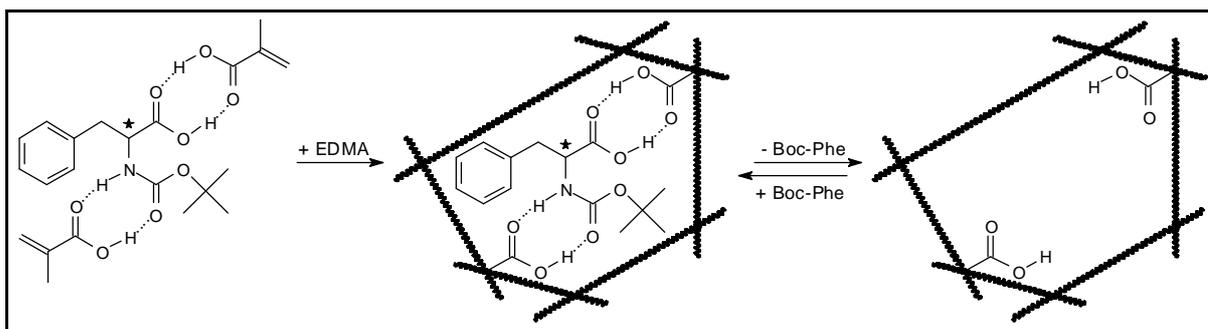


Abb. 3-18. Schematischer Ablauf der MIP-Bildung.

Durch die Polymerisation werden die Anordnung der funktionellen Gruppe des Monomers (Carboxyl-Gruppe) und die Geometrie des Komplexes in dem sich bildenden Polymer fixiert. Nach der Polymerisation kann das Templat entfernt werden, wie in Abb. 3-18 grafisch dargestellt. Zurück bleibt das fertige MIP mit spezifischer Anordnung der Erkennungsgruppen (Carboxyl-Gruppe) und räumlicher Geometrie der gebildeten Hohlräume für das Templatmolekül. Diese geprägten Hohlräume werden auch als „Imprints“ bezeichnet. Später kann das MIP das Templat selektiv erkennen und binden. Um später eine Enantiomerentrennung mit einem MIP zu ermöglichen, wird bei der MIP-Synthese nur eines der beiden Enantiomere als Templat verwendet.

3.6.4 Polymerisationen

3.6.4.1 NIP-/MIP-Synthese

Bei der Synthese der Kompositmembranen ist es das Ziel, das molekular geprägte Polymer (MIP) bzw. das nichtgeprägte Polymer (NIP) so in die Membranporen zu füllen, dass es homogen in allen Poren vorliegt. Dies sollte am besten gelingen, wenn die Polymerisation gleichmäßig und gleichzeitig im gesamten Porenvolumen stattfindet. Es soll eine photoinitierte, radikalische Polymerisation durchgeführt werden. Dazu wird also ein Photoinitiator benötigt, der die Radikale gleichmäßig im gesamten, mit Monomerlösung gefüllten Porenvolumen erzeugt. Aus diesem Grund wird für die Porenfunktionalisierung *BEE* als Photoinitiator gewählt, da er diese Anforderung am Besten erfüllt (vgl. Kap. 3.6.2) [71].

Die Synthese des NIP bzw. des MIP erfolgt aus dem funktionellen Monomer *MAA* und dem vernetzenden Monomer *EDMA*, deren Strukturformeln in Abb. 3-19 dargestellt sind. In Abb. 3-20 ist die radikalische Polymerisation dieser beiden Monomere mit dem Photoinitiator

BEE schematisch skizziert. Beim MIP wird noch ein Templat eingesetzt, und vor der Polymerisation bildet sich ein *MAA*-Templat-Komplex (vgl. Kap. 3.6.3), der dann mit dem *EDMA* polymerisiert.

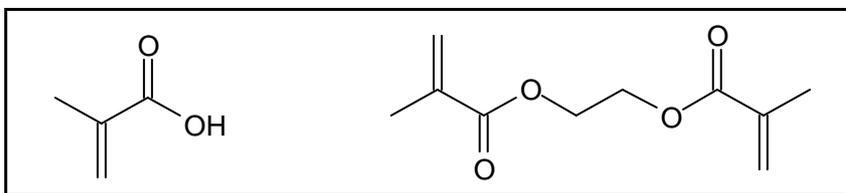


Abb. 3-19. Strukturformeln der eingesetzten Monomere. – links: Methacrylsäure (MAA); rechts: Ethylendimethacrylat (EDMA).

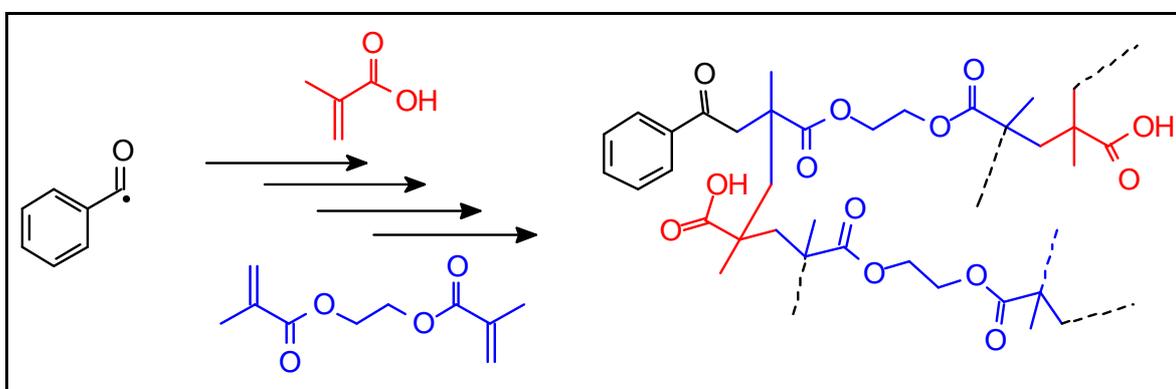


Abb. 3-20. Radikalische Polymerisation von Methacrylsäure (MAA) und Ethylendimethacrylat (EDMA). – Radikalbildung durch α -Spalter Benzoinethylether (BEE) (vgl. Abb. 3-13).

Nach der Polymerisation wird eine Kompositmembran erhalten, in der das Polymer homogen in allen Poren vorliegt. Das Polymer ist jedoch nicht chemisch an der Porenoberfläche fixiert, sondern kann nur an der Oberfläche anhaften.

3.6.4.2 Synthese einer Vorbeschichtung auf der Porenoberfläche

Da das NIP bzw. MIP in den Poren nur physikalisch durch Anhaften an der Porenoberfläche fixiert ist und nicht chemisch, soll die Fixierung durch eine Vorbeschichtung auf der Porenoberfläche verbessert werden. Dazu sollen Polymerketten auf die Porenoberfläche gepfropft werden, die dann eine „Bürsten“-Struktur auf dieser ausbilden. Auf der linken Seite der Abb. 3-21 ist dies grafisch dargestellt. Die „Bürsten“-Struktur soll eine bessere Verankerung des NIP bzw. MIP mit der Porenoberfläche ermöglichen, indem sich das Polymer in dieser verhaken und dadurch besser fixieren kann.

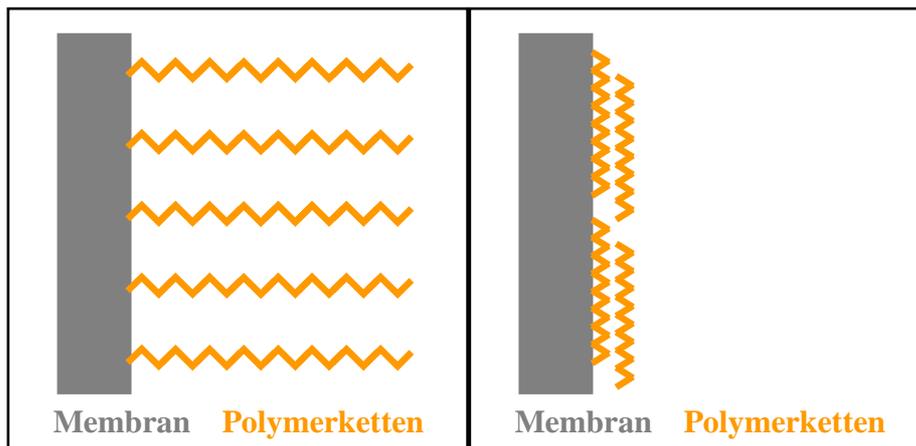


Abb. 3-21. Mögliche Strukturen von gepfropften Polymerketten auf Oberflächen. – links: „Bürsten“-Struktur; rechts: kollabierte Struktur.

Es gibt zwei Varianten zur Synthese von gepfropften Oberflächen [88]:

- Direkte Kopplung von existierenden Polymeren an der Oberfläche („grafting-to“).
- Pfpfropfcopolymerisation von Monomeren auf der Oberfläche („grafting-from“).

Bisher gibt es kein detailliertes Beispiel für ein Prägen von Oberflächen, bei dem die „grafting-to“-Methode mit vorsynthetisierten Makromolekülen verwendet worden ist. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der konformativen Flexibilität der Polymere begründet, die ein Prägen behindert [27].

Die „grafting-from“-Methode ist jedoch eine vielseitige und etablierte Methode, die zur Herstellung von gepfropften Membranoberflächen genutzt wird [27,73,74]. Um die sich bildenden Polymerketten bestmöglich an der Oberfläche zu fixieren, wird in dieser Arbeit der wasserstoffabstrahierende Photoinitiator *BP* verwendet, da die Polymerketten dann kovalent mit der Porenoberfläche verbunden werden (vgl. Kap. 3.6.2) [87].

Als zu pfpfropfendes Monomer wird in dieser Arbeit Poly(ethylenglycol)_{MW=400}-monomethacrylat (*PEG(400)-MA*) (vgl. Abb. 3-22) gewählt, da die hierbei erzeugten Polymerketten mit vielen Lösungsmitteln verträglich sind. Erst dadurch kann sich die „Bürsten“-Struktur ausbilden (vgl. Abb. 3-21 links), die eine bessere Verankerung des NIP bzw. MIP ermöglicht. Wenn die Polymerketten mit dem Lösungsmittel unverträglich wären, würden die Ketten kollabieren. Es würde sich nur ein Film auf der Porenoberfläche bilden (vgl. Abb. 3-21 rechts), der zu keiner verbesserten Verankerung führen würde.

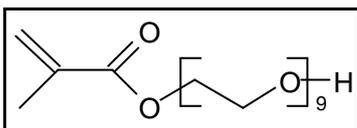


Abb. 3-22. Strukturformel des Monomers Poly(ethylenglycol)_{MW=400}-monomethacrylat für die Vorbeschichtung.

In der Abb. 3-23 ist die Oberflächenmodifizierung einer Kernspurmembraan nach der „grafting-from“-Methode mit PEG(400)-MA und BP grafisch skizziert.

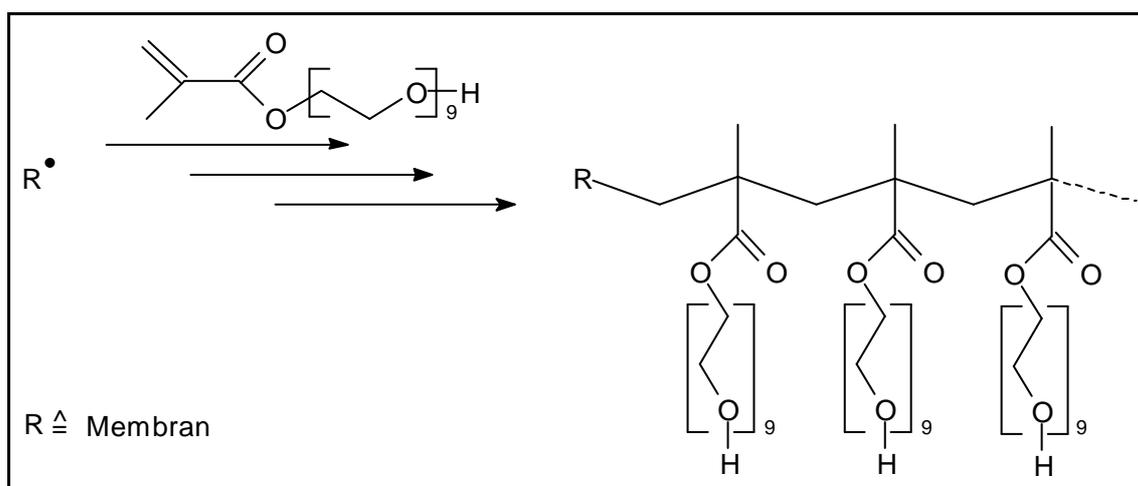


Abb. 3-23. Radikalische Polymerisation von PEG(400)-MA. – Radikalbildung durch Benzophenon (BP) (vgl. Abb. 3-12).

Nach der Oberflächenmodifizierung mit PEG(400)-MA ergibt sich also eine kovalent gebundene „Bürsten“-Struktur auf der Porenoberfläche. In einem anschließenden Schritt kann das NIP bzw. MIP in die Poren gefüllt werden (vgl. Kap. 3.6.4.1), wobei sich dieses dann in der „Bürsten“-Struktur verhaken kann. Daraus resultiert dann eine verbesserte Stabilität des NIP bzw. MIP in den Poren gegenüber der reinen Anhaftung an der Oberfläche.

3.6.5 Polymerisationstechniken

In der MIP-Technologie gibt es mehrere Polymerisationstechniken, die von Bedeutung sind. Dazu gehören die Fällungspolymerisation und die Lösungspolymerisation, die in dieser Arbeit verwendet werden und daher anschließend kurz beschrieben werden. Diese beiden Techniken können sowohl bei der Kompositmembran-Herstellung als auch bei der Bulk-Polymer-Herstellung angewendet werden. Neben den beiden bereits genannten Polymerisa-

tionstechniken finden die Suspensionspolymerisation [1,89-93] und die Emulsionspolymerisation [1,29,89-91,94,95] Anwendung bei der MIP-Synthese.

3.6.5.1 Fällungspolymerisation

Eine der wichtigsten Polymerisationstechniken ist die Fällungspolymerisation. Bei diesem Verfahren sind das Monomer bzw. die Monomere im gewählten Lösungsmittel löslich, das sich bildende Polymer jedoch nur begrenzt oder nicht löslich. Die Folge ist, dass das Polymer während der Polymerisation ausfällt. Es bildet sich ein heterogenes System. Die Polymere besitzen meistens hohe Molmassen. Das ausgefallene Polymer liegt in der Regel in Partikelform vor und kann durch Filtration von der Lösung abgetrennt werden [1,89,90]. Polymerisationen ohne Lösungsmittel, bei denen das Polymer während der Polymerisation aus der Monomerlösung ausfällt, gehören auch zu den Fällungspolymerisationen.

Die Fällungspolymerisation findet breite Anwendung zur Herstellung technischer Kunststoffe, wie Polyethylen, Polypropylen oder Butylkautschuk [1,89]. In der MIP-Technologie findet das Verfahren auch Anwendung [96-98].

3.6.5.2 Lösungspolymerisation

Eine weitere Polymerisationstechnik ist die Lösungspolymerisation. Bei diesem Verfahren sind das eingesetzte Monomer bzw. die eingesetzten Monomere und das sich bildende Polymer im verwendeten Lösungsmittel löslich. Die Polymerisation findet also in einem homogenen System statt. Das sich bildende Polymer besitzt in der Regel relativ niedrige Molmassen. Ein Nachteil der Lösungspolymerisation ist die schwierige Abtrennung des Polymers. Dies kann entweder thermisch erfolgen oder durch Ausfällen des Polymers in einem Lösungsmittel, in dem es nicht oder nur begrenzt löslich ist [1,89,90]. Polymerisationen ohne Lösungsmittel, bei denen das gebildete Polymer in der Monomerlösung löslich ist, gehören ebenfalls zu den Lösungspolymerisationen.

Die Lösungspolymerisation findet in der Regel dann Anwendung, wenn die Polymere in Lösung weiter verarbeitet werden, wie bei Lacken, Klebstoffen oder Imprägniermitteln [1,90]. In der MIP-Technologie ist die Lösungspolymerisation auch eine mögliche Methode [99].

3.7 Charakterisierungsmethoden

3.7.1 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Lichtmikroskopie ist die Vergrößerung nach Abbe durch die Wellenlänge (λ) des eingesetzten Lichtes (400 ... 750 nm) begrenzt. Der dichteste Abstand zwischen zwei Punkten, die noch getrennt werden können, entspricht der verwendeten Wellenlänge. Für die Charakterisierung der Membranen in dieser Arbeit werden aber Mikroskope mit einer höheren Vergrößerung benötigt.

Zur Membrancharakterisierung kann die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet werden. Auf Grund des Welle-Teilchen-Dualismus von Elektronen wird bei der REM ein beschleunigter Elektronenstrahl benutzt, der eine kleinere Wellenlänge besitzt als sichtbares Licht. Dies ermöglicht eine höhere Vergrößerung, und dadurch können deutlich kleinere Abstände noch aufgelöst werden. Nach DE BROGLIE kann λ für nicht relativistische Elektronen, d.h., dass deren Geschwindigkeit deutlich kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit, nach Gl. 3-1 berechnet werden [1].

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{U}} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

λ \equiv Wellenlänge der Elektronen in nm
 U \equiv Beschleunigungsspannung in V

Aus Gl. 3-1 wird ersichtlich, dass mit steigender Beschleunigungsspannung (U) der Elektronen deren λ abnimmt, was zu höheren Vergrößerungen führt. Für Elektronen, die mit $U = 100$ kV beschleunigt wurden, beträgt $\lambda = 0,0037$ nm, was ca. 10^5 -mal kleiner ist als λ von sichtbarem Licht [1].

Bei einem Rasterelektronenmikroskop, dessen Aufbau in Abb. 3-24 grafisch dargestellt ist, handelt es sich um eine Hochvakuumapparatur. In einer Glühkathode, z. B. aus Wolfram, wird ein beschleunigter Elektronenstrahl erzeugt. In einem System aus Kondensoren, bei denen es sich um elektronische Linsen handelt, und Öffnungen wird der Elektronenstrahl (Primärelektronen) fokussiert und auf einen kleinen Fleck der Probe gerichtet. Die Anzahl bzw. Intensität der reflektierten bzw. emittierten Sekundärelektronen wird dann vom Detektor erfasst. Die Bilderzeugung erfolgt, indem der Elektronenstrahl zeilenweise über die Probe gelenkt wird.

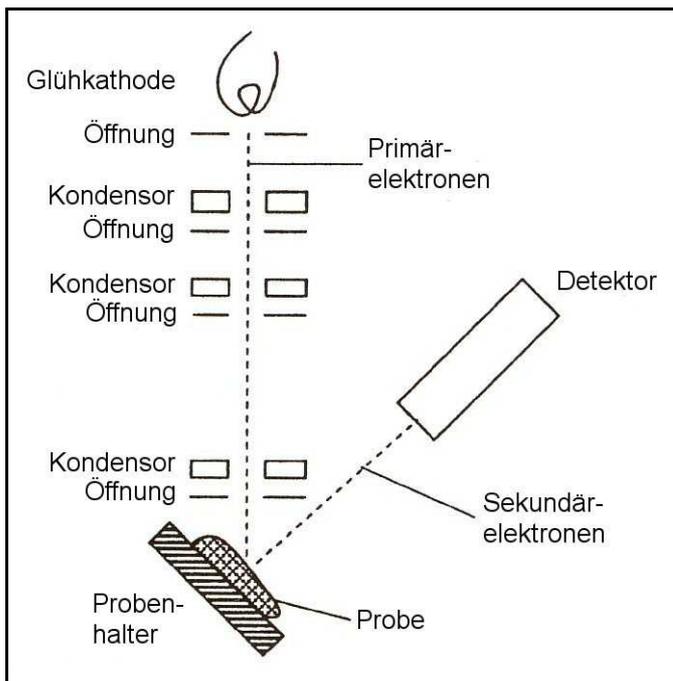


Abb. 3-24. Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (nach [6]).

Da die Nachweiswahrscheinlichkeit für Sekundärelektronen bei der REM sehr hoch ist, kann mit einem schwachen primären Elektronenstrahl gearbeitet werden. Dadurch wird die Probe geschont und nicht zerstört. Außerdem können dickere Präparate untersucht werden, da die Elektronen die Probe nicht durchdringen müssen.

Da es sich bei Polymermembranen um nicht leitende Proben handelt, müssen diese mit einem leitfähigen Überzug, in vielen Fällen eine dünne Goldschicht, beschichtet werden. Dies ist notwendig, da zum einen der Elektronenstrahl die nicht leitende Membran beschädigen kann. Zum anderen würden durch den Elektronenbeschuss auf der Membran Bereiche mit hoher negativer Ladung entstehen und das dadurch aufgebaute elektrische Feld den primären Elektronenstrahl unkontrolliert ablenken und defokussieren. Bei der Präparation muss darauf geachtet werden, dass die Porenstruktur nicht beeinflusst wird.

Die REM ist eine einfache und nützliche Methode, um die Gesamtstruktur von Membranen zu charakterisieren. Die Aufnahmen geben z. B. Aufschluss über die Membranoberflächen, die innere Porenstruktur und die Porengeometrie. Die Porengröße, die Porengrößenverteilung und die Oberflächenporosität kann auch aus solchen Aufnahmen ermittelt werden.

3.7.2 Durchströmungsporometrie

In dieser Arbeit erfolgt die Charakterisierung der Porenstruktur der unmodifizierten bzw. modifizierten Kernspurmembranen mit Hilfe der Durchströmungsporometrie. Dabei handelt es sich um eine neuere Technik, die hier etwas genauer erklärt wird.

In Filtrationsmaterialien, wie z. B. Filter und Membranen, können drei Arten von Poren enthalten sein, die in Abb. 3-25 grafisch dargestellt sind. Die geschlossenen Poren sind nicht zugänglich. Die Blindporen enden im Material und lassen keinen Fluss zu. Nur die durchgängigen Poren lassen einen Fluss durch das Material zu und werden bei der Durchströmungsporometrie erfasst [100-102].

In dieser Arbeit sind die durchgängigen Poren der unmodifizierten bzw. modifizierten Kernspurmembranen von Interesse. Je kleiner die Porendurchmesser (d_{Poren}) in den durchgängigen Poren der modifizierten Membranen sind, umso besser kann die Membran als Barriere wirken und das MIP eine Trennung der Enantiomere bewirken. Daher ist die Kenntnis der Porengrößenverteilung dieser Poren von großem Interesse. Die Porenstruktur der Blindporen hat keine so große Bedeutung. Außerdem ist zunächst nur der engste d_{Poren} einer Pore von Interesse.

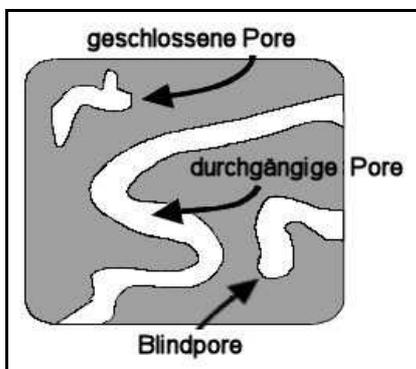


Abb. 3-25. Drei mögliche Arten von Poren (nach [100]).

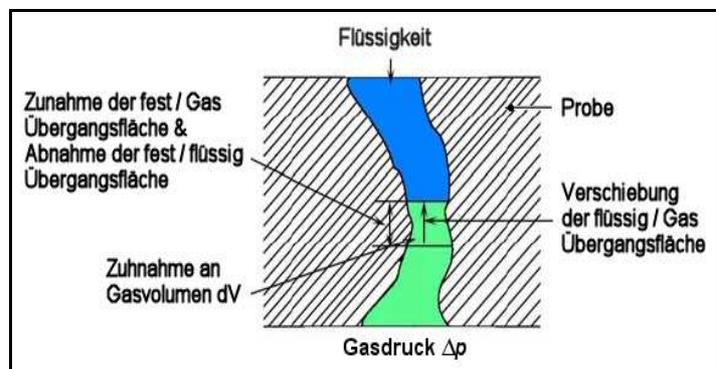


Abb. 3-26 Verdrängung einer benetzenden Flüssigkeit in einer Pore (nach [100]).

Zunächst wird das Prinzip der Durchströmungsporometrie erklärt. Die Durchströmungsporometrie beruht auf der Flüssigkeits-Verdrängungs-Technik. Bei dieser Technik wird eine benetzende Flüssigkeit, deren fest/flüssig-Grenzflächenenergie kleiner ist als die fest/gasförmig-Grenzflächenenergie, in die Poren einer Probe gefüllt. Dies erfolgt spontan, da es zu einer Abnahme der Grenzflächenenergie kommt. Ohne zusätzlichen Energieaufwand ist dieser Prozess nicht umkehrbar. Ein nichtreaktives Gas kann bei ausreichendem Druck die benetzende Flüssigkeit jedoch wieder aus den Poren verdrängen und einen Gasfluss ermög-

lichen. Der Gasdruck ist dann ausreichend, wenn die Arbeit, die das Gas verrichtet, identisch ist mit der zusätzlichen Grenzflächenenergie, die benötigt wird, um die niedrigere fest/flüssig-Grenzflächenenergie durch die höhere fest/gasförmig-Grenzflächenenergie zu ersetzen. In Abb. 3-26 wird dies grafisch dargestellt. Für den benötigten Differenzdruck (Δp) gilt dann die Gl. 3-2 [100,101].

$$\Delta p \cdot dV = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) \cdot dS \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Δp	\equiv	Differenzdruck
dV	\equiv	Zunahme an Gasvolumen
γ_{SG}	\equiv	Grenzflächenenergie fest/gasförmig
γ_{SL}	\equiv	Grenzflächenenergie fest/flüssig
dS	\equiv	Zunahme der Fläche fest/gasförmig

Die Zusammenhänge zwischen den Grenzflächenenergien und der Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit sind in Abb. 3-35 (vgl. Kap. 3.7.5) grafisch dargestellt. Die Gl. 3-3 gibt den Zusammenhang zwischen diesen Größen an.

$$(\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) = \gamma \cdot \cos \theta \quad (\text{Gl. 3-3})$$

$\gamma = \gamma_{LG}$	\equiv	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
	\equiv	Grenzflächenenergie flüssig/gasförmig
θ	\equiv	Kontaktwinkel der Flüssigkeit

Durch Kombination von Gl. 3-2 und 3-3 ergibt sich dann Gl. 3-4.

$$\Delta p = \gamma \cdot \cos \theta \cdot \left(\frac{dS}{dV} \right) \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Der d_{Poren} ist nach Gl. 3-5 folgendermaßen definiert [100]:

$$\left(\frac{dS}{dV} \right)_{Pore} = \left(\frac{dS}{dV} \right)_{\text{zylindrische Pore}} = \frac{4}{d_{Poren}} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

d_{Poren}	\equiv	Porendurchmesser
-------------	----------	------------------

Durch Einsetzen der Gl. 3-5 in Gl. 3-4 ergibt sich dann Gl. 3-6, die den Zusammenhang zwischen d_{Poren} und Δp beschreibt.

$$p = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{d_{Poren}} \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Da im Falle von benetzenden Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, $\cos \theta$ nahezu 1 ist, ergibt sich folgende vereinfachte Gl. 3-7 für den benötigten Druck [101-105].

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \gamma}{d_{\text{Poren}}} \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Aus der Gl. 3-7 wird ersichtlich, dass mit steigendem Δp zunächst die Flüssigkeit aus den größeren Poren verdrängt wird und erst bei größeren Δp aus den kleineren Poren. Dies ist in Abb. 3-27 grafisch dargestellt.

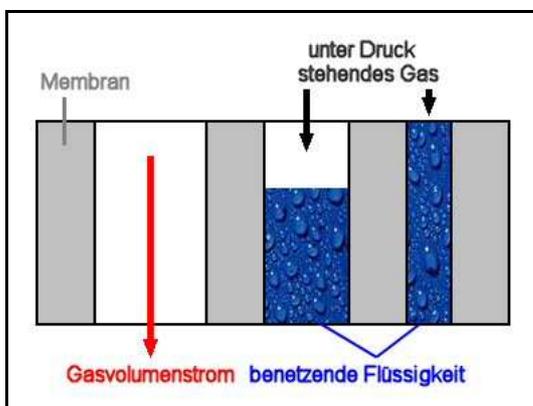


Abb. 3-27. Prinzip der Durchströmungsporometrie (nach [101]).

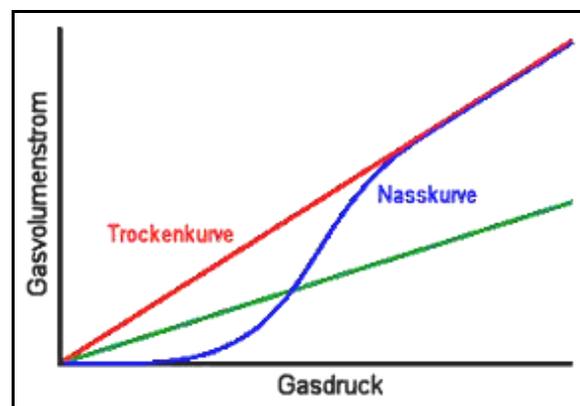


Abb. 3-28. Gasvolumenstrom-Druck-Messungen im Durchströmungsporometer (nach [106]).

Bei der Durchströmungsporometrie wird der Gasvolumenfluss (J_V) in Abhängigkeit von Δp gemessen (vgl. Abb. 3-28). Dies erfolgt einmal für die „trockene“ Probe und danach für die mit der benetzenden Flüssigkeit gesättigten „nassen“ Probe. Aus diesen beiden Messreihen können dann die charakteristischen Daten für die Porenstruktur bestimmt werden. Im Kap. 4.10 sind die Durchführung der Durchströmungsporometrie und das Vorgehen bei der Auswertung näher erläutert.

Bei der Durchströmungsporometrie basiert die Ermittlung der Porenstruktur auf der Messung von J_V . Daher werden nur durchgängige Poren untersucht; die Blindporen werden mit der Durchströmungsporometrie nicht detektiert, da ein J_V durch diese nicht möglich ist. Die Durchströmungsporometrie erkennt eine Pore erst dann, wenn Gas durch die Pore strömen kann. Dies ist dann der Fall, wenn in der gesamten Pore die Flüssigkeit verdrängt worden ist. Dafür muss Δp aber groß genug sein, um die Flüssigkeit aus dem engsten d_{Poren} der Pore zu entfernen (vgl. Gl. 3-7). In dem Augenblick, wenn die gesamte Flüssigkeit verdrängt ist,

kommt es zum J_V . Der zugehörige Δp wird gemessen und dieser Pore zugeordnet. Der gemessene Δp entspricht dann dem engsten d_{Poren} der Pore. Jeder Pore wird also nur ein d_{Poren} zugeordnet, unabhängig vom Aussehen der Pore. Andere Techniken, wie die Quecksilber-Eindring-Porosimetrie, die Flüssigkeits-Verdrängungs-Porosimetrie oder die Gas-Adsorptions-Technik, ordnen einer Pore mehrere d_{Poren} zu, wenn der d_{Poren} über die Porenlänge variiert. Bei diesen Techniken beruht die Berechnung auf der Messung von Volumenänderungen [100,101,106-108].

Eine Bestimmung der Porengrößenverteilung der Barriere (trans-Membranen) ist nur mit der Durchströmungsporometrie möglich, da hier jeder Pore nur der engste d_{Poren} zugeordnet wird. Der engste d_{Poren} ist auch für die spätere Trennung der entscheidende d_{Poren} .

Weitere Vorteile der Durchströmungsporometrie sind der um eine Zehnerpotenz kleinere Druck gegenüber der Quecksilber-Porosimetrie, was sich schonend auf die Porenstruktur und die Probe auswirkt, und die Möglichkeit zur Bestimmung von Gas- und Flüssigkeitspermeabilitäten. Ein Nachteil ist wiederum, dass eine Porenvolumenbestimmung mit dieser Technik nicht möglich ist.

3.7.3 Gasadsorptionsmessungen

Die Gasadsorptionsanalyse ist eine bekannte Methode zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen, Porenvolumen, Porengrößen und Porengrößenverteilungen. Bei der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme wird das adsorbierte Volumen (V_{ads}) eines Inertgases (Adsorbatgas), in der Regel Stickstoff, in Abhängigkeit vom relativen Druck (p_{rel}), der das Verhältnis des Gleichgewichtsdampfdrucks (p) zum Sättigungsdampfdruck des Adsorbatgases (p_0) angibt, bei der Kondensationstemperatur von Stickstoff bestimmt. In Abb. 3-29 ist so eine Adsorptionsisotherme grafisch dargestellt. Es wird bei kleinen p_{rel} begonnen. Während der Analyse wird Stickstoff zum einen an der Probenoberfläche adsorbiert und zum anderen auf Grund der Kapillarkondensation in die Poren gefüllt. Zunächst werden die kleinen Poren gefüllt und mit steigendem p_{rel} auch die größeren. Aus der Adsorptionsisotherme können dann die oben genannten Größen ermittelt werden.

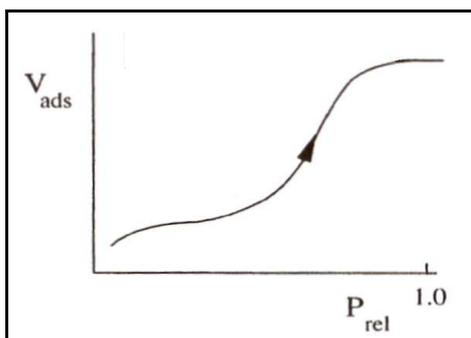


Abb. 3-29. Adsorptionsisotherme [6].

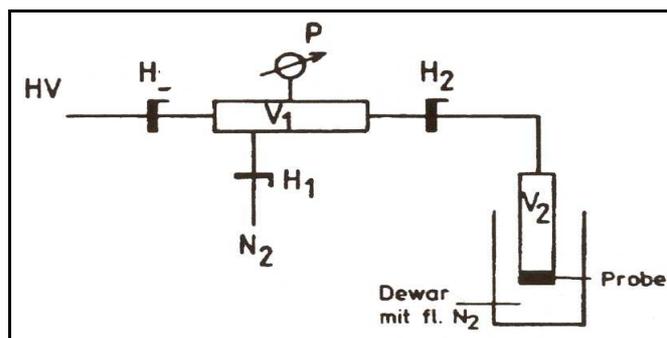


Abb. 3-30. Schematischer Aufbau einer Apparatur zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen [109].

In Abb. 3-30 ist der schematische Aufbau einer Apparatur zu Ermittlung von Adsorptionsisothermen dargestellt. Vor der eigentlichen Analyse muss die Probe entgast werden, um adsorbierte Gase und Feuchtigkeit von der Probenoberfläche zu entfernen. Eine bekannte Menge an Probe wird in das Probengefäß (V_2) eingewogen, im Dewar thermostatisiert und die Apparatur evakuiert. Über Hahn H_1 wird bei geschlossenem H_2 eine bekannte Menge an Adsorbatgas in das Gefäß (V_1) gefüllt und der resultierende Druck (p_1) registriert. Nach Öffnen von H_2 findet ein Druckausgleich durch V_2 und Gasadsorption an der Probe statt, und es resultiert ein Gleichgewichtsdampfdruck (p). Ohne Gasadsorption an der Probe würde der reine Druckausgleich einen Solldruck (p_{soll}) ergeben, der aus V_1 und V_2 berechnet werden kann. Aus der Differenz der beiden Drücke p_{soll} und p kann dann das von der Probe adsorbierte Volumen (V_{ads}) berechnet werden. Die Menge des Adsorbatgases und der Druck werden schrittweise erhöht, und es wird die Adsorptionsisotherme erhalten.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (S_g) erfolgt nach der BET-Methode von BRUNAUER, EMMET und TELLER. Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass eine Mehrschichtadsorption stattfindet, alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und keine seitlichen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen auftreten. Unter Berücksichtigung dieser Annahmen ist die BET-Gleichung 3-8 entwickelt worden, die für $p_{rel} \leq 0,3$ gültig ist [109].

$$\frac{p}{V_{ads} \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{Gl. 3-8})$$

- p ≡ Gleichgewichtsdampfdruck
- V_{ads} ≡ adsorbiertes Volumen
- p_0 ≡ Sättigungsdampfdruck bei T_0
- C ≡ Materialkonstante bei T_0
- V_m ≡ Volumen der Monoschicht

Mit dieser BET-Gleichung und der aufgenommenen Adsorptionsisotherme kann dann das Volumen der Monoschicht (V_m) an Adsorbatgas grafisch ermittelt werden. Bei Kenntnis des Platzbedarfs eines adsorbierten Moleküls kann daraus dann S_g der Probe berechnet werden. Bei Verwendung von Stickstoff als Adsorbatgas gilt die Gl. 3-9 für S_g [109].

$$S_g = 4,35 \cdot 10^4 \frac{V_m}{m} \quad (\text{Gl. 3-9})$$

S_g \equiv spezifische Oberfläche in cm^2/g Adsorbens
 m \equiv Masse an Adsorbens in g

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung erfolgt nach der BJH-Methode von BARRET, JOYNER und HALENDA. Bei der BJH-Methode wird von einem zylindrischen Porenmodell ausgegangen. Die BJH-Gleichung basiert auf der Kelvin-Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen den gerade noch gefüllten Porenradien und p_{rel} angibt, und einem Korrekturfaktor nach HALSEY und LIPPENS. Der Korrekturfaktor berücksichtigt, dass ein Teil des Adsorbatgases auf der Probenoberfläche als multimolekulare Schicht adsorbiert wird und nicht durch Kapillarkondensation vorliegt. Durch Kombination beider Beziehungen ergibt sich dann die vereinfachte BJH-Gleichung 3-10 zur Ermittlung der Porengrößenverteilung bei Verwendung von Stickstoff als Adsorbat [6,109].

$$r_{Poren} = \frac{d_{Poren}}{2} = -\frac{0,997}{\ln \frac{p}{p_0}} \quad (\text{Gl. 3-10})$$

r_{Poren} \equiv Porenradius

Mit der BJH-Gleichung 3-10 kann jedem p ein Porenradius (r_{Poren}) zugeordnet werden. Zusammen mit der Adsorptionsisotherme kann dann eine Porengrößenverteilung erstellt werden.

3.7.4 Diffusionsmessungen

Diffusionsmessungen können genutzt werden, um Informationen über den Stofftransport in Membranen zu erhalten. Eine einfache Apparatur zur Bestimmung von Diffusionsdaten ist in Abb. 3-31 dargestellt.

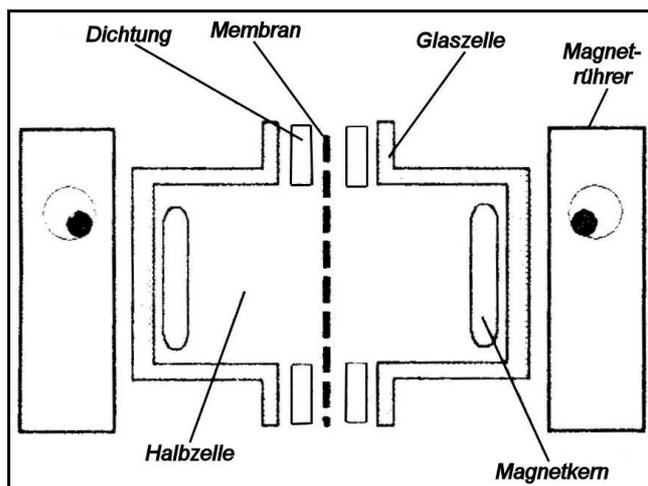


Abb. 3-31. Schematische Apparatur zur Bestimmung von Diffusionsdaten in Dialysemembranen [nach SAKAI, 1994].

Bei den Diffusionsmessungen wird die Konzentration in den beiden Halbzellen in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Aus diesen Daten können dann effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) ermittelt werden. Die Berechnung basiert auf den FICK'schen Gesetzen. Weitere Details zur Ermittlung von D_{eff} enthält das Kapitel 4.11.3.

Die Diffusionsmessungen müssen unter geeigneten Bedingungen, z. B. Rührergeschwindigkeit, durchgeführt werden, um störende Einflüsse zu eliminieren. Dazu gehört z. B. die Grenzschicht zwischen den Flüssigkeitsphasen und der Membran, wie in Abb. 3-32 dargestellt. Ziel ist die Eliminierung dieser Grenzschicht bzw. eine Grenzschicht mit einem konstanten Diffusionswiderstand, der nicht transportlimitierend ist. Unterschiede bei D_{eff} können dann ausschließlich auf Unterschiede im Stofftransport in den untersuchten Membranen zurückgeführt werden und werden nicht von der Grenzschicht beeinflusst.

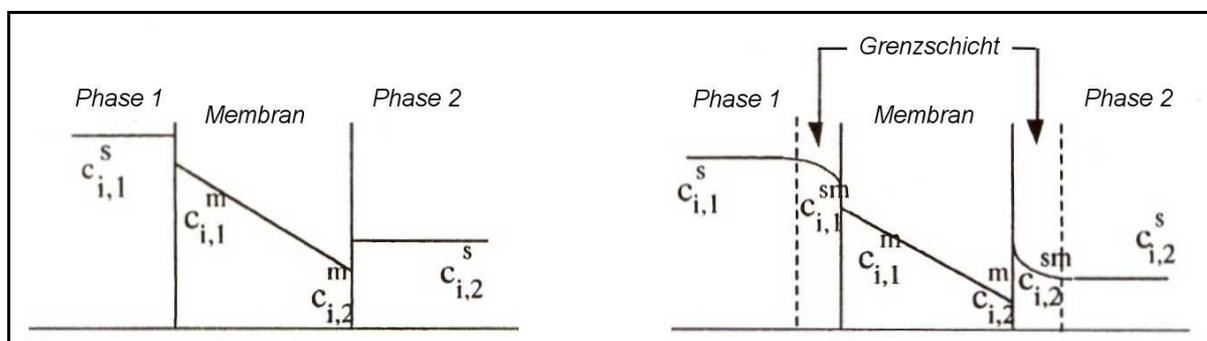


Abb. 3-32. Konzentrationsprofile für Membranen mit Diffusionstransport (nach [6]). – links: ohne Grenzschicht; rechts: mit Grenzschicht.

3.7.5. Kontaktwinkelmessungen

Die Methode der Kontaktwinkelmessung ist ein Verfahren zur Bestimmung der Benetzbarkeit von Festkörperoberflächen. Die Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche lässt sich am besten mit dem Kontaktwinkel (θ) charakterisieren. In der Regel wird θ nach der sessile drop-Methode (Methode des liegenden Tropfens) ermittelt, bei der ein Flüssigkeitstropfen auf die Festkörperoberfläche aufgebracht wird (vgl. Abb. 3-33). Eine Alternative ist die captive bubble-Methode (Methode der gefangenen Blase), bei der die Festkörperoberfläche auf der Flüssigkeit liegt und eine Gasblase von unten an die Festkörperoberfläche gebracht wird (vgl. Abb. 3-34). Diese Methode eignet sich für Festkörperoberflächen, die feucht gehalten werden müssen, oder wenn die Flüssigkeit zu schnell in das Material eindringt. In beiden Fällen wird an den Dreiphasenpunkt gasförmig-flüssig-fest eine Tangente angelegt, deren Winkel von gasförmig über flüssig nach fest als θ definiert ist (vgl. Abb. 3-35) [110].

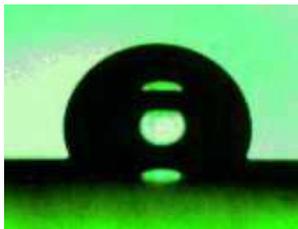


Abb. 3-33. Sessile drop-Methode:
(Wasser auf Polypropylen) [111].

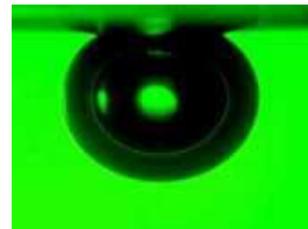


Abb. 3-34. Captive bubble-Methode:
(Luft unter Wasser an Polypropylen) [111].

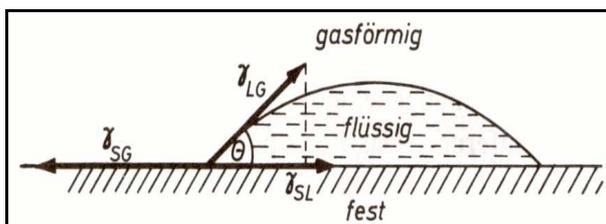


Abb. 3-35. Einfluss des Kontaktwinkels (θ) auf die Benetzung [110].

θ ist ein Maß für die energetische Wechselwirkung zwischen der Festkörperoberfläche und der Flüssigkeit. Die Benetzbarkeit einer Flüssigkeit ist umso größer, je kleiner θ ist. Ist $\theta < 90^\circ$, so breitet sich die Flüssigkeit auf der Festkörperoberfläche aus, d. h., sie benetzt sie. Ist $\theta > 90^\circ$, so findet keine Benetzung statt. Für den Zusammenhang zwischen der Grenz-

flächenenergie fest-gasförmig (γ_{SG}), fest-flüssig (γ_{SL}) und flüssig-gasförmig (γ_{LG}) gilt die Gl. 3-11 [110].

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (\text{Gl. 3-11})$$

θ hängt von der chemischen Zusammensetzung der Festkörperoberfläche und von ihrer Topografie ab. Daher ist θ ein Messwert, der Veränderungen an der Oberfläche gut registrieren und beschreiben kann. Am Beispiel einer fluorierten Ethylen-Propylen (*FEP*)-Oberfläche wird dies deutlich [111] Eine glatte *FEP*-Oberfläche zeigt für Wasser einen θ von 110° (vgl. Abb. 3-36) und kann damit als hydrophobes Material eingestuft werden. Oxidiert man die *FEP*-Oberfläche durch eine Plasmabehandlung, ohne die Topografie zu verändern, wird θ auf 87° verringert (vgl. Abb. 3-37), also eine bessere Benetzung ermöglicht. Wird die *FEP*-Oberfläche dagegen aufgeraut, ohne die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu ändern, vergrößert sich θ deutlich auf 150° (vgl. Abb. 3-38), und die Benetzbarkeit wird verschlechtert. Die sehr schlechte Benetzbarkeit von rauen Oberflächen hydrophober Materialien ist auch als Lotoseffekt bekannt.



Abb. 3-36. Wasser auf glatter *FEP*-Folie ($\theta=110^\circ$) [111].

Abb. 3-37. Wasser auf oxidierter *FEP*-Folie ($\theta=87^\circ$) [111].

Abb. 3-38. Wasser auf aufgerauter *FEP*-Folie ($\theta=150^\circ$) [111].

Anhand von Kontaktwinkelmessungen kann also festgestellt werden, ob eine Modifizierung einer Oberfläche stattgefunden hat. Ist dies der Fall, ändert sich θ .

4 Experimenteller Teil

4.1 Kernspurmembranen

In dieser Arbeit wurden RoTrac[®]-Kernspurmembranen der Firma Oxyphen GmbH eingesetzt. Diese Membranen sind aus hochreißfester Polyethylterephthalat (PET)-Folie nach dem Kernspur-Verfahren (vgl. Kap. 3.6.1) hergestellt worden. In Abb. 4-1 ist die PET-Wiederholungseinheit dargestellt. Die Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine wesentlich glattere Oberflächenstruktur als andere Membrantypen besitzen, und dass an der Membranoberfläche vorhandene Mehrfachporen im Inneren der Membran wieder in Einzelporen aufgetrennt werden [112].

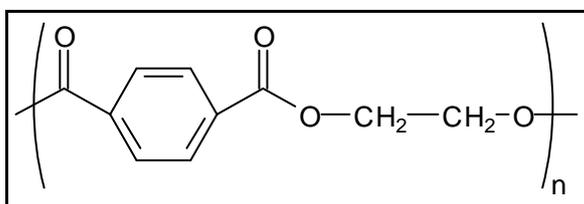


Abb. 4-1. Struktur der Polyethylterephthalat (PET)-Wiederholungseinheit.

Die Tab. 4-1 gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen bezüglich Porendurchmesser (d_{Poren}), Membrandicke ($l_{Membran}$), Porosität (ϵ), Porendichte (N_{Poren}) und Gaspermeabilität (L_P). Das Hauptaugenmerk bei der Membranauswahl lag auf der Variation von d_{Poren} und $l_{Membran}$.

Tab. 4-1. Übersicht über Nominalwerte der eingesetzten Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen.

Membran Typ	d_{Poren} in nm	$l_{Membran}$ in μm	ϵ in %	N_{Poren} in $10^6 / \text{cm}^2$	L_P in $\text{L}/(\text{min cm}^2 \text{ bar})$	Chargen-Nr.
30 / 8	30	8	5,0	7000	0,13	Ä89052-2, Ä89038
80 / 8	80	8	5,0	1000	0,9	Ä94011
100 / 8	100	8	7,8	1000	1,6	Ä94029
100 / 23	100	23	7,8	1000	1,7	Ä98115, Ä98115-2
200 / 23	200	23	8,1	320	3,5	Ä04015, Ä00052

Da in dieser Arbeit ausschließlich Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen eingesetzt wurden, wird ab jetzt in der Regel nur noch von Kernspurmembran oder Basismembran gesprochen, wenn Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen gemeint sind. Da aber unterschiedliche Typen

von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen in dieser Arbeit verwendet wurden, wird die Form „Kernspurmembran Typ x / y “ eingeführt, um die jeweils benutzte Kernspurmembran eindeutig zu definieren. Dabei steht x für d_{Poren} in nm und y für $l_{Membran}$ in μm .

Die unterschiedlichen Kernspurmembrantypen wurden bezüglich L_P , ε , effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}), Membranmasse ($m_{Membran}$) und Porengrößenverteilung charakterisiert.

4.2 UV-A-Strahlungsintensitätsmessungen

4.2.1 UV-A-Strahlungsintensität der unterschiedlichen Bestrahlungsanlagen

Für die photoinitierte Polymerisation wurde Licht im UV-A-Bereich (315 – 380 nm) genutzt. Für diesen Zweck standen die zwei Bestrahlungsanlagen

- CL-1000L Ultraviolet Crosslinker der Firma UVP (Kurzform: Crosslinker)
- UVAPRINT 100-Anlage der Firma Dr. K. Hönle AG (Kurzform: UV-Anlage)

zur Verfügung. Zunächst wurde die UV-A-Strahlungsintensität (I_{UV-A}) dieser beiden Bestrahlungsanlagen näher charakterisiert, um festzustellen, ob diese zur photoinitierten Polymerisation mit den Photoinitiatoren *BEE* und *BP* geeignet waren.

Zur Bestimmung von I_{UV-A} wurde ein UV-Messgerät der Firma Dr. K. Hönle AG verwendet, welches speziell I_{UV-A} im UV-A-Bereich bestimmen konnte. Der UV-A-Messkopf wurde jeweils in das Zentrum unterhalb der Strahlungsquelle positioniert. Die Bestimmung von I_{UV-A} erfolgte über einen UV-A-Bestrahlungszeitraum (t_{UV-A}) von 10 min, um auch Aussagen über das zeitliche Verhalten von I_{UV-A} machen zu können.

Die UV-A-Strahlungsquelle der UV-Anlage wurde im Forschungszeitraum mehrmals gewechselt. Die einzelnen UV-A-Strahler wurden in den Zeiträumen

- bis 26.07.2004
- von 26.07.2004 bis 06.12.2004
- ab 06.12.2004

genutzt. Daher wurde jeder verwendete UV-A-Strahler in der UV-Anlage einzeln charakterisiert. Beim Crosslinker wurde I_{UV-A} desselben Strahlers zweimal im Forschungszeitraum bestimmt. Zusätzlich wurde I_{UV-A} an jedem Versuchstag am Anfang und am Ende bestimmt.

4.2.2. Einfluss unterschiedlicher Filterpapiere auf die UV-A-Strahlungsintensität

Da die spätere Herstellung der Kompositmembranen unter Verwendung eines Filterpapiers, das als Schutzschicht dienen sollte, stattfand, musste I_{UV-A} unterhalb des Filterpapiers bestimmt werden. Außerdem sollte der Einfluss unterschiedlicher Filterpapiere auf I_{UV-A} untersucht werden, um das günstigste Filterpapier für die photoinitierten Polymerisationen zu finden. Es wurden die folgenden Filterpapiere der Firma Schleicher & Schüll charakterisiert:

- Rundfilter 593
- Rundfilter 594
- Rundfilter 595
- Rundfilter 589/3

Zur Bestimmung von I_{UV-A} unterhalb des Filterpapiers wurde das zu untersuchende Filterpapier (Durchmesser 55 mm) auf den UV-A-Messkopf gelegt und mit einem Glasdeckel fixiert (vgl. Abb. 4-2). Anschließend wurde der Messkopf im Zentrum unterhalb der UV-A-Strahlungsquelle positioniert und I_{UV-A} über einen Zeitraum (t_{UV-A}) von 10 min gemessen.

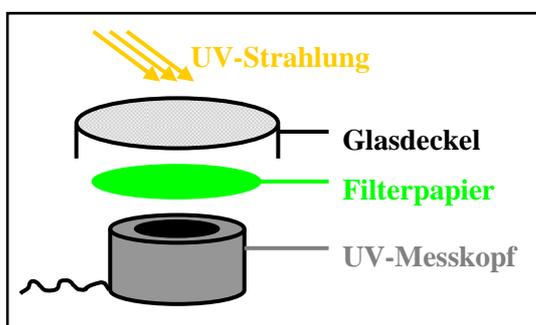


Abb. 4-2. Schematischer Aufbau der Messanordnung zur Bestimmung der UV-A-Strahlungsintensität (I_{UV-A}) unterhalb eines Filterpapiers.

4.3 Löslichkeit unterschiedlicher Templatmoleküle

Bei der Auswahl des zu verwendenden Templats zur Herstellung der *EDMA-MAA-MIP*-Kompositmembranen musste berücksichtigt werden, dass dieses auch in dem in der Reaktionslösung verwendeten Lösungsmittel löslich war. Als Templat sollte eine Aminosäure eingesetzt werden. Zum einen wurde Phenylalanin (*Phe*) ausgesucht. Als weitere Verbindung wurde tert.-Butoxycarbonyl-phenylalanin (*Boc-Phe*), bei dem es sich um die geschützte Form des *Phe* handelt, gewählt.

Bei den Löslichkeitsversuchen wurden die folgenden Lösungsmittel verwendet:

- Acetonitril (*MeCN*)
- Dichlormethan (*CH₂Cl₂*)
- Ethanol (*EtOH*)
- Methanol (*MeOH*)
- Wasser (*H₂O*)

Die zu lösende Stoffmenge wurde so gewählt, dass sich eine Konzentration von 20 mmol/L bei vollständiger Löslichkeit ergeben würde. Dies entsprach der Konzentration, die auch in der Reaktionslösung gefordert wurde. Das Gesamtvolumen an Lösung bei den Löslichkeitsversuchen sollte zwischen 2 mL und 2,5 mL liegen.

Daher wurden pro Löslichkeitsversuch ca. 7,5 mg *Phe* bzw. 12 mg *Boc-Phe* eingewogen. Aus der Einwaage wurde dann die benötigte Menge an Lösungsmittel berechnet, um die Konzentration von 20 mmol/L zu erhalten. Diese wurde dann mit einer Messpipette zudosiert.

Die Bewertung der Löslichkeit der unterschiedlichen Aminosäuren in den einzelnen Lösungsmitteln erfolgte visuell. Es wurde nur kontrolliert, ob sich unter den gewählten Bedingungen alles löst oder nicht.

4.4 Synthese von NIP-/MIP-Kompositmembranen

4.4.1 Monomerkonzentrationen für Modifizierungsexperimente

Bevor die Modifizierungsexperimente stattfinden konnten, musste geklärt werden, welches die idealen Konzentrationen in der Monomerlösung waren. Die Forderungen waren hohe Konzentrationen, gut einstellbare UV-A-Bestrahlungszeiten (t_{UV-A}) und ein leichtes Abtrennen der Membran von den Schutzfiltern.

Für die Herstellung der geprägten Kompositmembranen wurde eines der Standardsysteme für die MIP-Synthese, bestehend aus den Monomeren Methacrylsäure (*MAA*) und Ethylen-dimethacrylat (*EDMA*) und dem Photoinitiator Benzoinethylether (*BEE*), gewählt. Als Lösungsmittel wurden das polare Methanol (*MeOH*) und das unpolare Acetonitril (*MeCN*) ausgesucht. In späteren Experimenten wurde anstelle von *MeCN* das noch unpolare Dichlormethan (*CH₂Cl₂*) eingesetzt, welches ebenfalls ein häufig verwendetes Lösungsmittel zum Prägen ist.

Eine aus der Literatur [72] etablierte Monomermischung für das gewählte Standardsystem besteht aus 50 mmol/L *MAA*, 300 mmol/L *EDMA* und 2,5 mmol/L *BEE*. Mit dieser Monomermischung werden in der Regel Polymerisationen mit hohen Umsätzen durchgeführt. Der Lösungsmittelanteil beeinflusst die Porengröße und die Porosität. In dieser Arbeit sollten Monomerlösungen mit einem geringeren Lösungsmittelanteil verwendet werden. Dazu wurde die Monomerkonzentration erhöht. Bei gleicher t_{UV-A} und gleichem Volumen an Monomerlösung nimmt die Polymerausbeute jedoch zu, was bei der Herstellung der Kompositmembranen mit der Sandwich-Schutzmethode (vgl. Kap. 4.4.2) zu einer Behinderung führen kann. Kernspurmembran und Schutzfilter können miteinander verkleben und die Reproduzierbarkeit des Funktionalisierungsgrads (*DG*) könnte beeinträchtigt werden.

Für diesen Zweck wurden NIP-Kompositmembranen, also ohne Verwendung von Templat, hergestellt und bewertet. Das Stoffmengenverhältnis von *MAA:EDMA* betrug in allen Fällen 1:6, und der Photoinitiatoranteil an *BEE* war jeweils 5 % bezogen auf *MAA*. Es wurde eine Monomerstammlösung hergestellt, die dann in unterschiedlichen Verhältnissen mit den verwendeten Lösungsmitteln *MeOH* oder *MeCN* verdünnt wurde. Pro UV-A-Bestrahlungsversuch wurden 4 mL Lösung benötigt. In Tab. 4-2 sind die unterschiedlichen Verdünnungen und daraus resultierenden Konzentrationen aufgelistet.

Tab. 4-2. Übersicht über Verdünnungen und Konzentrationen in den unterschiedlichen Lösungen.

Lösung	Zusammensetzung der Lösung in mL		resultierende Konzentrationen in mmol/L	
	Stammlösung	Lösungsmittel	<i>MAA</i>	<i>EDMA</i>
1	4	0	200	1200
2	2	2	100	600
3	1	3	50	300

Um möglichst frische Monomerlösungen verwenden zu können, wurden immer nur 100 mL von den Lösungen hergestellt. Die Konzentrationen in den NIP-Monomerstammlösungen betragen 200 mmol/L (1,7218 g) *MAA*, 1200 mmol/L (23,7864 g) *EDMA* und 10 mmol/L (0,2403 g) *BEE* (5 % bez. auf *MAA*). Die Werte in den Klammern geben die benötigten Massen für einen 100 mL-Ansatz an. Nach Einwaage dieser drei Komponenten in einen 100 mL-Messkolben wurde mit den Lösungsmitteln *MeOH* oder *MeCN* aufgefüllt. Die Stammlösungen wurden im Kühlschrank gelagert. Erst am Abend vor der Verwendung wurden sie aus

diesem geholt und an einem dunklen Ort gelagert, damit sich die Lösungen auf Raumtemperatur erwärmen konnten.

Die Synthese der Kompositmembranen in diesen Vorversuchen ist bis auf die Verwendung anderer Konzentrationen in den Monomerlösungen und nur Einsatz eines Reaktionsgefäßes pro Bestrahlung identisch mit der allgemeinen Synthesevorschrift zur Herstellung von Kompositmembranen in einem einstufigen Prozess und kann im Kap. 4.4.2 nachgeschlagen werden.

4.4.2 Synthese von Kompositmembranen in einem einstufigen Prozess

Die Synthese von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen durch Modifizierung einer Kernspurmembraan in einem einstufigen Prozess erfolgte nach folgender allgemeinen Vorschrift.

Für die *EDMA-MAA*-Synthesen wurden jeweils 100 mL Monomerlösung hergestellt. Die Konzentrationen in den NIP-Monomerlösungen betragen 100 mmol/L (0,8609 g) *MAA*, 600 mmol/L (11,8932 g) *EDMA*, was einem *MAA:EDMA*-Stoffmengenverhältnis von 1:6 entsprach. Als Photoinitiator wurden 5 mmol/L (0,1202 g) *BEE* (5 % bez. auf *MAA*) zugefügt. Bei den MIP-Monomerlösungen wurden zusätzlich noch 20 mmol/L (0,5306 g) an Templat *D*- oder *L-Boc-Phe* eingesetzt, was dann einem Stoffmengenverhältnis zwischen Templat:*MAA:EDMA* von 1:5:30 entsprach. Die Werte in den Klammern geben die benötigten Massen für einen 100 mL-Ansatz an. Die einzelnen Komponenten wurden in einen 100 mL-Messkolben eingewogen und mit einem der drei möglichen Lösungsmittel *MeOH*, *CH₂Cl₂* oder *MeCN* aufgefüllt. Die Lösungen wurden im Kühlschrank gelagert. Erst am Abend vor der Verwendung wurden sie aus diesem geholt und zum Erwärmen auf Raumtemperatur an einem dunklen Ort gelagert.

Die eigentliche Modifizierung der Kernspurmembraan in dem einstufigen Prozess verlief dann in folgenden Schritten. Eine vorher gewogene Kernspurmembraan mit einem Membrandurchmesser $d_{\text{Membran}} = 46$ mm wurde zwischen zwei Filterpapiere 593 der Firma Schleicher & Schüll mit einem Durchmesser von 55 mm gelegt. Dieser „Sandwich“ wurde anschließend in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 57 mm gegeben. In die Petrischale wurden dann 4 mL NIP- oder MIP-Monomerlösung gefüllt und mit einem Glasdeckel abgedeckt. Die Schale wurde danach 30 min bei 100 U/min auf einen Promax 2020-Rütteltisch der Firma Heidolph gestellt, damit die Membran vollständig mit der Monomerlösung getränkt wurde.

Nach dem Tränken der Membran wurde der Deckel abgenommen und ein Glasdeckel mit einem Durchmesser von 53 mm mit der Bodenseite auf den getränkten „Sandwich“ gepresst, damit die Filterpapiere die äußere Oberfläche der Membran bestmöglich schützen konnten. In Abb. 4-3 ist dieses Reaktionsgefäß dargestellt. Dann wurde das Reaktionsgefäß in die UV-Anlage gestellt und eine vorgegebene t_{UV-A} lang bestrahlt. Pro Bestrahlung wurden zwei Reaktionsgefäße, die sich in der Mitte der Anlage befanden, bestrahlt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß aus der UV-Anlage herausgenommen und 15 min stehen gelassen.

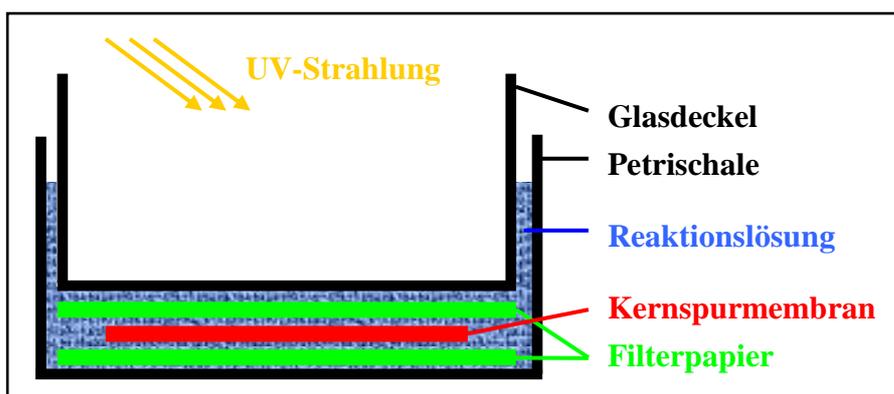


Abb. 4-3. Schematischer Aufbau des Reaktionsgefäßes zur Kompositmembranherstellung unter Anwendung der Sandwich-Schutzmethode.

Nach der Ruhezeit wurde der „Sandwich“ aus der Reaktionslösung herausgeholt und die Filterpapiere von der Membran abgelöst. Die Membran wurde anschließend in 60 mL *MeOH* gelegt und 30 min bei Raumtemperatur und 100 U/min auf einem Promax 2020-Rütteltisch der Firma Heidolph gewaschen. Danach wurde die Membran 5 h (incl. Aufheizphase) in einer Soxhlet-Apparatur mit *MeOH* extrahiert, um eventuell noch vorhandenes Monomer und eingesetztes Templat vollständig zu entfernen. Die Trocknung erfolgte anschließend bei 45 °C im Vakuumtrockenschrank. Zuletzt wurde die modifizierte Membran (jetzt Kompositmembran) gewogen. Aufgrund des Versuchsaufbaus wurde diese Methode als Sandwich-Schutzmethode bezeichnet. Dadurch sollten nur die Poren mit dem Polymer modifiziert werden und auf der äußeren Oberfläche nur eine minimale oder im günstigsten Fall gar keine Polymerschicht erzeugt werden.

Aus der Massendifferenz zwischen modifizierter und unmodifizierter Membran konnte dann DG der *EDMA-MAA*-Kompositmembran berechnet werden. Die Berechnung von DG erfolgte nach Gl. 4-1 bzw. Gl. 4-3.

$$DG = \frac{(m_{\text{mod}} - m_0)}{m_0} \cdot m_{\text{sp},A} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

- DG \equiv Funktionalisierungsgrad in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
 m_{mod} \equiv Masse der modifizierten Membran in mg
 m_0 \equiv Masse der unmodifizierten Membran in mg
 $m_{\text{sp},A}$ \equiv spezifische Masse der unmodifizierten Membran in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Für die Berechnung von $m_{\text{sp},A}$ galt die Gl. 4-2.

$$m_{\text{sp},A} = \frac{m_0}{A_{\text{Membran}}} \cdot 1000 \quad (\text{Gl. 4-2})$$

- A_{Membran} \equiv Membranfläche in cm^2

Durch Kombination der Gl. 4-1 und 4-2 ergab sich für DG folgende vereinfachte Gl. 4-3.

$$DG = \frac{(m_{\text{mod}} - m_0)}{A_{\text{Membran}}} \cdot 1000 \quad (\text{Gl. 4-3})$$

Da ein Ziel der Arbeit das vollständige Füllen der Poren der Kernspurmembraan mit Polymer gewesen ist, wurde der theoretische Funktionalisierungsgrad (DG_{theor}) eingeführt. DG_{theor} kann nach Gl. 4-7 berechnet werden und entspricht dem DG , bei dem alle Poren der Kernspurmembraan vollständig mit Polymer gefüllt sein sollten. Die Herleitung der Gl. 4-7 erfolgte in der Weise, dass aus d_{Membran} , l_{Membran} und ε zunächst das Porenvolumen (V_{Poren}) nach Gl. 4-4 berechnet wurde.

$$V_{\text{Poren}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{Membran}}^2}{4} \cdot l_{\text{Membran}} \cdot \varepsilon \quad (\text{Gl. 4-4})$$

Die benötigte Polymermasse (m_{Polymer}) zum Füllen von V_{Poren} wurde mit Hilfe der Polymerdichte (ρ_{Polymer}) nach Gl. 4-5 berechnet. Bei den hier verwendeten *EDMA-MAA*-Polymeren wurde von $\rho_{\text{Polymer}} = 1,2 \text{ g/mL}$ ausgegangen.

$$m_{\text{Polymer}} = V_{\text{Poren}} \cdot \rho_{\text{Polymer}} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Durch die Bildung des Verhältnisses von m_{Polymer} zu A_{Membran} wurden dann die Gl. 4-6 und 4-7 zur Berechnung von DG_{theor} erhalten.

$$DG_{theor} = \frac{m_{Polymer}}{A_{Membran}} = \frac{\pi \cdot d_{Membran}^2 \cdot l_{Membran} \cdot \varepsilon \cdot \rho_{Polymer} \cdot 4}{4 \cdot \pi \cdot d_{Membran}^2} \quad (\text{Gl. 4-6})$$

$$DG_{theor} = l_{Membran} \cdot \varepsilon \cdot \rho_{Polymer} \quad (\text{Gl. 4-7})$$

Aus der erhaltenen Gl. 4-7 wird ersichtlich, dass DG_{theor} bezüglich der eingesetzten Kernspurmembra­nen nur von $l_{Membran}$ und ε abhängig ist, nicht aber von d_{Poren} . Für jeden Kernspurmembra­nantyp konnte dann DG_{theor} berechnet werden.

Neben der Erzeugung einer porenfreien Barrierschicht durch Füllen der Poren einer Kernspurmembra­nen mit einem Polymer war auch von Interesse, wie sich das Polymer in den Poren verteilen wird. Lagert es sich gleichmäßig in den Poren ab oder befindet sich im Inneren der Poren weniger bzw. mehr Polymer als im äußeren Teil? Außerdem sollte untersucht werden, welchen Einfluss $l_{Membran}$ hat.

Zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens innerhalb einer Kernspurmembra­nen wurden die Kernspurmembra­nen Typ 100 / 8 und Typ 100 / 23 verwendet. Es wurden zum einen Membranstapel aus sechs übereinander liegenden Kernspurmembra­nen Typ 100 / 8 und zum anderen Membranstapel aus zwei übereinander liegenden Kernspurmembra­nen Typ 100 / 23 hergestellt und nach der oben beschriebenen Standardvorschrift polymerisiert. Anschließend wurden die Membranstapel in die Einzelmembranen aufgetrennt, gereinigt und gewogen. Über die erhaltenen DG der Einzelmembranen konnten dann Rückschlüsse auf das Polymerisationsverhalten innerhalb des Membranstapels gezogen werden.

4.4.3 Synthese von Kompositmembranen in einem Mehrschritt-Verfahren

Wie der Begriff Mehrschritt-Verfahren schon besagt, fand die Modifizierung der Kernspurmembra­nen in mehreren Stufen statt. Die Synthese von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen in einem Mehrschritt-Verfahren basierte auf der allgemeinen Synthesevorschrift zur Herstellung von Kompositmembranen in einem einstufigen Prozess. Bei dem einstufigen Prozess war die Synthese nach der ersten Modifizierung abgeschlossen. Beim Mehrschritt-Verfahren wurde eine bereits modifizierte Membran (Kompositmembran) einer erneuten Modifizierung unterzogen. Dies konnte je nach Wunsch mehrmals wiederholt werden.

Die Modifizierung der unmodifizierten Membran bzw. der bereits modifizierten Membran (Kompositmembran) im Mehrschritt-Verfahren erfolgte in gleicher Weise wie die Modifizierung in dem einstufigen Prozess und kann daher im Kap. 4.4.2 nachgesehen werden. Auch die Konzentrationen in den Monomerlösungen waren identisch. Beim Mehrschritt-Verfahren wurden jedoch nur die Lösungsmittel *MeOH* und *CH₂Cl₂* eingesetzt.

4.4.4 Synthese von Kompositmembranen ohne Anwendung der Sandwich-Schutzmethode

Bei der Synthese von Kompositmembranen ohne Verwendung der Sandwich-Schutzmethode sollte geklärt werden, wie sich diese Schutzmethode auf die Modifizierung der Kernspurmembranen auswirkt.

Die Synthese musste unter den gleichen Bedingungen erfolgen wie die Synthese mit der Sandwich-Schutzmethode, nur ohne die Schutzfilter. Das untere Filterpapier konnte einfach weggelassen werden. Das obere Filterpapier wurde aber benötigt, da es I_{UV-A} auf der Membranoberfläche beeinflusst. Es musste also ein Reaktionsgefäß entwickelt werden, das ein Filterpapier oberhalb der Membran berücksichtigt, aber die äußere Membranoberfläche nicht schützt. Dieses Ziel wurde erreicht, indem Glasringe verwendet wurden. In die Petrischale wurde ein Glasring (Außendurchmesser 54 mm, Glasstärke 2,5 mm, Höhe 5 mm) eingesetzt. In den inneren Ring wurde dann die Kernspurmembran gelegt und auf den Ring das Filterpapier 593 (Durchmesser 55 mm) der Firma Schleicher & Schüll. Zuletzt wurde ein Glasdeckel mit dem Boden auf das Filterpapier gesetzt. In der Abb. 4-4 ist der Aufbau des Reaktionsgefäßes für diese Versuche dargestellt.

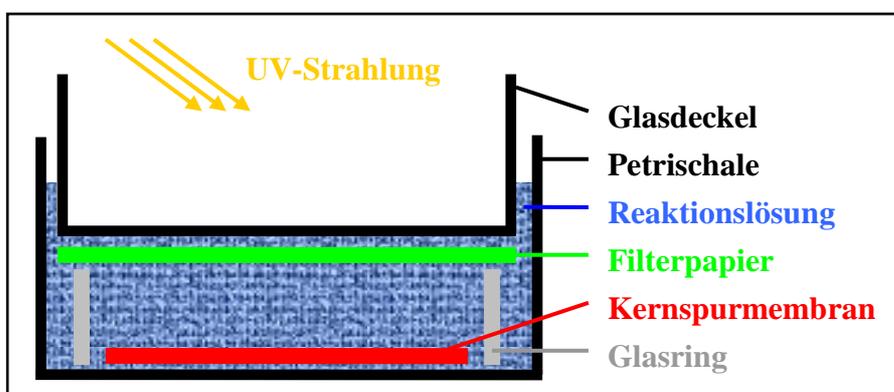


Abb. 4-4. Schematischer Aufbau des Reaktionsgefäßes zur Kompositmembranherstellung ohne Anwendung der Sandwich-Schutzmethode.

Die Synthese der Kompositmembranen ohne Verwendung der Sandwich-Schutzmethode war ansonsten identisch mit der Synthese von Kompositmembranen in einem einstufigen Prozess, wie im Kap. 4.4.2 angegeben.

Neben der Versuchsanordnung mit einem Glasring wie in Abb. 4-4 wurde eine ähnliche Versuchsanordnung mit zwei übereinander gelegten Glasringen verwendet. Zusätzlich wurde die Versuchsanordnung der Bulk-Polymerisation (vgl. Abb. 4-5) eingesetzt, in die eine Membran gelegt wurde.

Parallel zur Herstellung der Kompositmembranen ohne Verwendung der Sandwich-Schutzmethode in der UV-Anlage sollten Kompositmembranen im Crosslinker synthetisiert werden. Aufgrund der geringeren I_{UV-A} des Crosslinkers musste dort kein Filterpapier eingesetzt werden. Ansonsten verlief die Synthese im Crosslinker wie im Kap. 4.4.2 beschrieben, nur eben ohne Verwendung der Filterpapiere.

4.5 Synthese von vorbeschichteten Membranen

4.5.1 Informationen über die Benzophenon-Adsorption

Bevor die Versuche zur Vorbeschichtung der Kernspurmembranen mit Poly(ethylenglycol)_{MW=400}-monomethacrylat (*PEG(400)-MA*) und einer vorgeschalteten Benzophenon (*BP*)-Adsorption durchgeführt werden konnten, musste geklärt werden, welches die günstigsten Bedingungen für die *BP*-Adsorption waren. Außerdem sollte geklärt werden, wie sich nicht umgesetztes *BP* bei einer anschließenden Extraktion in den Soxhlet-Apparaturen mit *MeOH* verhielt.

Bei diesen Vorversuchen wurden die *BP*-Konzentration und die Trocknungsmethode variiert. Die Tab. 4-3 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Testreihen zur *BP*-Adsorption.

Für die *BP*-Adsorption wurde eine *BP*-Stammlösung mit einer Konzentration von 100 mmol/L (18,22 g/L) in Aceton hergestellt. Es wurden 100 mL Lösung hergestellt, wofür 1,822 g *BP* benötigt wurden. Diese Stammlösung wurde im Kühlschrank gelagert. Erst am Abend vor der Verwendung wurde sie aus diesem geholt und an einem dunklen Ort gelagert. Vor den Versuchen wurde die Stammlösung teilweise mit Aceton verdünnt, um die gewünschte Konzentration zu erhalten. Pro Versuch wurden 4 mL Lösung benötigt.

Tab. 4-3. Übersicht über Konzentrationen und Vakuumbedingungen bei den einzelnen Testreihen.

Testreihe	Zusammensetzung der Lösung in mL		resultierende Konzentration an BP in mmol/L	Vakuum
	Stammlösung	Aceton		
1	4	0	100	nein
2	2	2	50	nein
3	4	0	100	ja
4	2	2	50	ja

Die Durchführung der *BP*-Adsorption erfolgte nahezu in gleicher Weise wie in der allgemeinen Synthesevorschrift zur *BP*-Adsorption in Kap. 4.5.2 beschrieben. Sie unterschied sich nur in den verwendeten Konzentrationen und der Wahl, ob bei der Trocknung zusätzlich Vakuum angelegt wurde.

Einige mit *BP* adsorbierte Membranen wurden, nachdem sie gewogen worden waren, für 5 h (incl. Aufheizphase) in einer Soxhlet-Apparatur mit *MeOH* extrahiert. Anschließend wurden sie im Vakuumtrockenschrank bei 45°C getrocknet. Zuletzt wurde die Masse der extrahierten Membranen ermittelt.

4.5.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Adsorption von Benzophenon

Für die *BP*-Adsorptionsversuche wurden immer nur 100 mL einer *BP*-Lösung mit einer Konzentration von 100 mmol/L (1,822 g) in Aceton hergestellt, um mit frischen Lösungen arbeiten zu können. Der Wert in der Klammer gibt die benötigte Masse für einen 100 mL-Ansatz an. Die Lösung wurde im Kühlschrank gelagert und erst am Abend vor der Verwendung aus diesem geholt und an einem dunklen Ort gelagert.

Die *BP*-Adsorption verlief in folgenden Schritten. Zunächst wurde eine vorher gewogene Kernspurmembran mit einem Durchmesser von 46 mm zwischen zwei Filterpapiere 593 der Firma Schleicher & Schüll mit einem Durchmesser von 55 mm gelegt. Diese Kombination wurde dann in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 57 mm gegeben. In die Petrischale wurden anschließend 4 mL der 100 mmol/L *BP*-Lösung gefüllt und mit einem Deckel abgedeckt. Danach wurde die Schale 30 min bei 100 U/min auf einen Promax 2020-Rütteltisch der Firma Heidolph gestellt, damit die Membran vollständig mit der *BP*-Lösung getränkt wurde. Anschließend wurde die Membran aus der Lösung herausgeholt und im Vakuum-

trockenschrank 1 h bei 45°C getrocknet. Zuletzt wurde die Masse der mit *BP* adsorbierten Membran bestimmt.

Aus der Massendifferenz zwischen mit *BP* adsorbierter und unbehandelter Membran konnte der Beschichtungsgrad (*DC*) mit *BP* nach Gl. 4-3 berechnet werden.

4.5.3 Synthese von vorbeschichteten Membranen

Die Vorbeschichtung der Kernspurmembranen diente dazu, eine „Bürsten“-Struktur durch eine Pfropfcopolymerisation auf der Porenoberfläche zu erzeugen.

Für die Vorbeschichtung von Kernspurmembranen mit *PEG(400)-MA* wurden mit *BP* adsorbierte Kernspurmembranen verwendet (vgl. Kap. 4.5.2). Es wurde eine wässrige Lösung mit 5 Massen-% *PEG(400)-MA* verwendet. Um ein Ablösen von *BP* von der Membranoberfläche weitestgehend zu verhindern, wurde das verwendete Wasser vorher mit *BP* gesättigt. Durch die geringe *BP*-Initiatorkonzentration in Lösung fand die photoinitierte Polymerisation mit *PEG(400)-MA* fast ausschließlich an der Oberfläche der Membran statt. Die Polymerisation in Lösung konnte vernachlässigt werden. Es wurde nur eine 5 %-ige *PEG(400)-MA*-Lösung verwendet, um *DG* von *PEG(400)-MA* gut einstellen zu können. Da es sich nur um eine Vor-modifizierung handeln sollte, war dieser *DG* recht klein und konnte bei Einsatz kleinerer Konzentrationen besser über t_{UV-A} geregelt werden. Hergestellt wurden immer nur 100 mL Lösung, um möglichst frische Lösung zur Verfügung zu haben. Die Lösung wurde im Kühlschrank gelagert und erst am Abend vor der Verwendung aus diesem geholt und an einem dunklen Ort zum Erwärmen auf Raumtemperatur gelagert.

Die eigentliche Synthese der vorbeschichteten Membranen erfolgte wie die Synthese von Kompositmembranen in einem einstufigen Prozess und kann im Kap. 4.4.2 nachgesehen werden. Bei diesen Versuchen wurden jedoch die mit *BP* adsorbierten Kernspurmembranen und die wässrige *PEG(400)-MA*-Lösung eingesetzt. Ansonsten verliefen beide Synthesen identisch.

Aus der Massendifferenz zwischen unbehandelter Kernspurmembran, also der Masse der Kernspurmembran vor der *BP*-Adsorption, und mit *PEG(400)-MA* vorbeschichteter Membran konnte dann der *DG* der Vorbeschichtung mit *PEG(400)-MA* nach Gl. 4-3 berechnet werden.

4.6 Synthese von NIP-Kompositmembranen mit Vorbeschichtung der Kernspurmembranen

Die Synthese von NIP-Kompositmembranen mit vorheriger *PEG(400)-MA*-Beschichtung der Kernspurmembranen kombiniert die Synthesevorschriften für vorbeschichtete Membranen und NIP-Kompositmembranen in einem einstufigen Prozess.

Zunächst wurde *BP* an einer Kernspurmembranoberfläche adsorbiert, wie unter Kap. 4.5.2 beschrieben. Anschließend erfolgte in einer Pfcopolymerisation die Vorbeschichtung mit *PEG(400)-MA*, wie unter Kap. 4.5.3 erläutert. Zuletzt geschah dann die Modifizierung mit dem NIP, wie unter Kap. 4.4.2 beschrieben. Es wurden Kernspurmembranen Typ 30 / 8 eingesetzt und das Verhältnis von *PEG(400)-MA*-Polymer zu *EDMA-MAA*-Polymer variiert.

4.7 NIP-/MIP-Bulk-Synthese

4.7.1 Bestrahlungszeit für Bulk-Polymerisation

Bevor die Bulk-Polymerisationen stattfinden konnten, mussten noch die Reaktionsbedingungen, insbesondere die ideale t_{UV-A} , herausgefunden werden. Die Synthesebedingungen für die Bulk-Polymerisationen sollten soweit wie möglich identisch mit den Synthesebedingungen der Kompositmembran-Herstellung sein. Da bei der Herstellung der Kompositmembranen kurze t_{UV-A} verwendet wurden, und sich dadurch nur kleine Umsätze ergaben, sollten bei den Bulk-Polymerisationen auch nur kleine Umsätze angestrebt werden. Gleichzeitig musste aber ausreichend Bulk-Polymer entstehen, um dieses abtrennen und analysieren zu können. Daher wurde bei diesen Versuchen t_{UV-A} variiert, um die günstigste t_{UV-A} zu finden, bei der bei kleinen Umsätzen gerade ausreichend Bulk-Polymer entstand, welches abgetrennt werden konnte.

Die Synthese der Bulk-Polymere in diesen Vorversuchen erfolgte weitestgehend identisch wie später im Kap. 4.7.2 beschrieben. In den Vorversuchen wurde immer nur eine Probe in der UV-Anlage polymerisiert. Eine Polymerabtrennung erfolgte nur in einigen Fällen, und eine Reinigung des Bulk-Polymers fand nicht statt. Nach der Ruhezeit von 15 min wurde hier nur visuell festgestellt, ob sich bei der gewählten t_{UV-A} ausreichend Bulk-Polymer gebildet hatte. Aus den Ergebnissen wurde t_{UV-A} für die späteren Bulk-Polymerisationen festgelegt.

4.7.2 Synthesevorschrift für Bulk-Polymere

Die Bulk-Polymer-Synthese erfolgte nach folgender allgemeinen Versuchsvorschrift. Für jede Synthese wurden 500 mL methanolische Monomerlösung hergestellt. Die Konzentrationen in den MIP-Monomerlösungen betragen 20 mmol/L (2,6531 g) *D*- oder *L*-*Boc-Phe*, 100 mmol/L (4,3045 g) *MAA*, 600 mmol/L (59,4660 g) *EDMA* und 5 mmol/L (0,6008 g) *BEE* (5 % bez. auf *MAA*). Die Werte in den Klammern geben die benötigten Massen für einen 500 mL-Ansatz an. Die Konzentrationen in der NIP-Monomerlösung waren identisch mit den Konzentrationen in den MIP-Monomerlösungen, nur wurde in dieser Lösung kein Templat *Boc-Phe* verwendet. Die einzelnen Komponenten wurden in einen 500 mL-Messkolben gefüllt und anschließend mit dem Lösungsmittel *MeOH* aufgefüllt. Die Monomerlösungen wurden im Kühlschrank gelagert. Erst am Abend vor der Polymerisation wurden sie herausgeholt und an einem dunklen Ort gelagert.

Die eigentliche Synthese verlief folgendermaßen. In ein 30 mL-Wägegläschen wurden 10 mL der Monomerlösung gegeben. Anschließend wurde es mit einem Filterpapier 593 der Firma Schleicher & Schüll und einem Glasdeckel zur Beschwerung abgedeckt. In Abb. 4-5 ist dies dargestellt. Zwei Wägegläschen wurden gleichzeitig in die UV-Anlage gestellt für $t_{UV-A} = 3:15$ min bestrahlt. Anschließend wurden die Wägegläschen aus der Bestrahlungsanlage herausgenommen und 15 min ruhen gelassen. Die Polymerisationslösungen von 4 „Doppel“-Bestrahlungen wurden vereinigt und über eine Nutsche, in der sich ein Faltenfilter 589/3 der Firma Schleicher & Schüll befand, abfiltriert. Der Filterkuchen wurde in 150 mL *MeOH* wieder aufgeschlämmt. Insgesamt wurden pro Bulk-Polymer-Synthese 480 mL Monomerlösung polymerisiert. Die Filterkuchen der weiteren Bestrahlungen wurden ebenfalls in den 150 mL *MeOH* wieder aufgeschlämmt. Nachdem das gesamte Bulk-Polymer im *MeOH* vereinigt und aufgeschlämmt vorlag, wurde es erneut über die Nutsche abfiltriert und mit weiteren 100 mL *MeOH* gewaschen. Der danach abfiltrierte Filterkuchen wurde in drei Portionen aufgeteilt. Die drei Portionen wurden dann in Filterpapier 589/3 der Firma Schleicher & Schüll so verpackt, dass kein Polymer aus dem Filterpapier entweichen konnte. Die Filterpakete wurden in Soxhlet-Apparaturen eine Woche lang mit *MeOH* extrahiert. Nach der Hälfte der Extraktionszeit wurde das eingesetzte *MeOH* durch frisches *MeOH* ersetzt. Nach der Extraktion wurden die Filterpakete im Vakuumtrockenschrank bei 45°C getrocknet und abschließend wieder vereinigt.

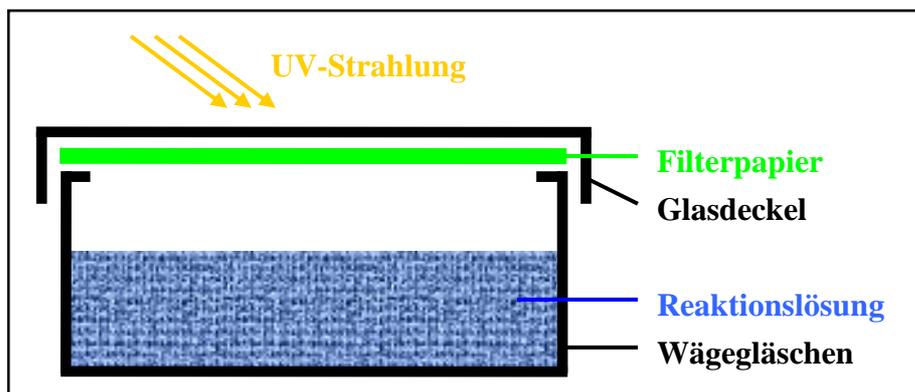


Abb. 4-5. Schematischer Aufbau des Reaktionsgefäßes zur Bulk-Polymer-Synthese.

4.7.3 Fraktionierung der Bulk-Polymere

Für die späteren Oberflächen- und Porengrößenanalysen und um möglichst kleine Partikelgrößen zu erhalten, die eine Verwendung der Resultate der Bulk-Polymere auch in guter Näherung bei den Kompositmembranen gestatten, wurden die Bulk-Polymere nach folgender Vorschrift aufgearbeitet.

Um keine willkürliche Fraktionierung der Bulk-Polymere vorzunehmen, wurden andere MIP-Gebiete betrachtet. Bei MIP-Festphasenextraktionen und Sorptionsmessungen liegen die geeigneten Teilchengrößen im Bereich 24 ... 63 μm [113]. Daher wurden die Bulk-Polymere in die Fraktionen <24 μm und 24 ... 63 μm aufgeteilt. Das trockene Bulk-Polymer wurde zunächst gemörsert. Anschließend wurde es durch ein Sieb mit der Maschengröße 63 μm gegeben. Größere Polymerteilchen wurden erneut gemörsert und gesiebt. Am Ende lag nur Bulk-Polymer mit einem Teilchendurchmesser < 63 μm vor. Danach wurde dieses Siebgut in einen neoLab-Micro-Siebsatz mit einem Sieb der Maschengröße 24 μm gegeben, um die kleinere Fraktion abtrennen zu können. Die Fraktionierung dauerte 24 h und wurde auf einem Titramax 1000-Rütteltisch der Firma Heidolph bei 1200 U/min durchgeführt.

4.8 Bestimmung von Kontaktwinkeln

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels (θ) von unmodifizierten und modifizierten Membranen (Kompositmembranen) wurde das optische Kontaktwinkelmessgerät OCA 15 plus der Firma DataPhysics Instruments GmbH verwendet. Zur Kontaktwinkelmessung wurde die sessile

drop-Methode genutzt. Als Messflüssigkeit wurde Wasser verwendet. Damit die Membranen glatt auf dem Proben Tisch lagen, wurden sie mit Hilfe von Wassertropfen an den Membranränderunterseiten auf dem Tisch fixiert. Nach Aufbringen des eigentlichen Wassertropfens mit einem Durchmesser von ungefähr 2 bis 4 mm auf der Membranoberfläche wurde dieser zügig vermessen. Während der Messung konnte nur eine minimale Abnahme der Tropfengröße beobachtet werden. Daher konnte die sessile drop-Methode verwendet werden, und es musste nicht auf die captive bubble-Methode ausgewichen werden. Jede Membran wurde an zwei Tagen von jeder Seite dreimal vermessen, so dass insgesamt zwölf Messwerte erhalten wurden. Zwischen den beiden Tagen wurden die Membranen bei 45°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

4.9 Anfertigung von REM-Aufnahmen

Die REM-Aufnahmen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen, Campus Essen und am GKSS Forschungszentrum in Geesthacht angefertigt. Sie dienten dazu, festzustellen, wie sich das *EDMA-MAA*-Polymer auf bzw. in der Kernspurmembran ablagert.

Um einen sauberen Schnitt der Membran zu erreichen, wurden die zu charakterisierenden Membranproben für einige Minuten in flüssigen Stickstoff getaucht und nach dem Herausholen direkt mit einer Schere gebrochen. Wenn ein direktes Brechen der Membranproben nicht möglich war, was bei einigen Membranen auftrat, wurden die Proben mit einem sehr scharfen Skalpell geschnitten. Alternativ wurden die nicht direkt brechbare Membranen kurz in Isopropanol gelegt und erst dann in den flüssigen Stickstoff getaucht. Die erhaltenen Bruchstellen bzw. die Schnittkanten wurden in einer Metallbedampfungsanlage mit Gold gesputtet und anschließend mikroskopisch untersucht.

An der Universität Duisburg-Essen erfolgten die Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop LEO S420 oder DSM 962. Am GKSS Forschungszentrum Geesthacht erfolgten die Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop LEO Gemini 1550 VP.

4.10 Messungen am Durchströmungsporometer

4.10.1 Bestimmung der Porengrößenverteilung

Die Bestimmung der Porenstruktur der modifizierten bzw. unmodifizierten Kernspurmembra-
nen erfolgte mit Hilfe der Durchströmungsporometrie. Für diese Zwecke wurde ein Durch-
strömungsporometer der Firma Porous Materials, Inc. (PMI), wie es in Abb. 4-6 abgebildet
ist, verwendet. Die linke Gerätehälfte diente zur Bestimmung der druckabhängigen der Gas-
volumenflüsse (J_V) in Abhängigkeit vom Differenzdruck (Δp). Das Resultat dieser Messungen
waren J_V - Δp -Kurven. Die Steuerung des Gerätes erfolgte über einen herkömmlichen
Computer.



Abb. 4-6. Durchströmungsporometer der Firma PMI.

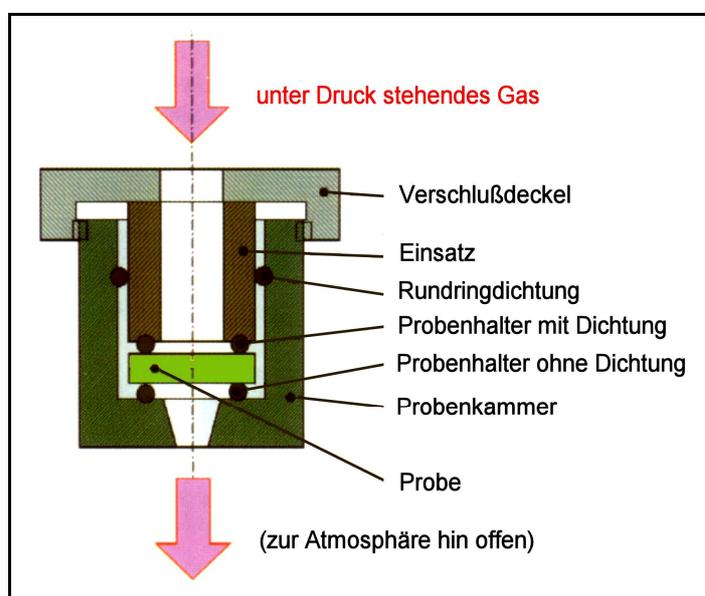


Abb. 4-7. Schematischer Aufbau der Probenkammer im Durchströmungsporometer (nach [103]).

Zunächst wird der Einbau der zu untersuchenden Probe in die Probenkammer erklärt. Der Aufbau der verwendeten Probenkammer ist in Abb. 4-7 schematisch abgebildet. Ein Probenhalter ohne Dichtung wurde in die Probenkammer eingesetzt. Es wurde ein Probenhalter ohne Dichtung verwendet, da der untere Dichtungsring bei den verwendeten Drücken als Messer wirkte und die Membranen zerstörte. Auf diesen Probenhalter wurde die zu untersuchende Membran gelegt und anschließend mit einem Probenhalter mit Dichtung abgedeckt. Dann wurde ein Einsatz in die Probenkammer gesetzt, der etwas über den Rand der Probenkammer hervorstand. Danach wurde die Probenkammer mit dem Verschlussdeckel dicht verschlossen. Durch den überstehenden Einsatz wurden Probenhalter und Probe zusammengedrückt und

abgedichtet. Zuletzt erfolgte der Gasanschluss an der Oberseite der Probenkammer, so dass der Gasdruck einseitig auf die Probe wirken konnte. Als inertes Gas wurde Stickstoff verwendet.

Die Durchführung der Bestimmung der Porengrößenverteilung erfolgte nach folgender Vorschrift in der linken Hälfte des Durchströmungsperometers. Die zunächst trockene Probe wurde in die Probenkammer eingebaut. Anschließend wurde J_V in Abhängigkeit vom angelegten Δp gemessen, und es wurde die „Trockenkurve“ erhalten (vgl. Abb. 4-8 und Abb. 4-9). Danach wurde die Probe ausgebaut und in der benetzenden Flüssigkeit „Galwick“ (Hexafluorpropen) getränkt. Anschließend wurde die mit Flüssigkeit gesättigte Probe wieder in die Probenkammer eingesetzt. Erneut wurde J_V in Abhängigkeit vom angelegten Δp gemessen, und es wurde die „Nasskurve“ erhalten (vgl. Abb. 4-8). Die Probe wurde ausgebaut, mit *MeOH* gereinigt und im Vakuumtrockenschrank bei 45 °C getrocknet. Aus den erhaltenen Kurven konnten dann verschiedene Porendurchmesser (d_{Poren}) und die Porengrößenverteilung berechnet werden.

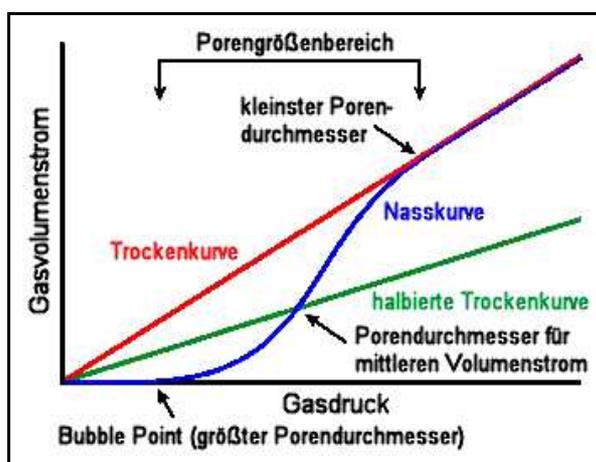


Abb. 4-8. Messkurven und Resultate der Bestimmung der Porengrößenverteilung [100].

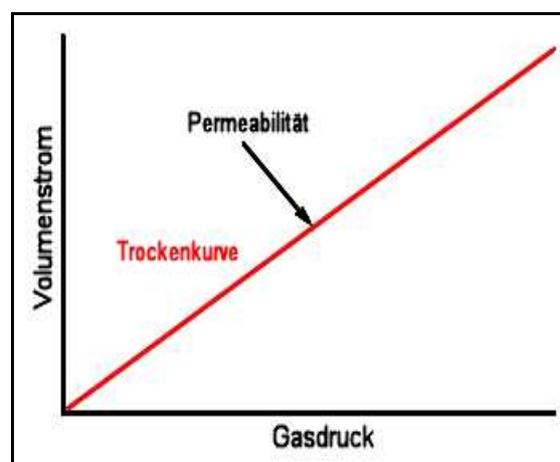


Abb. 4-9. Messkurve und Resultat der Bestimmung der Permeabilität.

Der größte Porendurchmesser ($d_{Poren,gr\ddot{o}\beta ter}$) ergab sich aus demjenigen Δp , bei dem J_V der „Nasskurve“ erstmals von Null verschieden war (vgl. Abb. 4-8). In diesem Augenblick war der ansteigende Δp gerade ausreichend, um die größte Pore zu öffnen und einen J_V durch die Probe zu ermöglichen. Dieser Δp wird auch als „Bubble Point“-Druck bezeichnet. Der zugehörige $d_{Poren,gr\ddot{o}\beta ter}$ konnte mit Hilfe von Gl. 4-8 berechnet werden, die durch Umstellen der Gl. 3-7 erhalten wurde. Für die in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkeit „Galwick“ beträgt die Oberflächenspannung $\gamma = 0,16 \text{ mN cm}^{-1}$ [114].

$$d_{Poren} = d_{Poren, \Delta p} = \frac{4 \cdot \gamma}{\Delta p} \quad (\text{Gl. 4-8})$$

Der d_{Poren} für den mittleren J_V ergab sich aus dem Schnittpunkt der Nasskurve mit der halbierten Trockenkurve (vgl. Abb. 4-8). Aus dem zugehörigen Δp konnte dann mit Hilfe der Gl. 4-8 der dazu passende d_{Poren} berechnet werden.

Der kleinste Porendurchmesser ($d_{Poren, kleinster}$) berechnete sich aus dem Δp , bei dem sich die Trockenkurve und die Nasskurve zum ersten Mal trafen (vgl. Abb. 4-8). Unter Verwendung von Gl. 4-8 konnte dann auch der $d_{Poren, kleinster}$ berechnet werden.

Der Bereich zwischen $d_{Poren, größter}$ und $d_{Poren, kleinster}$ gab den d_{Poren} -Bereich für die Probe an. Für diesen Bereich konnte die Porengrößenverteilung bestimmt werden.

Die Porengrößenverteilung wird theoretisch als Verteilungsfunktion ($f_{Verteilung}$) aus den druckabhängigen J_V für die „nasse“ und für die „trockene“ Probe als Differentialquotient nach Gl. 4-9 berechnet [100].

$$f_{Verteilung} = - \frac{d \left[100 \cdot \left(\frac{J_{V, nass}}{J_{V, trocken}} \right) \right]}{d d_{Poren}} \quad (\text{Gl. 4-9})$$

- $f_{Verteilung} \equiv$ Porengrößenverteilungsfunktion
- $J_{V, nass} \equiv$ Gasvolumenfluss durch „nasse“ Probe
- $J_{V, trocken} \equiv$ Gasvolumenfluss durch „trockene“ Probe

Die den gewählten Δp zugehörigen d_{Poren} werden nach Gl. 4-8 berechnet. Der Quotient

$$\left(\frac{J_{V, nass}}{J_{V, trocken}} \right)$$

wird aus J_V durch die „nasse“ ($J_{V, nass}$) bzw. „trockene“ ($J_{V, trocken}$) Probe für jeweils den gleichen Δp gebildet. Das negative Vorzeichen in der Porengrößenverteilungsfunktion (Gl. 4-9) ergibt sich dadurch, dass es mit steigendem J_V zu einer Abnahme von d_{Poren} kam.

Basierend auf der Gl. 4-9 erfolgte die praktische Bestimmung der Porengrößenverteilung ($N_{Verteilung}$) nach Gl. 4-10 unter Verwendung des Filterflusses (FF) aus Gl. 4-11. Zur Berechnung von FF wurden $J_{V, nass}$ bzw. $J_{V, trocken}$ bei jeweils gleichem Δp verwendet. Der Index i in den folgenden Gl. kennzeichnet die Nummer des Messwerts.

$$N_{Verteilung, i} = \frac{FF_i - FF_{i-1}}{d_{Poren, \Delta p, i-1} - d_{Poren, \Delta p, i}} \quad (\text{Gl. 4-10})$$

$$FF = \frac{J_{V,nass}}{J_{V,trocken}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 4-11})$$

Da jeder Wert für $N_{Verteilung}$ auf zwei aufeinanderfolgenden Messwerten basierte, ordnete das Durchströmungsperometer den ermittelten Wert für $N_{Verteilung}$ dem d_{Poren} zu, der sich aus den beiden zur Berechnung verwendeten $d_{Poren,\Delta p}$ nach Gl. 4-12 ergab.

$$d_{Poren,i} = \frac{d_{Poren,\Delta p,i} + d_{Poren,\Delta p,i-1}}{2} \quad (\text{Gl. 4-12})$$

Um später eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu haben, wurden zusätzlich die normierte Porengrößenverteilung (PSD) und die normierte Porengrößensumme (PST) eingeführt. Bei PSD wurde mit Hilfe von Gl. 4-13 jeder Wert für $N_{Verteilung}$ auf die Gesamtporengrößenverteilung ($N_{Verteilung,Gesamt}$), für die Gl. 4-14 gilt, bezogen. Bei PST erfolgte die Aufsummierung von PSD , beginnend bei dem kleinsten d_{Poren} , und wurde nach Gl. 4-15 berechnet.

$$PSD_i = \frac{N_{Verteilung,i}}{N_{Verteilung,Gesamt}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 4-13})$$

$$N_{Verteilung,Gesamt} = \sum_i N_{Verteilung,i} \quad (\text{Gl. 4-14})$$

$$PST_i = 100 - \sum_1^{i-1} PSD_i \quad (\text{Gl. 4-15})$$

PSD und PST konnten dann gegen d_{Poren} aufgetragen werden.

4.10.2 Bestimmung von Gaspermeabilitäten

Die Bestimmung der Gaspermeabilität (L_P) erfolgte ähnlich wie die Bestimmung der Porengrößenverteilung in der linken Hälfte des Durchströmungsperometers. Es wurde jedoch nur J_V in Abhängigkeit vom angelegten Δp für die trockene Probe gemessen (vgl. Abb. 4-9). Aus diesen Daten konnte dann L_P berechnet werden.

Die Berechnung von L_P konnte nach zwei Methoden erfolgen. Bei der ersten Methode wurde aus einem J_V - Δp -Wertepaar L_P nach Gl. 4-16 berechnet.

$$L_P = \frac{J_V}{\Delta p} \quad (\text{Gl. 4-16})$$

$$\begin{aligned} L_P &\equiv \text{Gaspermeabilität in L/(min cm}^2 \text{ bar)} \\ J_V &\equiv \text{Gasvolumenfluss in L/(min cm}^2 \text{)} \\ \Delta p &\equiv \text{Differenzdruck in bar} \end{aligned}$$

Bei der zweiten Methode wurde durch die J_V - Δp -Kurve eine Regressionskurve gelegt und die Regressionsdaten bestimmt. Aus den Regressionsdaten wurde J_V bei 1 bar ermittelt, und unter Verwendung von Gl. 4-16 wurde dann L_P berechnet. In dieser Arbeit wurde überwiegend die zweite Methode zur Bestimmung von L_P verwendet, da dieses Resultat die Gesamtheit der Messdaten besser wiedergab.

Bei Kenntnis einiger Daten der Kernspurmembraan konnte L_P auch nach Gl. 4-17, die sich durch Umstellen der Hagen-Poiseuille-Gl. 4-20 ergibt, berechnet werden. Diese Gleichung sollte überwiegend bei den Basismembranen verwendet werden.

$$L_P = \frac{d_{Poren}^2 \cdot \varepsilon}{32 \cdot \eta \cdot l_{Membran}} \quad (\text{Gl. 4-17})$$

Für Stickstoff und Luft beträgt die dynamische Viskosität (η) in beiden Fällen 18,5 $\mu\text{Pa s}$ [114].

4.10.3 Bestimmung von mittleren Porendurchmessern

Eine weitere charakteristische Membrangröße ist der mittlere Porendurchmesser ($d_{Poren,Mittel}$), der das Mittel der gesamten Porengrößenverteilung ist. Dieser kann sowohl aus PSD als auch aus L_P berechnet werden.

Die Berechnung von $d_{Poren,Mittel}$ aus PSD erfolgte in der Weise, dass zunächst für jeden d_{Poren} der Beitrag am $d_{Poren,Mittel}$ nach Gl. 4-18 bestimmt wurde. Anschließend wurde durch Aufsummierung dieser Beiträge dann $d_{Poren,Mittel}$ nach Gl. 4-19 berechnet.

$$\text{Beitrag } d_{Poren,Mittel,i} = \frac{d_{Poren,i} \cdot PSD_i}{100} \quad (\text{Gl. 4-18})$$

$$d_{Poren,Mittel} = \sum_i \text{Beitrag } d_{Poren,Mittel,i} \quad (\text{Gl. 4-19})$$

Neben der Bestimmung von $d_{Poren,Mittel}$ aus *PSD* wurde $d_{Poren,Mittel}$ auch nach der Hagen-Poiseuille-Gleichung 4-20 [37] aus L_P berechnet.

$$\frac{d_{Poren,Mittel}}{2} = r_{Poren} = \sqrt{\frac{8 \cdot L_P \cdot \eta \cdot l_{Membran}}{\varepsilon}} \quad (\text{Gl. 4-20})$$

r_{Poren} \equiv Porenradius
 η \equiv dynamische Viskosität
 ε \equiv Porosität

Für ε gilt Gl. 4-21, die in Gl. 4-20 eingesetzt wurde und dann Gl. 4-22 lieferte, die im Einklang mit der Literatur [115] steht. Die Gl. 4-22 sollte zur Berechnung aller $d_{Poren,Mittel}$ in dieser Arbeit verwendet werden, weil sie nur von der N_{Poren} abhängt, nicht aber von ε . Während des späteren Porenfüllens sollte ε nämlich abnehmen, N_{Poren} sollte aber konstant bleiben.

$$\varepsilon = \frac{\text{freie Porenfläche}}{\text{Membranfläche}} = \pi \cdot r_{Poren}^2 \cdot N_{Poren} \quad (\text{Gl. 4-21})$$

$$\frac{d_{Poren,Mittel}}{2} = r_{Poren} = \sqrt[4]{\frac{8 \cdot L_P \cdot \eta \cdot l_{Membran}}{\pi \cdot N_{Poren}}} \quad (\text{Gl. 4-22})$$

4.11 Diffusionsexperimente

4.11.1 Bestimmung der Volumendifferenz zwischen den Diffusionshalbzellen

Das Ziel bei den späteren Diffusionsexperimenten war es, die Messungen ohne eine äußere Druckdifferenz durchzuführen. Dies ist nur dann gewährleistet, wenn die Höhe der Flüssigkeitssäule in den beiden Halbzellen identisch ist. Um dies zu ermöglichen, wurde die Volumendifferenz zwischen den beiden Halbzellen ($\Delta V_{Halbzellen}$) bei gleicher Flüssigkeitshöhe bestimmt. Bei den späteren Diffusionsexperimenten wurde dann das Volumen der linken Diffusionszelle so korrigiert, dass die Flüssigkeitshöhe in den beiden Halbzellen identisch war. Aus der Volumenkorrektur resultierte dann der gewünschte Druckausgleich.

Zur Bestimmung von $\Delta V_{Halbzellen}$ wurde zunächst die Diffusionszelle (vgl. Abb. 4-10) ohne eine Membran zusammgebaut und mit 270 mL Wasser gefüllt. Die Diffusionszelle wurde

waagrecht ausgerichtet und anschließend die Höhe der Flüssigkeitssäule in beiden Halbzellen markiert. Die Diffusionszelle wurde danach auseinander gebaut und getrocknet.

In den Filterhalter wurde anschließend eine dichte *PET*-Folie eingesetzt, damit das Volumen der beiden Halbzellen einzeln bestimmt werden konnte. Nacheinander wurde dann jede der beiden Halbzellen mit dem Filterhalter zusammengebaut und die benötigte Wassermenge bis zum Erreichen der Füllstandsmarkierung bestimmt. Die Ermittlung der Halbzellenvolumina V erfolgte gravimetrisch. Diese Prozedur zur Bestimmung von V wurde 5-mal durchgeführt.

Aus den Werten der beiden Halbzellen konnte dann $\Delta V_{Halbzellen}$ bei gleicher Flüssigkeitshöhe berechnet werden. Da Wasser als Messflüssigkeit eingesetzt worden war, konnten die erhaltenen Massen (m) gleich den Volumina (V) gesetzt werden. Die Berechnung von $\Delta V_{Halbzellen}$ bei gleicher Flüssigkeitshöhe erfolgte nach Gl. 4-23. Dabei gibt $\Delta V_{Halbzellen}$ den Unterschied der linken Halbzelle (V_{links}) gegenüber der rechten (V_{rechts}) an, die in allen Fällen als Bezugsgröße genommen wurde.

$$\Delta V_{Halbzellen} = V_{links} - V_{rechts} \quad (\text{Gl. 4-23})$$

$\Delta V_{Halbzellen}$ \equiv Volumendifferenz zwischen den beiden Halbzellen in mL

V_{links} \equiv Volumen der linken Halbzelle (Permeatseite) in mL

V_{rechts} \equiv Volumen der rechten Halbzelle (Quelleseite) in mL

Da die späteren Diffusionsexperimente mit *MeOH* durchgeführt wurden und das Befüllen der Zellen gravimetrisch erfolgte, mussten $\Delta V_{Halbzellen}$ noch auf Massendifferenzen bezogen auf *MeOH* ($\Delta m_{Halbzellen, MeOH}$) umgerechnet werden, was mit Hilfe der Dichte von *MeOH* ($\rho_{MeOH} = 0,79 \text{ g/mL}$) geschah.

4.11.2 Zusammensetzung der Eluenten und Trennbedingungen für die HPLC

4.11.2.1 Einzelbestimmung von D- und L-Boc-Phenylalanin

Die Einzelbestimmung von D- und L-Boc-Phenylalanin (*D*- bzw. *L*-Boc-Phe) erfolgte mit Hilfe der HPLC. Es wurde ein HPLC-System der Firma Dionex verwendet. Dieses bestand aus einer Dionex P580 Pumpe, einer Gilson 235 autom. Probeneinspritzung, einem Dionex STH 585 Säulenofen, einem Dionex UVD340S Detektor und einem Dionex UCI-100 Universal Chromatography Interface. Als Trennsäule wurde eine Kromasil 100 RP C18-Säule der Firma MZ Analystechnik mit einer Säulenlänge von 250 mm, einem Säulen-

durchmesser von 4,0 mm und einem Teilchendurchmesser von 5 μm eingesetzt. Die Temperatur des Säulenofens betrug 30 °C, der Fluss 1,0 mL/min, und es wurde die UV-Intensität bei 260 nm und 224 nm gemessen.

Der Eluent für die Einzelbestimmung von *D*- und *L*-*Boc-Phe* setzte sich aus 65 Vol-% *MeOH* und 35 Vol-% einer wässrigen Pufferlösung (pH 7) zusammen. Die Pufferlösung (pH 7) bestand aus 38,9 Vol-% einer wässrigen Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung (50 mmol/L bzw. 6,8043 g/L) und 61,1 Vol-% einer wässrigen Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung (50 mmol/L bzw. 7,0980 g/L). Zur Entfernung von eventuell vorhandenen Schwebstoffen wurde der Eluent vor der Verwendung im Ultraschallbad entgast und über eine Millipore-Membran mit einer Porengröße von 0,22 μm filtriert.

Die zu analysierenden Proben wurden vor der Analyse mit Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnt. Von diesen Lösungen wurden dann 500 μl in die HPLC-Gefäße gefüllt und vermessen.

4.11.2.2 Trennung des Enantiomergemisches von *Boc-Phenylalanin*

Die Bestimmung des Enantiomergemisches von *Boc-Phe* erfolgte ebenfalls mit dem unter Kap. 4.11.2.1 beschriebenen HPLC-System der Firma Dionex. Als Trennsäule wurde in diesem Fall eine Sumichiral OA3300-Säule der Firma Varian mit einer Säulenlänge von 250 mm, einem Säulendurchmesser von 4,6 mm und einem Teilchendurchmesser von 5 μm eingesetzt. Die Temperatur des Säulenofens betrug 23 °C, der Fluss 1,0 mL/min, und es wurde die UV-Intensität bei 217 nm und 224 nm gemessen.

Der Eluent für die Bestimmung des Enantiomergemisches von *Boc-Phe* bestand aus einer methanolischen Ammoniumacetat-Lösung. Die Ammoniumacetat-Konzentration betrug zwischen 12 mmol/L (0,9250 g/L) und 13 mmol/L (1,0118 g/L). Der Eluent wurde ebenfalls entgast und filtriert (vgl. Kap. 4.11.2.1). Das Volumen wurde anschließend wieder mit *MeOH* auf das Ausgangsvolumen aufgefüllt.

Die zu analysierenden Proben konnten ohne Verdünnungsschritt direkt verwendet werden. 500 μl Probe wurden in die HPLC-Analysengefäße gefüllt und vermessen.

4.11.3 Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionsexperimente wurden in Diffusionszellen durchgeführt, deren schematischer Aufbau in Abb. 4-10 dargestellt ist. Dabei handelte es sich um zwei U-Rohr-Hälften, zwischen die ein Membranhaltersystem der Firma hws Mainz eingebaut wurde. Die Durchmischung in den U-Rohr-Hälften erfolgte über zwei Magnetrührer. Es wurden Magnetrührer MST Mini yellow line der Firma IKA-Werke GmbH & Co KG verwendet. Die Halbzellen wurden mit Glasdeckeln abgedeckt, um ein Verdunsten von Lösung zu minimieren. Insgesamt gab es sechs von diesen Diffusionszellen.

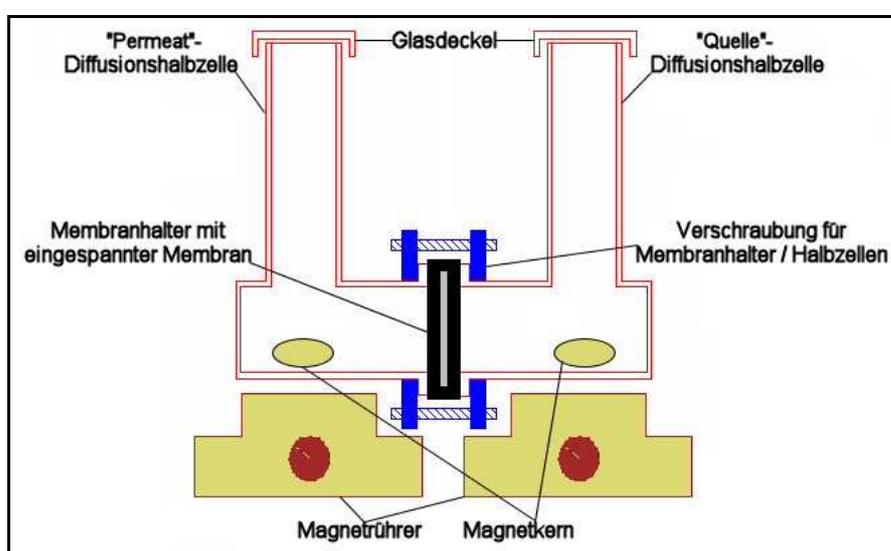


Abb. 4-10. Schematischer Aufbau der verwendeten Diffusionszelle.

Die zu untersuchende Membran wurde zunächst in die Klemmvorrichtung des Membranhalters eingesetzt, und dieser wurde anschließend mit den beiden U-Rohr-Hälften verschraubt. Zur besseren Durchmischung wurde in jede Hälfte ein Magnetkern gelegt. In die rechte Hälfte (Quellenseite) der Diffusionszelle wurde eine methanolische Lösung mit *D*- oder *L*-*Boc-Phe* oder ein racemisches Gemisch von beiden gefüllt. Die eingesetzten Anfangskonzentrationen (c_0) variierten in den einzelnen Versuchen. In die linke Hälfte (Permeatseite) wurde reines *MeOH* gefüllt. Das Volumen auf der Quellenseite betrug bei allen Versuchen 140 mL. Das Volumen der Permeatseite wurde mit Hilfe von $\Delta V_{\text{Halbzellen}}$ bzw. $\Delta m_{\text{Halbzellen, MeOH}}$ so angepasst, dass sich in den beiden Halbzellen die gleiche Füllhöhe und somit kein Druckunterschied ergab. Die beiden Lösungen wurden zunächst gravimetrisch in zwei Bechergläser eingewogen. Anschließend wurden die Lösungen gleichzeitig in die Halbzellen gefüllt. Nach zügigem Entfernen von Luftblasen wurden die Magnetrührer eingeschaltet und die Diffusionsexperimente

gestartet. Bis auf die Versuche zur Untersuchung der Rührergeschwindigkeit in den Diffusionszellen wurde bei den Magnetrührern immer die Stufe 5 verwendet. Nach bestimmten Diffusionsdauern (t_{diff}) wurden aus beiden Halbzellen Proben genommen, um die Konzentrationen (c) in den beiden Halbzellen bestimmen zu können.

Die Bestimmung der in einer bestimmten t_{diff} diffundierten Stoffmenge (n_{diff}) und der effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) erfolgte unter Verwendung der Konzentrationsergebnisse, die mit Hilfe der eingesetzten HPLC-Technik erhalten wurden. Die mathematische Berechnung verlief in folgenden Schritten.

Der Index i in den folgenden Gl. gibt die Nummer der Probennahme während der Messung an. Der Index Permeat bzw. Quelle definiert die betrachtete Halbzelle.

Die Berechnung von n_{diff} nach einer bestimmten t_{diff} erfolgte nach Gl. 4-24. n_{diff} konnte dann gegen t_{diff} aufgetragen werden, und man erhielt das zeitabhängige Diffusionsverhalten der untersuchten Membran.

$$n_{diff,i} = \frac{(c_i - c_0) \cdot V_0}{1000} \quad (\text{Gl. 4-24})$$

- $n_{diff,i}$ \equiv diffundierte Stoffmenge in mmol
- c_i \equiv Konzentration der Probe i in mmol/L
- c_0 \equiv Anfangskonzentration in mmol/L
- V_0 \equiv Anfangsvolumen in mL

Die Berechnung von D_{eff} erfolgte nach Gl. 4-25, die sich aus den FICK'schen Gesetzen ergibt [116].

$$D_{eff,i} = \frac{\Delta n_{diff,i} \cdot l_{Membran}}{\Delta t_{diff,i} \cdot \Delta c_{Mittel,i} \cdot A_{Diffusion}} \cdot \frac{1}{6000000} \quad (\text{Gl. 4-25})$$

- $D_{eff,i}$ \equiv effektiver Diffusionskoeffizient in m^2/s
- $\Delta n_{diff,i}$ \equiv diffundierte Stoffmenge zwischen zwei Probennahmen in mmol
- $l_{Membran}$ \equiv Membrandicke in μm
- $\Delta t_{diff,i}$ \equiv Diffusionsdauer zwischen zwei Probennahmen in min
- $\Delta c_{Mittel,i}$ \equiv mittlere Konzentration zwischen zwei Probennahmen in mmol/L
- $A_{Diffusion}$ \equiv Diffusionsfläche in cm^2

Bei der während der Diffusion zur Verfügung stehenden Diffusionsfläche ($A_{Diffusion}$) wurde nur die Porenfläche (A_{Poren}) der Membran verwendet, da nur sie für den Stofftransport relevant war. Die Berechnung dieser erfolgte nach Gl. 4-26 mit Hilfe des Membranhalterdurchmessers ($d_{Membranhalter}$) und der Porosität (ε) der Kernspurmembran.

$$A_{\text{Poren}} = \frac{\pi \cdot (d_{\text{Membranhalter}})^2 \cdot \varepsilon}{4} \quad (\text{Gl. 4-26})$$

Die für die Gl. 4-25 benötigten Werte $\Delta n_{\text{diff},i}$, $\Delta t_{\text{diff},i}$ und $\Delta c_{\text{Mittel},i}$ wurden aus den Gl. 4-27 bis 4-30 berechnet. Bei den anderen beiden Werten handelte es sich um bekannte Membrandaten.

$$\Delta n_{\text{diff},i} = \frac{|(c_i - c_{i-1}) \cdot V_i|}{1000} \quad (\text{Gl. 4-27})$$

V_i \equiv Volumen vor Probennahme i in mL

$$V_i = V_0 - (i-1) \cdot V_{\text{Probe}} \quad (\text{Gl. 4-28})$$

i \equiv Nummer der Probennahme, $i \geq 1$

V_{Probe} \equiv Volumen der Probennahme in mL

$$\Delta t_{\text{diff},i} = t_{\text{diff},i} - t_{\text{diff},i-1} \quad (\text{Gl. 4-29})$$

t_{diff} \equiv Diffusionsdauer

$$\Delta c_{\text{Mittel},i} = \left(\frac{c_i + c_{i-1}}{2} \right)_{\text{Quelle}} - \left(\frac{c_i + c_{i-1}}{2} \right)_{\text{Permeat}} \quad (\text{Gl. 4-30})$$

$Quelle$ bzw. $Permeat$ \equiv Index definiert die betrachtete Halbzelle
 (Quelle \equiv rechts bzw. Permeat \equiv links)

D_{eff} konnten sowohl aus den Daten der Quellenseite als auch der Permeatseite berechnet werden. Bei der Permeatseite musste jedoch noch eine Korrektur des Anfangsvolumen (V_0) in der linken Halbzelle (Permeatseite) vorgenommen werden, damit sich gleiche Füllhöhen in den Halbzellen ergaben, was dann eine drucklose Diffusionsmessung garantierte. Mit Gl. 4-31 konnte das korrigierte Anfangsvolumen der linken Halbzelle (Permeatseite) berechnet werden.

$$V_{0,\text{Permeat}} = V_{0,\text{Quelle}} + \Delta V_{\text{Halbzellen}} \quad (\text{Gl. 4-31})$$

Die berechneten D_{eff} konnten anschließend gegen die mittlere Diffusionsdauer ($t_{\text{diff},\text{Mittel}}$) aufgetragen werden, welche nach Gl. 4-32 berechnet wurde.

$$t_{diff,Mittel,i} = \frac{t_i + t_{i-1}}{2} \quad (\text{Gl. 4-32})$$

$t_{diff,Mittel}$ \equiv mittlere Diffusionsdauer in min

4.11.4 Allgemeine Charakterisierung der Diffusionszellen

4.11.4.1 Untersuchung der Rührergeschwindigkeit in den Diffusionszellen

Nachdem die Bedingungen für drucklose Diffusionsexperimente ermittelt worden waren, musste geklärt werden, wie sich die Diffusionszellen in den Diffusionsexperimenten verhielten. Zunächst musste die maximal mögliche Rührergeschwindigkeit in den Diffusionszellen und der Einfluss der Rührergeschwindigkeit auf D_{eff} ermittelt werden.

Für diese Untersuchungen wurde eine Kernspurmembran Typ 30 / 8 verwendet. In mehreren Einzelversuchen wurde das Diffusionsverhalten von *D-Boc-Phe* in Abhängigkeit von der Rührergeschwindigkeit bestimmt. Als Schrittweite wurde der Abstand zwischen zwei Markierungen auf dem Stelling für die Rührergeschwindigkeit gewählt. Die genaue Vorschrift zur Durchführung der Diffusionsexperimente ist unter Kap. 4.11.3 angegeben. Zwischen den Einzelversuchen wurde die Membran mit *MeOH* gereinigt. In dieser Versuchsreihe wurden immer die gleiche Membran und die gleiche Diffusionszelle verwendet.

Neben dem Typ 30 / 8 wurde auch noch eine Kernspurmembran Typ 200 / 23 untersucht.

4.11.4.2 Untersuchung der Reproduzierbarkeit und des Einflusses der verwendeten Diffusionszelle auf den effektiven Diffusionskoeffizienten

Vor dem eigentlichen Einsatz der Diffusionszellen mussten weitere Punkte geklärt werden. Da war zum einen die Frage, wie gut die Reproduzierbarkeit von D_{eff} bei Verwendung dieser Untersuchungsmethode ist. Eine weitere Frage war, welchen Einfluss die verwendete Diffusionszelle auf D_{eff} hat.

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurde eine Kernspurmembran Typ 30 / 8 mehrmals in der gleichen Diffusionszelle vermessen.

Zur Ermittlung des Einflusses der verwendeten Diffusionszelle wurde ebenfalls eine Kernspurmembran Typ 30 / 8 verwendet. Die gleiche Membran wurde in unterschiedlichen Diffusionszellen vermessen.

Zwischen den Einzelversuchen wurde die Membran mit *MeOH* gereinigt. Die Reproduzierbarkeit und der Einfluss der verwendeten Diffusionszelle wurden anhand des Diffusionsverhaltens von *D-Boc-Phe* bestimmt.

Die Vorschrift zur Durchführung der Diffusionsexperimente ist unter Kap. 4.11.3 angegeben.

4.12 Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens mit einem Oberflächen- und Porengrößenanalysator

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode ($S_{g,BET}$), der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens durch Stickstoff-Adsorption erfolgte mit dem Surface Area Analyzer SA 3100 der Firma Beckman Coulter.

Für die Bulk-Polymer-Analyse wurden zwischen 300 mg und 800 mg trockenes Bulk-Polymer einer Siebfraction in ein 6 mL-Probengefäß eingewogen. Für die Membran-Analyse wurden zwei Membranen mit einem Durchmesser von 46 mm in ein 3 mL-Probengefäß eingewogen. Das verwendete Probengefäß wurde vorher 5 h im Analyzer bei 200°C und Hochvakuum ausgeheizt und anschließend gewogen. Das dann mit der Probe gefüllte Probengefäß wurde 15 h bei 45°C und Hochvakuum im Analyzer ausgeheizt und danach erneut gewogen, um die exakte Masse an entgaster Probe zu erhalten. Anschließend wurde die eigentliche Analyse durch Stickstoff-Adsorption bei -196°C im Surface Area Analyzer SA 3100 durchgeführt. Jede Probe wurde einer Vierfachbestimmung unterzogen.

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung von Apparaturen und Geräten

5.1.1 UV-A-Bestrahlungsanlagen

Zunächst wurde die Abhängigkeit der UV-A-Strahlungsintensität (I_{UV-A}) von der UV-A-Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) für die UV-Anlage und den Crosslinker untersucht und überprüft, ob diese beiden Anlagen für die mit Benzophenon (BP) und Benzoinethylether (BEE) photoinitierte Polymerisation geeignet waren. Alle im Forschungszeitraum verwendeten Strahler wurden einzeln charakterisiert. In der Abb. 5-1 sind die zeitlichen Verläufe von I_{UV-A} für die unterschiedlichen Anlagen und Strahler dargestellt.

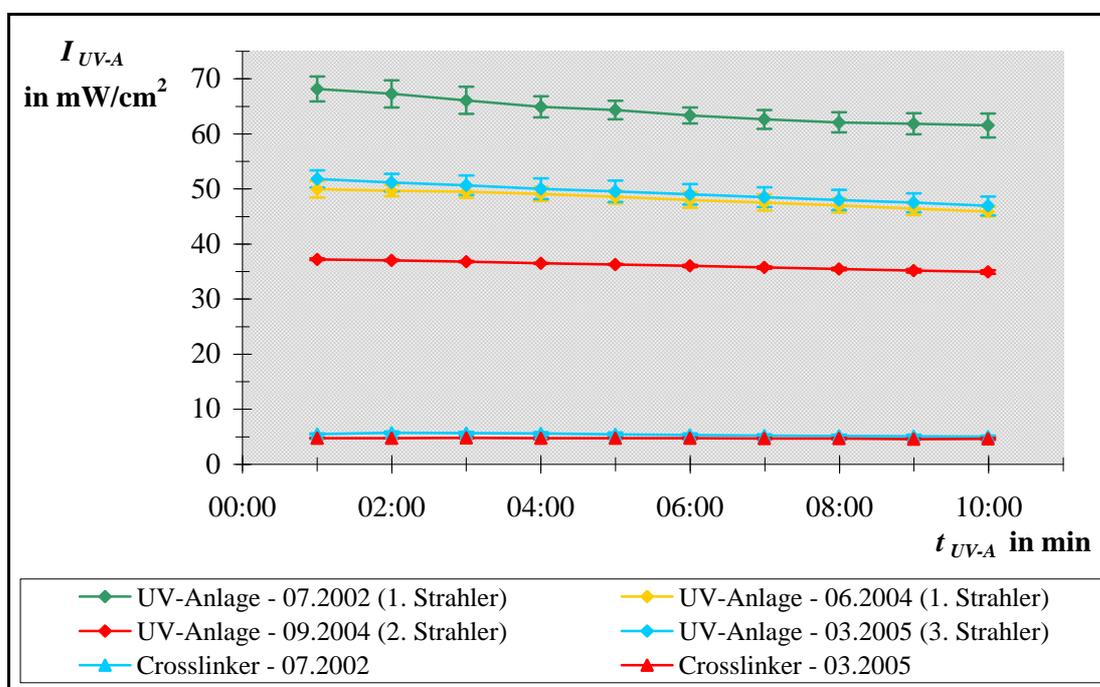


Abb. 5-1. Vergleich der Strahlungsintensitäten (I_{UV-A}) von UV-Anlage und Crosslinker in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (t_{UV-A}).

Bei der Betrachtung der zeitlichen Verläufe in Abb. 5-1 ist zu erkennen, dass I_{UV-A} im Crosslinker im Mittel ungefähr um den Faktor 10 kleiner ist als in der UV-Anlage. Außerdem liefern die drei verwendeten Strahler in der UV-Anlage unterschiedliche I_{UV-A} . Die zeitlichen Verläufe von I_{UV-A} lassen den Schluss zu, dass es mit zunehmender t_{UV-A} zu einer Abnahme von I_{UV-A} kommt. Dies ist jedoch eine Täuschung, die auf eine Temperaturabhängigkeit der Messzelle zurückzuführen ist (vgl. Kap. 6.1.1), so dass die tatsächliche I_{UV-A} der Bestrah-

lungsanlagen über den gemessenen Zeitraum nahezu konstant ist. Diese Erkenntnis gilt auch für die Abb. 5-2 und 5-3.

Aus der Abb. 5-1 ergeben sich beim Crosslinker für I_{UV-A} bei der Messung 07.2002 Werte von $5,3 \pm 0,3 \text{ mW/cm}^2$ und bei der Messung 03.2005 Werte von $4,7 \pm 0,1 \text{ mW/cm}^2$. Die Abnahme von I_{UV-A} beträgt in diesem Zeitraum ca. 10 % und ist akzeptabel.

Bei der UV-Anlage wurden aufgrund der Alterung der UV-A-Strahler, die sich negativ auf I_{UV-A} auswirkte, über den Versuchszeitraum drei UV-A-Strahler verwendet. Der 1. UV-A-Strahler wurde einmal im Anfangs- und einmal im Endstadium seiner Verwendung vermessen. Im Anfangsstadium lagen die Werte von I_{UV-A} im Vergleich zu den späteren Werten recht hoch, pendelten sich jedoch schon nach kurzer Verwendungszeit auf Werte um 55 mW/cm^2 ein. Zum Ende des Einsatzzeitraumes fiel I_{UV-A} zunächst auf 50 mW/cm^2 ab und sank später noch stärker ab, so dass der Strahler ausgewechselt werden musste. Der 2. UV-A-Strahler lieferte schon zu Beginn seiner Verwendung nur Werte von ca. 38 mW/cm^2 für I_{UV-A} . Aufgrund der niedrigen Werte wurde dieser Strahler recht zügig ausgewechselt. Der 3. UV-A-Strahler lieferte wieder Werte für I_{UV-A} , die im Bereich des 1. Strahlers lagen. Zur Sicherheit wurde an jedem Versuchstag die tatsächliche I_{UV-A} am Anfang ohne Filterpapier bestimmt. In der Tab. 5-1 sind die gemessenen I_{UV-A} für verschiedene Versuchsbereiche aufgelistet.

Tab. 5-1. Übersicht über die tatsächlichen Strahlungsintensitäten (I_{UV-A}) der UV-Anlage während der Versuche.

Strahler	Zeitraum	Versuchsbereich	I_{UV-A} in mW/cm^2 am Versuchsanfang	
			ohne Filterpapier	mit Filterpapier 593 ^{a)}
1	Aug. 02 ... Feb. 03	UL043 ... UL091	63 ± 4	$6,5 \pm 0,2$
1	Mär. 03 ... Okt. 03	UL092 ... UL221	53 ± 2	$6,4 \pm 0,3$
1	Nov. 03 ... Jul. 04	UL222 ... UL543	50 ± 2	$6,3 \pm 0,4$
2	Jul. 04 ... Sep. 04	UL544 ... UL559	39 ± 2	$5,4 \pm 0,3$
2	Nov. 04 ... Dez. 04	UL560 ... UL598	36 ± 1	$5,2 \pm 0,2$
3	Feb. 05 ... Jun. 05	UL599 ... UL678	47 ± 2	$5,9 \pm 0,2$

a) ermittelt aus Abb. 5-3

Da die Durchführung der UV-A-initiierten Polymerisationen unter einem Schutzfilterpapier stattfinden sollte, wurde I_{UV-A} auch unterhalb diverser Filterpapiere bestimmt, um das günstigste Filterpapier zu finden. In den Abb. 5-2 und 5-3 sind die zeitlichen I_{UV-A} -Verläufe der unterschiedlichen Filterpapiere in den beiden UV-Anlagen dargestellt.

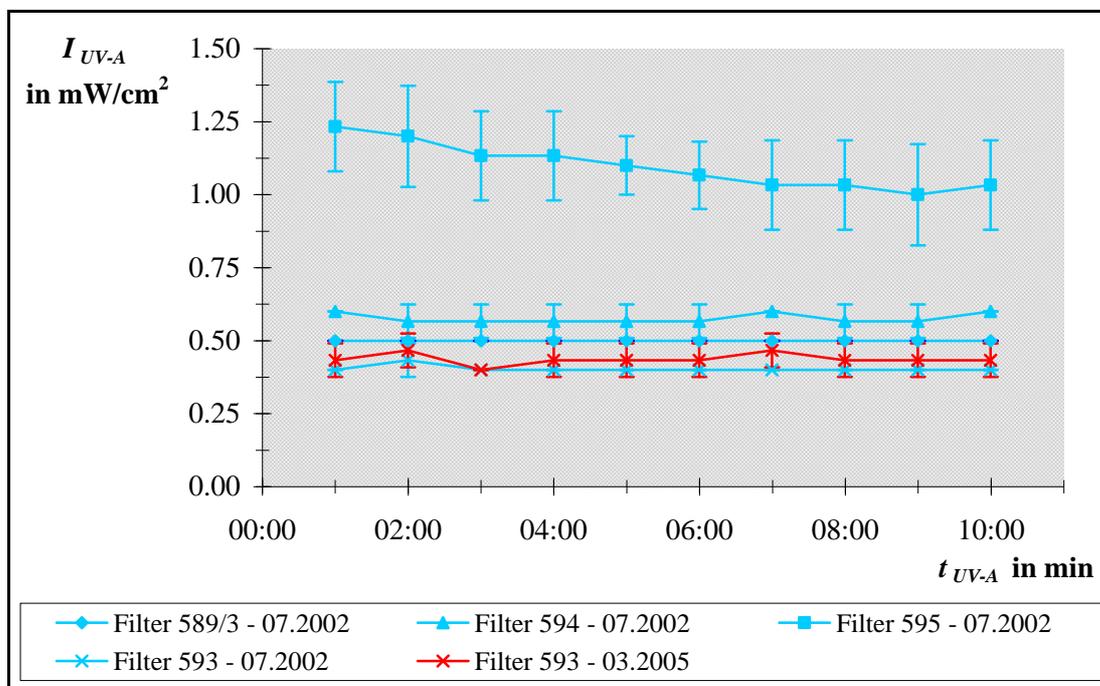


Abb. 5-2. Strahlungsintensitäten (I_{UV-A}) des Crosslinkers in Abhängigkeit von Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) und Filterpapier.

Bei der ersten Betrachtung der I_{UV-A} -Verläufe in Abb. 5-2 im Crosslinker erkennt man, dass sich das Filterpapier 595 deutlich von den anderen unterscheidet. Die I_{UV-A} -Werte der übrigen Filter sind recht dicht beieinander, zeitlich auch nahezu konstant und liegen in der Größenordnung von $0,5 \text{ mW/cm}^2$. Dies entspricht ungefähr einem Zehntel der I_{UV-A} ohne Filterpapier. Der Filter 593 wurde am Anfang und am Ende des Versuchszeitraums vermessen. Beide Messungen liefern nahezu gleiche Werte für I_{UV-A} , so dass man von konstanten Werten für I_{UV-A} über den gesamten Versuchszeitraum ausgehen kann. Insgesamt sind die Werte für I_{UV-A} unter Filterpapier aber sehr gering, so dass eine UV-A-initiierte Polymerisation unter Filterpapier im Crosslinker nicht möglich sein wird. Der Crosslinker kann daher vermutlich nur ohne Filterpapier verwendet werden.

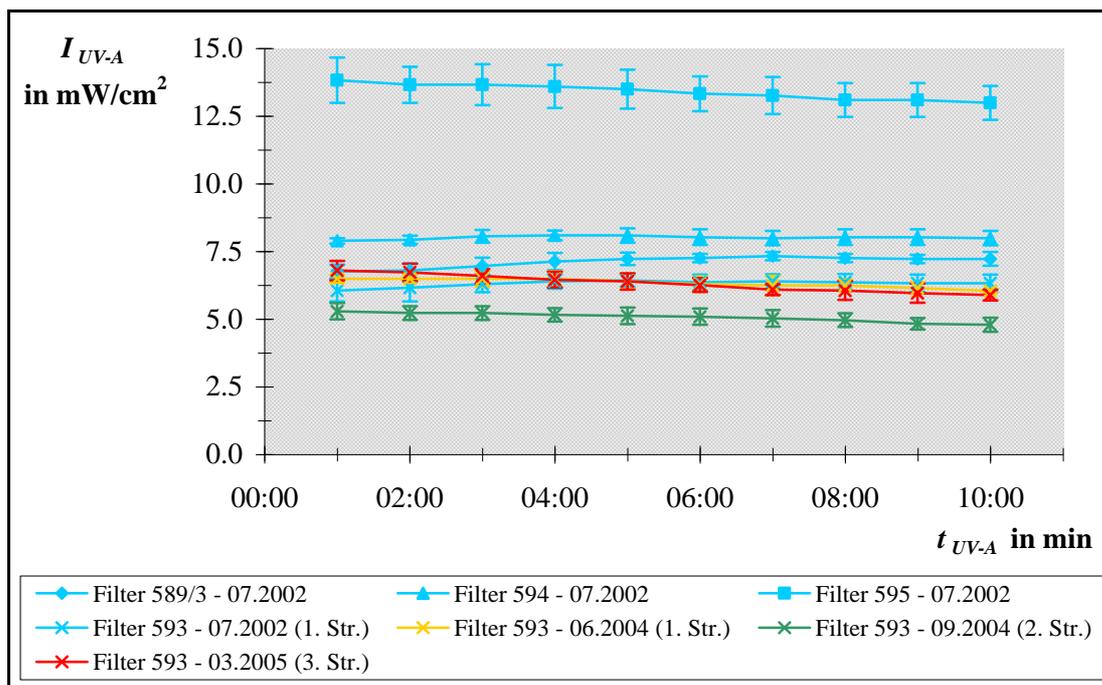


Abb. 5-3. Strahlungsintensitäten (I_{UV-A}) der UV-Anlage in Abhängigkeit von Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) und Filterpapier.

Wie beim Crosslinker wurde auch bei der UV-Anlage der Einfluss der unterschiedlichen Filterpapiere auf I_{UV-A} untersucht (vgl. Abb. 5-3). Die verwendeten Filter in der UV-Anlage verhalten sich alle genauso wie im Crosslinker (vgl. Abb. 5-2). Der Filter 595 liefert auch hier Werte für I_{UV-A} , die deutlich größer sind als die der übrigen Filter. Die übrigen Filter liefern ähnliche I_{UV-A} , die in der Größenordnung von $6,5 \text{ mW/cm}^2$ liegen und zeitlich auch nahezu konstant sind. Dies entspricht einem Achtel der I_{UV-A} -Werte der UV-Anlage ohne Filterpapier. In dieser Anlage können UV-A-initiierte Polymerisationen unter Filterpapier durchgeführt werden. Für die späteren Versuche wurde das Filterpapier 593 ausgewählt, da in der UV-Anlage Werte für I_{UV-A} mit Filterpapier erreicht werden, die den Werten für I_{UV-A} ohne Filterpapier im Crosslinker am nächsten kommen.

5.1.2 Durchströmungsporometer

5.1.2.1 Gasvolumenflussmessungen

Da es sich bei dem Durchströmungsporometer um ein neues Analysengerät handelte, wurde zunächst die Reproduzierbarkeit der Gasvolumenflussmessungen untersucht. Dazu wurden Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen mehrmals bis zum maximalen Differenzdruck (Δp)

von 35 bar bzw. bis zum maximalen Gasvolumenfluss (J_V) von 200 L/min vermessen. Um auch den Einfluss von Porendurchmesser (d_{Poren}) und Membrandicke ($l_{Membran}$) auf die Reproduzierbarkeit überprüfen zu können, wurden die drei Kernspurmembranen mit

- $d_{Poren} = 30 \text{ nm}$, $l_{Membran} = 8 \text{ }\mu\text{m}$ (Kernspurmembran Typ 30 / 8)
- $d_{Poren} = 100 \text{ nm}$, $l_{Membran} = 8 \text{ }\mu\text{m}$ (Kernspurmembran Typ 100 / 8)
- $d_{Poren} = 200 \text{ nm}$, $l_{Membran} = 23 \text{ }\mu\text{m}$ (Kernspurmembran Typ 200 / 23)

untersucht. Die genaue Bezeichnung der unterschiedlichen Kernspurmembrantypen kann im Kap. 4.1 nachgelesen werden. In den Abb. 5-4 bis 5-6 sind die Ergebnisse der Messungen grafisch als J_V gegen Δp aufgetragen.

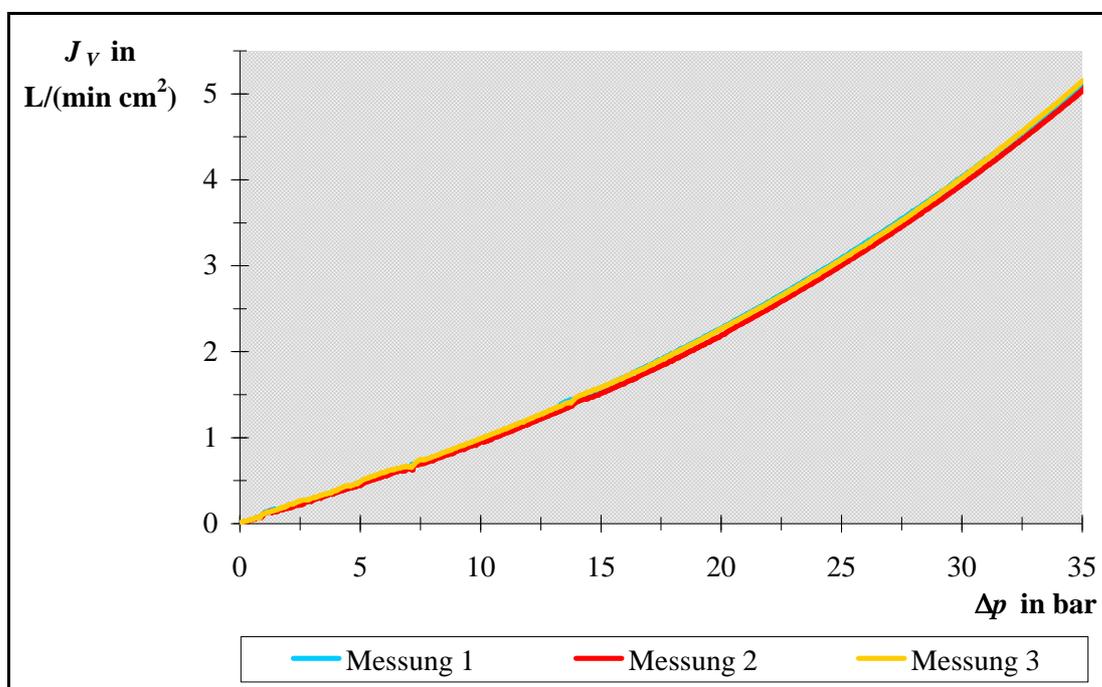


Abb. 5-4. Reproduzierbarkeit des Gasvolumenflusses (J_V) am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 30 / 8 im Druckbereich (Δp) bis 35 bar.

Die Abb. 5-4 bis 5-6 zeigen, dass für die drei unterschiedlichen Kernspurmembranen keine eindeutigen Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen ausgemacht werden können. In allen drei Fällen kommt man zu dem Ergebnis, dass die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut ist. Die Reproduzierbarkeit wird durch d_{Poren} und $l_{Membran}$ nicht beeinflusst. Daher wird bei den späteren Analysen in der Regel nur eine Messung durchgeführt.

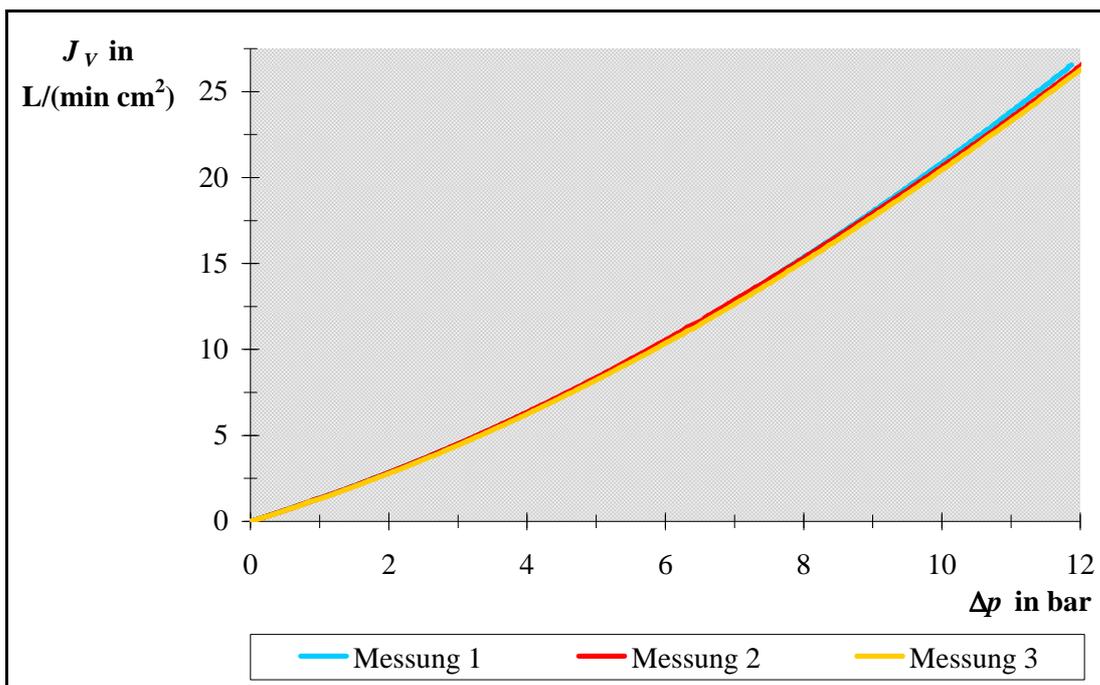


Abb. 5-5. Reproduzierbarkeit des Gasvolumenflusses (J_V) am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 100 / 8 im Druckbereich (Δp) bis 12 bar.

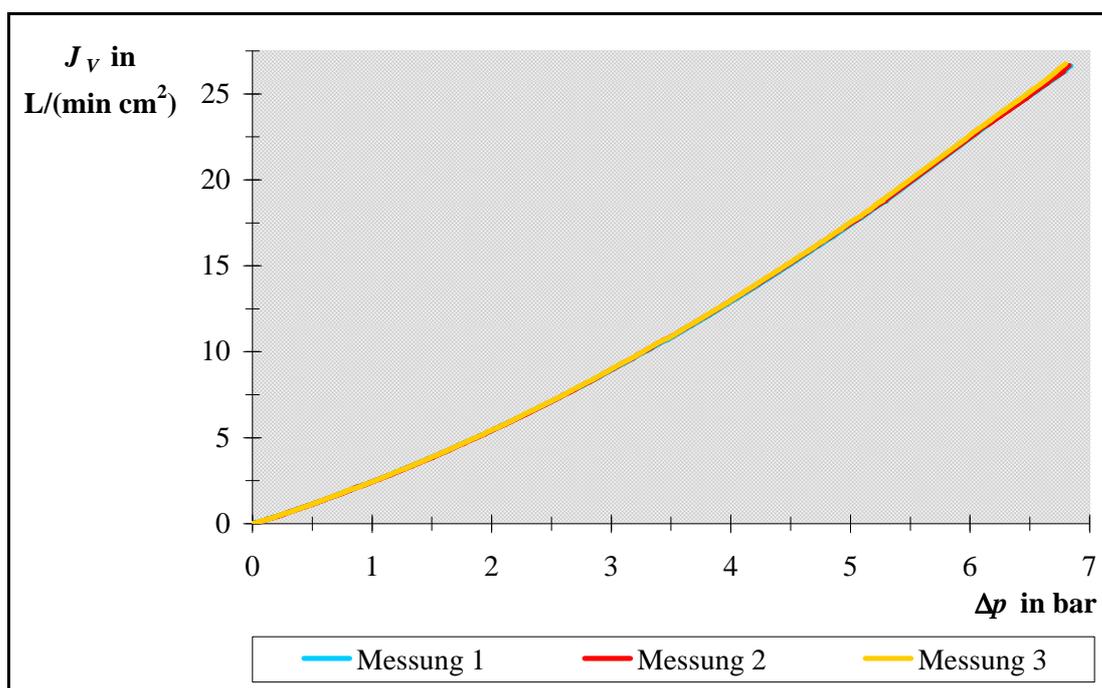


Abb. 5-6. Reproduzierbarkeit des Gasvolumenflusses (J_V) am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 200 / 23 im Druckbereich (Δp) bis 7 bar.

Bei der Betrachtung der Abb. 5-4 bis 5-6 ist weiterhin festzustellen, dass in allen drei Fällen zwischen J_V und Δp kein linearer Zusammenhang besteht. Nach der Gleichung von Hagen-Poiseuille sollte aber solch ein Zusammenhang bestehen.

Da die Kurven bei niedrigen Δp noch recht linear erscheinen, werden die Daten für die drei Kernspurmembranen im Δp -Bereich bis 4 bar für Typ 30 / 8 bzw. 2 bar für die anderen beiden Typen analysiert. Die Ergebnisse sind in den Abb. 5-7 bis 5-9 grafisch dargestellt.

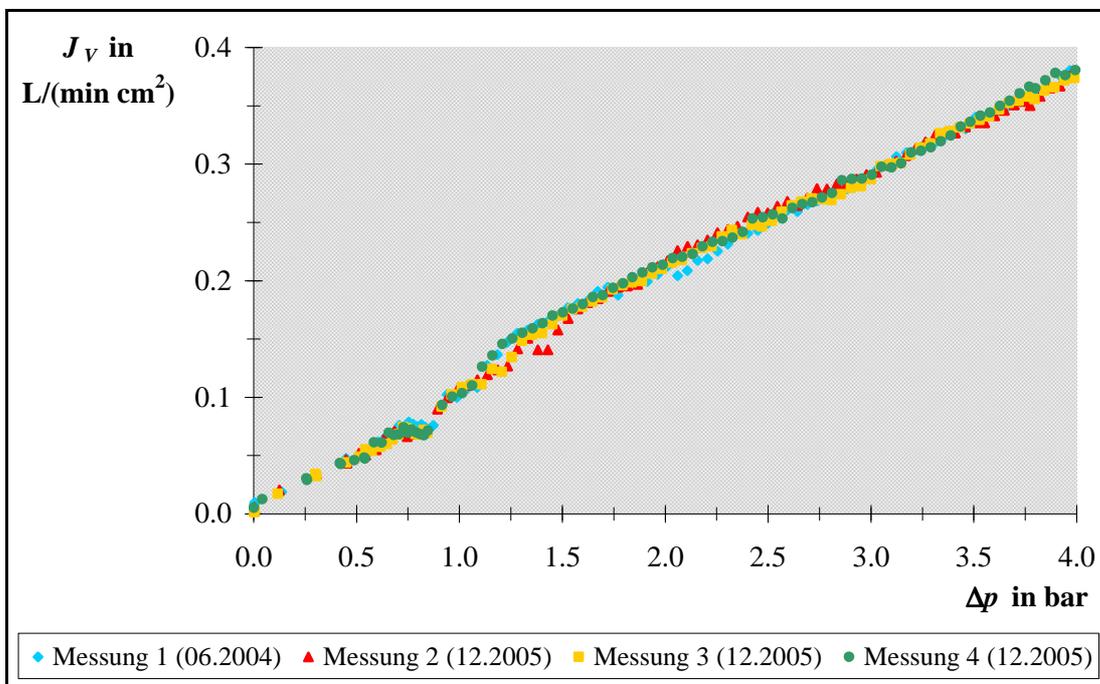


Abb. 5-7. Reproduzierbarkeit des Gasvolumenflusses (J_V) am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 30 / 8 im Druckbereich (Δp) bis 4 bar.

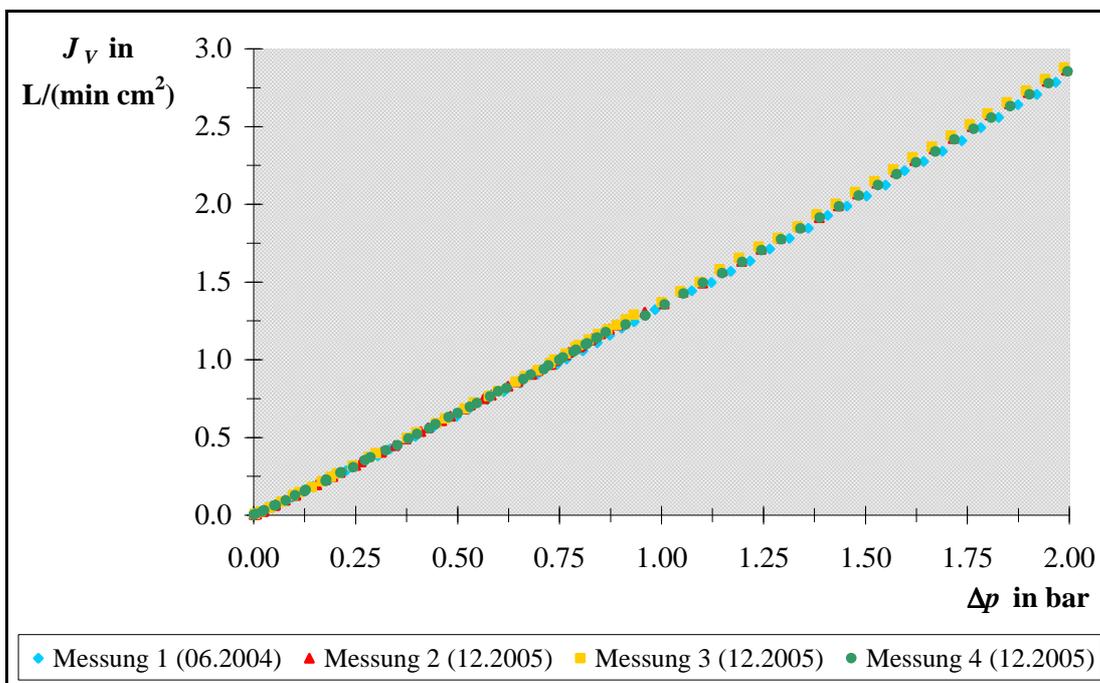


Abb. 5-8. Reproduzierbarkeit des Gasvolumenflusses (J_V) am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 100 / 8 im Druckbereich (Δp) bis 2 bar.

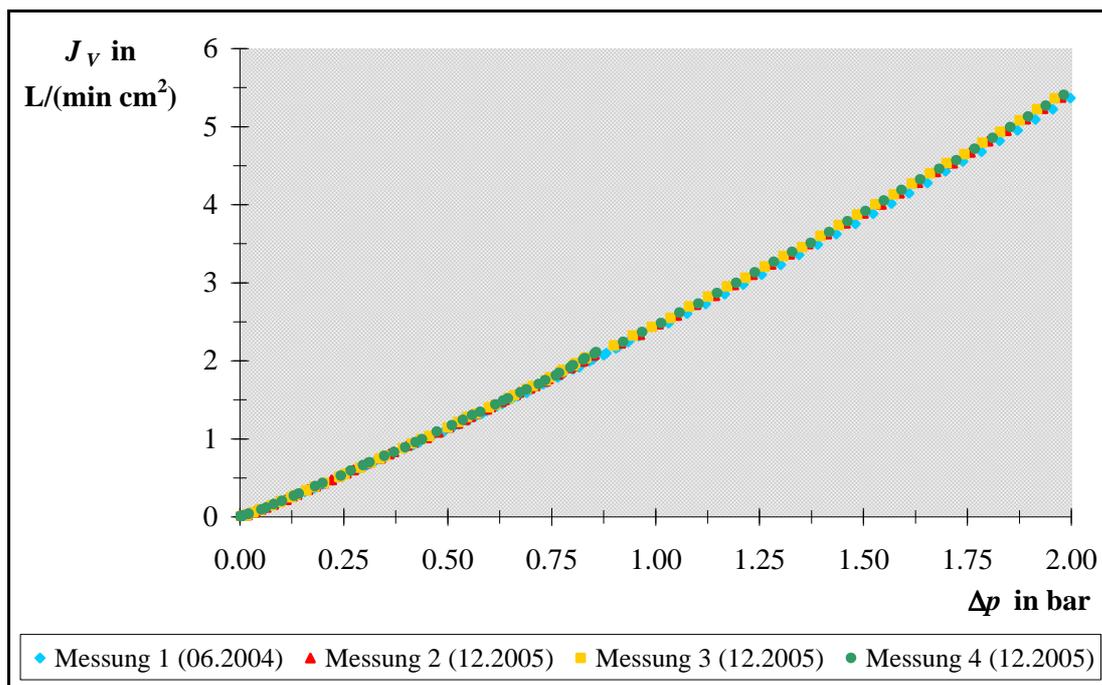


Abb. 5-9. Reproduzierbarkeit des Gasvolumenflusses (J_V) am Beispiel einer Kernspurmembraan Typ 200 / 23 im Druckbereich (Δp) bis 2 bar.

Auch bei der Betrachtung der Abb. 5-7 bis 5-9 kommt man zu dem Ergebnis, dass die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen in allen Fällen sehr gut ist. Auch in diesem Δp -Bereich wird die Reproduzierbarkeit durch d_{Poren} und $l_{Membran}$ nicht beeinflusst und bei den späteren Analysen in der Regel nur eine Messung durchgeführt.

Bei näherer Betrachtung der Kurven stellt man fest, dass im niedrigeren Δp -Bereich schon eher ein linearer Zusammenhang zwischen J_V und Δp besteht. Detailliertere Untersuchungen in diesem Kapitel zeigen, dass bis zu einer Gaspermeabilität (L_P) von $0,3\ L/(min\ bar\ cm^2)$ von einem linearen Verhalten ausgegangen werden kann. Bei höheren L_P müssen die Zusammenhänge mit einer anderen empirischen Funktion (hier 2. Potenz für d_{Poren}) beschrieben werden.

Während der Verwendung des Durchströmungsporometers kam die Vermutung auf, dass auch bei porenfreien Membranen ein J_V angezeigt wird. Um dies zu überprüfen, wurde eine porenfreie PET-Folie mit einer Foliendicke (l_{Folie}) von $15\ \mu m$ untersucht. Die Resultate sind in Abb. 5-10 grafisch dargestellt.

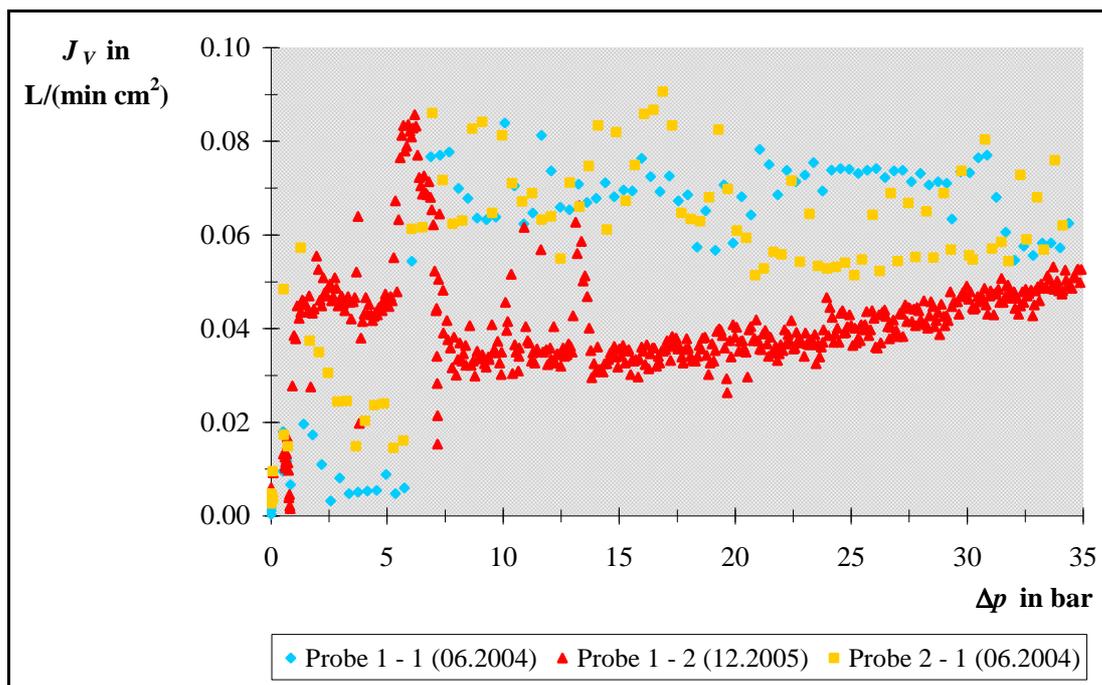


Abb. 5-10. Gasvolumenfluss (J_V) einer porenfreien *PET*-Folie mit einer Foliendicke $l_{Folie} = 15 \mu m$ im Druckbereich (Δp) bis 35 bar.

Wie vermutet, liefert auch die porenfreie *PET*-Folie einen J_V . Dieser ist jedoch sehr gering und nahezu druckunabhängig. Es können zwei Δp -Bereiche festgelegt werden, deren Wechsel bei ungefähr 7 bar liegt. Die Druckunabhängigkeit von J_V lässt die Vermutung zu, dass der gemessene J_V durch eine Messungenauigkeit des Flusssensors oder durch Diffusion durch die Membran hervorgerufen wird. Um dies feststellen zu können, wurden auch eine porenfreie *PET*-Folie mit $l_{Folie} = 110 \mu m$ und eine dichte Metallplatte mit $l_{Platte} = 3 \text{ mm}$ untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 5-11 und 5-12 grafisch dargestellt.

Auch die dickere *PET*-Folie in Abb. 5-11 und die dichte Metallplatte in Abb. 5-12 zeigen einen geringen J_V , der nahezu identisch mit dem J_V der dünneren *PET*-Folie ist. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist in allen Fällen akzeptabel. Eine Diffusion durch die Probe kann somit ausgeschlossen werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass eine Messungenauigkeit des Flusssensors vorliegt. Bei späteren Messungen und Beurteilungen muss dies berücksichtigt werden.

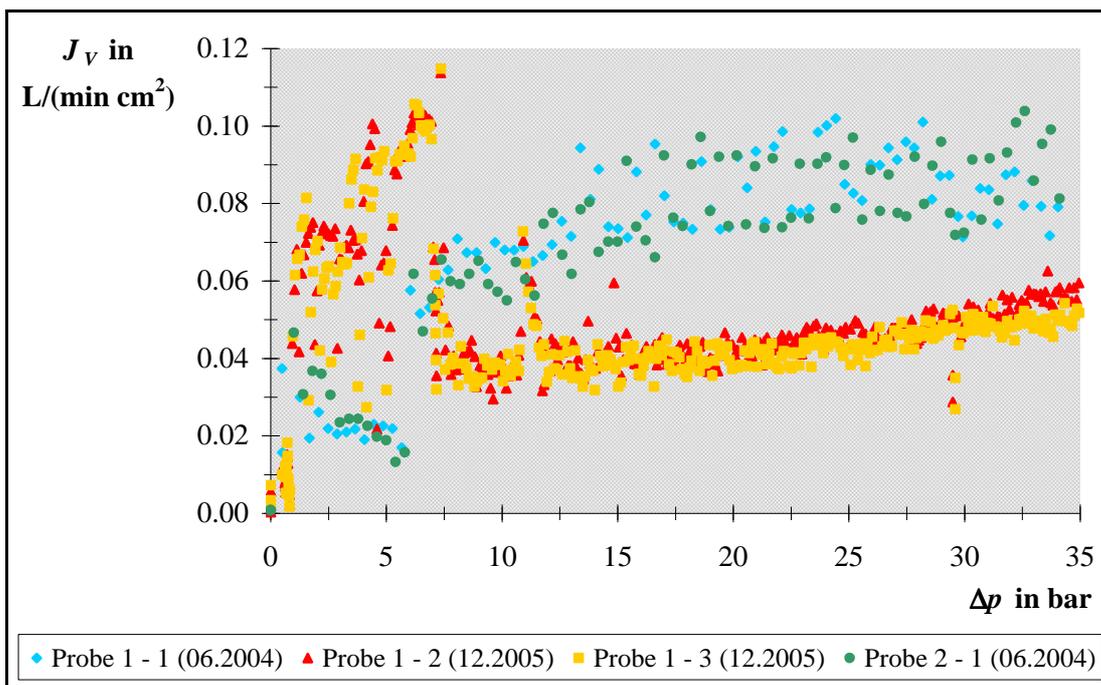


Abb. 5-11. Gasvolumenfluss (J_V) einer porenfreien PET-Folie mit einer Foliendicke $l_{\text{Folie}} = 110 \mu\text{m}$ im Druckbereich (Δp) bis 35 bar.

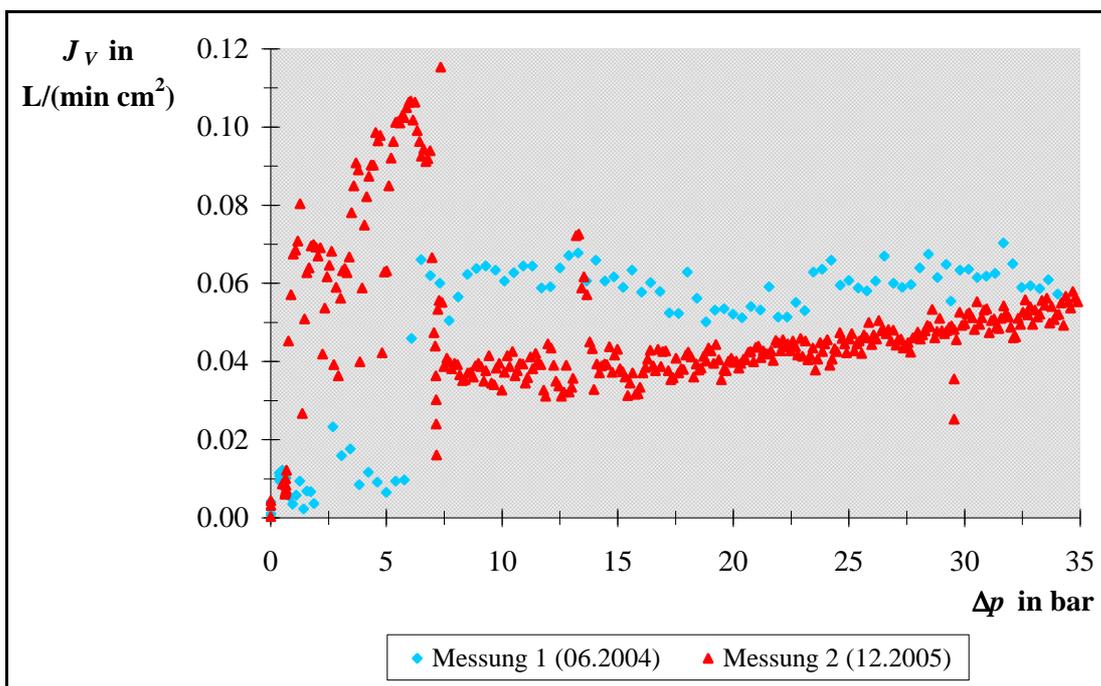


Abb. 5-12. Gasvolumenfluss (J_V) einer dichten Metallplatte mit einer Plattendicke $l_{\text{platte}} = 3 \text{mm}$ im Druckbereich (Δp) bis 35 bar.

Da sich J_V im unteren Δp -Bereich von dem im restlichen unterscheidet, wurden die drei unterschiedlichen dichten Materialien im Druckbereich bis 4 bar erneut vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-13 grafisch dargestellt.

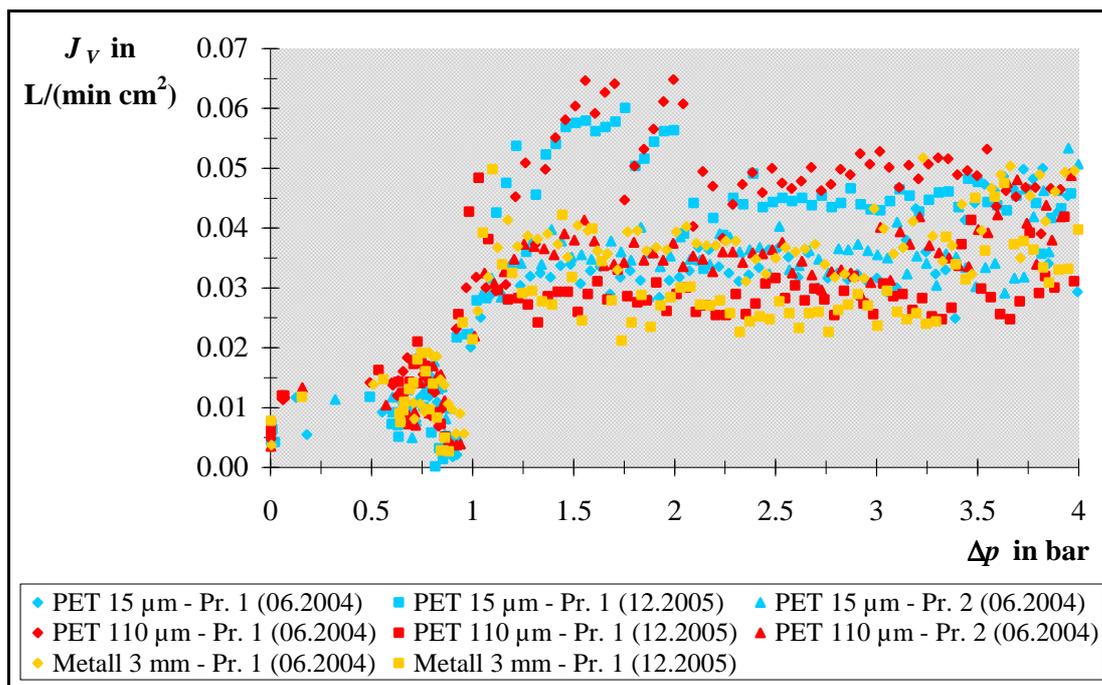


Abb. 5-13. Gasvolumenflüsse (J_V) von porenfreien und dichten Materialien im Druckbereich (Δp) bis 4 bar.

Die Abb. 5-13 zeigt, dass auch im Δp -Bereich bis 4 bar alle drei dichten Materialien nahezu den gleichen, konstanten J_V liefern. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist auch hier in allen Fällen akzeptabel. Unter diesen Bedingungen entsprechen die erhaltenen J_V denen der Messungen im Druckbereich bis 35 bar.

Abschließend kann also festgestellt werden, dass auch dichte Materialien einen sehr geringen, druckunabhängigen J_V zeigen, der auf eine Messungenauigkeit des Flusssensors zurückgeführt werden kann. Bei einem J_V kleiner $0,08 \text{ L}/(\text{min cm}^2)$, der vom Druck unabhängig ist, kann davon ausgegangen werden, dass das untersuchte Material porenfrei bzw. dicht ist.

Die Gasvolumenflussmessungen wurden dazu genutzt, um aus den J_V - Δp -Diagrammen die Gaspermeabilitäten (L_p) zu bestimmen. Nach der Theorie von Hagen-Poiseuille existiert ein linearer Zusammenhang zwischen J_V und Δp und bei $\Delta p = 0$ ist $J_V = 0$. Wie jedoch bereits in diesem Kapitel berichtet worden ist, kann am verwendeten Durchströmungsporometer dieser Zusammenhang in der Regel nicht festgestellt werden. Daher wurden unter Berücksichtigung der erhaltenen Daten zwei Auswertelgorithmen zur Bestimmung von L_p aus den J_V - Δp -Diagrammen festgelegt.

Zunächst wurde das J_V - Δp -Diagramm einer Kernspurmembran Typ 30 / 8 untersucht, welches in Abb. 5-14 abgebildet ist.

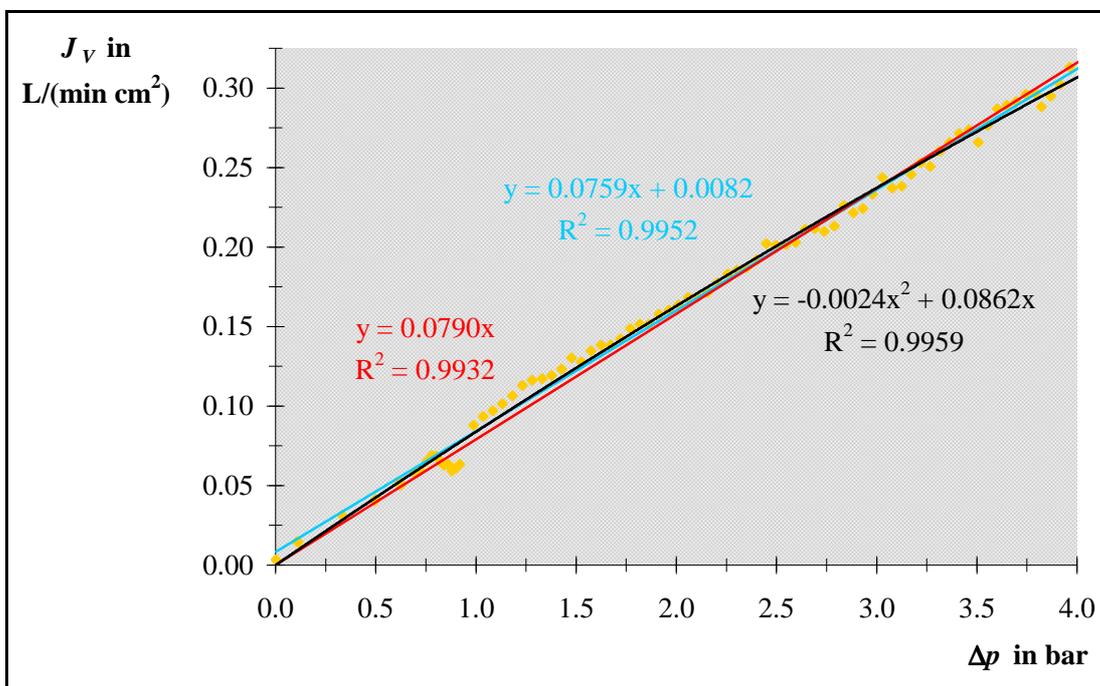


Abb. 5-14. Gasvolumenfluss (J_V) einer Kernspurmembran Typ 30 / 8 im Druckbereich (Δp) bis 4 bar.

Als mögliche Regressionskurven für die dargestellten Messdaten in Abb. 5-14 standen die lineare Form ohne Achsenabschnitt (rot), die lineare Form mit Achsenabschnitt (blau) und die quadratische Form ohne Achsenabschnitt (schwarz) zur Verfügung. Anhand des Korrelationskoeffizienten (R^2) zeigt sich, dass bei den Kernspurmembranen Typ 30 / 8 die lineare Form mit Achsenabschnitt (blau) die günstigste Variante ist, um die Messdaten wiederzugeben, da sie bis auf den zusätzlichen Achsenabschnitt im Einklang mit der Theorie von Hagen-Poiseuille steht. Mit der so erhaltenen Regressionskurve wird für diesen Membrantyp L_P nach Gl. 4-16 berechnet, indem für Δp der Wert 1 bar eingesetzt wird. Für die Kernspurmembran Typ 30 / 8 aus Abb. 5-14 ergibt sich dann $L_P = 0,0841\ L/(min\ cm^2\ bar)$.

Danach wurde das J_V - Δp -Diagramm einer Kernspurmembran Typ 200 / 23 betrachtet, welches in Abb. 5-15 dargestellt ist. Bei Betrachtung der Abb. 5-15 kamen als mögliche Regressionskurven die lineare Form mit Achsenabschnitt (schwarz), die quadratische Form ohne Achsenabschnitt (blau) und die quadratische Form mit Achsenabschnitt (rot) in Frage. Anhand von R^2 zeigt sich hier, dass bei den Kernspurmembranen Typ 200 / 23 die quadratische Form ohne Achsenabschnitt (blau) die Messdaten am besten wiedergibt, was nicht im Ein-

klung mit der Theorie von Hagen-Poiseuille steht. Da dieses Resultat aber mit dem verwendeten Durchströmungsporometer für diesen Membrantyp die Regel ist, wird mit dieser Regressionsvariante L_P berechnet. Für die Kernspurmembran Typ 200 / 23 aus Abb. 5-15 ergibt sich dann $L_P = 4,4657 \text{ L}/(\text{min cm}^2 \text{ bar})$.

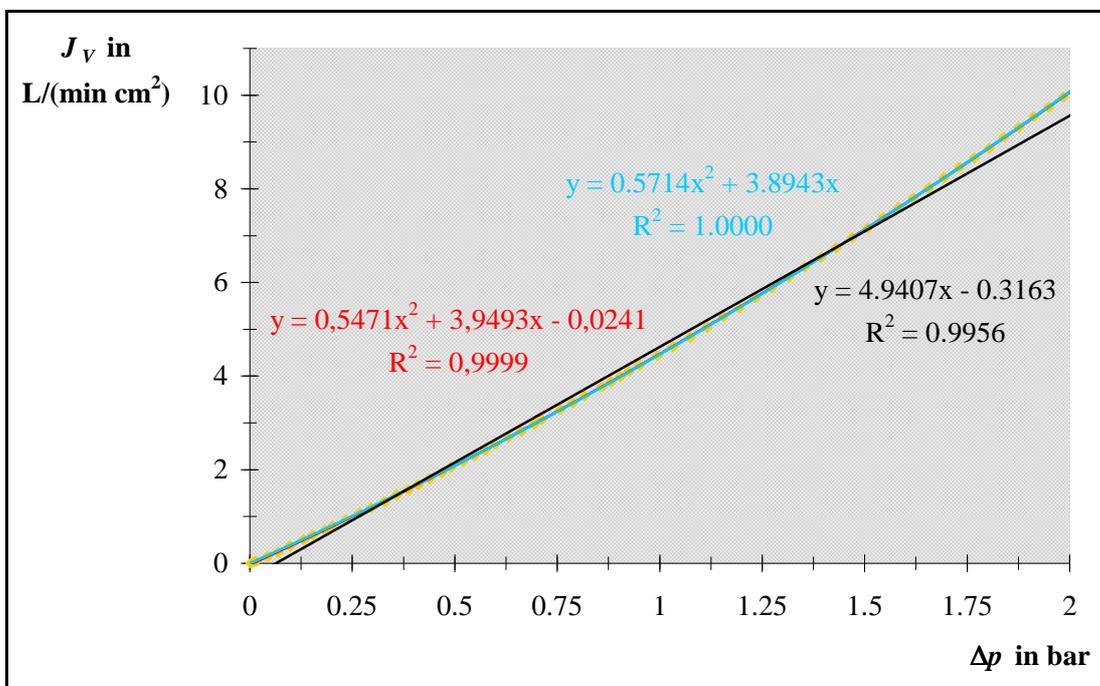


Abb. 5-15. Gasvolumenfluss (J_V) einer Kernspurmembran Typ 200 / 23 im Druckbereich (Δp) bis 2 bar.

Nachdem nun die beiden möglichen Regressionskurven zur Berechnung von L_P bekannt sind, ist nur noch festgelegt worden, in welchen Bereichen die beiden unterschiedlichen Regressionskurven angewendet werden. Dabei wird zwischen unmodifizierten und modifizierten Membranen unterschieden.

Bei den unmodifizierten Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen zeigt sich, dass nur für den Membrantyp Typ 30 / 8 die lineare Form mit Achsenabschnitt zur Bestimmung von L_P verwendet werden kann. Für alle anderen unmodifizierten Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen wird die quadratische Form ohne Achsenabschnitt angewendet.

Für modifizierte Kompositmembranen ist folgende Abgrenzung festgelegt worden, die sich aus der Betrachtung der einzelnen J_V - Δp -Diagramme ergibt. Bis zu $L_P = 0,3 \text{ L}/(\text{min cm}^2 \text{ bar})$ wird die lineare Form mit Achsenabschnitt zur Berechnung herangezogen. Bei L_P größer $0,3 \text{ L}/(\text{min cm}^2 \text{ bar})$ wird dagegen die quadratische Form ohne Achsenabschnitt verwendet.

5.1.2.2 Porengrößenverteilungen

Wie im theoretischen Teil (vgl. Kap. 3.7.2) und im experimentellen Teil (vgl. Kap. 4.10.1) beschrieben worden ist, kann mit Hilfe des Durchströmungsporometers die Porengrößenverteilung von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen bestimmt werden. Am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 30 / 8 soll dies erklärt werden. Die Tab. 5-2 zeigt einen Ausschnitt der am Durchströmungsporometer gemessenen Daten (Spalten 1, 3 und 4) und der dann daraus berechneten Daten (Spalten 2, 5, 6, 7, 8, 9).

Tab. 5-2. Ausschnitt aus Messdaten des Durchströmungsporometers und berechneter Daten zur Bestimmung der Porengrößenverteilung einer Kernspurmembran Typ 30 / 8.

Δp in bar	$d_{Poren,\Delta p}$ in μm	$J_{V,trocken}$ in L/min	$J_{V,nass}$ in L/min	FF in %	$N_{Verteilung}$	d_{Poren} in nm	PSD in %	PST in %
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
16,842	0,0380	28,053	1,795	6,400	7193,0	38,3	3,508	97,322
17,067	0,0375	28,574	4,115	14,400	15988,8	37,8	7,798	93,814
17,297	0,0370	29,110	6,496	22,315	15824,7	37,3	7,718	86,016
17,534	0,0365	29,569	28,377	95,969	147209,3	36,8	71,800	78,298
17,778	0,0360	30,165	29,078	96,396	853,0	36,3	0,416	6,500
18,028	0,0355	30,777	29,803	96,834	876,4	35,8	0,427	6,084
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
					$N_{Verteilung,Gesamt}: 205035,3$			

Das Durchströmungsporometer misst J_V der zunächst trockenen ($J_{V,trocken}$) und anschließend nassen Membran ($J_{V,nass}$) in Abhängigkeit vom angelegten Δp . In Abb. 5-16 sind die erhaltenen Messdaten für das oben genannte Beispiel grafisch dargestellt.

Bei der Betrachtung der Abb. 5-16 ist direkt zu erkennen, dass die Form der Trockenkurve identisch ist mit der der Kurven der Gasvolumenflussmessungen. Dies ist nicht verwunderlich, da beide Kurven unter identischen Bedingungen bestimmt wurden. Bei der Nasskurve ist $J_{V,nass}$ zunächst gleich Null, da alle Poren mit Flüssigkeit gefüllt sind und kein Gas durchströmen kann. Mit steigendem Δp werden die Poren durch Verdrängen der Flüssigkeit schrittweise geöffnet und es kommt zu einem stetigen Anstieg von $J_{V,nass}$. Bei einem bestimmten Δp sind alle Poren geöffnet, $J_{V,nass}$ und $J_{V,trocken}$ treffen sich und verlaufen dann gleich. Unter dieser Bedingung kann eine eindeutige Aussage über die Porengrößenverteilung der Membran gemacht werden. Wenn sich $J_{V,nass}$ und $J_{V,trocken}$ jedoch nicht treffen, kann keine vollständige Aussage getroffen werden. In dem Fall existieren noch gefüllte Poren in der nassen Membran,

die nicht durchströmt werden können, da der angelegte Δp nicht ausreicht, um die Flüssigkeit aus diesen Poren zu verdrängen. Dann müssen die Messbedingungen, in der Regel Δp oder auch der Probendurchmesser, geändert werden, oder das Durchströmungsporometer ist für solch kleine Poren nicht mehr ausgelegt. Das hier verwendete Durchströmungsporometer kann Poren bis zu einer minimalen Größe von 18,5 nm erfassen.

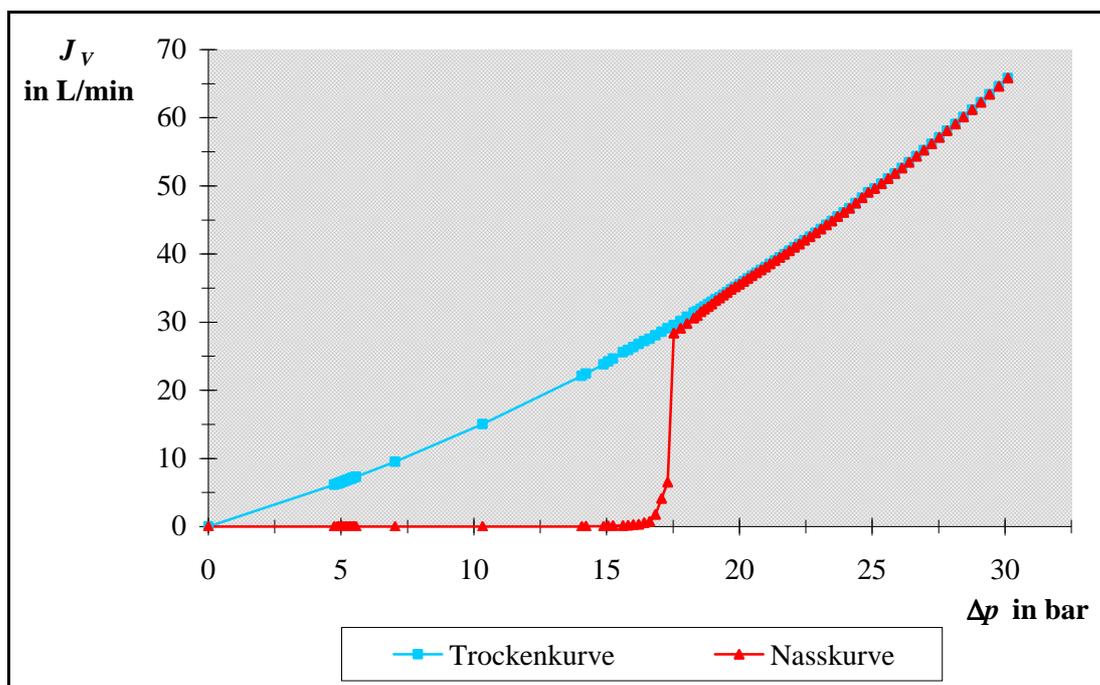


Abb. 5-16. Grafische Darstellung der Messdaten des Durchströmungsporometers für das Beispiel aus Tab. 5-2. – Probendurchmesser 3,1 cm.

Aus den druckabhängigen Gasvolumenflussmessungen für trockene und nasse Kernspurmembran kann dann die Porengrößenverteilung bestimmt werden. Nach Gl. 4-8 können dann jedem Δp Poren mit einem $d_{Poren,\Delta p}$ zugeordnet werden, aus denen die Flüssigkeit verdrängt werden kann. Dabei wird bei den größten Poren begonnen. In Tab. 5-2 sind die unter Verwendung der Oberflächenspannung von „Galwick“ (Hexafluorpropen) $\gamma = 0,16 \text{ mN cm}^{-1}$ [114] berechneten $d_{Poren,\Delta p}$ in Spalte 2 angegeben. Die danach ermittelten Werte für $N_{Verteilung}$ nach Gl. 4-10 sind in Spalte 6 der Tab. 5-2 aufgelistet und die Werte für die mittleren d_{Poren} nach Gl. 4-12 in Spalte 7. Die abschließend nach Gl. 4-13 bzw. 4-15 berechneten Werte für die normierte Porengrößenverteilungskurve (PSD) bzw. normierte Porengrößensummenkurve (PST) sind in den Spalten 8 und 9 der Tab. 5-2 aufgeführt.

Die erhaltenen PSD und PST werden dann gegen d_{Poren} aufgetragen, wie für das Beispiel aus Tab. 5-2 in Abb. 5-17 dargestellt.

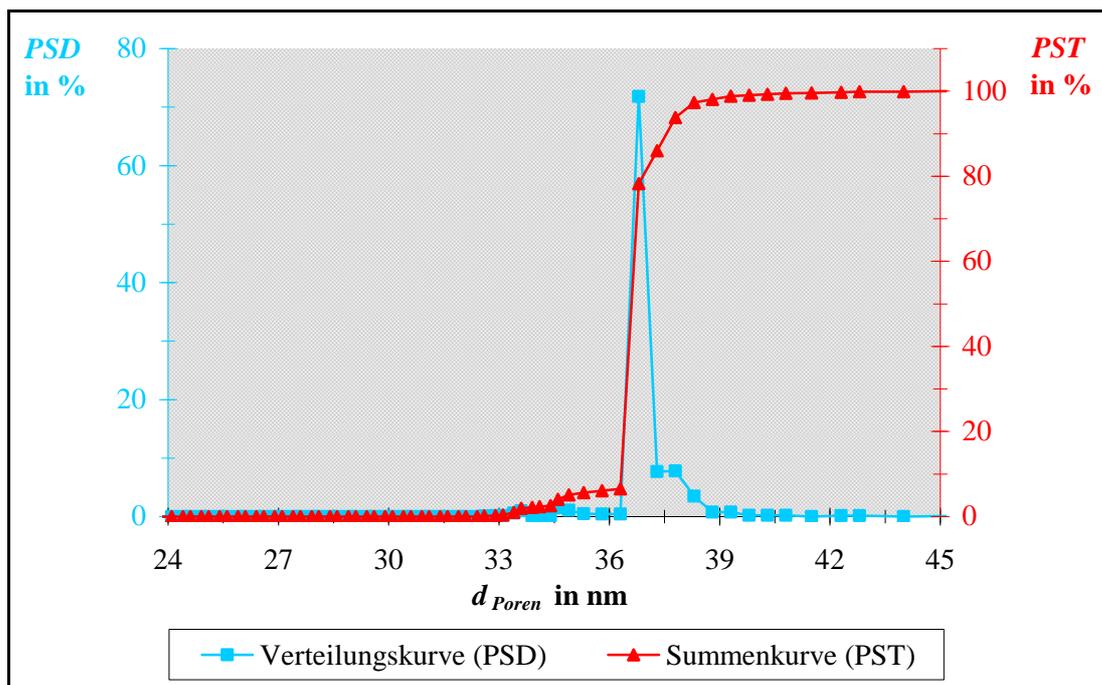


Abb. 5-17. Grafische Darstellung der Porengrößenverteilung als Verteilungskurve (PSD) und als Summenkurve (PST) für das Beispiel aus Tab. 5-2.

Aus der *PSD* in Abb. 5-17 kann recht deutlich abgelesen werden, dass ca. 70 % der Poren einen d_{Poren} von ca. 37 nm besitzen und eine recht enge Verteilung vorliegt. Die *PST* ist hilfreich, wenn Verteilungen mit unterschiedlicher Schrittweite der Messwerte verglichen werden.

Nachdem nun die Ermittlung der Porengrößenverteilung aus Messungen mit dem Durchströmungsperometer bekannt ist, wird nun die Reproduzierbarkeit der Porengrößenverteilung anhand von *PSD* und *PST* untersucht. Dazu wurden die drei bereits in Kap. 5.1.2.1 erwähnten Kernspurmembranen vom Typ 30 / 8, 100 / 8 und 200 / 23 mehrmals vermessen. Die daraus resultierenden *PSD* und *PST* sind für die drei Membrantypen in den Abb. 5-18 bis 5-20 grafisch dargestellt.

Die Betrachtung der Abb. 5-18 bis 5-20 zeigt zunächst, dass bei allen drei Typen von Kernspurmembranen die Reproduzierbarkeit gut bis sehr gut ist. Bei der Kernspurmembran Typ 200 / 23 ist die Reproduzierbarkeit am besten. Hier liegen die Kurven fast übereinander. Auch bei der Kernspurmembran Typ 100 / 8 ist die Reproduzierbarkeit noch sehr gut. Die etwas breitere Verteilung der ersten Messung beruht auf einer kleineren Datendichte. Bei der Kernspurmembran Typ 30 / 8 ist die Reproduzierbarkeit am ungünstigsten, aber immer noch gut. Die Unterschiede in *PSD* beruhen auf einer unterschiedlichen Datendichte. Die Kurven

für *PST* zeigen aber, dass fast identische Verteilungen vorliegen, bei denen nur eine Verschiebung im d_{Poren} vorliegt. Hier liegen aber bereits sehr kleine Poren vor, die schwieriger zu erfassen sind.

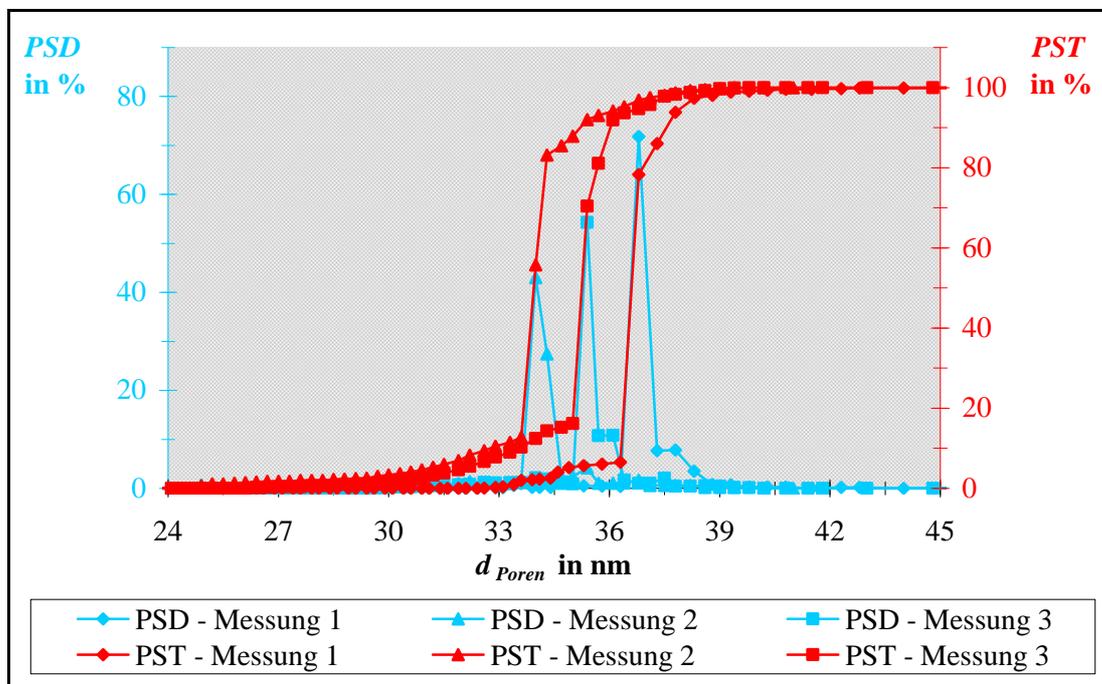


Abb. 5-18. Reproduzierbarkeit von Verteilungskurve (PSD) und Summenkurve (PST) am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 30 / 8.

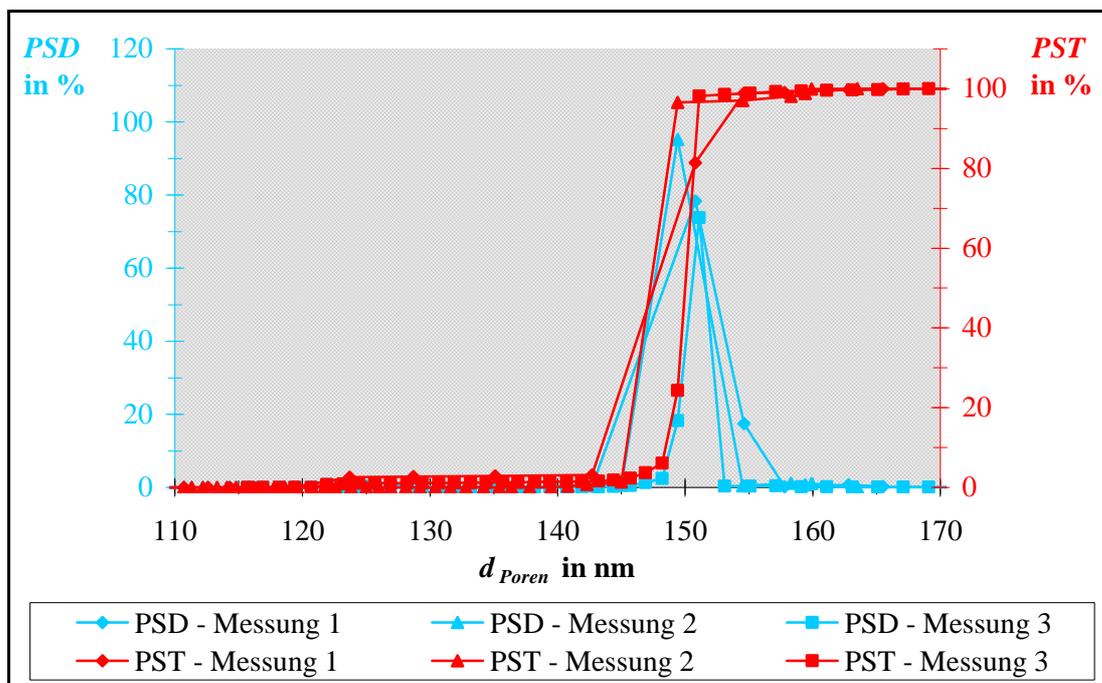


Abb. 5-19. Reproduzierbarkeit von Verteilungskurve (PSD) und Summenkurve (PST) am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 100 / 8.

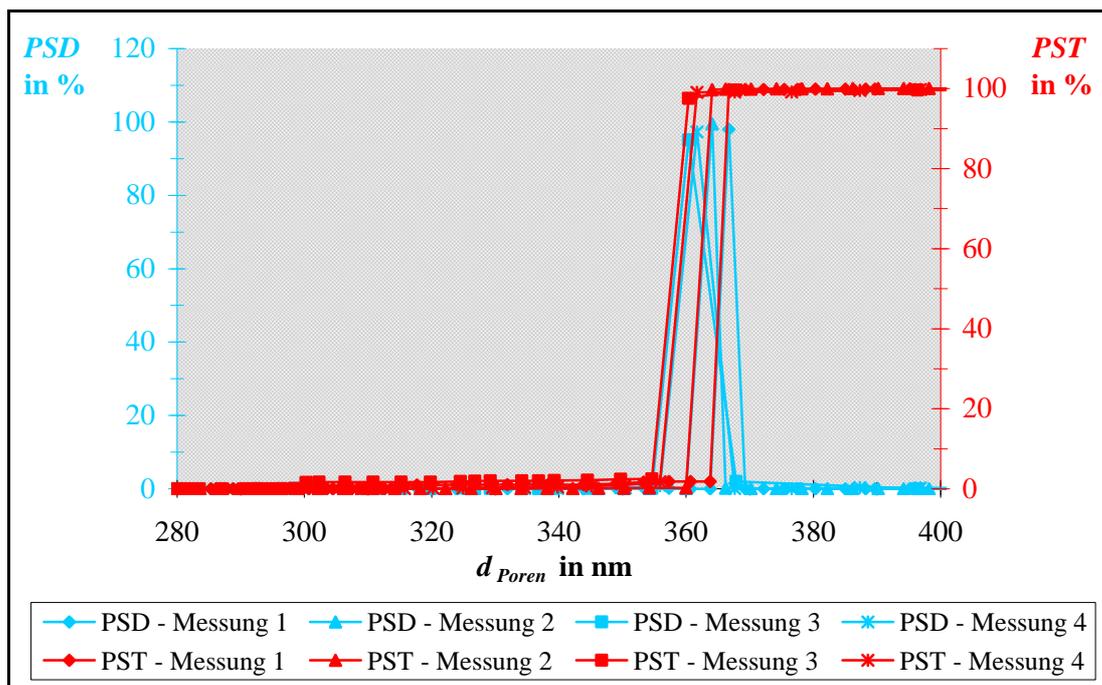


Abb. 5-20. Reproduzierbarkeit von Verteilungskurve (PSD) und Summenkurve (PST) am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 200 / 23.

Als abschließendes Resultat kann festgestellt werden, dass mit größeren d_{Poren} die Reproduzierbarkeit der Porengrößenverteilung zunimmt. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung reicht daher unter Verwendung des bei dieser Arbeit eingesetzten Durchströmungsperometers in der Regel eine Messung, bei kleineren d_{Poren} sind eventuell zwei Messungen notwendig.

5.1.2.3 Mittlere Porendurchmesser

Der mittlere Porendurchmesser ($d_{Poren,Mittel}$) ist das Mittel der Porengrößenverteilung und kann aus L_P nach Hagen-Poiseuille und aus PSD berechnet werden.

Die Bestimmung von $d_{Poren,Mittel}$ aus L_P erfolgt nach der Hagen-Poiseuille-Gleichung 4-22 [37]. Für die Beispielmembran Typ 30 / 8 aus Abb. 5-14 mit einem Nominalwert für die Porendichte $N_{Poren} = 7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ergibt sich nach Hagen-Poiseuille experimentell aus L_P ein $d_{Poren,Mittel} = 58,9 \text{ nm}$ und für die Beispielmembran Typ 200 / 23 aus Abb. 5-15 mit einem Nominalwert für $N_{Poren} = 320 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ergibt sich experimentell aus L_P ein $d_{Poren,Mittel} = 448,1 \text{ nm}$. In beiden Fällen sind die berechneten $d_{Poren,Mittel}$ nach Hagen-Poiseuille deutlich größer als die Herstellerangabe.

Die Berechnung von $d_{Poren,Mittel}$ aus PSD erfolgt nach Gl. 4-19. In Tab. 5-3 ist dies für das Beispiel der Kernspurmembraan Typ 30 / 8 aus Tab. 5-2 dargestellt. Es ergibt sich experimentell aus PSD somit ein $d_{Poren,Mittel} = 36,9$ nm, der etwas größer ist als die Herstellerangabe von 30 nm.

Tab. 5-3. Ausschnitt zur Bestimmung des mittleren Porendurchmessers ($d_{Poren,Mittel}$) aus der Porengrößenverteilungskurve (PSD) am Beispiel der Kernspurmembraan Typ 30 / 8 aus Tab. 5-2.

d_{Poren} in nm	PSD in %	Beitrag $d_{Poren,Mittel}$ in nm
⋮	⋮	⋮
38,3	3,508	1,344
37,8	7,798	2,948
37,3	7,718	2,879
36,8	71,800	26,421
36,3	0,416	0,151
35,8	0,427	0,153
⋮	⋮	⋮
	$d_{Poren,Mittel}$:	36,908

5.1.3 Diffusionszellen

5.1.3.1 Ermittlung effektiver Diffusionskoeffizienten

Vor den eigentlichen Diffusionsexperimenten wurde die Volumendifferenz zwischen den beiden Halbzellen ($\Delta V_{Halbzellen}$) bei gleicher Flüssigkeitshöhe bestimmt, um später durch eine Volumenkorrektur der linken Halbzelle Diffusionsexperimente ohne eine äußere Druckdifferenz durchgeführt zu können.

Die Berechnung von $\Delta V_{Halbzellen}$ erfolgt nach Gl. 4-23. Dabei gibt $\Delta V_{Halbzellen}$ den Unterschied der linken (Permeat) Halbzelle gegenüber der rechten (Quelle) an, die in allen Fällen als Bezugsgröße genommen wird. In der Tab. 5-4 sind die aus fünf Einzelmessungen berechneten $\Delta V_{Halbzellen}$ mit den zugehörigen Standardabweichungen für die verwendeten Diffusionszellen aufgelistet.

Die späteren Diffusionsexperimente wurden mit Methanol ($MeOH$) durchgeführt, und die Diffusionshalbzellen wurden gravimetrisch mit den Lösungen befüllt. Aus diesen Gründen

sind in der Tab. 5-4 die Werte von $\Delta V_{\text{Halbzellen}}$ auch als Massendifferenzen bezogen auf *MeOH* ($\Delta m_{\text{Halbzellen, MeOH}}$) aufgeführt. Die für die Umrechnung benötigte Dichte von *MeOH* beträgt 0,79 g/mL.

Tab. 5-4. Volumendifferenz ($\Delta V_{\text{Halbzellen}}$) und Massendifferenzen bezogen auf *MeOH* ($\Delta m_{\text{Halbzellen, MeOH}}$) der Halbzellen für die unterschiedlichen Diffusionszellen.

Diffusionszelle	$\Delta V_{\text{Halbzellen}}$ in mL	$\Delta m_{\text{Halbzellen, MeOH}}$ in g
1	-0,32 ± 0,20	-0,26 ± 0,16
2	-0,62 ± 0,18	-0,49 ± 0,15
3	0,48 ± 0,19	0,38 ± 0,15
4	-0,94 ± 0,23	-0,74 ± 0,18
5	-2,08 ± 0,16	-1,65 ± 0,13
6	-2,82 ± 0,24	-2,24 ± 0,19

Aus den Daten der Tab. 5-4 wird ersichtlich, dass mit Ausnahme der Diffusionszelle 3 das Volumen der linken (Permeat) Halbzelle immer kleiner ist als das der rechten (Quelle). Der Unterschied zwischen den beiden Halbzellen ist jeweils recht gering. Die $\Delta V_{\text{Halbzellen}}$ konnten in allen Fällen mit einer guten Genauigkeit ($\pm 0,2$ mL) bestimmt werden. Bei den späteren Diffusionsexperimenten wurde die Permeatseite bis auf die genannte Ausnahme immer mit weniger Flüssigkeit gefüllt als die Quellenseite. Die Diffusionszelle 3 wurde daher nur vereinzelt eingesetzt.

Bei den Diffusionsexperimenten wurden die Konzentrationen (c) von D-Boc-Phenylalanin (*D-Boc-Phe*) und / oder L-Boc-Phenylalanin (*L-Boc-Phe*) in den beiden Halbzellen in Abhängigkeit von der Diffusionsdauer (t_{diff}) gemessen. Aus diesen Daten konnten dann die zeitabhängig diffundierten Stoffmengen (n_{diff}) und die effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) berechnet werden, was hier am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 30 / 8 und der Analysesubstanz *D-Boc-Phe* erläutert wird. Die zugehörigen Daten für die Permeatseite sind in Tab. 5-5 aufgelistet.

Die während der Diffusion zur Verfügung stehende Porenfläche (A_{Poren}), die für den Stofftransport nur relevant ist, berechnet sich nach Gl. 4-26 aus der Porosität (ϵ) und dem Membranhalterdurchmesser ($d_{\text{Membranhalter}}$), der in allen Fällen 40 mm beträgt.

Tab. 5-5. Daten eines Diffusionsexperiments mit *D*-Boc-Phe durchgeführt in Diffusionszelle 1 mit einer Kernspurmembran Typ 30/8 mit einem Membranhalterdurchmesser $d_{\text{Membranhalter}} = 40 \text{ mm}$ und einer Porosität $\varepsilon = 5 \%$ sowie Probennahmen von jeweils 1 ml bei einem Ausgangsvolumen von 140 ml.

t_{diff} in min	0	60	120	180	240	300	360
V_{Quelle} in mL	140,00	140,00	139,00	138,00	137,00	136,00	135,00
V_{Permeat} in mL	139,68	139,68	138,68	137,68	136,68	135,68	134,68
c_{Permeat} in mmol/L	0,0000	0,0717	0,1375	0,1957	0,2451	0,2910	0,3225
c_{Quelle} in mmol/L	1,0093	0,9236	0,8673	0,8128	0,7587	0,7190	0,6865
$n_{\text{diff,Permeat}}$ bez. V_0 in mmol	0,0000	0,0100	0,0192	0,0273	0,0342	0,0406	0,0450
$t_{\text{diff,Mittel}}$ in min		30	90	150	210	270	330
Δt_{diff} in min		60	60	60	60	60	60
$\Delta n_{\text{diff,Permeat}}$ bez. V_i in mmol		0,0100	0,0091	0,0080	0,0068	0,0062	0,0042
Δc_{Mittel} in mmol/L		0,9306	0,7909	0,6735	0,5654	0,4708	0,3960
$D_{\text{eff,Permeat}}$ in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$		3,81	4,08	4,21	4,22	4,68	3,79

In den Zeilen 1, 4 und 5 der Tab. 5-5 sind die während des Diffusionsexperiments gemessenen Daten aufgeführt. Das durch die Probennahmen abnehmende Volumen (V) in den Halbzellen berechnet sich für die Quellenseite nach Gl. 4-28 und für die Permeatseite nach Gl. 4-31 und 4-28. Die berechneten Werte sind in den Zeilen 2 und 3 aufgelistet. Die Werte für $n_{\text{diff,Permeat}}$ berechnen sich nach Gl. 4-24 und sind in Zeile 6 aufgeführt. Die laut Gl. 4-25 zur Berechnung von D_{eff} benötigten Daten werden nach den Gl. 4-27, 4-29 und 4-30 bestimmt und sind in den Zeilen 8, 9 und 10 aufgelistet. Die nach Gl. 4-25 daraus resultierenden $D_{\text{eff,Permeat}}$ sind in Zeile 11 aufgeführt. Da D_{eff} aus zwei Probennahmen berechnet wird, wird für die spätere zeitabhängige Auftragung von D_{eff} aus den beiden zugehörigen t_{diff} nach Gl. 4-32 ein Mittelwert $t_{\text{diff,Mittel}}$ berechnet. Die Werte für $t_{\text{diff,Mittel}}$ sind in Zeile 7 aufgelistet.

Die Tab. 5-5 enthält nur die benötigten Daten für die Permeatseite. In Analogie dazu sind auch die Daten für die Quellenseite berechnet worden. Durch Kenntnis dieser Daten können

dann Diagramme für Permeatseite und Quellenseite erstellt werden, die Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten durch die Membran zulassen. Zum einen handelt es sich um die Auftragung von n_{diff} gegen t_{diff} und zum anderen um die Auftragung von D_{eff} gegen $t_{diff,Mittel}$ für *D-Boc-Phe*. Die Abb. 5-21 zeigt diese beiden Auftragungen für das Beispiel aus Tab. 5-5.

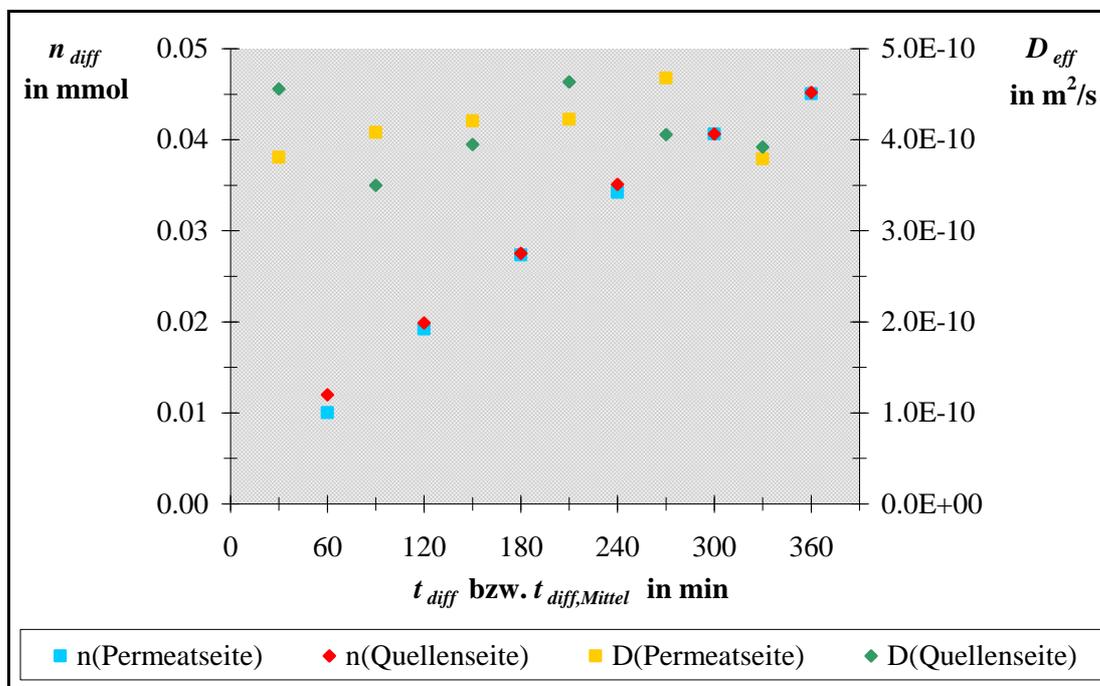


Abb. 5-21. Auftragung diffundierter Stoffmenge (n_{diff}) gegen Diffusionsdauer (t_{diff}) und eff. Diffusionskoeffizient (D_{eff}) gegen mittlere Diffusionsdauer ($t_{diff,Mittel}$) von *D-Boc-Phe* für Permeat- und Quellenseite der Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembraan Typ 30 / 8 aus Tab. 5-5.

Aus der n_{diff} - t_{diff} -Auftragung können Aussagen über das zeitliche Verhalten des Stofftransports in der Membran gemacht werden. Wenn die Membran eine zeitliche Verzögerung des Stofftransports verursacht, d. h., dass die zu untersuchende Substanz von der Membran adsorbiert wird, erkennt man das daran, dass die beiden Kurven dann nicht identisch sondern nur parallel mit kleineren Werten auf der Permeatseite verlaufen würden. Für das Beispiel in Abb. 5-21 kann so ein Effekt nicht beobachtet werden. Die Membran behindert den Stofftransport also nicht zusätzlich. Aus der D_{eff} - $t_{diff,Mittel}$ -Auftragung können Aussagen über das zeitliche Verhalten der Diffusion gemacht werden. Theoretisch kann es zu einer Zu- oder Abnahme von D_{eff} mit der Zeit kommen. Würde es zu einer Verzögerung des Stofftransports in der Membran kommen, wäre D_{eff} auf der Permeatseite zunächst sehr niedrig. Das Beispiel in Abb. 5-21 zeigt aber ein im Großen und Ganzen gleiches und konstantes zeitliches Verhalten für D_{eff} auf beiden Seiten, so dass keine Beeinflussung in diesem Fall erkennbar ist. Die Abweichungen können auf Schwankungen bei der Messung zurückgeführt werden.

Neben der Betrachtung von Permeat- und Quellenseite können auch die beiden Enantiomere *D-Boc-Phe* und *L-Boc-Phe* miteinander verglichen werden, um Aussagen über das Trennverhalten der eingesetzten Membran treffen zu können. Dabei können die beiden Substanzen in Einzelversuchen oder in einem gemeinsamen Versuch untersucht werden. In diesem Beispiel wurden Einzelmessungen durchgeführt, und anschließend wurde das Verhalten auf der Permeatseite analysiert. Es wurden ebenfalls die Auftragungen von n_{diff} gegen t_{diff} und D_{eff} gegen $t_{diff,Mittel}$ angefertigt. Am Beispiel aus Tab. 5-5 sind die Auftragungen in Abb. 5-22 dargestellt. Die für *L-Boc-Phe* benötigten Daten wurden analog berechnet.

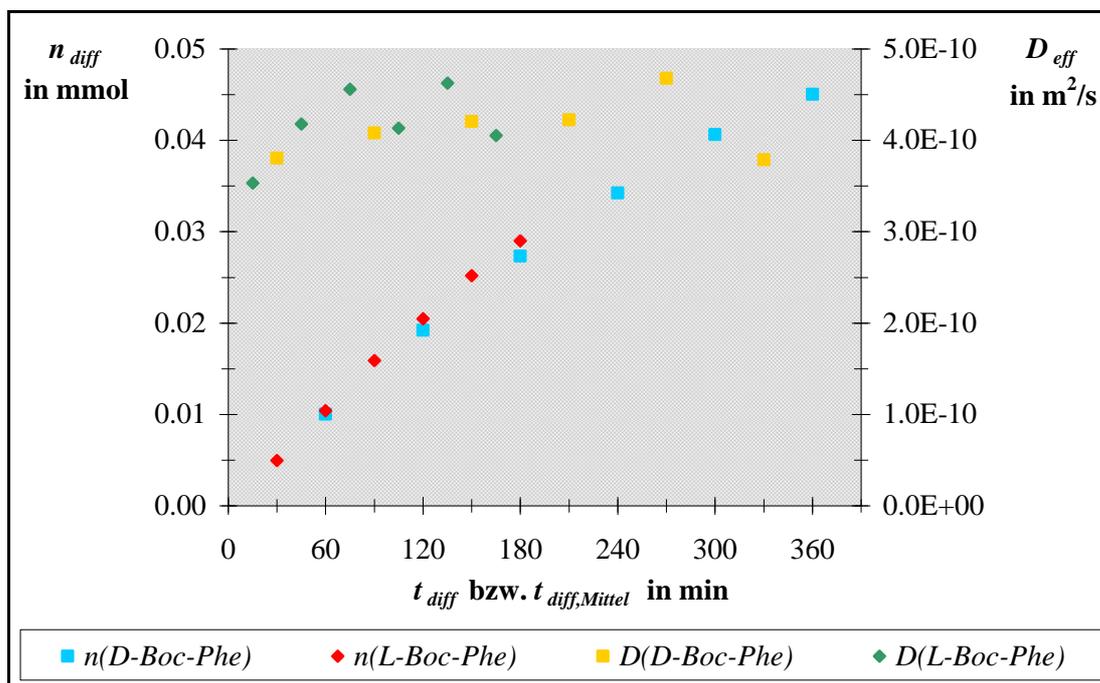


Abb. 5-22. Auftragung diffundierter Stoffmenge (n_{diff}) gegen Diffusionsdauer (t_{diff}) und eff. Diffusionskoeffizient (D_{eff}) gegen mittlere Diffusionsdauer ($t_{diff,Mittel}$) auf der Permeatseite für *D-Boc-Phe* und *L-Boc-Phe* der Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembran Typ 30 / 8 aus Tab. 5-5.

Aus der n_{diff} - t_{diff} -Auftragung können wieder Rückschlüsse auf den Stofftransport der beiden Enantiomere durch die Membran getroffen werden. Dazu gehören ein verzögerter Transport durch Adsorption oder ein beschleunigter Transport. Der beschleunigte Transport eines Enantiomers würde durch unterschiedliche Steigungen der Kurven für die beiden Enantiomere zu erkennen sein, der verzögerte durch ein verspätetes Auftauchen eines oder beider Enantiomere auf der Permeatseite. Die Abb. 5-22 erweckt den Anschein, dass *L-Boc-Phe* minimal schneller durch die Membran transportiert wird als *D-Boc-Phe*. Mit der D_{eff} - $t_{diff,Mittel}$ -Auftragung können Aussagen über das zeitliche Diffusionsverhalten der beiden Enantiomere getroffen werden. Das zeitliche Diffusionsverhalten der beiden Enantiomere kann als konstant

angesehen werden, wobei D_{eff} für *L-Boc-Phe* (Mittelwert $4,35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) minimal größer ist als für *D-Boc-Phe* (Mittelwert $4,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Dies entspricht der Aussage aus der $n_{diff} \cdot t_{diff}$ -Auftragung. Da die Unterschiede aber in beiden Fällen minimal sind, werden sie wahrscheinlich nur durch Messungenauigkeiten verursacht.

Bevor die entwickelten Diffusionszellen verwendet werden konnten, mussten sie näher charakterisiert werden. Zunächst wurde die Reproduzierbarkeit der Messung in einer Diffusionszelle untersucht. Dazu wurde eine Kernspurmembraan Typ 30 / 8 mehrmals vermessen. Als Untersuchungssubstanz wurde *D-Boc-Phe* verwendet. Die gemittelten D_{eff} sind in Tab. 5-6 aufgelistet, wobei sowohl die Werte für die Quellen- und die Permeatseite als auch die Gesamtwerte aus beiden Seiten angegeben sind.

Tab. 5-6. Übersicht über Reproduzierbarkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) für *D-Boc-Phe* am Beispiel einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8.

Messung	D_{eff} in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (VK in %) [Anzahl Messwerte]		
	Permeatseite	Quellenseite	Gesamtwert
1	$3,02 \pm 0,08$ (2,7) [6]	$2,61 \pm 0,24$ (9,2) [5]	$2,84 \pm 0,27$ (9,4) [11]
2	$2,84 \pm 0,32$ (11,3) [6]	$2,76 \pm 0,51$ (18,5) [6]	$2,80 \pm 0,41$ (14,6) [12]
3	$3,09 \pm 0,05$ (1,6) [3]	$2,80 \pm 0,43$ (15,4) [4]	$2,92 \pm 0,35$ (11,8) [7]
Mittelwert	$2,98 \pm 0,13$ (4,4) [3]	$2,72 \pm 0,10$ (3,6) [3]	$2,85 \pm 0,07$ (2,3) [3]

Wenn zunächst die Werte von D_{eff} der einzelnen Messungen in Tab. 5-6 betrachtet werden, kann festgestellt werden, dass der maximale Fehler von D_{eff} kleiner als 20 % ist. Unter Berücksichtigung der verwendeten Versuchs- und Analysebedingungen kann man mit dieser Genauigkeit zufrieden sein.

Bei der Betrachtung von D_{eff} für die Permeat- und Quellenseite in Tab 5-6 stellt man fest, dass in allen Fällen D_{eff} auf der Permeatseite größer ist als auf der Quellenseite. Weitere Untersuchungen mussten zeigen, ob es sich um einen systematischen Fehler handelt oder ob dies auf die verwendete Diffusionszelle, die eingesetzte Membran oder die Anfangskonzentration zurückzuführen ist (vgl. nächster Abschnitt und Kap. 5.1.3.2).

Zuletzt werden die Mittelwerte für D_{eff} aus den drei Messungen in Tab. 5-6 betrachtet. Es ergibt sich, dass der maximale Fehler immer kleiner als 5 % ist. Die Messungen können also mit einer sehr hohen Genauigkeit reproduziert werden. Die reproduzierbare Bestimmung von D_{eff} mit der verwendeten Diffusionszelle ist gut möglich.

Anschließend wurde untersucht, ob in unterschiedlichen Diffusionszellen der gleiche D_{eff} für dieselbe Membran erhalten wird. Dafür wurde ebenfalls eine Kernspurmembraan Typ 30 / 8 verwendet und mit *D-Boc-Phe* untersucht. Die erhaltenen D_{eff} sind in Tab. 5-7 aufgelistet.

Tab. 5-7. Übersicht über Vergleichbarkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) für *D-Boc-Phe* am Beispiel einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8 in unterschiedlichen Diffusionszellen.

Zelle-Nr.	D_{eff} in 10^{-10} m ² /s (VK in %) [Anzahl Messwerte]		
	Permeatseite	Quellenseite	Gesamtwert
2	4,11 ± 0,40 (9,7) [5]	3,67 ± 0,21 (5,8) [4]	3,92 ± 0,39 (9,9) [9]
3	4,13 ± 0,08 (1,9) [6]	3,68 ± 0,19 (5,3) [6]	3,90 ± 0,27 (7,0) [12]
4	4,05 ± 0,04 (0,9) [4]	3,64 ± 0,32 (8,8) [4]	3,80 ± 0,35 (9,1) [8]
Mittelwert	4,10 ± 0,04 (1,0) [3]	3,66 ± 0,02 (0,6) [3]	3,87 ± 0,07 (1,7) [3]

Wie bereits im vorherigen Abschnitt (vgl. Tab. 5-6) festgestellt worden ist, können die Einzelmessungen mit einer guten Genauigkeit bestimmt werden. Dies kann auch hier in Tab. 5-7 für unterschiedliche Diffusionszellen bestätigt werden.

Bei der Betrachtung der Einzelwerte von D_{eff} und der Mittelwerte in Tab. 5-7, die aus den unterschiedlichen Diffusionszellen erhalten werden, stellt man fest, dass die Abweichung sehr gering ist und damit die Genauigkeit hoch. Dies zeigt, dass man D_{eff} , die in unterschiedlichen Diffusionszellen bestimmt werden, sehr gut miteinander vergleichen kann. Die verwendete Diffusionszelle hat keinen Einfluss auf D_{eff} . Die Diffusionszellen können also gut verwendet werden.

Wie schon bei der Untersuchung der Reproduzierbarkeit von D_{eff} als auch bei der Analyse von D_{eff} in unterschiedlichen Diffusionszellen, erhält man auf der Permeatseite immer etwas größere D_{eff} als auf der Quellenseite. Dies führt zu der Erkenntnis, dass die höheren D_{eff} auf der Permeatseite von der verwendete Diffusionszelle unabhängig sind. Da bei den beiden Untersuchungen unterschiedliche Probenstücke des Membrantyps 30 / 8 verwendet wurden, können die höheren D_{eff} auf der Permeatseite auch nicht durch die verwendete Membran erklärt werden. Das Phänomen von höheren D_{eff} auf der Permeatseite ist auch bei der Verwendung von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembraanen mit anderen d_{Poren} und $l_{Membran}$ beobachtet worden, womit die eingesetzte Membran als Ursache ausgeschlossen werden kann.

5.1.3.2 Einflussfaktoren auf den effektiven Diffusionskoeffizienten

Bei der Bestimmung von D_{eff} gibt es zwei von der Diffusionszelle unabhängige Variablen, die D_{eff} beeinflussen können. Dabei handelt es sich um die Anfangskonzentration (c_0) auf der Quellenseite und zum anderen um die Rührergeschwindigkeit in den Halbzellen.

Um den möglichen Einfluss von c_0 auf der Quellenseite auf D_{eff} bestimmen zu können, wurden zwei unterschiedliche Kernspurmembranen Typ 30 / 8 bei unterschiedlicher c_0 untersucht. Bei Probe 1 betrug $c_0 = 9,7$ mmol/L und bei Probe 2 $c_0 = 1,0$ mmol/L. Die daraus resultierenden Daten sind als n_{diff} - t_{diff} -Auftragung in Abb. 5-23 und als D_{eff} - $t_{diff,Mittel}$ -Auftragung in Abb. 5-24 grafisch dargestellt.

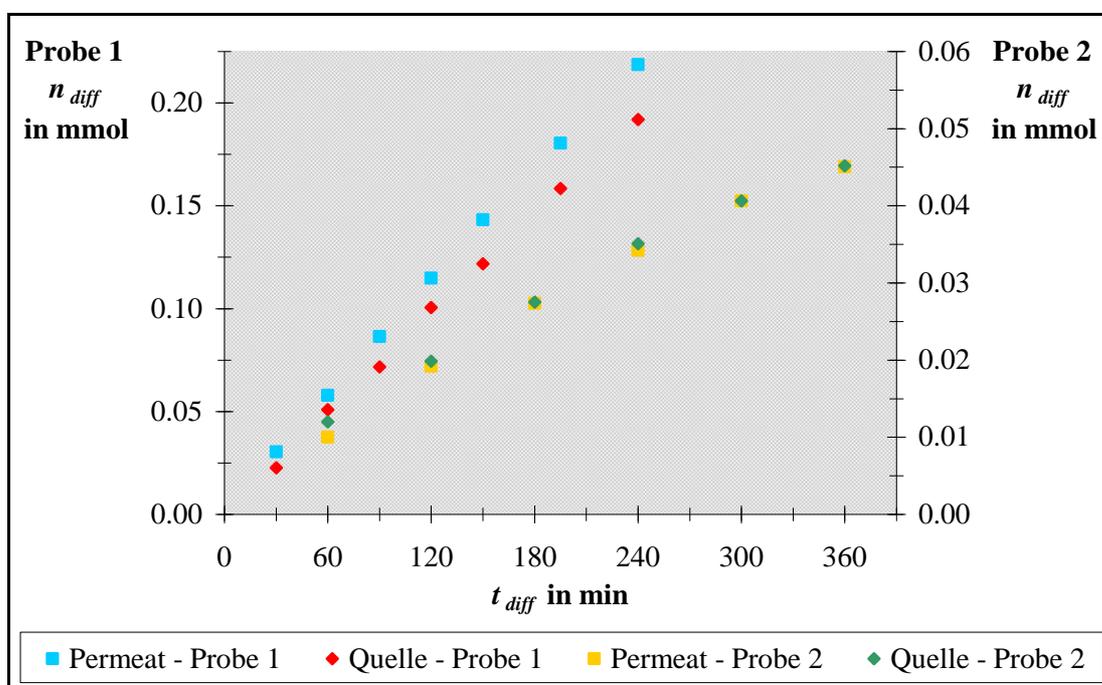


Abb. 5-23. Auftragung diffundierter Stoffmenge (n_{diff}) gegen Diffusionsdauer (t_{diff}) für zwei Kernspurmembranen Typ 30 / 8 mit Anfangskonzentration $c_0 = 9,7$ mmol/L bei Probe 1 und Anfangskonzentration $c_0 = 1,0$ mmol/L bei Probe 2.

Für die Probe 2 mit $c_0 = 1,0$ mmol/L ergibt sich aus Abb. 5-23 ein zu erwartendes Verhalten für den Stofftransport durch die Membran. Permeat- und Quellenseite verhalten sich nahezu identisch. Für die Probe 1 mit $c_0 = 9,7$ mmol/L ergibt sich aus Abb. 5-23 aber ein recht ungewöhnliches Verhalten. Auf der Permeatseite sind die Werte von n_{diff} größer als auf der Quellenseite. Das bedeutet, dass auf der Permeatseite mehr Substanz erscheint als auf der Quellenseite verschwindet. Dies ist jedoch in der Praxis unmöglich und muss mit anderen Einflüssen

(z. B. Osmose) erklärt werden (vgl. Kap. 6.1.3). Dieses Verhalten ist jedoch auch in anderen Fällen mit höheren Konzentrationen beobachtet worden. Daher sollten die Diffusionsexperimente, wenn es möglich ist, bei kleinen Konzentrationen mit entsprechender Kalibrierung durchgeführt werden.

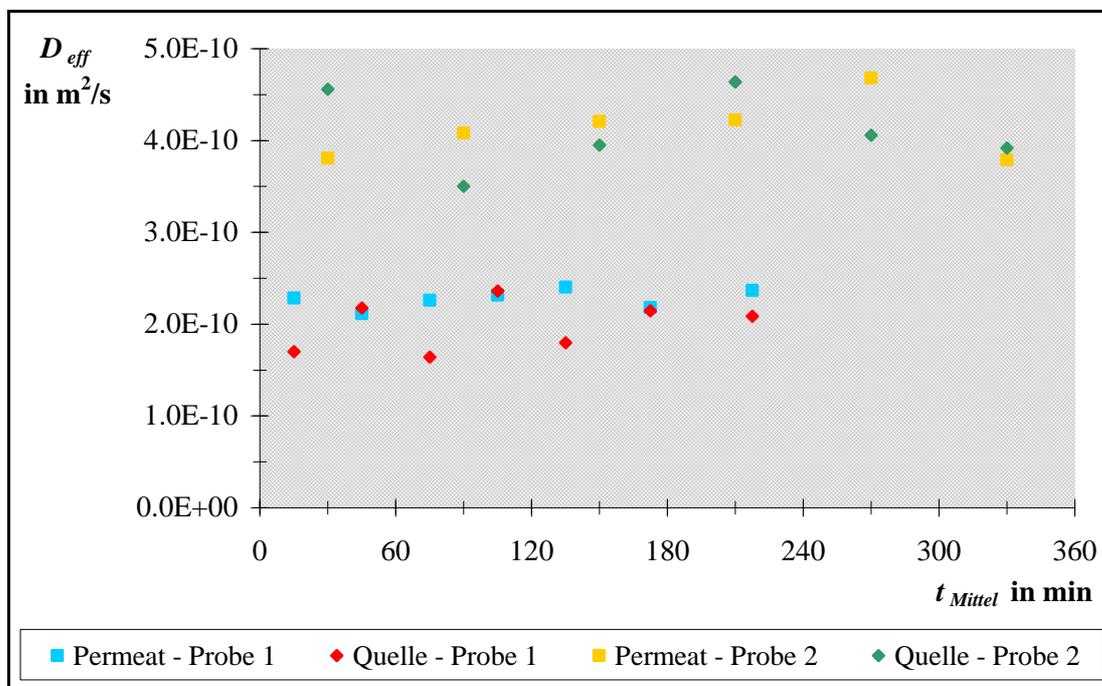


Abb. 5-24. Auftragung effektiver Diffusionskoeffizient (D_{eff}) gegen mittlere Diffusionsdauer ($t_{\text{diff,Mittel}}$) für zwei Kernspurmembranen Typ 30 / 8 mit Anfangskonzentration $c_0 = 9,7 \text{ mmol/L}$ bei Probe 1 und Anfangskonzentration $c_0 = 1,0 \text{ mmol/L}$ bei Probe 2.

Sowohl bei Probe 2 mit $c_0 = 1,0 \text{ mmol/L}$ als auch bei Probe 1 mit $c_0 = 9,7 \text{ mmol/L}$ kann in Abb. 5-24 ein zeitlich konstantes Verhalten für D_{eff} festgestellt werden. Bei Probe 2 sind D_{eff} für Permeatseite (Mittelwert $4,13 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) und Quellenseite (Mittelwert $4,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) fast identisch, was ein zu erwartendes Ergebnis ist. Bei Probe 1 ergeben sich jedoch Unterschiede für D_{eff} auf der Permeatseite (Mittelwert $2,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) und auf der Quellenseite (Mittelwert $1,99 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Dies ist eine Folge der leichten Abweichungen im Stofftransport aus Abb. 5-23, die auf die minimal fehlerbehafteten Konzentrationen (vgl. Kap. 6.1.3) zurückzuführen sind. Daher wird der Wert für D_{eff} auf der Permeatseite etwas zu groß sein und auf der Quellenseite etwas zu klein. Auch hier zeigt sich, dass die Diffusionsexperimente bei kleinen Konzentrationen durchgeführt werden sollten. Die Unterschiede von D_{eff} zwischen Probe 1 und Probe 2 beruhen entweder auf der Tatsache, dass zwei unterschiedliche Membranstücke verwendet worden sind (vgl. Kap. 5.1.3.1) oder auf einem Konzentrations-

effekt, der den Stoffübergang und dadurch die Triebkraft für die Diffusion beeinflusst. Dies ist jedoch nicht näher untersucht worden.

Das Fazit dieser Untersuchungen ist, dass die Diffusionsexperimente bei niedrigen Konzentrationen durchgeführt werden sollten. Außerdem wird bei den folgenden Untersuchungen in den Diffusionszellen nur noch ein Gesamtwert für D_{eff} , der ein Mittelwert aus beiden Halbzellen ist, angegeben (vgl. Kap. 6.1.3).

Abschließend wurde untersucht, wie sich die Rührergeschwindigkeit in der Diffusionszelle auf D_{eff} auswirkt. In Abhängigkeit von der Rührergeschwindigkeit kann sich eine laminare Grenzschicht aufbauen, die den Stofftransport behindert und als zusätzlicher Diffusionswiderstand in D_{eff} eingeht. Mit steigender Rührergeschwindigkeit nimmt die Dicke der laminaren Grenzschicht ab, bis sie bei ausreichender Rührergeschwindigkeit konstant bleibt, und somit in D_{eff} einen konstanten Diffusionswiderstand bewirkt. Bei der Untersuchung wurde die Rührergeschwindigkeit schrittweise erhöht, um die Rührergeschwindigkeit zu finden, ab der D_{eff} nicht mehr von der Rührergeschwindigkeit beeinflusst wird. Die gewählten Rührergeschwindigkeiten und die daraus resultierenden D_{eff} sind in Tab. 5-8 aufgelistet. Es wurden zwei unterschiedliche Kernspurmembranen Typ 30 / 8 bzw. Typ 200 / 23 verwendet, da der Stofftransport auch vom Widerstand der Membran beeinflusst wird.

Tab. 5-8. Übersicht über Einfluss der Rührergeschwindigkeit in der Diffusionszelle auf effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) für D-Boc-Phe bei unterschiedlichen Kernspurmembranen.

Rührgeschw. Stufe	D_{eff} in 10^{-10} m ² /s (VK %) [Anzahl Messwerte]	
	$d_{\text{Poren}} = 30$ nm / $l_{\text{Membran}} = 8$ μ m	$d_{\text{Poren}} = 200$ nm / $l_{\text{Membran}} = 23$ μ m
2	1,86 \pm 0,31 (16,5) [12]	8,08 \pm 0,81 (10,1) [10]
3	2,13 \pm 0,25 (11,6) [14]	9,74 \pm 0,60 (6,1) [10]
4	2,29 \pm 0,23 (9,9) [13]	10,27 \pm 0,79 (7,7) [13]
5	2,30 \pm 0,31 (13,3) [13]	10,66 \pm 1,39 (13,1) [8]

Eine höhere Rührergeschwindigkeit als Stufe 5 konnte nicht gewählt werden, da dann kein gleichmäßiges und ständiges Rotieren der Magnetkerne in den Halbzellen gewährleistet werden konnte.

Um den Einfluss der Rührergeschwindigkeit auf D_{eff} besser bewerten zu können, wird ein relativer, effektiver Diffusionskoeffizient (*rel. D_{eff}*) eingeführt und gegen die Rührergeschwindigkeit aufgetragen, was in Abb. 5-25 dargestellt ist. Der *rel. D_{eff}* gibt das Verhältnis von D_{eff} der gewählten Rührergeschwindigkeit zu D_{eff} mit Rührergeschwindigkeit Stufe 5 an.

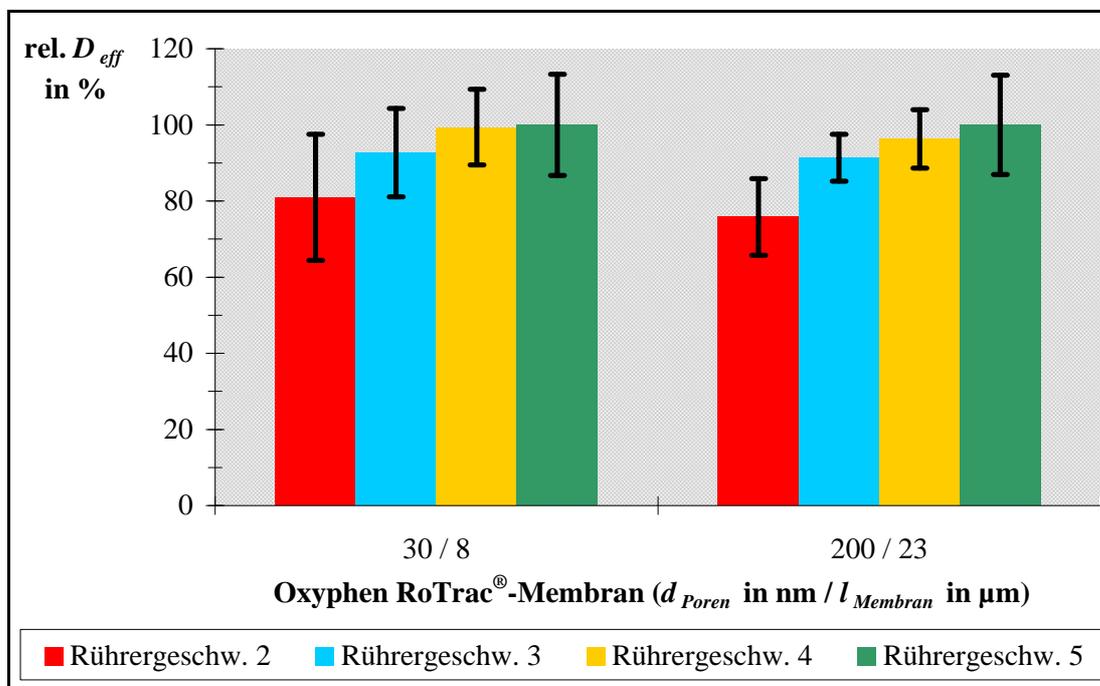


Abb. 5-25. Vergleich des Einflusses der Rührergeschwindigkeit auf eff. Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) für D-Boc-Phe bei unterschiedlichen Kernspurmembranen.

Bei der Betrachtung von *rel. D_{eff}* in Abb. 5-25 bzw. D_{eff} in Tab. 5-8 für die Kernspurmembran Typ 30 / 8 ist zu erkennen, dass die Werte mit ansteigender Rührergeschwindigkeit zunehmen. Die gleiche Beobachtung ist bei der Kernspurmembran Typ 200 / 23 zu machen.

Wenn bei der Kernspurmembran Typ 30 / 8 die Rührergeschwindigkeiten Stufe 4 und 5 verglichen werden, ist festzustellen, dass *rel. D_{eff}* bzw. D_{eff} nahezu identisch sind. Das zeigt, dass hier D_{eff} nicht mehr durch die Rührergeschwindigkeit beeinflusst wird. Ab einer Rührergeschwindigkeit von Stufe 4 gibt es einen konstanten Diffusionswiderstand in D_{eff} , der durch den Stofftransport in der gleich bleibenden laminaren Grenzschicht verursacht wird.

Bei der Betrachtung von *rel. D_{eff}* in Abb. 5-25 bzw. D_{eff} in Tab. 5-8 für die Kernspurmembran Typ 200 / 23 ist festzustellen, dass zwischen Rührergeschwindigkeit Stufe 4 und 5 noch ein leichter Unterschied besteht. Hier kann es noch zu einer leichten Beeinflussung von D_{eff} durch einen noch nicht konstanten Diffusionswiderstand der laminaren Grenzschicht kommen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass bei Rührergeschwindigkeit Stufe 5 keine oder nur eine minimale Beeinflussung von D_{eff} stattfindet. Daher werden alle Diffusionsexperimente bei dieser Rührergeschwindigkeit durchgeführt.

5.2 Charakterisierung der Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen

5.2.1 Spezifische Membranmassen

Bei der Herstellung der Kompositmembranen aus Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen wurden immer Membranstücke mit einem Membrandurchmesser ($d_{Membran}$) von 46 mm verwendet. Da also immer die gleiche Membranfläche verwendet wurde, und da es sich um eine einheitliche Membranstruktur handeln sollte, müsste die Membranmasse ($m_{Membran}$) aller verwendeten Membranstücke eines Membrantyps identisch sein. In der Praxis war dies jedoch nicht der Fall. Hier gab es deutliche Abweichungen bei $m_{Membran}$. Dies wurde dann näher untersucht. Dazu wurden Histogramme von den fünf unterschiedlichen Kernspurmembrantypen angefertigt, in denen die Häufigkeit (F_k) gegen die relative Membranmasse (*rel. $m_{Membran}$*) aufgetragen ist. Die *rel. $m_{Membran}$* gibt das Verhältnis von $m_{Membran}$ zur mittleren Membranmasse ($m_{Membran,Mittel}$) (100%-Wert) an. Die *rel. $m_{Membran}$* wird verwendet, um die verschiedenen Kernspurmembrantypen später besser miteinander vergleichen zu können. In der Abb. 5-26 sind die Histogramme mit $m_{Membran,Mittel}$ (100%-Wert) und Probenanzahl dargestellt.

Um $m_{Membran,Mittel}$ der unterschiedlichen Kernspurmembrantypen leichter miteinander vergleichen zu können und einen Zusammenhang zur Porosität (ε) herstellen zu können, enthält die Tab. 5-9 eine Auflistung von ε und $m_{Membran,Mittel}$ für die einzelnen Kernspurmembrantypen.

Tab. 5-9. Übersicht über Nominalwerte für Porosität (ε) und mittlere Membranmasse ($m_{Membran,Mittel}$) für die verschiedenen Typen von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	ε in %	$m_{Membran,Mittel}$ (100%-Wert) in mg
30 / 8	5,0	17,85
80 / 8	5,0	16,12
100 / 8	7,8	15,65
100 / 23	7,8	38,47
200 / 23	8,1	35,10

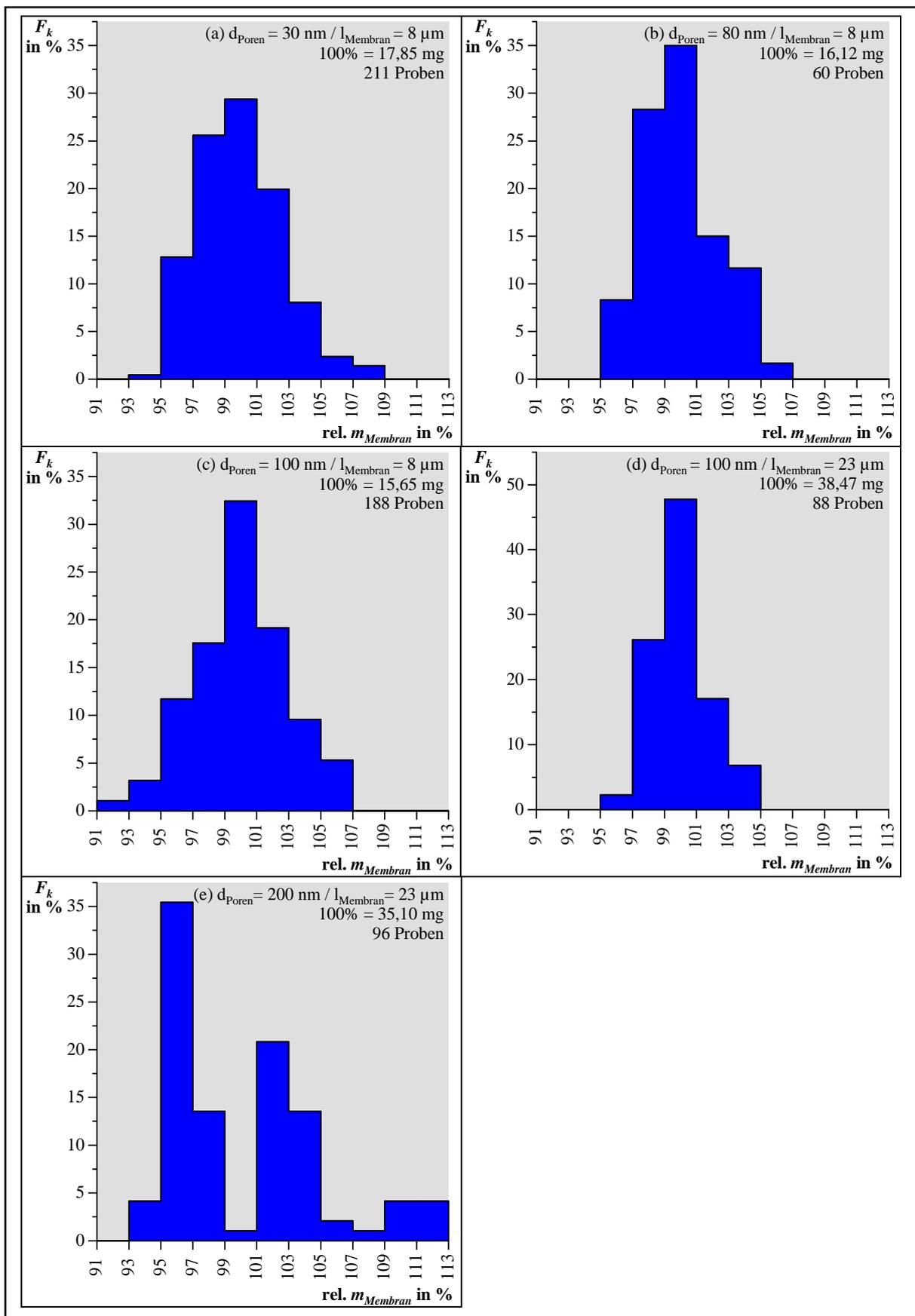


Abb. 5-26. Häufigkeitsverteilungen der Membranmasse (m_{Membran}) für die unterschiedlichen Typen von Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen.

Bei der Betrachtung der Abb. 5-26 ist gut zu erkennen, dass in der Praxis bei den einzelnen Kernspurmembrantypen keine einheitlichen $m_{Membran}$ vorliegen. Bei allen Typen mit Ausnahme der Kernspurmembran Typ 200 / 23 existiert eine monomodale Verteilung. In der Typenreihenfolge 100 / 23, 80 / 8, 100 / 8, 30 / 8 nimmt die Breite der Verteilung zu, was auf eine Zunahme der Uneinheitlichkeit der Membranstruktur des Membrantyps hinweist. Bei der Kernspurmembran Typ 200 / 23 liegt sogar eine trimodale, breite Verteilung vor.

Neben einer Aussage über die Membranstruktur der Kernspurmembranen können aus den Untersuchungen von $m_{Membran}$ auch relative Aussagen über ε abgeleitet werden. Die unterschiedlichen $m_{Mittel,Membran}$ (100%-Wert) für die Kernspurmembranen Typ 30 / 8 und 80 / 8 in Tab. 5-9 sind ein Indiz, dass hier unterschiedliche ε vorliegen. Bei gleicher ε würde auch $m_{Mittel,Membran}$ (100%-Wert) gleich. Auch die anderen Werte deuten auf Abweichungen zwischen nominellen und experimentellen ε -Werten hin (vgl. Kap. 6.2.2).

Die Untersuchungen von $m_{Membran}$ liefern das Resultat, dass die einzelnen Kernspurmembrantypen keine einheitliche Membranstruktur und keine konstante ε über die gesamte Membranfläche besitzen. Der Vergleich von $m_{Membran,Mittel}$ der einzelnen Kernspurmembrantypen zeigt, dass es Abweichungen zwischen den nominellen und experimentellen Werten für ε geben muss.

5.2.2 Gaspermeabilitäten

Bei der Bestimmung von der Gaspermeabilität (L_P) für die verwendeten, unmodifizierten Membranstücke von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen ist ebenfalls aufgefallen, dass es beim gleichen Kernspurmembrantyp deutliche Unterschiede bei L_P gibt. Bei Kernspurmembranen eines Typs müsste aber bei allen Proben L_P identisch sein. Wie bei $m_{Membran}$ wurde dies dann näher betrachtet. Dazu wurden ebenfalls Histogramme von den fünf unterschiedlichen Kernspurmembrantypen angefertigt, in denen F_k gegen die relative Gaspermeabilität ($rel. L_P$) aufgetragen ist. Die $rel. L_P$ gibt das Verhältnis von L_P zur mittleren Gaspermeabilität ($L_{P,Mittel}$) (100%-Wert) an. Auch hier wird $rel. L_P$ wegen der besseren Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Kernspurmembrantypen verwendet. In der Abb. 5-27 sind die erhaltenen Histogramme incl. $L_{P,Mittel}$ (100%-Werte) und Anzahl der Proben dargestellt.

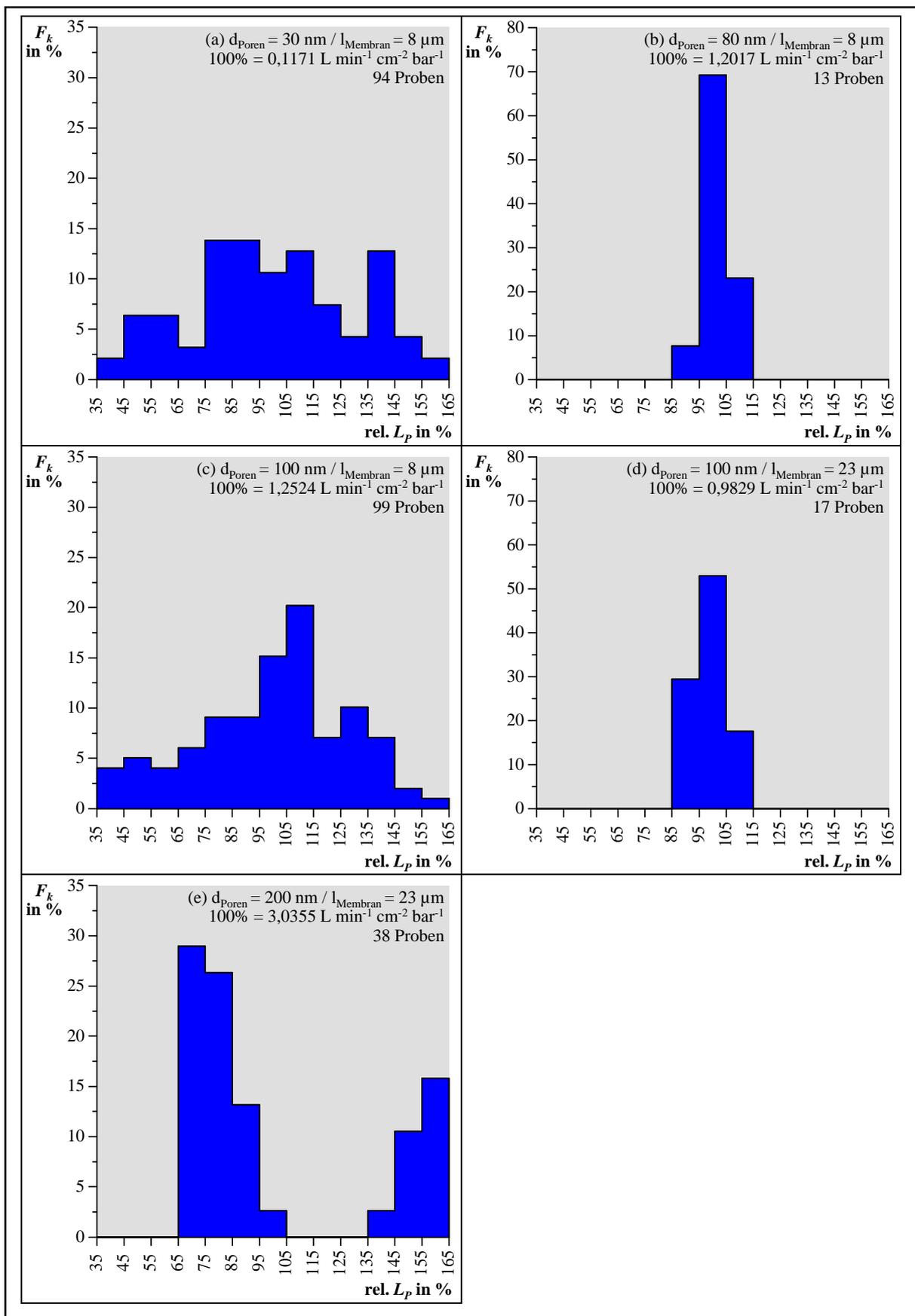


Abb. 5-27. Häufigkeitsverteilungen der Gaspermeabilität (L_p) für die unterschiedlichen verwendeten Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen.

Auch bei der Betrachtung der Abb. 5-27 ist deutlich zu erkennen, dass in der Praxis bei den einzelnen Kernspurmembrantypen keine einheitlichen L_P vorliegen. Bei allen Membrantypen mit Ausnahme der Kernspurmembran Typ 200 / 23 existiert eine monomodale Verteilung. Bei den Kernspurmembranen Typ 80 / 8 und 100 / 23 liegen enge Verteilungen vor. Dies deutet auf eine geringe Uneinheitlichkeit der Membranstruktur hin. Bei den Kernspurmembranen Typ 30 / 8 und 100 / 8 sind die Verteilungen dagegen sehr breit, was auf größere Uneinheitlichkeiten in den Membranstrukturen hindeutet. Im Fall der Kernspurmembran Typ 200 / 23 liegt sogar eine bimodale Verteilung vor, was die Möglichkeit zulässt, dass hier zwei unterschiedliche Sorten von Kernspurmembranen vorliegen.

Die Verteilungen von L_P der einzelnen Kernspurmembrantypen in Abb. 5-27 lassen ebenfalls den Schluss zu, dass die Kernspurmembranen keine Membranstruktur mit einem einheitlichen d_{Poren} oder ε besitzen. In allen Fällen existieren mehr oder weniger breite Schwankungen.

Neben dem experimentellen Wert für $L_{P,Mittel}$ (100%-Wert) können noch zwei weitere Werte für L_P in Betracht gezogen werden. Dabei handelt es sich zum einen um die Herstellerangabe für L_P und zum anderen um die theoretische Berechnung von L_P nach Hagen-Poiseuille, die nach Gl. 4-17 aus Nominalwerten für ε und d_{Poren} (vgl. Tab. 4-1) erfolgt. In der Tab. 5-10 sind die verschiedenen L_P -Werte für die unterschiedlichen Kernspurmembrantypen aufgelistet.

Tab. 5-10. Übersicht über die verschiedenen Gaspermeabilitäten (L_P) für die unterschiedlichen Typen von Kernspurmembranen. – In Klammern Variationskoeffizient (VK) in %.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	L_P in L/(min cm^2 bar)		
	Nominalwert	experimentell $L_{P,Mittel}$ (100%-Wert)	aus Nominalwerten
30 / 8	0,13	$0,1171 \pm 0,04$ (30)	0,0057
80 / 8	0,9	$1,2017 \pm 0,07$ (6)	0,0405
100 / 8	1,6	$1,2524 \pm 0,35$ (28)	0,0988
100 / 23	1,7	$0,9829 \pm 0,07$ (7)	0,0344
200 / 23	3,5	$3,0355 \pm 1,08$ (35)	0,1428

Beim Vergleich der experimentellen L_P ($L_{P,Mittel}$) mit den Herstellerangaben ist zu erkennen, dass bis auf die der Kernspurmembran Typ 80 / 8 die Herstellerangabe immer größer ist. Bei der Kernspurmembran Typ 100 / 23 ist die Herstellerangabe für L_P 70 % größer als der experimentelle Wert. Bei den anderen Kernspurmembrantypen variiert die Herstellerangabe

zwischen 25 % kleiner und 28 % größer gegenüber dem experimentellen L_P . Bis auf die Kernspurmembran Typ 100 / 23 sind die Abweichungen noch akzeptabel. Die Herstellerangaben entsprechen also im Großen und Ganzen den experimentellen L_P -Werten, sagen aber nichts aus über die Streuung der L_P -Werte und die damit verbundene Uneinheitlichkeit der Membranstruktur und Porengrößenverteilung.

Die nach Hagen-Poiseuille aus den Herstellerdaten berechneten L_P weichen ganz drastisch von den experimentellen L_P und den Herstellerangaben für L_P ab. Diese Werte sind ungefähr 13- bis 49-mal kleiner als die Vergleichswerte. Es ist zu vermuten, dass die Hagen-Poiseuille-Gleichung hier nicht anwendbar ist (vgl. Kap. 6.1.2).

Aus den ermittelten $L_{P,Mittel}$ können mit Hilfe der Hagen-Poiseuille-Gleichung 4-22 die zugehörigen Durchschnittswerte für d_{Poren} berechnet werden, die in Tab. 5-11 aufgelistet sind. Auch aus den Nominalwerten für L_P (vgl. Tab. 4-1) können nach Hagen-Poiseuille die entsprechenden d_{Poren} ermittelt werden, die ebenfalls in Tab. 5-11 aufgeführt sind. Zusätzlich enthält die Tab. 5-11 den Nominalwert für d_{Poren} .

Tab. 5-11. Übersicht über die verschiedenen Porendurchmesser (d_{Poren}) für die unterschiedlichen Kernspurmembrantypen.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	d_{Poren} in nm		
	Nominalwert	aus $L_{P,Mittel}$ (100%-Wert)	aus Nominalwert für L_P
30 / 8	30	64,0	65,7
80 / 8	80	186,4	173,4
100 / 8	100	188,4	200,3
100 / 23	100	230,8	264,7
200 / 23	200	406,9	421,6

Die Betrachtung der Tab. 5-11 zeigt, dass d_{Poren} aus $L_{P,Mittel}$ bzw. Nominalwerten recht ähnlich sind. Dies ist auch verständlich, da L_P und die Nominalwerte recht ähnlich sind. In beiden Fällen weichen die d_{Poren} -Werte aber sehr deutlich von den Herstellerangaben für d_{Poren} ab. In allen Fällen sind sie größer als die Nominalwerte für d_{Poren} . Wie aus der Tab. 5-11 leicht zu entnehmen ist, sind die nach den Hagen-Poiseuille-Gleichung berechneten d_{Poren} ungefähr 2- bis 2,2-mal größer als die nominalen d_{Poren} . Einzig bei der Kernspurmembran Typ 100 / 23 ist der Faktor mit 2,65 etwas größer. In einer guten Näherung kann von einem Faktor 2 ausgegangen werden, in dem sich d_{Poren} nach Hagen-Poiseuille und nominal d_{Poren} voneinander

unterscheiden. Das ist überraschend, da dies auch für die aus Nominalwerten berechneten d_{Poren} gilt. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Hagen-Poiseuille-Gleichung hier nicht anwendbar ist. Damit wird die Beobachtung aus $L_{P,Mittel}$ (Tab. 5-10) bestätigt. Daher wird ab nun weitestgehend nur mit L_P gearbeitet und nicht mit den nach Hagen-Poiseuille berechneten d_{Poren} , um einen eventuell falschen Einfluss der Hagen-Poiseuille-Gleichung zu vermeiden (vgl. Kap. 6.1.2).

5.2.3 Zusammenhang zwischen spezifischer Membranmasse und Gaspermeabilität

In den beiden vorherigen Kapiteln sind $m_{Membran}$ und L_P einzeln untersucht worden. In diesem Kapitel soll nun festgestellt werden, ob es einen direkten Zusammenhang zwischen $m_{Membran}$ und L_P gibt. Wenn es so einen Zusammenhang geben sollte, könnte man anhand des Wertes von $m_{Membran}$ den Wert von L_P näherungsweise berechnen. Dies ist wesentlich für die Kernspurmembrantypen mit sehr breiter oder bimodaler L_P -Verteilung. So wäre eine einfache Auswahl von Proben mit gleichen Eigenschaften für Modifizierungen möglich. Um diesen möglichen Zusammenhang zu überprüfen, sind für die fünf verschiedenen Kernspurmembrantypen L_P - $m_{Membran}$ -Diagramme erstellt worden, die in den Abb. 5-28 bis 5-32 abgebildet sind.

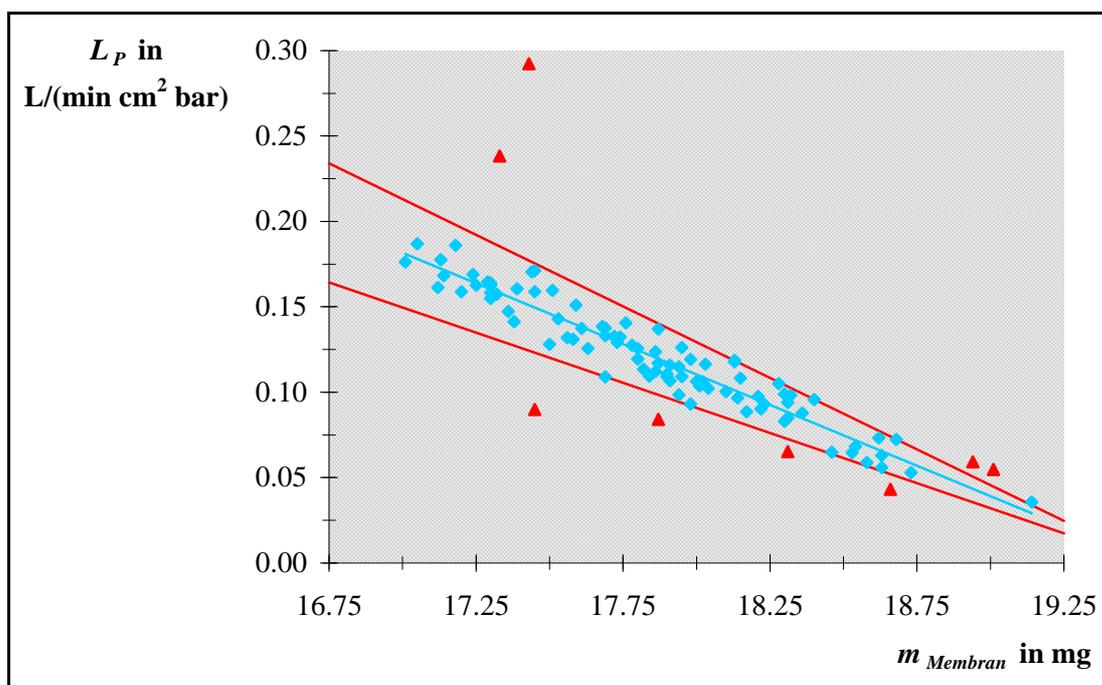


Abb. 5-28. Auftragung Gaspermeabilität (L_P) gegen Membranmasse ($m_{Membran}$) für Kernspurmembran Typ 30/8. – Legende: siehe Text und Tab. 5-12.

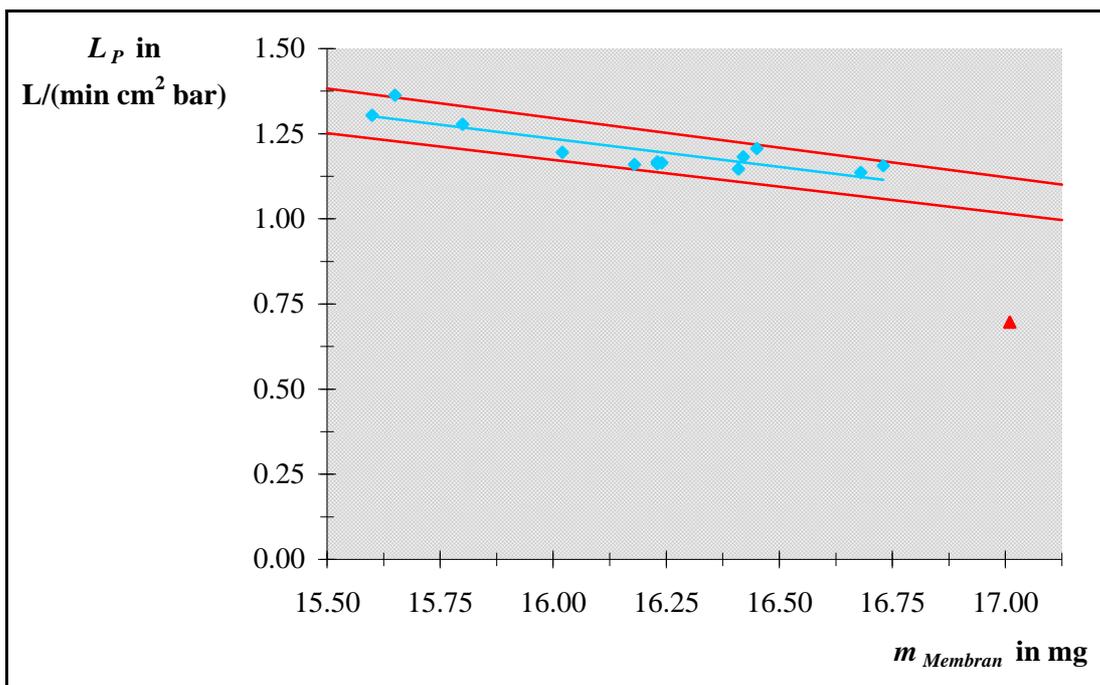


Abb. 5-29. Auftragung Gaspermeabilität (L_P) gegen Membranmasse (m_{Membran}) für Kernspurmembran Typ 80/8. – Legende: siehe Text und Tab. 5-12.

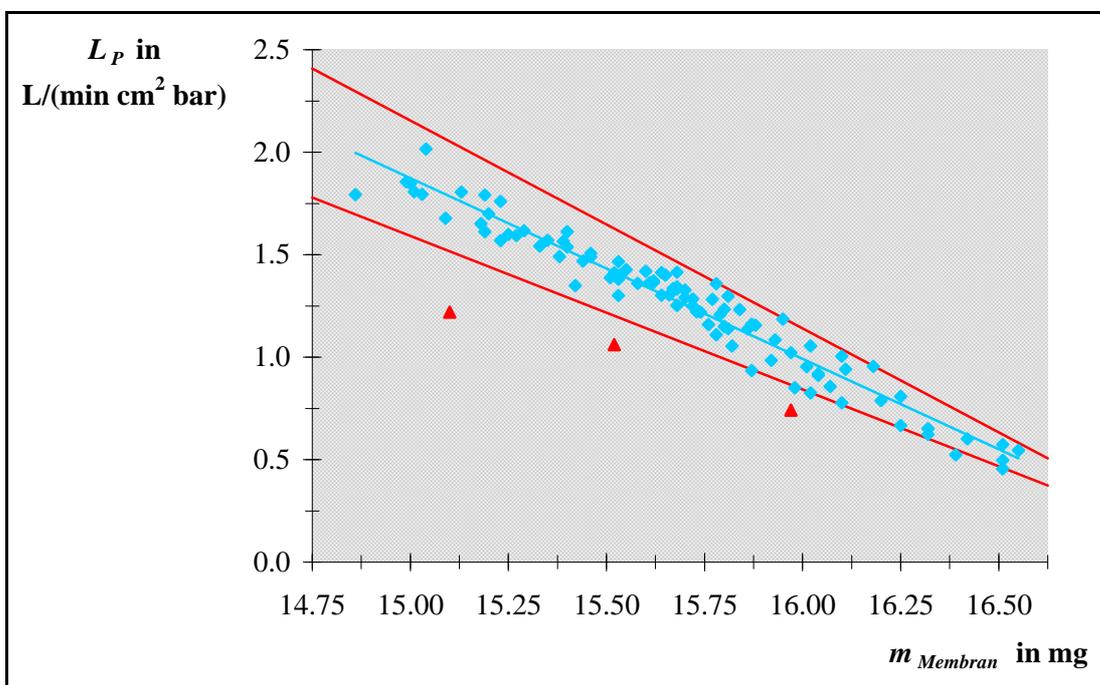


Abb. 5-30. Auftragung Gaspermeabilität (L_P) gegen Membranmasse (m_{Membran}) für Kernspurmembran Typ 100/8. – Legende: siehe Text und Tab. 5-12.

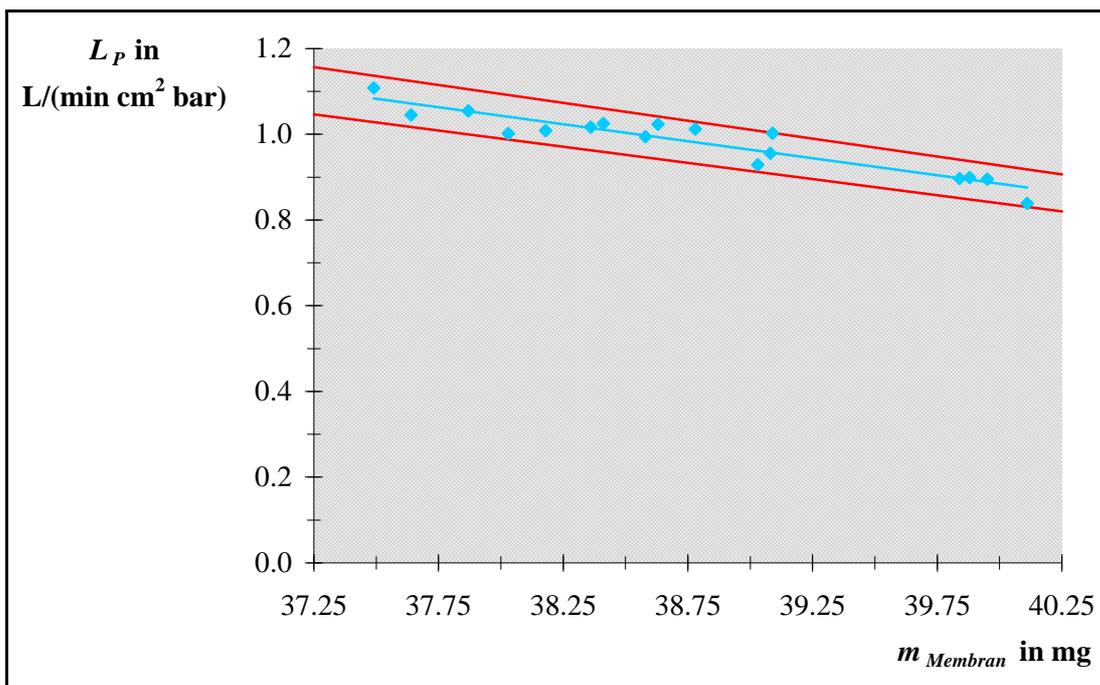


Abb. 5-31. Auftragung Gaspermeabilität (L_P) gegen Membranmasse (m_{Membran}) für Kernspurmembran Typ 100 / 23. – Legende: siehe Text und Tab. 5-12.

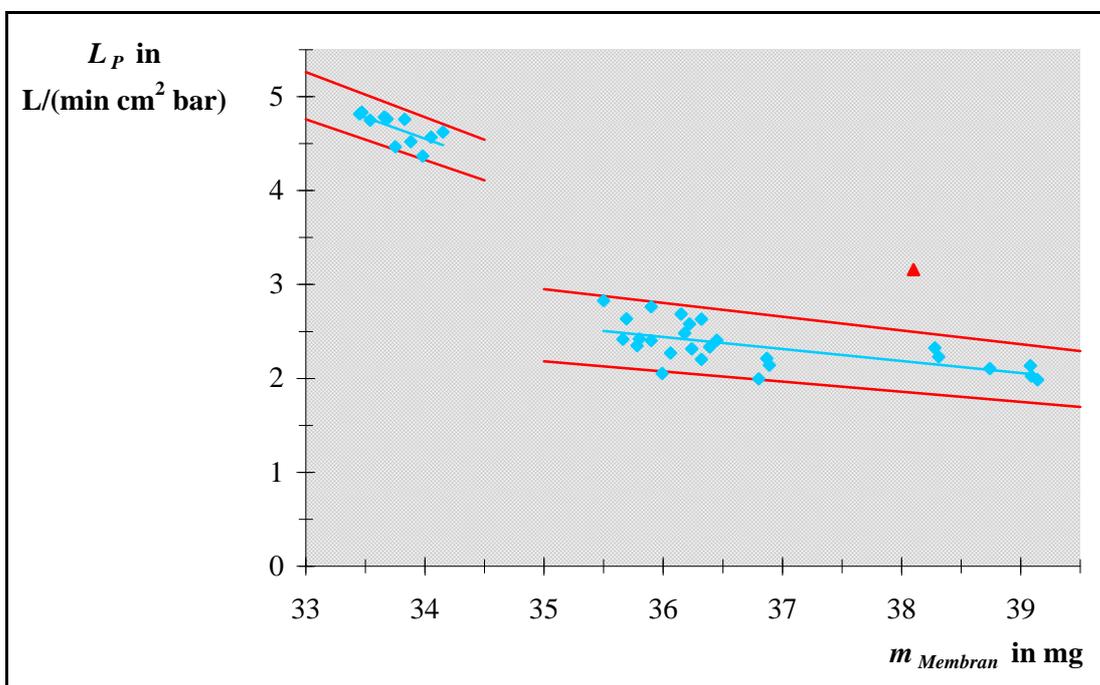


Abb. 5-32. Auftragung Gaspermeabilität (L_P) gegen Membranmasse (m_{Membran}) für Kernspurmembran Typ 200 / 23. – Legende: siehe Text und Tab. 5-12.

Bei der Betrachtung der L_P - m_{Membran} -Diagramme in den Abb. 5-28 bis 5-32 ist festzustellen, dass in allen fünf Fällen ein linearer Zusammenhang zwischen m_{Membran} und L_P besteht. Mit Abnahme von m_{Membran} nimmt L_P zu. In vier der fünf Fälle kann diese Linearität mit einer einzigen Regressionsgeraden beschrieben werden. Die Kernspurmembran Typ 200 / 23 (vgl. Abb. 5-32) weicht deutlich von den anderen Kernspurmembrantypen ab. In diesem Fall existieren zwei Bereiche von gemessenen Werten. Laut R^2 (vgl. Tab. 5-12) kann man hier kaum von Linearität sprechen. Dies lässt den Schluss zu, dass hier zwei unterschiedliche Kernspurmembranchargen, die sich deutlich voneinander unterscheiden, verwendet worden sind.

Aufgrund der feststellbaren Linearität zwischen m_{Membran} und L_P sind Regressionsgeraden ermittelt worden, die als blaue Linien in die L_P - m_{Membran} -Diagramme in Abb. 5-28 bis 5-32 eingetragen worden sind. Zusätzlich enthält jedes Diagramm noch zwei rote Linien, mit denen die Genauigkeit der Regressionsgeraden bestimmt worden ist. Für diese beiden Linien gilt die Gl. 5-1. Die Genauigkeit ist dann so angepasst worden, dass, bis auf max. 10 % Ausreißer (in Abb. als Dreieck dargestellt), alle anderen Wertepaare (in Abb. als Raute dargestellt) sich innerhalb dieser beiden roten Linien befinden. Die aus den Regressionsgeraden und m_{Membran} berechneten L_P würden dann die ermittelte Genauigkeit besitzen.

$$\text{rote Linie} = (100 \pm \text{Genauigkeit}) \cdot \text{Regressionsgerade} \quad (\text{Gl. 5-1})$$

In der Tab. 5-12 sind die Gleichungen incl. R^2 für die Regressionsgeraden und die grafisch ermittelten Genauigkeiten für die daraus berechnete L_P für die einzelnen Kernspurmembrantypen aufgelistet. Aufgrund des beobachteten Verhaltens der Kernspurmembran Typ 200 / 23 sind hier zwei Regressionsgeraden für die unterschiedlichen m_{Membran} -Bereiche aufgeführt.

Tab. 5-12. Übersicht über Regressionsgeraden zur Gaspermeabilitäts- (L_P) -Berechnung aus Membranmassen (m_{Membran}).

Membran d_{Poren} in nm / l_{Membran} in μm	Regressionsgerade L_P in L/(min cm ² bar)	R^2	Anzahl Wertepaare	Genauigkeit in %
30 / 8	-0,0713 (m_{Membran} in mg) + 1,3935	0,9214	94	± 15
80 / 8	-0,1654 (m_{Membran} in mg) + 3,8810	0,7194	13	± 5
100 / 8	-0,8820 (m_{Membran} in mg) + 15,1030	0,9497	99	± 15
100 / 23	-0,0795 (m_{Membran} in mg) + 4,0634	0,8731	17	± 5
200 / 23 ^{a)}	-0,4574 (m_{Membran} in mg) + 20,1050	0,4597	11	± 5
200 / 23 ^{b)}	-0,1274 (m_{Membran} in mg) + 7,0259	0,4045	27	± 15

a) bis 34,75 mg; b) ab 37,5 mg.

Bei der Betrachtung von R^2 wird deutlich, dass bei allen Kernspurmembrantypen mit Ausnahme des Typs 200 / 23 die Regressionsgeraden die Messdaten gut wiedergeben und von Linearität gesprochen werden kann. Bei den beiden Regressionsgeraden für die Kernspurmembran Typ 200 / 23 kann nicht mehr von einer Linearität der Messdaten gesprochen werden. Hier sollten weitere Messungen durchgeführt werden, um den Zusammenhang zwischen den Messwerten genauer wiedergeben zu können.

Neben einer guten Wiedergabe der Messdaten durch die Regressionsgeraden ist von Interesse, wie groß die Genauigkeit der Werte von L_P ist, die mit Hilfe der Regressionsgeraden aus $m_{Membran}$ berechnet werden können. Die Schwankungsbreite der Genauigkeit liegt bei allen Kernspurmembrantypen bei max. $\pm 15\%$. Daher sind die Genauigkeiten gut bis akzeptabel, und eine einfache und recht gute Berechnung von L_P aus $m_{Membran}$ ist möglich.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen $m_{Membran}$ und L_P existiert. Dies hat zur Folge, dass L_P aus $m_{Membran}$ näherungsweise berechnet werden kann und das mit einer akzeptablen Genauigkeit.

5.2.4 Porengrößenverteilungen

Nach der Analyse der diversen Typen von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen bezüglich $m_{Membran}$ und L_P werden jetzt die normierte Porengrößenverteilung (PSD) und die sich daraus ergebenden mittleren Porendurchmesser ($d_{Poren,Mittel}$) untersucht. Da sich in den Kap. 5.2.1 und 5.2.2 gezeigt hat, dass die verwendeten Kernspurmembranen teilweise recht uneinheitlich sind, wurden auch bei diesen Untersuchungen mehrere Proben eines Kernspurmembrantyps verwendet. Die erhaltenen PSD für die verschiedenen Kernspurmembrantypen sind in den Abb. 5-33 bis 5-37 grafisch dargestellt. Im Anhang 9.1 sind auch noch die tabellarischen Übersichten aufgelistet. In diesen Tabellen sind der kleinste Porendurchmesser ($d_{Poren,kleinster}$), der größte Porendurchmesser ($d_{Poren,größter}$) und der häufigste Porendurchmesser ($d_{Poren,häufigster}$) für die einzelnen Kernspurmembranproben angegeben.

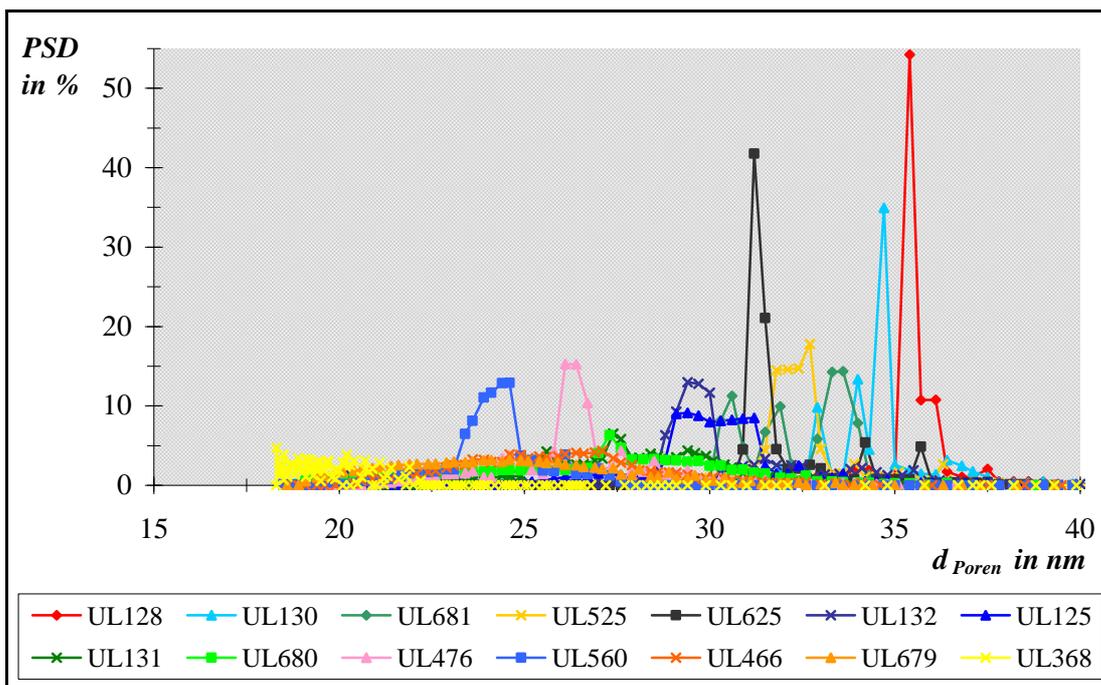


Abb. 5-33. Darstellung der gemessenen normierten Porengrößenverteilungen (PSD) für Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 30 / 8.

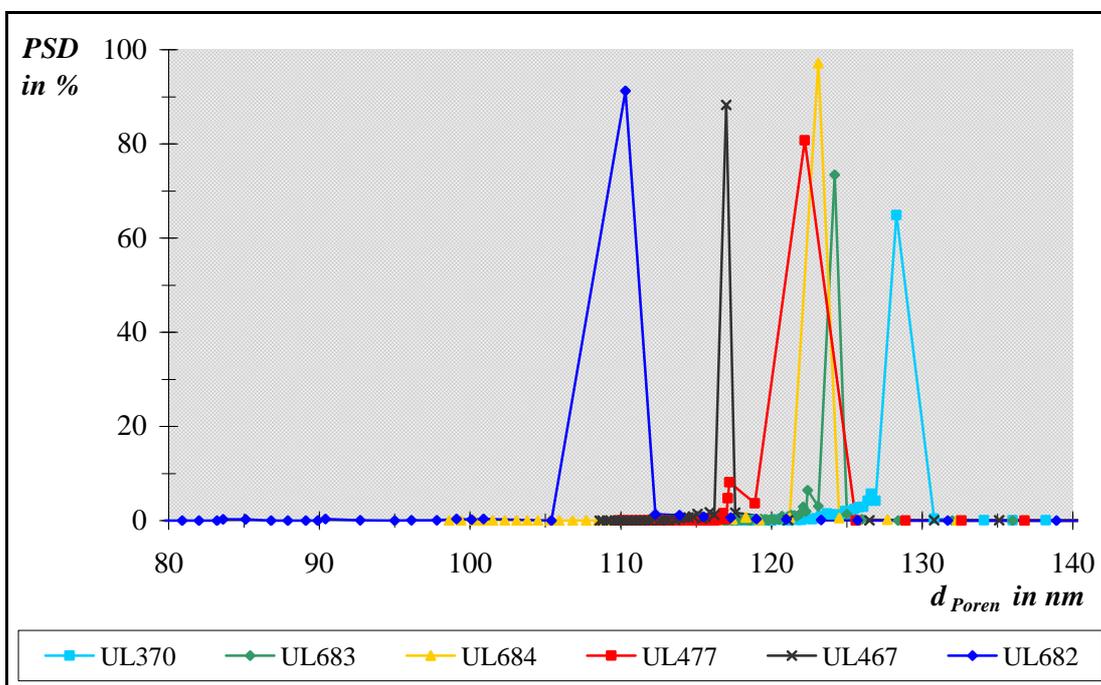


Abb. 5-34. Darstellung der gemessenen normierten Porengrößenverteilungen (PSD) für Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 80 / 8.

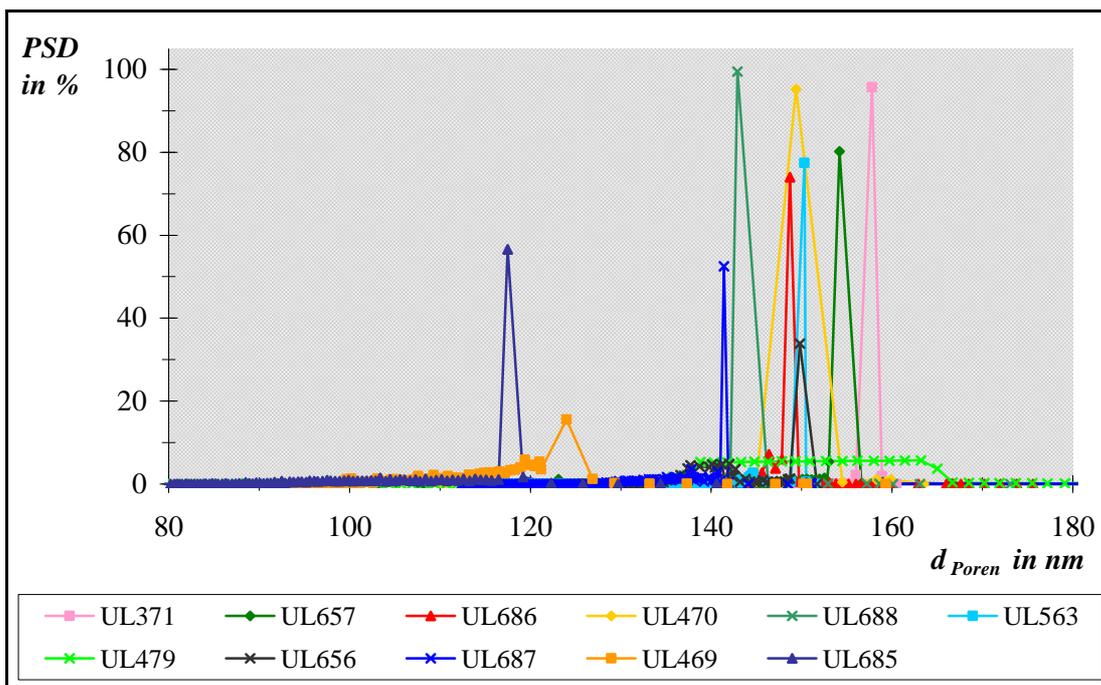


Abb. 5-35. Darstellung der gemessenen normierten Porengrößenverteilungen (PSD) für Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 100 / 8.

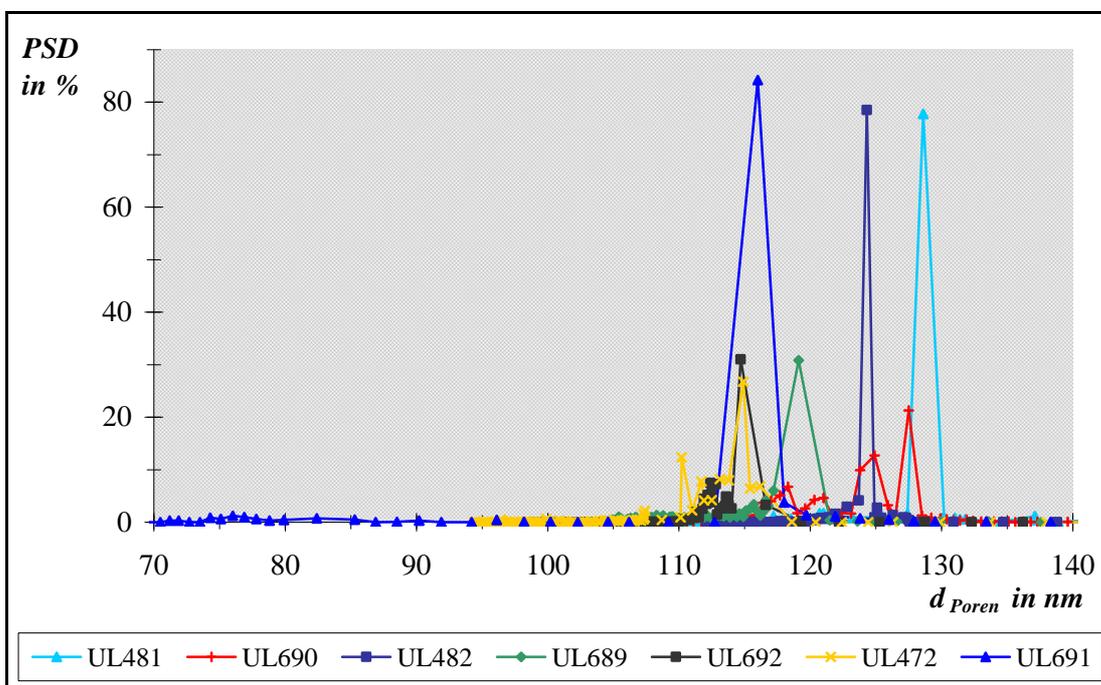


Abb. 5-36. Darstellung der gemessenen normierten Porengrößenverteilungen (PSD) für Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 100 / 23.

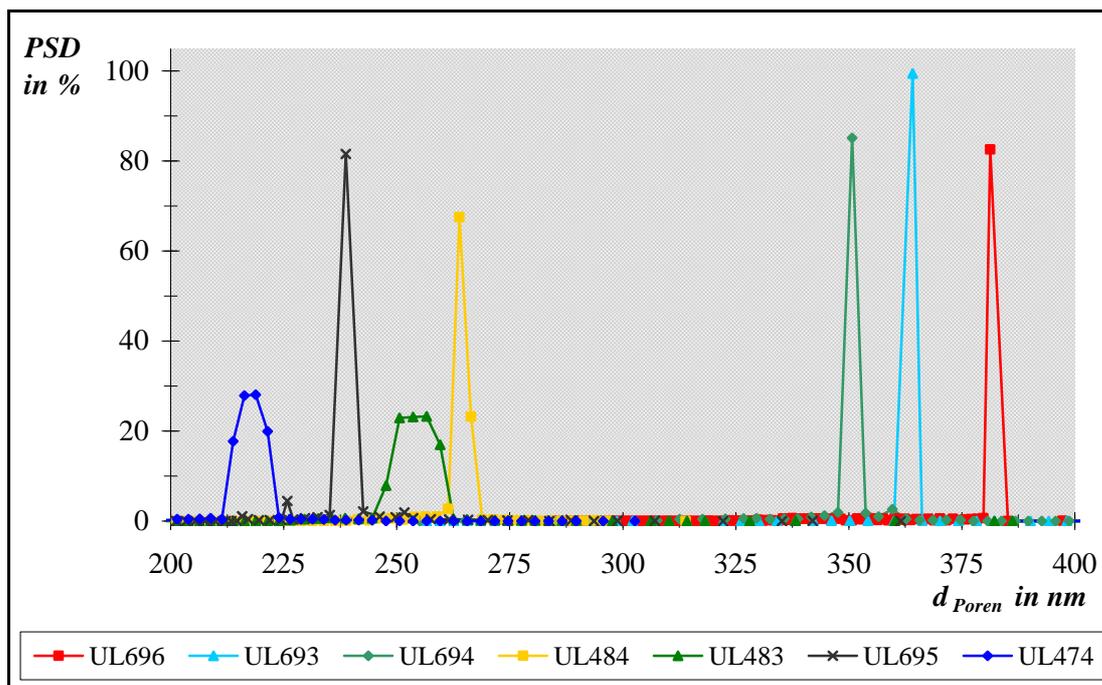


Abb. 5-37. Darstellung der gemessenen normierten Porengrößenverteilungen (PSD) für Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 200 / 23.

Nach der Vorschrift aus Kap. 4.10.3 wurden anschließend für die einzelnen Membranproben $d_{Poren,Mittel}$ ermittelt. Die erhaltenen Werte können im Anhang 9.1 nachgeschlagen werden. Aus den Einzelwerten eines Kernspurmembrantyps wurden dann für $d_{Poren,Mittel}$ Durchschnittswerte $\bar{\varnothing}$ gebildet, die in der Tab. 5-13 aufgelistet sind. Die Tab. 5-13 enthält zusätzlich noch den kleinsten (*Min*) und größten (*Max*) Wert für $d_{Poren,Mittel}$ eines jeden Kernspurmembrantyps.

Tab. 5-13. Übersicht über ermittelte mittlere Porendurchmesser ($d_{Poren,Mittel}$) aus normierten Porengrößenverteilungen (PSD) für einzelne Kernspurmembrantypen – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	$d_{Poren,Mittel}$ in nm		
	<i>Min</i>	$\bar{\varnothing}$	<i>Max</i>
30 / 8	24,1	$29,4 \pm 3,6$ (12,3)	35,4
80 / 8	110,4	$120,5 \pm 6,0$ (5,0)	127,4
100 / 8	118,4	$142,0 \pm 14,1$ (9,9)	156,1
100 / 23	114,2	$119,6 \pm 5,9$ (5,0)	128,4
200 / 23	217,7	$243,1 \pm 19,8$ (8,2)	264,5
200 / 23	350,0	$363,7 \pm 14,1$ (3,9)	378,1

Wenn zunächst alle *PSD* in den Abb. 5-33 bis 5-37 betrachtet werden, kann allgemein festgestellt werden, dass jede Einzelmessung in der Regel eine enge *PSD* aufweist. Die Gesamtheit der Einzelmessungen eines Kernspurmembrantyps liefert dann bei jedem Typ eine mehr oder weniger breite *PSD*. Die Durchschnittswerte $\bar{\varnothing}$ für $d_{Poren,Mittel}$ in Tab. 5-13 zeigen, dass die experimentellen Ergebnisse teilweise stark von den Nominalwerten abweichen. Bei Betrachtung der einzelnen Kernspurmembrantypen ergeben sich dann noch folgende Resultate.

Bei der Betrachtung der Gesamtheit der Kernspurmembranen Typ 30 / 8 in Abb. 5-33 ergibt sich insgesamt eine *PSD* von $< 18,5$ nm (untere Messgrenze des Durchströmungsporometers) bis ungefähr 40 nm. Es liegt also eine recht breite Verteilung vor, deren d_{Poren} ungefähr ein Drittel kleiner bzw. größer als der Nominalwert sein können. In der Praxis existiert also keine einheitliche Membranstruktur mit einem einheitlichen d_{Poren} . Der Tab. 5-13 kann entnommen werden, dass der Durchschnittswert $\bar{\varnothing}$ für $d_{Poren,Mittel}$ dem Nominalwert von 30 nm recht nahe kommt.

Bei der Betrachtung der Kernspurmembranen Typ 80 / 8, 100 / 8 und 100 / 23 in Abb. 5-34 bis 5-36 ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen. Die Schwankung der Gesamtheit der Einzelmessungen liegt bei den Typen 80 / 8 und 100 / 23 in einer Größenordnung von ± 5 % (vgl. Tab. 5-13), und die Verteilung kann noch als relativ eng bezeichnet werden. Beim Typ 100 / 8 liegt die Schwankung bei ± 10 % (vgl. Tab. 5-13), und die Verteilung ist daher breiter. Die *PSD* liefern jedoch nur Verteilungen, in denen alle d_{Poren} größer sind als der Nominalwert. Bei den Kernspurmembrantypen Typ 80 / 8 und Typ 100 / 8 sind die experimentellen d_{Poren} deutlich größer als die Nominalwerte und zwar in einer Größenordnung von 20 ... 65 %. Es liegt also eine recht große Abweichung vom Nominalwert vor. Bei der Kernspurmembran Typ 100 / 23 ist die Abweichung vom Nominalwert mit 10 ... 30 % etwas kleiner, aber immer noch recht deutlich. Die Durchschnittswerte $\bar{\varnothing}$ für $d_{Poren,Mittel}$ in Tab. 5-13 bestätigen diese Beobachtungen.

Bei der Betrachtung der Kernspurmembranen Typ 200 / 23 in Abb. 5-37 können sogar zwei Bereiche von Verteilungen ausgemacht werden. Im ersten Bereich liegt die Abweichung vom Nominalwert bei 5 ... 35 % und im zweiten bei 70 ... 95 %. Die Gesamtverteilung im zweiten Bereich ist recht eng, im ersten breiter (vgl. Tab. 5-13). Es kann davon ausgegangen werden, dass zwei unterschiedliche Chargen vorliegen, die im ersten Fall eine Abweichung aufweisen wie die Kernspurmembrantypen mit nominal $d_{Poren} = 80, 100, 100$ nm und im zweiten Fall ganz stark vom Nominalwert abweichen. Dies kann anhand der Durchschnittswerte $\bar{\varnothing}$ für $d_{Poren,Mittel}$ in Tab. 5-13 auch belegt werden.

Als Fazit dieser Untersuchungen kann festgehalten werden, dass die Einzelmessungen enge PSD aufweisen, jeder Kernspurmembrantyp jedoch insgesamt keinen einheitlichen d_{Poren} aufweist, sondern eine mehr oder weniger breite Verteilung. Die Kernspurmembran Typ 30 / 8 ist der einzige Typ, bei dem experimentelle Daten mit kleineren und größeren Werten als der Nominalwert existieren. Bei den anderen Kernspurmembrantypen liegen immer nur größere experimentelle Werte vor, deren Abweichungen vom Nominalwert recht groß sein können. Bei der Kernspurmembran Typ 200 / 23 kann sogar davon ausgegangen werden, dass zwei unterschiedliche Chargen vorliegen.

5.2.5 Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten

Eine weitere Größe, die bei der Charakterisierung von Kernspurmembranen von Interesse ist, ist der effektive Diffusionskoeffizient (D_{eff}). Diese Größe liefert Informationen über den Stofftransport durch die Kernspurmembran. Da in dieser Arbeit die beiden Enantiomere von *Boc-Phe* als Templat und Trennschubstanz verwendet wurden, wurde auch die Bestimmung von D_{eff} der unmodifizierten Kernspurmembranen mit einem dieser Enantiomere durchgeführt. Bei diesen Charakterisierungen wurde *D-Boc-Phe* verwendet. Von den beiden wichtigen Kernspurmembrantypen in dieser Arbeit wurden mehrere Proben analysiert, von den anderen drei jeweils nur eine zum Vergleich. In der Tab. 5-14 sind die erhaltenen Mittelwerte von D_{eff} für die unterschiedlichen Proben aufgelistet.

Wenn in Tab. 5-14 zunächst VK von D_{eff} für die einzelnen Proben der unterschiedlichen Kernspurmembrantypen betrachtet wird, ist festzustellen, dass die Größenordnung von VK bei ungefähr 10 % liegt. Diese Messgenauigkeit für D_{eff} ist also gut. Des Weiteren ist in Tab. 5-14 zu erkennen, dass es mit Zunahme von d_{Poren} zu einem Anstieg von D_{eff} kommt. Einzig die Kernspurmembran Typ 80 / 8 weicht davon ab.

Bei der Betrachtung der Daten für die Kernspurmembranen Typ 30 / 8 und Typ 100 / 8 in Tab. 5-14 sind Schwankungen von D_{eff} innerhalb eines Membrantyps zu erkennen. Diese Abweichungen können nicht mit Messungenauigkeiten erklärt werden. Die Schwankungen beruhen mit großer Wahrscheinlichkeit auf Unterschieden in der Membranstruktur der einzelnen Proben eines Membrantyps (vgl. Kap. 6.2.4). Es ist davon auszugehen, dass auch bei den anderen Kernspurmembrantypen Schwankungen bei D_{eff} vorliegen werden.

Tab. 5-14. Übersicht über effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) für *D-Boc-Phe* von unterschiedlichen Kernspurmembrantypen.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	Versuchs- Nr.	D_{eff} in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (VK in %)
30 / 8	UL368	$2,30 \pm 0,31$ (13,3)
	UL373	$2,84 \pm 0,34$ (11,9)
	UL374	$3,88 \pm 0,32$ (8,3)
	UL560	$4,12 \pm 0,36$ (8,8)
	UL562	$4,33 \pm 0,40$ (9,3)
80 / 8	UL370	$7,22 \pm 0,82$ (11,3)
100 / 8	UL371	$4,46 \pm 0,43$ (9,7)
	UL563	$5,09 \pm 0,36$ (7,0)
	UL561	$5,69 \pm 0,33$ (5,7)
100 / 23	UL372	$9,89 \pm 1,08$ (11,0)
200 / 23	UL369	$10,66 \pm 1,39$ (13,1)

Die Untersuchungen von D_{eff} der Kernspurmembranen liefern zum einen das Ergebnis, dass D_{eff} gut reproduzierbar ist. Zum anderen kann anhand von D_{eff} auch gezeigt werden, dass die Membranstruktur und Porengrößenverteilung innerhalb eines Kernspurmembrantyps nicht einheitlich ist.

Zusätzlich zu der Charakterisierung mit *D-Boc-Phe* wurden einige Kernspurmembranen vom Typ 30 / 8 bzw. Typ 100 / 8 auch mit *L-Boc-Phe* analysiert. Nach der Theorie müssten sich die beiden Enantiomere gleich verhalten, da unmodifizierte Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen keine Eigenschaften für eine Racemattrennung aufweisen. In der Abb. 5-38 sind die Resultate grafisch dargestellt.

Beim Vergleich von D_{eff} für die Enantiomere *D-* und *L-Boc-Phe* durch unmodifizierte Kernspurmembranen in Abb. 5-38 ist zu erkennen, dass die beiden Werte von D_{eff} immer nahezu identisch sind. Dies gilt für beide untersuchten Kernspurmembrantypen. Die minimalen Abweichungen können auf Messungenauigkeiten oder Temperaturschwankungen zurückgeführt werden. Beim Stofftransport durch die unmodifizierten Kernspurmembranen verhalten sich die beiden Enantiomere gleich, was durch die gleichen D_{eff} gezeigt wird und im Einklang mit der Theorie steht.

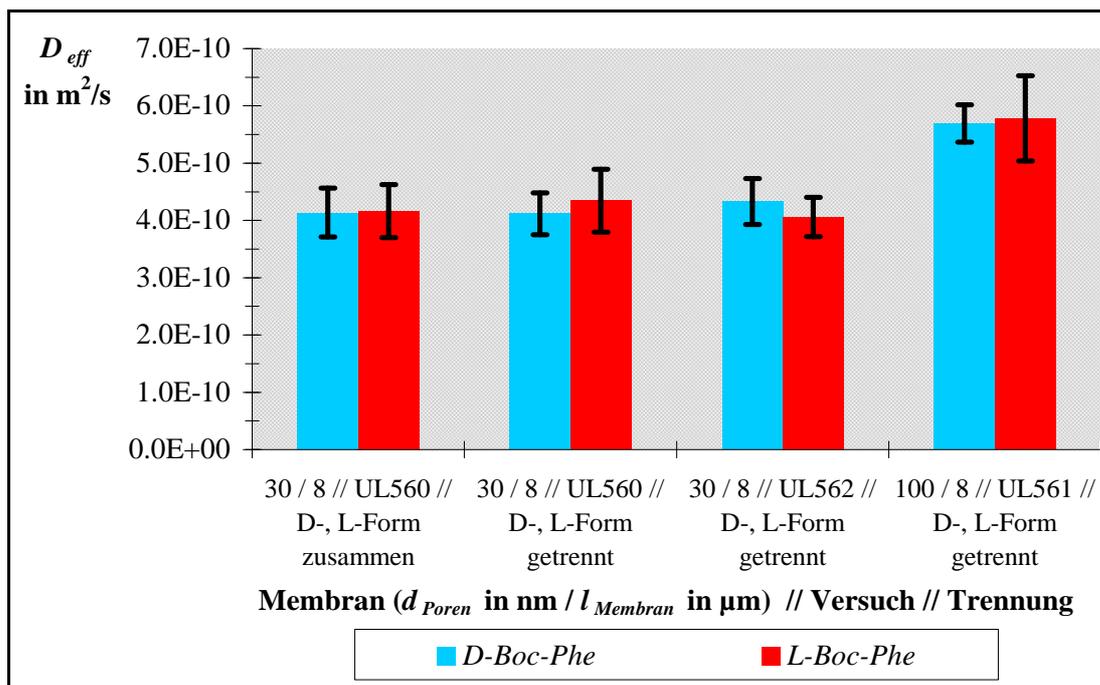


Abb. 5-38. Vergleich der effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) für D- & L-Boc-Phe für unterschiedliche Kernspurmembrantypen.

Die Bestimmung von D_{eff} liefert für unmodifizierte Kernspurmembranen nahezu identische Werte für D_{eff} , unabhängig davon, ob die Versuche mit den reinen Enantiomeren oder mit dem Racemat durchgeführt werden.

5.2.6 Bewertung von REM-Aufnahmen

Eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit der Kernspurmembranen ist die Anfertigung von REM-Aufnahmen. Anhand dieser Aufnahmen können ebenfalls Aussagen über d_{Poren} , PSD , ϵ und die Verteilung der Poren in der Kernspurmembran getroffen werden. Das Hauptaugenmerk bei der Anfertigung der REM-Aufnahmen lag dabei auf der Kernspurmembran Typ 100 / 8, da diese für die REM-Aufnahmen von ihrer Porengröße her am besten geeignet war und in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielt. Die Kernspurmembran Typ 30 / 8 liegt bereits an der Auflösungsgrenze des Analysengerätes und die Kernspurmembran Typ 200 / 23 besitzt eine nicht ganz so große Bedeutung. Wie bei den vorherigen Kapiteln wurden auch hier mehrere Proben von einem Kernspurmembrantyp analysiert. Von den einzelnen Kernspurmembrantypen wurden sowohl Querschnitts- als auch Oberflächenaufnahmen angefertigt, von denen in den Abb. 5-39 bis 5-42 einige repräsentative Aufnahmen abgebildet sind.

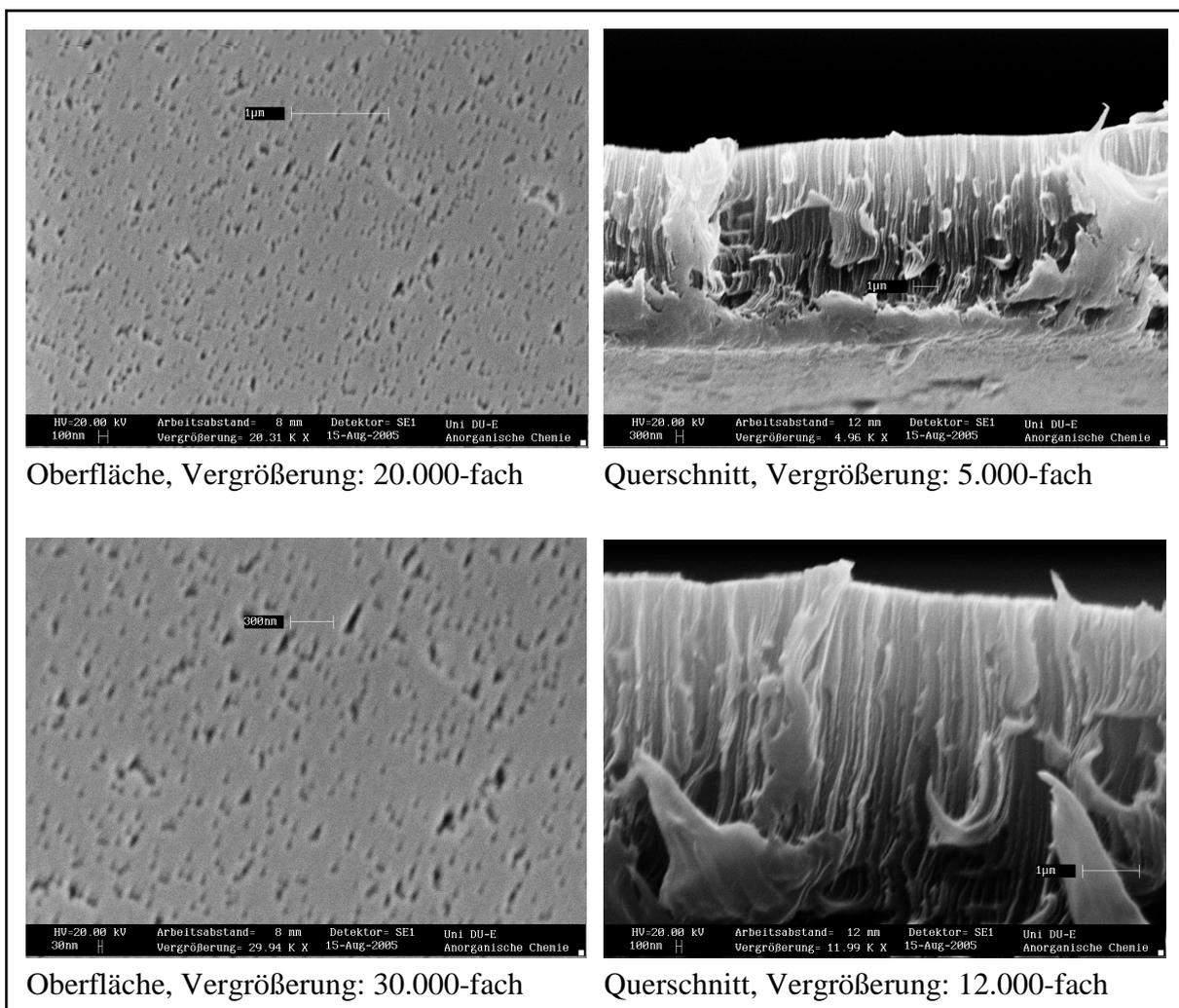


Abb. 5-39. Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen Typ 30 / 8.

Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen der Kernspurmembranen Typ 30 / 8 in Abb. 5-39 bestätigt sich, dass die Auflösungsgrenze des Analysengeräts erreicht ist. Auf den Querschnittsaufnahmen ist aber eine recht parallele und einheitliche Kanalstruktur innerhalb der Kernspurmembran erkennbar. Die Oberflächenaufnahmen zeigen, dass bei den Kernspurmembranen Typ 30 / 8 überwiegend Poren vorhanden sind, die von der zylindrischen Idealform deutlich abweichen. Außerdem scheint eine breite Porengrößenverteilung an der Oberfläche zu existieren.

Die Oberflächenaufnahmen der Kernspurmembranen Typ 100 / 8 in Abb. 5-40 liefern folgende Erkenntnisse. Aus den REM-Aufnahmen mit 5.000-facher Vergrößerung wird deutlich, dass die Kernspurmembranen Bereiche mit einer recht homogenen Porenstruktur aufweisen, aber auch Bereiche, in denen gar keine Poren erkennbar sind oder eine uneinheitliche Porenstruktur. Dies wird durch die Aufnahmen mit 20.000-facher Vergrößerung bestätigt.

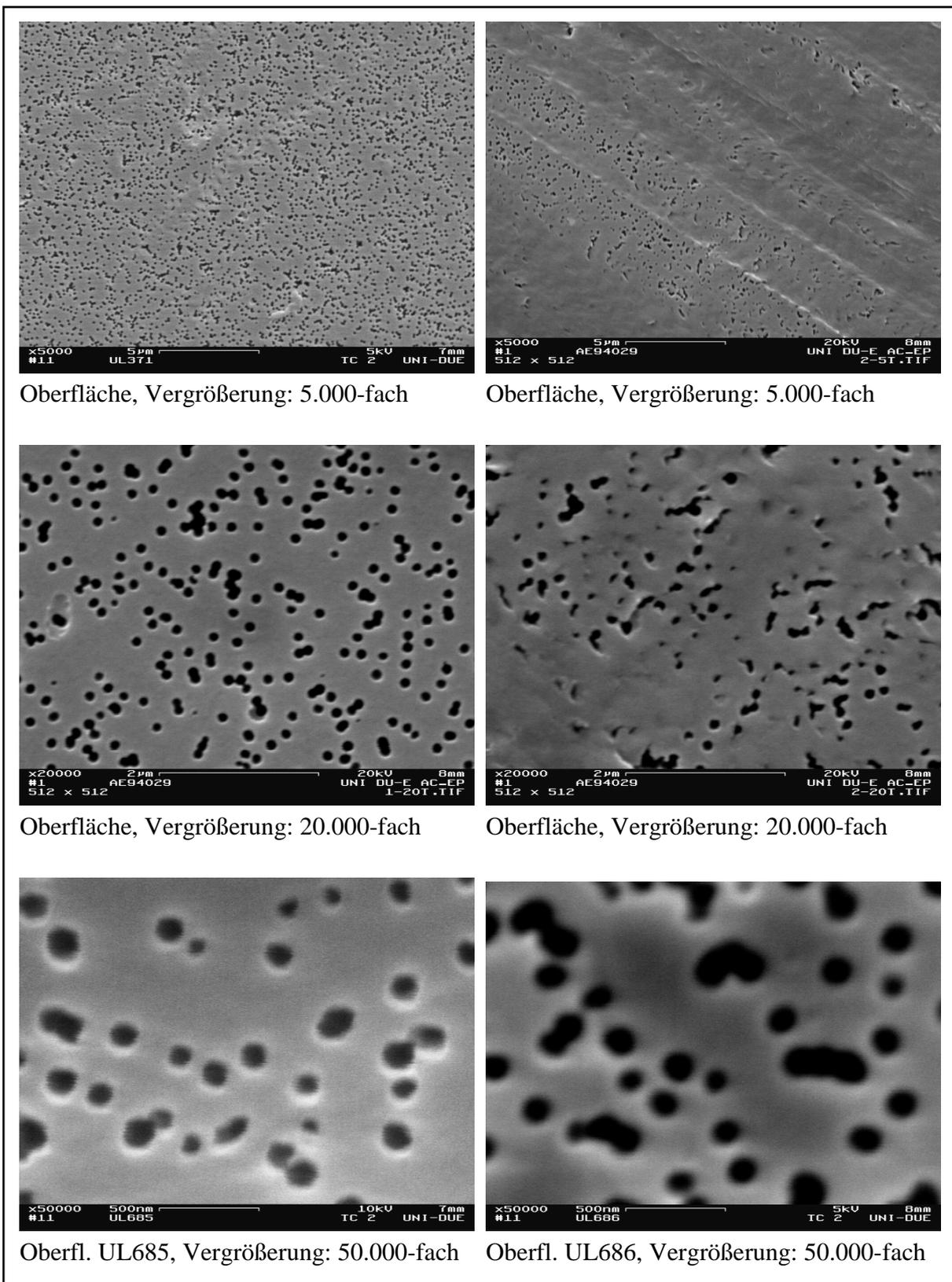


Abb. 5-40. Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 100 / 8.

Die Oberflächenaufnahmen in Abb. 5-40 zeigen, dass die Kernspurmembranen Typ 100 / 8 keine homogene Porenstruktur besitzen. Bei den Kernspurmembranen Typ 100 / 8 liegt über-

wiegend eine Porengeometrie vor, die der zylindrischen Idealform recht nahe kommt. Der Anteil an Mehrfachporen ist relativ klein, was sehr erfreulich ist. Bei der Betrachtung von d_{poren} zeigen sich aber wieder Unterschiede. Die linke Aufnahme mit 50.000-facher Vergrößerung in Abb. 5-40 liefert d_{poren} in der Größenordnung 125 nm, die rechte Aufnahme in der Größenordnung 155 nm. Insgesamt ergeben die Untersuchungen der Oberflächenaufnahmen der Kernspurmembranen Typ 100/8 eine Porengrößenverteilung von 110 ... 160 nm. Dies zeigt, dass d_{poren} keinen einheitlichen Wert besitzt, sondern eine recht breite Verteilung, die teilweise sehr deutlich von dem Nominalwert 100 nm abweicht. Auch für ε liefern die Aufnahmen unterschiedliche Werte, was später noch genauer untersucht wird. Dies bestätigt ebenfalls eine nicht homogene Porenstruktur in den Kernspurmembranen.

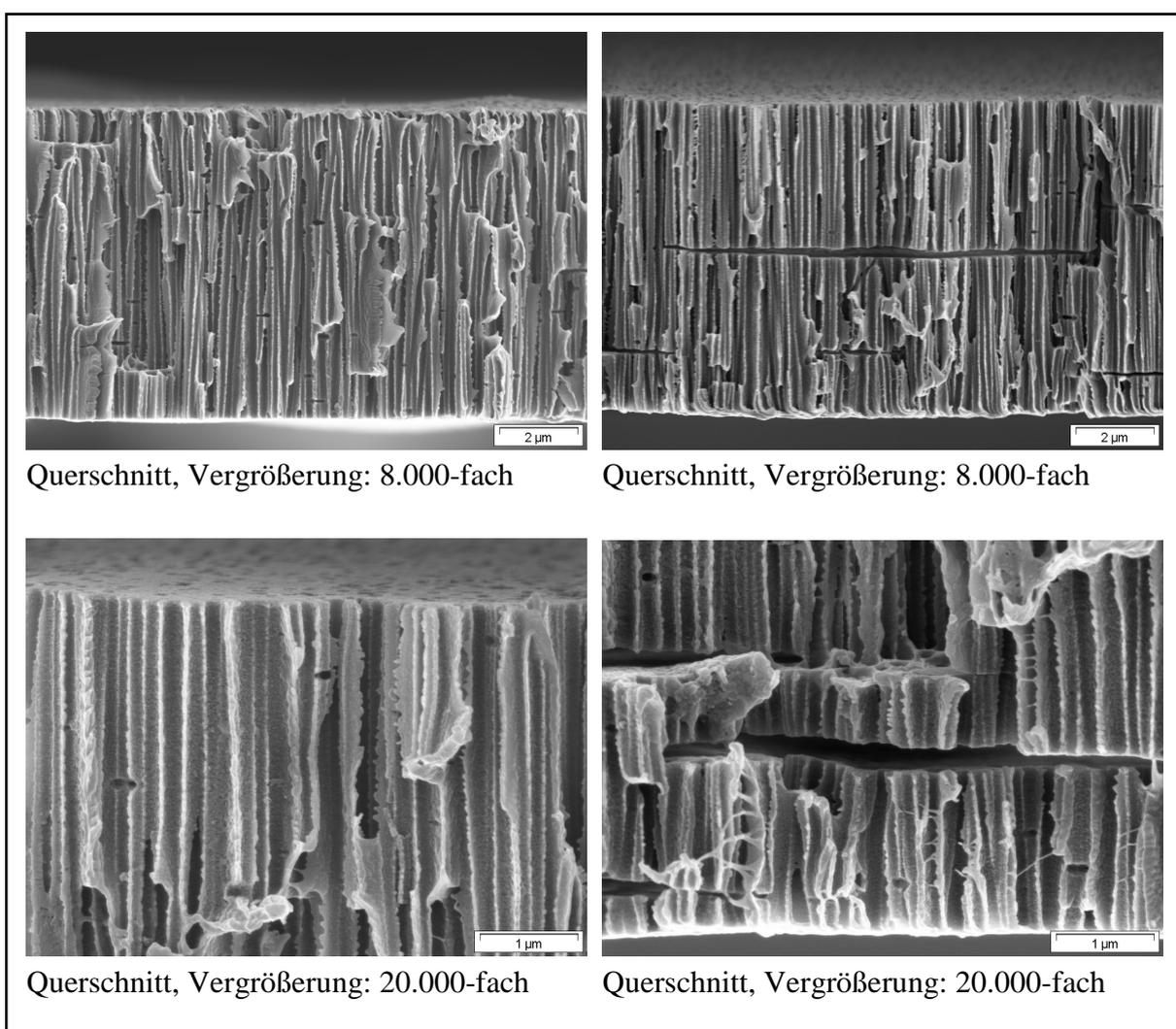
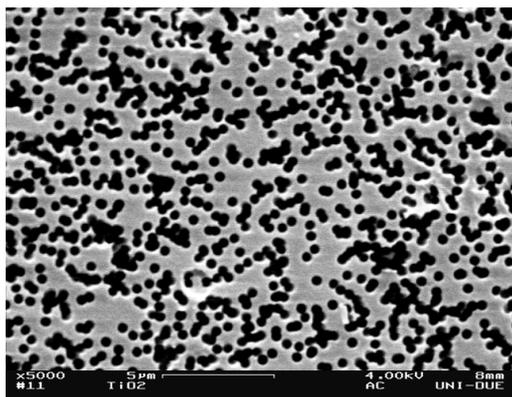
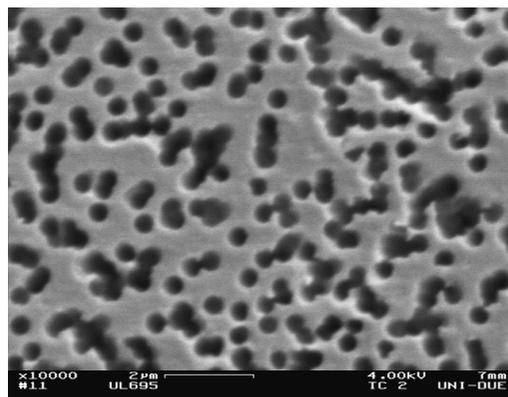


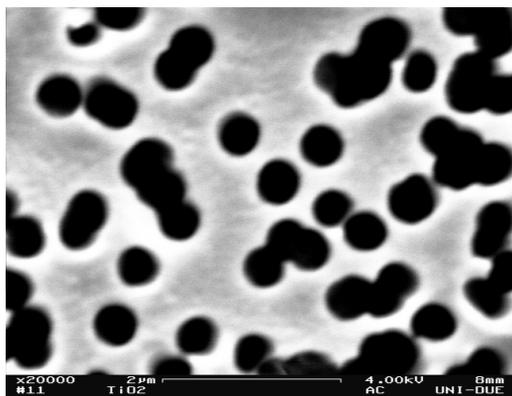
Abb. 5-41. Oxphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 100/8.



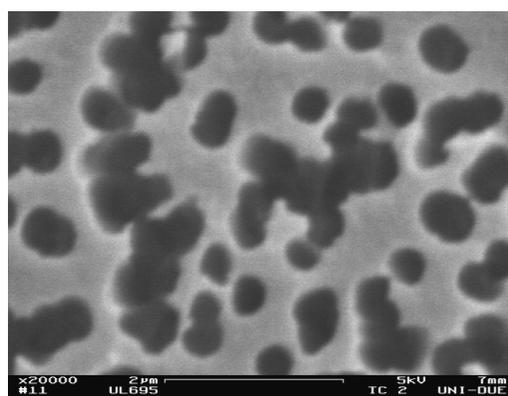
Oberfläche, Vergrößerung: 5.000-fach



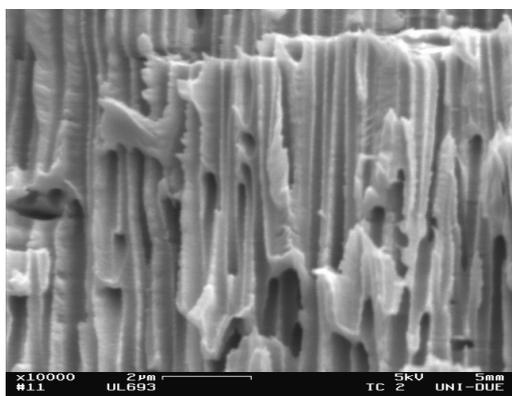
Oberfläche, Vergrößerung: 10.000-fach



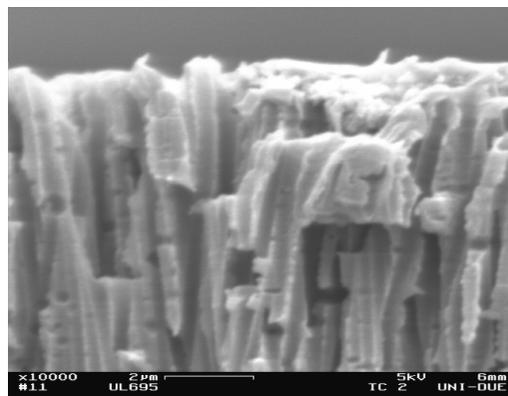
Oberfl. UL693, Vergrößerung: 20.000-fach



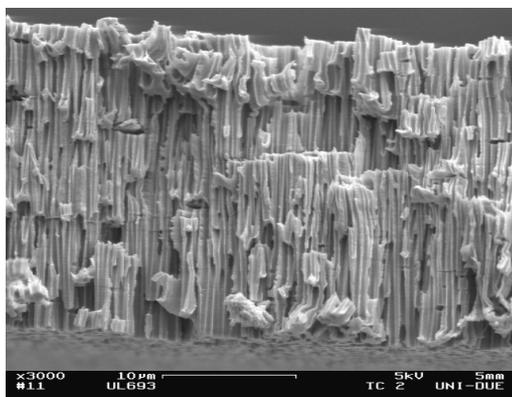
Oberfl. UL695, Vergrößerung: 20.000-fach



Querschnitt, Vergrößerung: 10.000-fach



Querschnitt, Vergrößerung: 10.000-fach



Querschnitt, Vergrößerung: 3.000-fach

Abb. 5-42. Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen Typ 200 / 23.

Die Betrachtung der Querschnittsaufnahmen der Kernspurmembranen Typ 100 / 8 in Abb. 5-41 zeigt eine recht einheitliche Porenstruktur innerhalb der Kernspurmembran. Die Porenkanäle verlaufen in diesen Aufnahmen überwiegend parallel und liefern recht einheitliche d_{Poren} , die aber teilweise deutlich vom Nominalwert 100 nm abweichen können. Eine Auffälligkeit in den Querschnittsaufnahmen sind die horizontalen Risse in dem Membranmaterial *PET*.

Bei der Betrachtung der Oberflächenaufnahmen der Kernspurmembranen Typ 200 / 23 in Abb. 5-42 zeigt sich eine relativ homogene Verteilung der Poren, in der aber auch Zonen mit geringerer Porenanzahl auszumachen sind. Die Porengeometrie bei diesem Membrantyp entspricht überwiegend der zylindrischen Idealform. Der Anteil an Mehrfachporen nimmt gegenüber den Kernspurmembranen Typ 100 / 8 deutlich zu. Die Oberflächenaufnahmen mit 20.000-facher Vergrößerung liefern auch wieder Unterschiede in d_{Poren} . In der linken Aufnahme liegt d_{Poren} im Bereich 405 ... 495 nm (Chargen-Nr. Ä04015) und in der rechten bei 360 ... 396 nm (Chargen-Nr. Ä00052). Hier zeigt sich ebenfalls, dass d_{Poren} keinen einheitlichen Wert besitzt, sondern in beiden Fällen eine breitere Verteilung, die sehr deutlich von dem Nominalwert 200 nm abweicht. Außerdem wird ersichtlich, dass die beiden Chargen verschieden sind. Die Werte für ε unterschieden sich ebenfalls voneinander. Beides lässt den Schluss zu, dass in den Kernspurmembranen Typ 200 / 23 keine einheitliche Porenstruktur vorliegt. Die Betrachtung der Querschnittsaufnahmen der Kernspurmembranen Typ 200 / 23 in Abb. 5-42 zeigt überwiegend parallele Porenkanäle aber auch ungerichtete Porenkanäle.

Die Untersuchung der unterschiedlichen Kernspurmembrantypen anhand von REM-Aufnahmen zeigt, dass in allen Membrantypen keine homogene Porenverteilung und -struktur vorliegt. Es existieren keine einheitlichen d_{Poren} , die teilweise sehr deutlich von den angegebenen Nominalwerten abweichen. Auch unterschiedliche ε -Werte bestätigen die nicht homogene Porenverteilung. Mit Ausnahme des Typs 30 / 8 kann aber von einer zylindrischen Porengeometrie ausgegangen werden. Der Anteil an möglichen Mehrfachporen nimmt mit steigendem d_{Poren} zu.

Neben der Ermittlung von d_{Poren} , *PSD* und der Homogenität der Porenverteilung können die REM-Aufnahmen der Membranoberflächen auch dazu genutzt werden, um die Porosität (ε) der Kernspurmembranen zu bestimmen. Dabei handelt es sich um eine grafische Auswertung, die Näherungswerte für ε liefert. Die angefertigten REM-Aufnahmen werden zunächst mit

Hilfe einer Bildbearbeitungssoftware in Schwarz-Weiß-Bilder umgewandelt. Dies ist in Abb. 5-43 an einem Beispiel dargestellt. Schwarz symbolisiert dabei die Membranporen und Weiß das Membranmaterial. Mit Hilfe der Histogrammfunktion der Bildbearbeitungssoftware kann dann der Anteil an Schwarz ermittelt werden. Bei der Auswahl der verwendeten REM-Aufnahmen wurde darauf geachtet, dass die REM-Aufnahme auch die Porenstruktur repräsentativ wiedergibt. Die verwendeten Vergrößerungen lagen im Bereich von 3.000 bis 50.000. In den Tab. 5-15 bis 5-17 sind die erhaltenen Mittelwerte für ε von verschiedenen Proben der drei wichtigsten Kernspurmembrantypen aufgelistet.

Tab. 5-15. Übersicht über gemessene Porositäten (ε) von Kernspurmembranen Typ 30 / 8 mit Nominalwert für $\varepsilon = 5,0 \%$.

Versuchs-Nr.	ε in %	VK in %	Anzahl Bilder
UL697	$5,6 \pm 0,1$	1,3	2
UL696	6,3		1

Tab. 5-16. Übersicht über gemessene Porositäten (ε) von Kernspurmembranen Typ 100 / 8 mit Nominalwert für $\varepsilon = 7,8 \%$.

Versuchs-Nr.	ε in %	VK in %	Anzahl Bilder
UL685	$7,5 \pm 0,2$	2,8	3
UL698	$9,8 \pm 2,0$	20,2	2
UL699	$10,9 \pm 0,7$	6,0	3
UL686	$12,3 \pm 0,3$	2,5	3
UL371	$14,7 \pm 0,8$	5,4	3

Tab. 5-17. Übersicht über gemessene Porositäten (ε) von Kernspurmembranen Typ 200 / 23 mit Nominalwert für $\varepsilon = 8,1 \%$.

Versuchs-Nr.	ε in %	VK in %	Anzahl Bilder
UL695	$30,5 \pm 1,6$	5,4	3
UL693	$33,8 \pm 1,6$	4,9	3

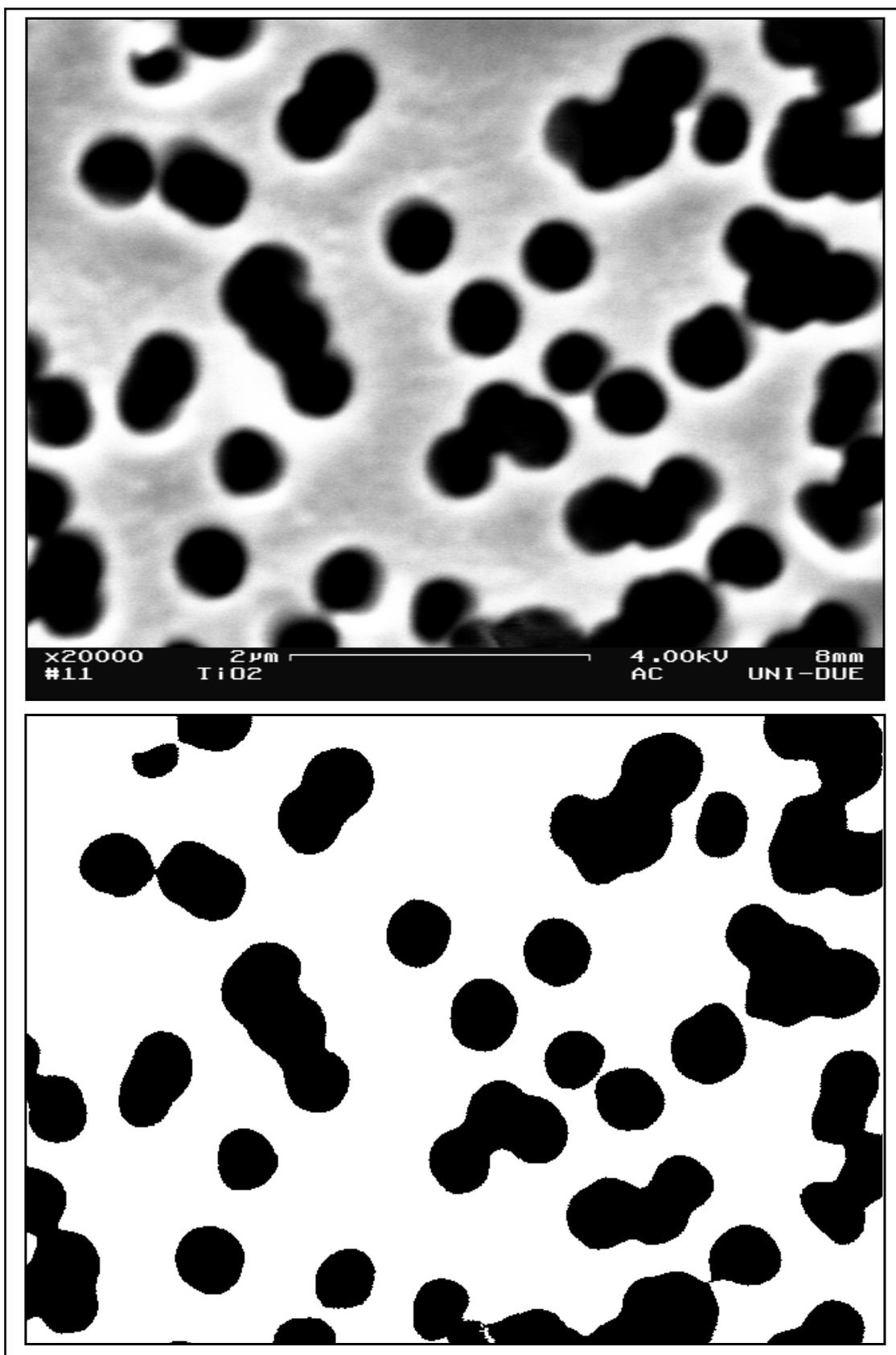


Abb. 5-43. Ableitung der Porosität (ϵ) aus REM-Aufnahmen. am Beispiel einer Kernspurmembran Typ 200 / 23 (UL693). –
oben: Original REM-Aufnahme (20.000-fache Vergrößerung);
unten: In Schwarz-Weiß-Bild umgewandelte REM-Aufnahme mit 31,9% Schwarzanteil.

Wenn zunächst VK von ε in den Tab. 5-15 bis 5-17 betrachtet wird, ist festzustellen, dass mit einer Ausnahme VK in allen Fällen $\leq 6\%$ ist. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Reproduzierbarkeit von ε mit dieser Bestimmungsmethode für die einzelnen Membranproben gut ist. Daher sollte in der Regel eine Einfachbestimmung zur Ermittlung von ε ausreichen.

Bei der Kernspurmembran Typ 100 / 8 in Tab. 5-16 wird deutlich, dass ε der einzelnen Proben deutlich voneinander abweichen. Bei den Kernspurmembranen Typ 30 / 8 bzw. Typ 200 / 23 in Tab. 5-15 bzw. 5-17 ist diese Beobachtung ansatzweise auch zu erkennen, müsste aber durch Untersuchung weiterer Proben noch bestätigt werden.

Aus den ε -Werten der einzelnen Proben eines Kernspurmembrantyps wurden zusätzlich Mittelwerte für ε des untersuchten Membrantyps berechnet, die in Tab. 5-18 aufgelistet sind. Die Tabelle enthält außerdem die Herstellerangabe für ε .

Tab. 5-18. Übersicht über Porositäten (ε) von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen. – Bei experimentellen Werten Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	ε in %		
	Hersteller- angabe	experimentell aus REM-Aufnahmen	Proben- anzahl
30 / 8	5,0	$5,9 \pm 0,5$ (9,0)	2
100 / 8	7,8	$11,0 \pm 2,7$ (24,5)	5
200 / 23	8,1	$32,1 \pm 2,3$ (7,2)	2

Bei der Betrachtung der experimentellen Werte von ε für die einzelnen Kernspurmembrantypen in Tab. 5-18 sind Schwankungen zu erkennen, die auf eine inhomogene Verteilung der Poren im Membranmaterial hinweisen.

Wenn die Herstellerangabe und der experimentelle Wert von ε für die einzelnen Typen von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen in Tab. 5-18 miteinander verglichen werden, sind leichte bis starke Abweichungen voneinander zu erkennen. Bei der Kernspurmembran Typ 30 / 8 ist der experimentelle Wert von ε ein Fünftel größer als die Herstellerangabe, bei der Kernspurmembran Typ 100 / 8 zwei Fünftel größer und bei der Kernspurmembran Typ 200 / 23 sogar viermal so groß. Mit steigendem d_{Poren} nimmt die Abweichung also zu.

Die Untersuchungen von ε liefert zum einen die Erkenntnis, dass bei den einzelnen Kernspurmembrantypen die Verteilung der Poren im Membranmaterial nicht homogen ist. Zum anderen sind Abweichungen zwischen den Herstellerangaben und experimentellen Werten

von ε zu erkennen, die mit größer werdenden d_{Poren} zunehmen und dann sehr gravierend sein können.

5.3 Synthese von EDMA-MAA-Kompositmembranen ohne Vormodifizierung

5.3.1 Vorversuche

Vor der Synthese der MIP-Kompositmembranen wurde das Löslichkeitsverhalten der möglichen Template Phenylalanin (*Phe*) und tert.-Butoxycarbonyl-phenylalanin (*Boc-Phe*) in diversen Lösungsmitteln untersucht. Die geforderte Konzentration an Templat betrug 20 mmol/L und es wurde nur überprüft, ob eine vollständige Löslichkeit erzielt werden konnte oder nicht. In der Tab. 5-19 sind die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche aufgelistet.

Tab. 5-19. Ergebnisse der Löslichkeitsversuche. – Geforderte Konzentration $c(\text{Templat}) = 20 \text{ mmol/L}$.

Templat Lösungsmittel	Phenylalanin (<i>Phe</i>)	Boc-Phenylalanin (<i>Boc-Phe</i>)
Wasser (H_2O)	löslich	nicht löslich
Methanol ($MeOH$)	nicht vollständig löslich	löslich
Ethanol ($EtOH$)	nicht löslich	löslich
Dichlormethan (CH_2Cl_2)	nicht löslich	löslich
Acetonitril ($MeCN$)	nicht löslich	löslich

Phe liefert nur in Wasser die gewünschte Konzentration, nicht aber in den organischen Lösungsmitteln. Für die Synthese der Kompositmembranen in dieser Arbeit werden aber organische Lösungsmittel verwendet, so dass *Phe* als Templat nicht eingesetzt werden kann. *Boc-Phe* verhält sich genau umgekehrt zum *Phe*. Es liefert in den organischen Lösungsmitteln die gewünschte Konzentration, in Wasser aber nicht. Für die Synthese der MIP-Kompositmembranen kann daher das *Boc-Phe* verwendet werden.

In weiteren Vorversuchen mussten die günstigsten Konzentrationen in der Monomerlösung herausgefunden werden, um mit denen dann die eigentlichen Versuche zur Herstellung von EDMA-MAA-Kompositmembranen durchführen zu können.

Um die günstigsten Konzentrationen in der Monomermischung zu finden, wurden die folgenden drei Monomermischungen mit

- a) 50 mmol/L *MAA*, 300 mmol/L *EDMA*, 2,5 mmol/L *BEE*
 b) 100 mmol/L *MAA*, 600 mmol/L *EDMA*, 5,0 mmol/L *BEE*
 c) 200 mmol/L *MAA*, 1200 mmol/L *EDMA*, 10,0 mmol/L *BEE*

untersucht. Als Lösungsmittel wurden Methanol (*MeOH*) und Acetonitril (*MeCN*) ausgesucht. In späteren Experimenten wurde anstelle von *MeCN* das unpolare Dichlormethan (CH_2Cl_2) eingesetzt. Für jeden Versuch betrug die UV-A-Bestrahlungszeit $t_{UV-A} = 10$ min. Im Gegensatz zur allgemeinen Versuchsdurchführung wurde pro Versuch immer nur eine Kernspurmembraan Typ 30 / 8 belichtet und der Membrandurchmesser ($d_{Membran}$) betrug 25 mm. In der Tab. 5-20 sind die Mittelwerte vom Funktionalisierungsgrad (*DG*) für diese Versuchsbedingungen aufgelistet.

Tab. 5-20. Übersicht über Funktionalisierungsgrade (*DG*) für UV-A-Bestrahlungszeit $t_{UV-A} = 10$ min in unterschiedlichen Monomerkonzentrationen und Lösungsmitteln unter Verwendung von Kernspurmembraanen Typ 30 / 8. – Angabe von Variationskoeffizient (*VK*) in % in () und Probenanzahl in [].

<i>c(MAA) / c(EDMA) / c(BEE)</i> in mmol/L	<i>MeOH</i> <i>DG</i> in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	<i>MeCN</i> <i>DG</i> in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
50 / 300 / 2,5	213,9 ± 14,4 (6,7) [2]	254,6 ± 14,4 (5,7) [2]
100 / 600 / 5,0	488,9 ± 28,8 (5,9) [2]	448,2 ± 28,8 (6,4) [2]
200 / 1200 / 10,0	809,8 ± 141,5 (17,5) [4]	835,2 ± 356,9 (42,7) [3]

Wie der Tab. 5-20 zu entnehmen ist, nimmt *DG* mit steigendem Monomeranteil bei gleicher t_{UV-A} zu. Die Reproduzierbarkeit von *DG* ist bei einem *MAA*-Anteil von 50 bzw. 100 mmol/L sehr zufrieden stellend für beide verwendeten Lösungsmittel. Eine Erhöhung auf einen *MAA*-Anteil von 100 mmol/L bei einer gleich bleibenden hohen Reproduzierbarkeit von *DG* ist also gut möglich. Bei einem *MAA*-Anteil von 200 mmol/L ist die Reproduzierbarkeit von *DG* unter Verwendung des Lösungsmittels *MeOH* schlecht, da es schon zu einem leichten Verkleben zwischen Schutzfilter und Kernspurmembraan kommt. Bei Einsatz des Lösungsmittels *MeCN* ist die Reproduzierbarkeit von *DG* sogar sehr schlecht, da das Verkleben zwischen Schutzfilter und Kernspurmembraan stark zunimmt. Dadurch ist in beiden Fällen eine reproduzierbare Herstellung der *EDMA-MAA*-Kompositmembraanen nicht gewährleistet.

Eventuell kann bei der Lösung c mit den hohen Monomeranteilen eine Verringerung von t_{UV-A} zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit von *DG* führen. Es sollte sich weniger Polymer bilden, was zu einer Abnahme des Verklebens führen könnte. Daher wurde für die Mono-

mermischungen mit einem *MAA*-Anteil von 100 bzw. 200 mmol/L die Reproduzierbarkeit von *DG* bei einer verkürzten $t_{UV-A} = 5$ min untersucht. In der Tab. 5-21 sind die Mittelwerte von *DG* für diese Versuchsbedingungen unter Verwendung von Kernspurmembranen Typ 30 / 8 dargestellt.

Tab. 5-21. Übersicht über Funktionalisierungsgrade (*DG*) für UV-A-Bestrahlungszeit $t_{UV-A} = 5$ min in unterschiedlichen Monomerkonzentrationen und Lösungsmitteln unter Verwendung von Kernspurmembranen Typ 30 / 8. – Angabe von Variationskoeffizient (VK) in % in () und Probenanzahl in [].

<i>c(MAA) / c(EDMA) / c(BEE)</i> in mmol/L	<i>MeOH</i> <i>DG</i> in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	<i>MeCN</i> <i>DG</i> in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
100 / 600 / 5,0	161,5 ± 2,8 (1,8) [3]	106,2 ± 3,8 (3,6) [2]
200 / 1200 / 10,0	702,8 ± 91,9 (13,1) [4]	366,7 ± 153,8 (41,9) [3]

Beim Vergleich der Resultate von Tab. 5-20 und 5-21 ist festzustellen, dass es bei der kürzeren t_{UV-A} zu einer Abnahme von *DG* kommt, wie es auch zu erwarten ist. Es ist aber auch deutlich zu erkennen, dass eine kürzere t_{UV-A} keinen großen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit von *DG* hat. Die Reproduzierbarkeit von *DG* für das System 200 / 1200 / 10,0 unter Verwendung von *MeOH* ist immer noch schlecht und unter Verwendung von *MeCN* immer noch sehr schlecht. Eine kürzere t_{UV-A} führt also zu keiner Verbesserung der Reproduzierbarkeit von *DG*.

Als Fazit der Vorversuche zur Bestimmung der günstigsten Monomerkonzentrationen für die *EDMA-MAA*-Modifizierungsexperimente kann festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Monomerkonzentrationen bei gleichzeitiger Abnahme des Lösungsmittelanteils in einem bestimmten Rahmen möglich ist, ohne dass die Reproduzierbarkeit von *DG* signifikant verringert wird. Als günstigste Konzentrationen in den Monomermischungen mit den Lösungsmitteln *MeOH* bzw. *MeCN* ergeben sich 100 mmol/L *MAA*, 600 mmol/L *EDMA* und 5 mmol/L *BEE*. Hier ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit von *DG* gegeben. Daher wurde in dieser Arbeit diese Zusammensetzung als Standardsystem für alle Monomermischungen mit verschiedenen Lösungsmitteln festgelegt.

Des Weiteren mussten vor der eigentlichen Modifizierung weitere Einflussfaktoren auf die Basismembran untersucht werden. Zum einen wurde die Auswirkung der 30 min Tränkung der Kernspurmembran in der Monomerlösung unter Verwendung der drei verschiedenen

Lösungsmittel analysiert. Zum anderen wurde der Einfluss der 5 h (incl. Aufheizphase) Extraktion mit *MeOH* untersucht. In beiden Fällen wurden Kernspurmembranen Typ 30 / 8 mit $d_{Membran} = 46$ mm verwendet. Die Versuche zur Erforschung der Auswirkung der Tränkung wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie die eigentlichen *EDMA-MAA*-Modifizierungen, nur der UV-A-Bestrahlungsschritt wurde ausgelassen (Blindversuche). Bei der Analyse des Einflusses der Extraktion mit *MeOH* wurden die Basismembranen direkt der Extraktion unterworfen. Bei allen Experimenten wurde untersucht, wie sich dabei $m_{Membran}$ verhält. Die Resultate sind dabei zum einen als Änderung der Membranmasse ($\Delta m_{Membran}$) nach Gl. 5-2 und zum anderen als scheinbarer *DG* aus $\Delta m_{Membran}$ berechnet.

$$\Delta m_{Membran} = m_{Membran, Versuchende} - m_{Membran, Versuchanfang} \quad (\text{Gl. 5-2})$$

Die erhaltenen Mittelwerte für diese beiden Werte incl. Variationskoeffizient (VK) und Probenanzahl sind in Tab. 5-22 aufgelistet.

Tab. 5-22. Einfluss von Lösungsmittel und Extraktion auf Membranmasse $m_{Membran}$. – Einsatz von Kernspurmembranen Typ 30 / 8 und Membrandurchmessern $d_{Membran} = 46$ mm.

Lösungsmittel für Monomerlösung	$\Delta m_{Membran}$ in mg	scheinbarer <i>DG</i> in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	VK in %	Probenanzahl
<i>MeOH</i>	$0,000 \pm 0,010$	$0,0 \pm 0,6$	a)	3
<i>MeCN</i>	$-0,017 \pm 0,012$	$-1,0 \pm 0,7$	69,3	3
<i>CH₂Cl₂</i>	$-0,037 \pm 0,015$	$-2,2 \pm 0,9$	41,7	3
nur Extraktion	$-0,005 \pm 0,013$	$-0,3 \pm 0,8$	258,2	4

a) kann nicht berechnet werden, da Division durch 0.

Eine wichtige Größe bei der Interpretation dieser und anderer Daten, die sich auf Wägungen beziehen, ist die Genauigkeit der Wägungen. Bei der in dieser Arbeit fast ausschließlich verwendeten Waage liegt die Wägegenauigkeit bei $\pm 0,01$ mg. Dies entspricht bei Verwendung von Kernspurmembranen mit $d_{Membran} = 46$ mm einer Änderung des *DG* von $\pm 0,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Bei der Betrachtung von $\Delta m_{Membran}$ in Tab. 5-22, die ausschließlich durch die Extraktion mit *MeOH* hervorgerufen wird, zeigt sich, dass die Abweichung von 0 mit der Wägegenauigkeit und der Standardabweichung erklärt werden kann. Das lässt den Schluss zu, dass die Kernspurmembran durch die Extraktion mit *MeOH* nicht verändert wird.

Bei der Betrachtung von $\Delta m_{\text{Membran}}$ in Tab. 5-22, die auf die Blindversuche in den unterschiedlichen Lösungsmitteln zurückzuführen sind, zeigt sich zunächst in allen drei Fällen, dass die Membranmasse nicht zugenommen hat. Dies bedeutet, dass kein Monomer mehr nach der Extraktion auf der Kernspurmembran haften bleibt. Es kommt sogar eher zu einer minimalen Abnahme von m_{Membran} , die umso größer ist, je unpolarer das verwendete Lösungsmittel ist. Bei *MeOH* wird die Kernspurmembran durch die Blindversuche nicht verändert, da $\Delta m_{\text{Membran}}$ gleich 0 ist. Bei *MeCN* und *CH₂Cl₂* ist $\Delta m_{\text{Membran}}$ auch noch sehr klein, die Abweichung von 0 kann aber vermutlich nicht mehr alleine mit der Wägegenauigkeit und Standardabweichung erklärt werden. Hier kommt es wahrscheinlich zusätzlich zu minimalsten Auflösungen der Kernspurmembran. Bei den späteren *EDMA-MAA*-Modifizierungen der Kernspurmembranen mit diesen Lösungsmitteln sind die tatsächlich erhaltenen *DG* daher wahrscheinlich bei *MeCN* ca. 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und bei *CH₂Cl₂* ca. 2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ größer als die berechneten. Unter Berücksichtigung der Wägegenauigkeit können diese Werte aber noch vernachlässigt werden.

Die Extraktionsversuche und die Blindversuche zeigen, dass die Kernspurmembranen durch diese Behandlungen nahezu nicht verändert werden.

5.3.2 Zusammenhang zwischen Funktionalisierungsgrad und UV-A-Bestrahlungszeit für unterschiedliche Kernspurmembranen

Ein Ziel in dieser Arbeit ist, festzustellen, ob *DG* der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen in Abhängigkeit von $t_{\text{UV-A}}$ einstellbar ist. Dies wurde zunächst am Beispiel der Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen Typ 30 / 8 untersucht. Als Lösungsmittel wurden, wie bereits erwähnt, *MeOH*, *MeCN* und *CH₂Cl₂* verwendet. Die Konzentrationen in dem Standardsystem betragen 100 mmol/L *MAA*, 600 mmol/L *EDMA* und 5 mmol/L *BEE*. Dabei wurde in diesem Kap. immer auf das Templat verzichtet und nur die NIP-Variante hergestellt (MIP-Variante vgl. Kap. 5.3.4).

Bevor der Zusammenhang zwischen $t_{\text{UV-A}}$ und *DG* betrachtet werden kann, muss noch auf eine Beobachtung während der Synthesen eingegangen werden. Bei der Bildung des *EDMA-MAA*-Polymers in den verschiedenen Lösungsmitteln werden zwei unterschiedliche Polymerbildungsmechanismen beobachtet. Im Lösungsmittel *MeOH* ist eine direkte Fällungspolymerisation zu beobachten. Dagegen findet in den Lösungsmitteln *MeCN* und *CH₂Cl₂* zunächst

eine Lösungspolymerisation statt. Erst beim Überführen ins Lösungsmittel *MeOH* zum Waschen findet dann die Polymerfällung statt. Die Wahl des eingesetzten Lösungsmittels hat also einen deutlichen Einfluss auf die Polymerbildung.

Nach diesem Aspekt kann nun die Zeitabhängigkeit von *DG* betrachtet werden. Dazu ist in der Abb. 5-44 *DG* gegen t_{UV-A} für die *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembrantyp 30 / 8 aufgetragen.

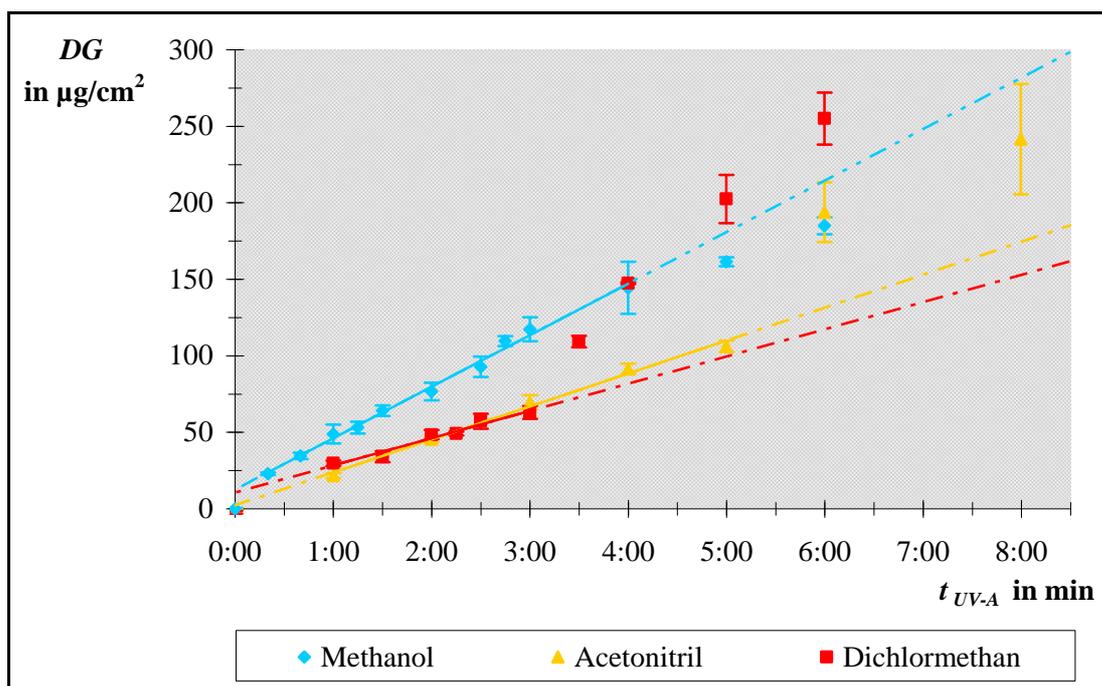


Abb. 5-44 Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrads (*DG*) der *EDMA-MAA*-Polymerisation von der *UV-A*-Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) für Kernspurmembran Typ 30 / 8 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Bei der Betrachtung der Zusammenhänge zwischen *DG* und t_{UV-A} für die unterschiedlichen Lösungsmittel in Abb. 5-44 kann festgestellt werden, dass sich CH_2Cl_2 und *MeCN* ähnlich verhalten und *MeOH* davon abweicht. Der Grund dafür wird die Polarität des Lösungsmittels sein, das somit einen Einfluss auf *DG* hat.

Bei der Betrachtung des zeitabhängigen Verhaltens von *DG* in *MeOH* in Abb. 5-44 ist bis 4 min ein linearer Anstieg zu erkennen, der anschließend mit steigenden t_{UV-A} abnimmt. Mit einer Ausnahme ist die Reproduzierbarkeit von *DG* bei einer vorgegebenen t_{UV-A} sehr gut. Für das Porenfüllen der hier verwendeten Kernspurmembranen Typ 30 / 8 sind aber t_{UV-A} kleiner 4 min von Interesse (vgl. Tab. 5-23). Da in diesem Bereich aber ein lineares Verhalten vor-

liegt, kann ein gewünschter DG über t_{UV-A} unter Verwendung von Abb. 5-44 gut eingestellt werden.

Bei der Betrachtung des zeitabhängigen Verhaltens von DG in CH_2Cl_2 bzw. $MeCN$ in Abb. 5-44 ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen. Bei CH_2Cl_2 ist ein linearer Anstieg von DG bis $t_{UV-A} = 3$ min zu erkennen und bei $MeCN$ bis $t_{UV-A} = 5$ min. In diesem Bereich besitzen die DG -Werte eine sehr gute Reproduzierbarkeit. In beiden Fällen nimmt anschließend die Steigung von DG deutlich zu, wobei bei CH_2Cl_2 vermutlich dieser auch linear ist. In diesem Bereich nimmt die Reproduzierbarkeit ab, was mit einem beginnenden Verkleben zwischen Kernspurmembran und Schutzfilter erklärt werden kann. Da für das Porenfüllen dieser Kernspurmembranen Typ 30 / 8 aber DG von Interesse sind (vgl. Tab. 5-23), die in beiden Fällen im linearen Bereich bei niedrigen t_{UV-A} liegen, kann der gewünschte DG über t_{UV-A} unter Verwendung von Abb. 5-44 gut eingestellt werden.

Als Fazit kann festgestellt werden, dass in allen drei Fällen DG über t_{UV-A} gut und reproduzierbar eingestellt werden kann. Aus der Abb. 5-44 kann die benötigte t_{UV-A} für einen gewünschten DG abgelesen und somit vorgegeben werden. Außerdem liefert die Untersuchung das Ergebnis, dass die Polarität des verwendeten Lösungsmittels Einfluss auf die Zeitabhängigkeit des DG hat. Die Kontrolle, ob eine Modifizierung der Kernspurmembran stattgefunden hat, erfolgte per Kontaktwinkelmessung (vgl. Kap. 5.5.1).

Nach der Feststellung, dass bei der Verwendung von Kernspurmembranen Typ 30 / 8 der DG der resultierenden $EDMA$ - MAA -Kompositmembran über t_{UV-A} eingestellt werden kann, wurde dies auch für die anderen Typen von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen untersucht. Dies wurde jedoch nicht immer für den gesamten Bestrahlungszeitraum durchgeführt, sondern teilweise nur in dem Zeitraum, der erwartet wird, um die Poren der Kernspurmembran vollständig zu füllen. Dazu wird der theoretische Funktionalisierungsgrad (DG_{theor}) benötigt, der für das vollständige Porenfüllen notwendig ist. Die Berechnung dieser Werte erfolgt nach Gl. 4-7. Aus der Gl. 4-7 wird ersichtlich, dass DG_{theor} bezüglich der eingesetzten Kernspurmembran nur von der Membrandicke ($l_{Membran}$) und der Porosität (ε) abhängig ist, nicht aber vom Porendurchmesser (d_{Poren}). In der Tab. 5-23 sind die Werte von DG_{theor} für die unterschiedlichen Kernspurmembrantypen aufgelistet.

Für die Kernspurmembran Typ 30 / 8 gibt es zwei DG_{theor} , die berücksichtigt wurden. Der Grund dafür ist, dass zu Beginn der Arbeit kein Wert für ε vorlag. Um auf der sicheren Seite

zu sein, wurde zunächst mit einem $\varepsilon = 10\%$ gearbeitet. Der daraus resultierende DG_{theor} war Grundlage für die Vorversuche. Die übrigen Versuche wurden mit $\varepsilon = 5\%$ durchgeführt.

Tab. 5-23. Übersicht über theoretische Funktionalisierungsgrade (DG_{theor}) der verwendeten Kernspurmembrantypen.

d_{Poren} in nm	$l_{Membran}$ in μm	ε in %	DG_{theor} in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
30	8	5,0	48,0
30	8	10,0	96,0
80	8	5,0	48,0
100	8	7,8	74,9
100	23	7,8	215,3
200	23	8,1	223,6

Nachdem die notwendigen DG_{theor} berechnet waren, konnten die notwendigen t_{UV-A} -Bereiche aus Abb. 5-44 abgeschätzt werden und die Zeitabhängigkeit von DG für die anderen Kernspurmembrantypen unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel bestimmt werden. Die erhaltenen DG - t_{UV-A} -Diagramme sind in den Abb. 5-45 bis 5-48 dargestellt.

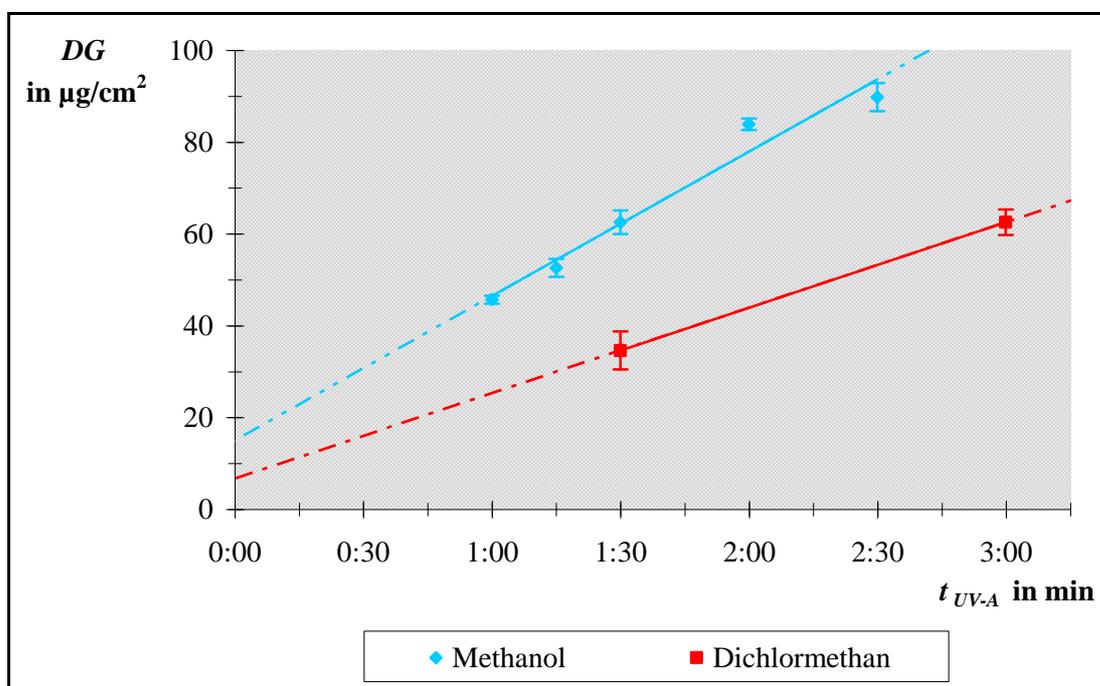


Abb. 5-45. Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrads (DG) der EDMA-MAA-Polymerisation von der UV-A-Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) für Kernspurmembran Typ 80 / 8 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

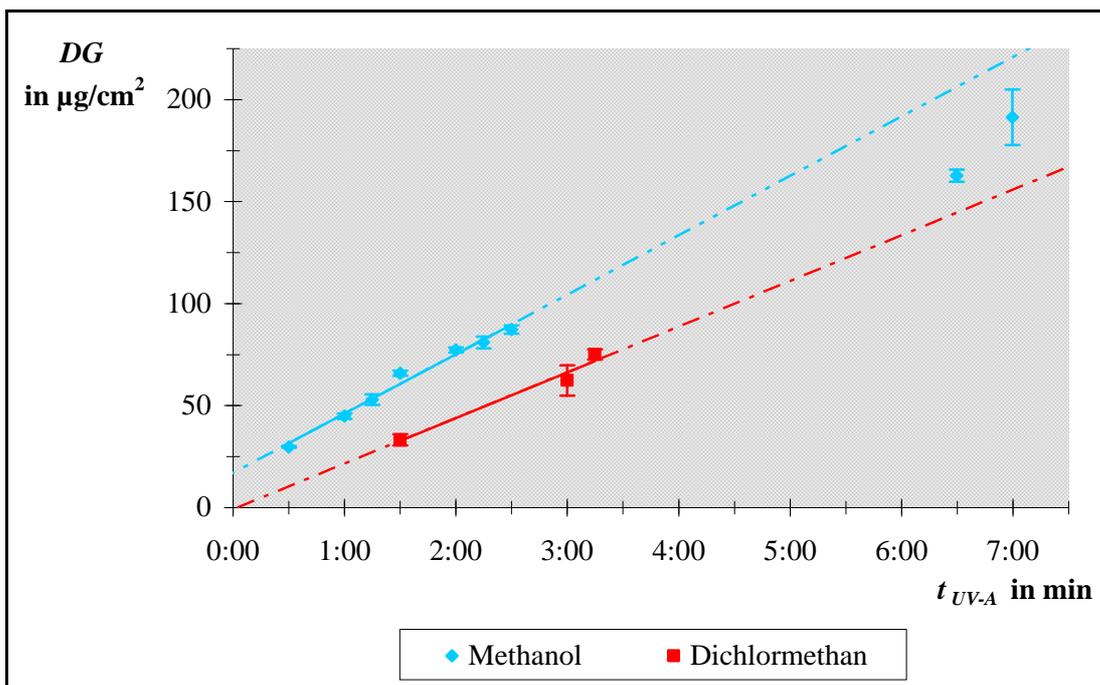


Abb. 5-46. Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrads (DG) der EDMA-MAA-Polymerisation von der UV-A-Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) für Kernspurmembran Typ 100 / 8 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

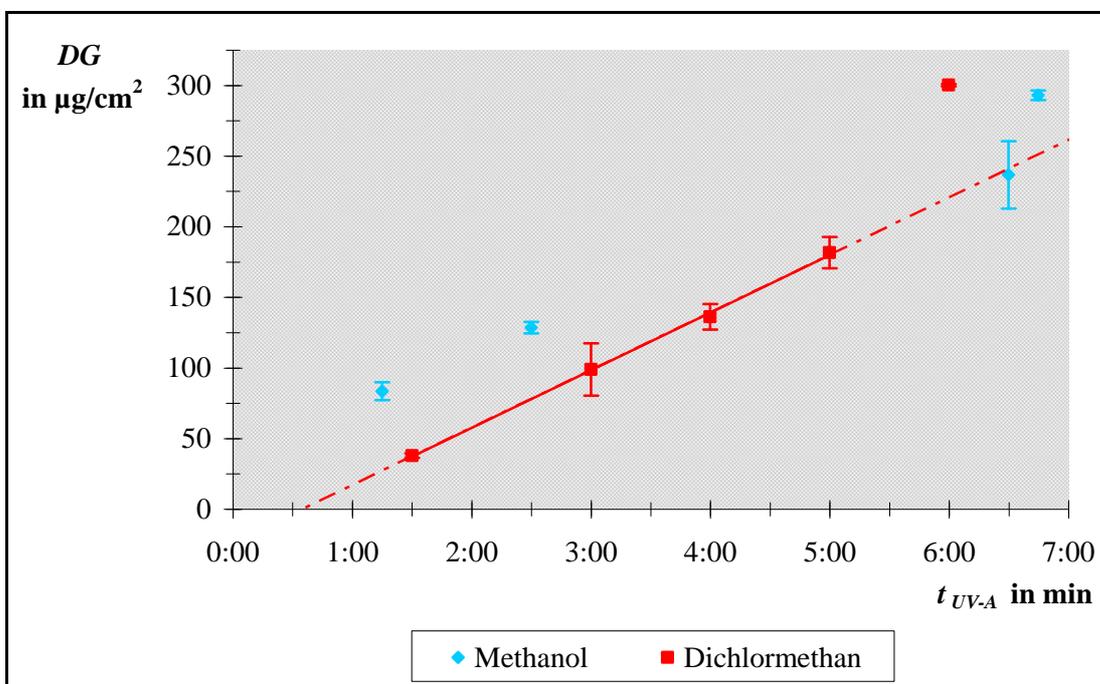


Abb. 5-47. Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrads (DG) der EDMA-MAA-Polymerisation von der UV-A-Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) für Kernspurmembran Typ 100 / 23 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

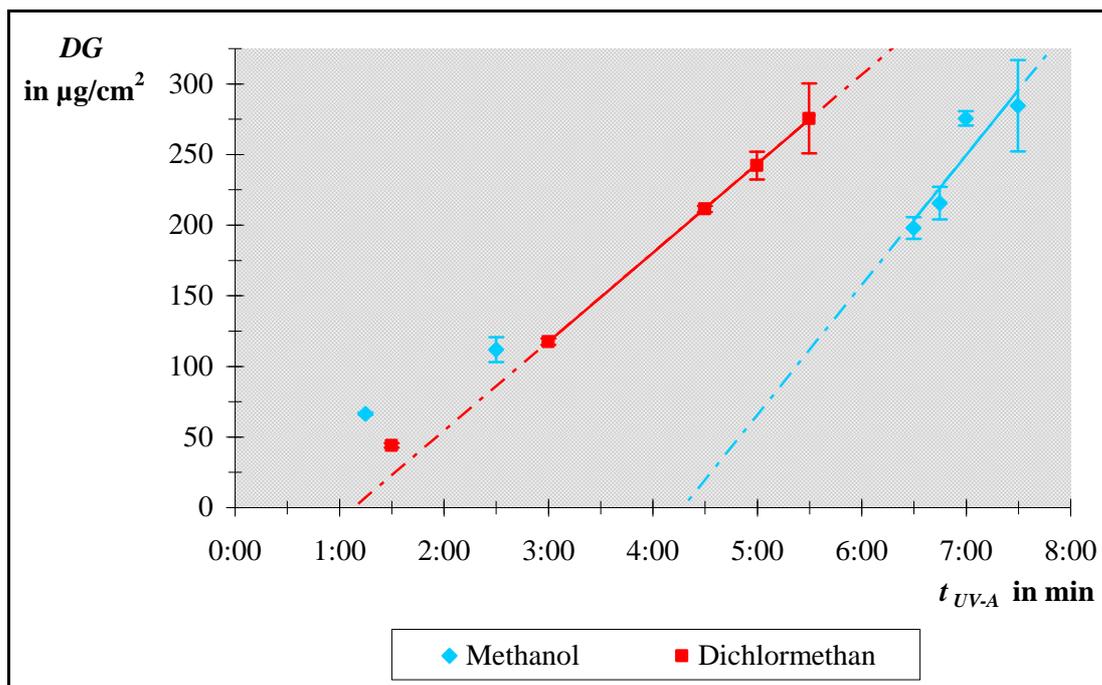


Abb. 5-48. Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrads (DG) der EDMA-MAA-Polymerisation von der UV-A-Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) für Kernspurmembran Typ 200 / 23 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Bei den Kernspurmembranen Typ 80 / 8 und 100 / 8 in den Abb. 5-45 und 5-46 ist das gleiche Verhalten zwischen DG und t_{UV-A} zu beobachten wie bei der Kernspurmembran Typ 30 / 8 aus Abb. 5-44. Am deutlichsten ist dies bei $MeOH$ in Abb. 5-46 zu erkennen. Die Reproduzierbarkeit von DG ist auch hier in der Regel sehr gut. Auch bei diesen beiden Kernspurmembrantypen kann ein gewünschter DG über t_{UV-A} gut eingestellt werden und t_{UV-A} unter Verwendung der Abb. 5-45 bzw. 5-46 leicht vorher ermittelt werden.

Bei den Kernspurmembranen Typ 100 / 23 und 200 / 23 in den Abb. 5-47 und 5-48 ist der Zusammenhang zwischen DG und t_{UV-A} bei den verwendeten Lösungsmitteln unterschiedlich. Bei Verwendung von CH_2Cl_2 liegt bei beiden Kernspurmembrantypen in dem für das Porenfüllen notwendigen Bereich ein lineares Verhalten vor und die Reproduzierbarkeit ist auch gut. Hier kann die benötigte t_{UV-A} für einen geforderten DG aus den zugehörigen Abb. gut ermittelt werden. Bei Verwendung von $MeOH$ liegt im benötigten t_{UV-A} -Bereich größer 6 min bei den Kernspurmembrantypen ein minimal schlechteres lineares Verhalten vor, wobei die Reproduzierbarkeit in der Regel gut ist. Bei der Verwendung von $MeOH$ ist die Bestimmung von t_{UV-A} für einen geforderten DG nur mit einer etwas größeren Ungenauigkeit möglich.

Als Fazit der Untersuchungen in diesem Kapitel kann festgestellt werden, dass bei den Kernspurmembrantypen mit $l_{Membran} = 8 \mu\text{m}$ im für das Porenfüllen notwendigen DG -Bereich ein

linearer Zusammenhang zwischen DG und t_{UV-A} besteht und die Reproduzierbarkeit sehr gut ist. Bei einem geforderten DG kann der dafür notwendige Wert von t_{UV-A} aus der zugehörigen Abb. ermittelt werden. Bei den Kernspurmembrantypen mit $l_{Membran} = 23 \mu\text{m}$ sieht es etwas anders aus. Bei Verwendung von CH_2Cl_2 kann t_{UV-A} aus der zugehörigen Abb. für einen geforderten DG gut ermittelt werden, da ein linearer Zusammenhang existiert. Bei Verwendung von MeOH ist dieser lineare Zusammenhang nicht ganz so gut und t_{UV-A} kann in diesen Fällen aus den Abb. nur mit einer etwas größeren Ungenauigkeit ermittelt werden.

5.3.3 Einfluss der Membrandicke auf die Herstellung der Kompositmembranen

Zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens und der Polymerverteilung innerhalb der Poren einer Kernspurmembran sowie des Einflusses von $l_{Membran}$ auf die Polymerisation wurden Kompositmembranen von Membranstapeln aus sechs Kernspurmembranen Typ 100 / 8 bzw. von Membranstapeln aus zwei Kernspurmembranen Typ 100 / 23 hergestellt. Anschließend wurden die Membranstapel wieder in die Einzelmembranen aufgetrennt, gereinigt und DG bestimmt. In den Abb. 5-49 und 5-50 sind die erhaltenen DG der Einzelmembranen der beiden unterschiedlichen Membranstapel grafisch dargestellt.

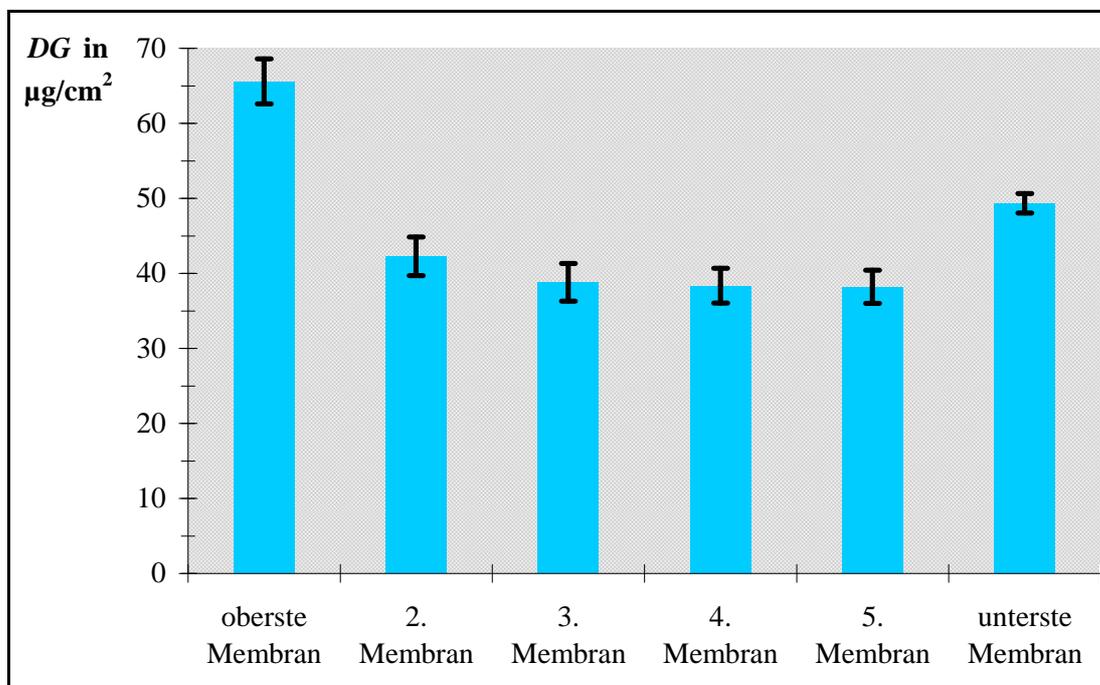


Abb. 5-49. Aufteilung des Gesamtfunktionalisierungsgrads (DG_{Gesamt}) auf die einzelnen Kernspurmembranen Typ 100 / 8. – UV-A-Bestrahlungszeit $t_{UV-A} = 2:30 \text{ min}$, Gesamtfunktionalisierungsgrad $DG_{Gesamt} = (272,6 \pm 11,9) \mu\text{g}/\text{cm}^2$, Variationskoeffizient $VK = 4,4 \%$ und Probenanzahl = 4.

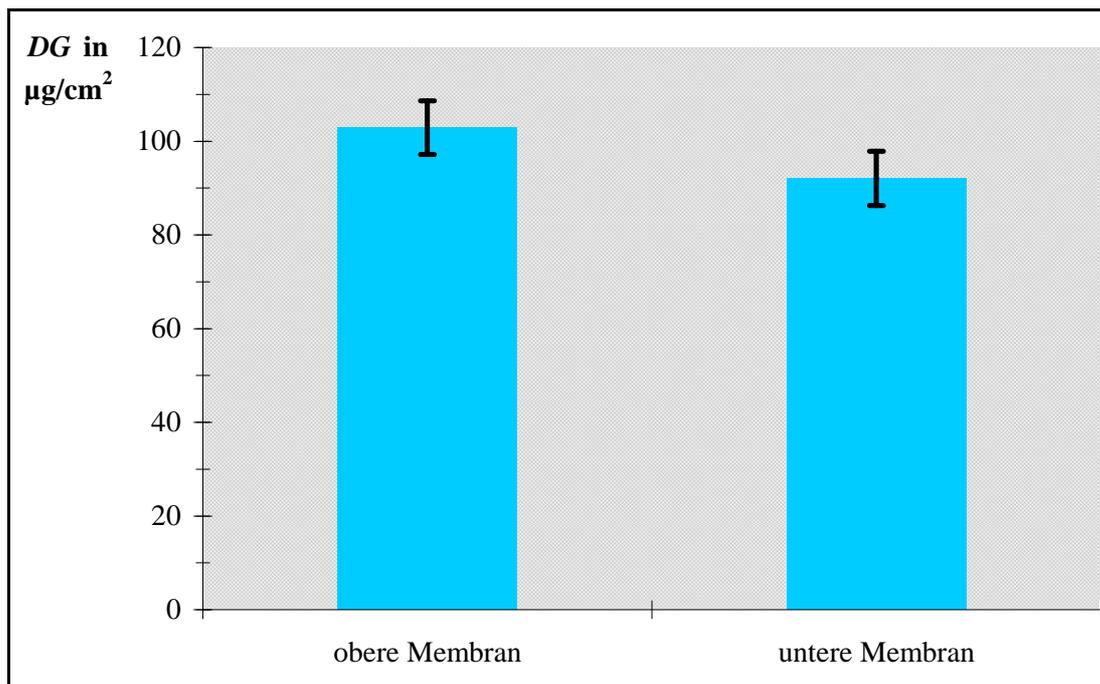


Abb. 5-50. Aufteilung des Gesamtfunktionalisierungsgrads (DG_{Gesamt}) auf die einzelnen Kernspurmembranen Typ 100 / 23. – UV-A-Bestrahlungszeit $t_{\text{UV-A}} = 2:30 \text{ min}$, Gesamtfunktionalisierungsgrad $DG_{\text{Gesamt}} = (195,0 \pm 11,5) \mu\text{g}/\text{cm}^2$, Variationskoeffizient $VK = 5,9 \%$ und Probenanzahl = 4.

Bei der Betrachtung der Abb. 5-49 für das Membranstapelsystem bestehend aus sechs Kernspurmembranen Typ 100 / 8 kann festgestellt werden, dass DG der einzelnen Membranen bis zur dritten Membran abnimmt, bei den nächsten beiden Membranen konstant ist und dann wieder zunimmt. Im Inneren des Membranstapels findet also eine *EDMA-MAA*-Polymerisation und somit auch ein Porenfüllen statt, welche aber mit zunehmender Eindringtiefe in den Membranstapel abnimmt. Der Unterschied von DG der vier inneren Kernspurmembranen liegt bei ungefähr 10 %.

Die Betrachtung der Abb. 5-50 für das Membranstapelsystem bestehend aus zwei Kernspurmembranen Typ 100 / 23 liefert ähnliche Erkenntnisse wie das Membranstapelsystem bestehend aus sechs Kernspurmembranen Typ 100 / 8. Auch hier findet im Inneren des Membranstapels eine *EDMA-MAA*-Polymerisation und somit auch ein Porenfüllen unter leichter Abnahme von DG mit zunehmender Eindringtiefe statt. Der Unterschied in DG ist kleiner 10 %.

Obwohl die beiden Membranstapel nahezu gleich dick sind, ist bei dem Membranstapelsystem bestehend aus sechs Kernspurmembranen Typ 100 / 8 DG_{Gesamt} ungefähr 40 % größer als beim Membranstapelsystem bestehend aus zwei Kernspurmembranen Typ 100 / 23.

Die Untersuchungen der Membranstapel zeigen, dass auch im Inneren einer Kernspurmembran eine *EDMA-MAA*-Polymerisation und somit ein Porenfüllen stattfindet.

5.3.4 Herstellung von NIP- und MIP-Kompositmembranen

Nachdem die Synthese von *EDMA-MAA*-NIP-Kompositmembranen (vgl. Kap. 5.3.2) aus Kernspurmembranen und *EDMA-MAA*-Monomerlösung kontrolliert und reproduzierbar möglich war, wurden dann *EDMA-MAA*-MIP-Kompositmembranen hergestellt. Im weiteren Text wird auf die Ergänzung *EDMA-MAA* weitestgehend verzichtet, wenn von NIP bzw. MIP die Rede ist, da hierfür immer dieses Monomersystem verwendet worden ist. Dabei sollte festgestellt werden, ob die Resultate der NIP-Kompositmembranen, besonders der Zusammenhang zwischen *DG* und t_{UV-A} , eins zu eins auf die MIP-Kompositmembranen übertragen werden können, und ob das Templat *Boc-Phe* Einfluss auf *DG* hat.

Um dies festzustellen, wurden NIP-Kompositmembranen und MIP-Kompositmembranen mit dem Templat *D-Boc-Phe* bzw. *L-Boc-Phe* bei gleicher t_{UV-A} hergestellt und dann *DG* miteinander verglichen. Für jeden Kernspurmembrantyp wurde t_{UV-A} so gewählt, dass t_{UV-A} der Zeit entspricht, die zum vollständigen Füllen der Poren in den Kernspurmembranen benötigt wird. Die entsprechenden t_{UV-A} wurden mit Hilfe der Tab. 5-23 und den Abb. 5-44 bis 5-48, die die Zusammenhänge zwischen *DG* und t_{UV-A} von NIP-Kompositmembranen für die einzelnen Kernspurmembrantypen darstellen, abgeschätzt. Da sich bei den NIP-Kompositmembranen herausgestellt hat, dass das verwendete Lösungsmittel Einfluss auf den Bildungsmechanismus des *EDMA-MAA*-Polymers hat, wurden sowohl *MeOH* als auch *CH₂Cl₂* untersucht. In den Abb. 5-51 und 5-52 sind die Resultate grafisch dargestellt.

Bei der Betrachtung der Abb. 5-51 und 5-52 ist bei allen verwendeten Kernspurmembrantypen zu erkennen, dass NIP- bzw. MIP-Kompositmembranen bei gleichem Membrantyp nahezu identische *DG*-Werte liefern. Die Reproduzierbarkeit ist in fast allen Fällen sehr gut. Das bedeutet, dass das Templat *Boc-Phe* keinen Einfluss auf die *EDMA-MAA*-Polymerisation und *DG* hat. Die Einstellung eines gewünschten *DG* durch vorherige Auswahl von t_{UV-A} ist auch unter Verwendung des Templats möglich. Außerdem können die Resultate der NIP-Kompositmembranen aus Kap 5.3.2 eins zu eins auf die MIP-Kompositmembranen übertragen werden.

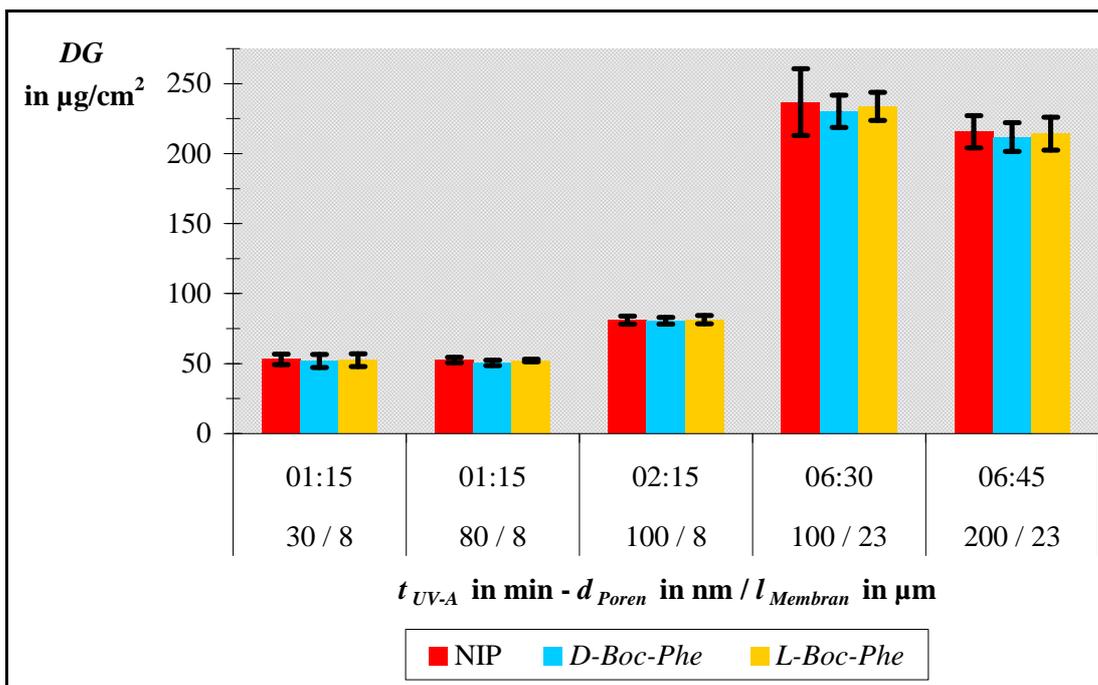


Abb. 5-51. Vergleich der Funktionalisierungsgrade (DG) der NIP- bzw. MIP-Kompositmembranen aus unterschiedlichen Typen von Kernspurmbranen im Lösungsmittel MeOH.

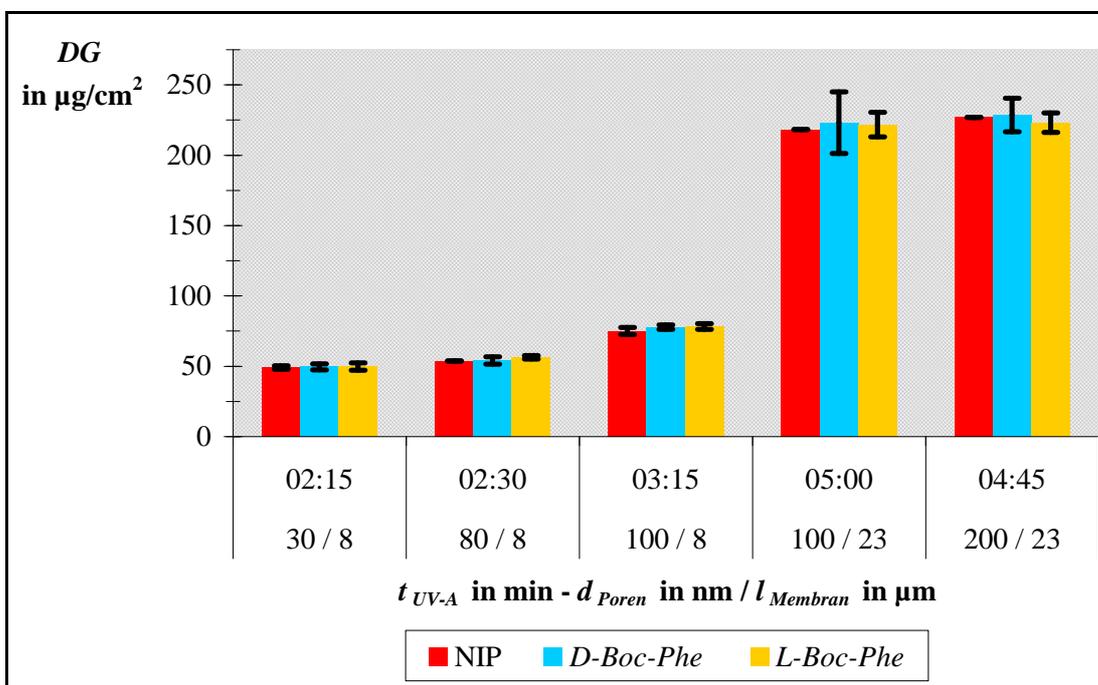


Abb. 5-52. Vergleich der Funktionalisierungsgrade (DG) der NIP- bzw. MIP-Kompositmembranen aus unterschiedlichen Typen von Kernspurmbranen im Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

Die Abb. 5-51 und 5-52 zeigen außerdem, dass kleinere DG -Werte in $MeOH$ schneller erreicht werden als in CH_2Cl_2 . Für größere DG -Werte verhält es sich genau umgekehrt. Dies ist ein Zeichen dafür, dass in $MeOH$ und CH_2Cl_2 unterschiedliche zeitabhängige $EDMA$ - MAA -Polymerisationen ablaufen.

Bei den Kernspurmembrantypen mit $l_{Membran} = 23 \mu m$ kann noch eine andere Beobachtung in den Abb. 5-51 und 5-52 gemacht werden. In $MeOH$ wird unter Verwendung der Kernspurmembraan Typ 100 / 23 bei kürzerer t_{UV-A} ein größerer DG erzielt als unter Verwendung der Kernspurmembraan Typ 200 / 23. In CH_2Cl_2 ist dieses Verhalten genau umgekehrt. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die Haftung zwischen $EDMA$ - MAA -Polymer und Membranoberfläche in $MeOH$ und CH_2Cl_2 unterschiedlich sein wird. CH_2Cl_2 scheint eine bessere Haftung zu bewirken als $MeOH$.

5.3.5 Herstellung von Kompositmembranen durch das Mehrschritt-Verfahren

Neben der Herstellung der $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen aus Kernspurmembranen und einer $EDMA$ - MAA -Monomerlösung in einem einstufigen Prozess wurden solche Kompositmembranen auch in einem Mehrschritt-Verfahren, also in einer mehrstufigen Polymerisation, hergestellt. Für dieses Verfahren gibt es zwei Gründe. Zum einen werden DG angestrebt, die in einem Bereich liegen, bei dem es in dem einstufigen Prozess zu Verklebungen zwischen Kernspurmembraan und Schutzfilter kommt. Eine reproduzierbare Synthese ist dann nicht mehr möglich, und die eingesetzte Kernspurmembraan kann beschädigt werden. Zum anderen gelangt durch den mehrstufigen Prozess immer wieder frische Monomerlösung in die Poren, was ein leichteres Porenfüllen bei größeren d_{Poren} bewirken könnte. In den Abb. 5-53 bis 5-56 sind die Resultate für die unterschiedlichen Membrantypen und Lösungsmittel dargestellt.

Bei der Betrachtung der DG -Zunahme in Abb. 5-53 ist zu erkennen, dass die Zunahme bei der 1. Bestrahlung mit $49 \mu g/cm^2$ am größten ist und bei den folgenden Beschichtungen immer nahezu gleich mit $(28,8 \pm 1,5) \mu g/cm^2$. Die Reproduzierbarkeit von DG ist mit Ausnahme der letzten Beschichtung sehr gut.

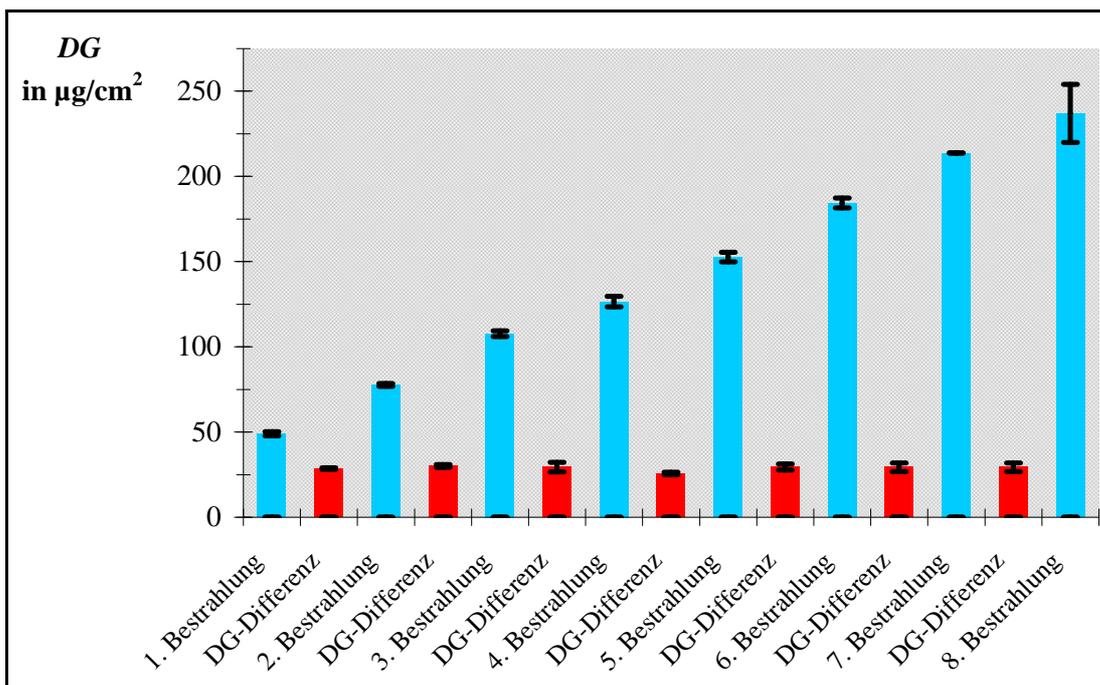


Abb. 5-53. Funktionalisierungsgrade (DG) durch Mehrschritt-Verfahren der EDMA-MAA-Polymerisation für Kernspurmembranen Typ30 / 8 im Lösungsmittel CH_2Cl_2 . – UV-A-Bestrahlungszeit ($t_{\text{UV-A}}$) pro Modifizierung 2:15 min.

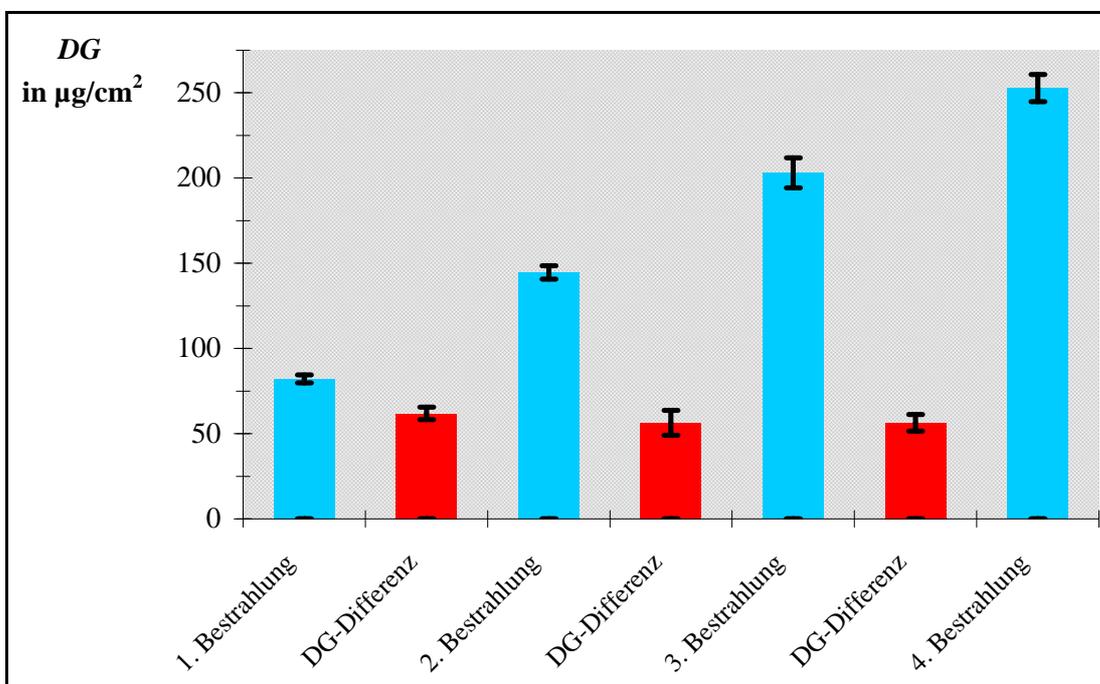


Abb. 5-54. Funktionalisierungsgrade (DG) durch Mehrschritt-Verfahren der EDMA-MAA-Polymerisation für Kernspurmembranen Typ 100 / 8 im Lösungsmittel MeOH. – UV-A-Bestrahlungszeit ($t_{\text{UV-A}}$) pro Modifizierung 2:15 min.

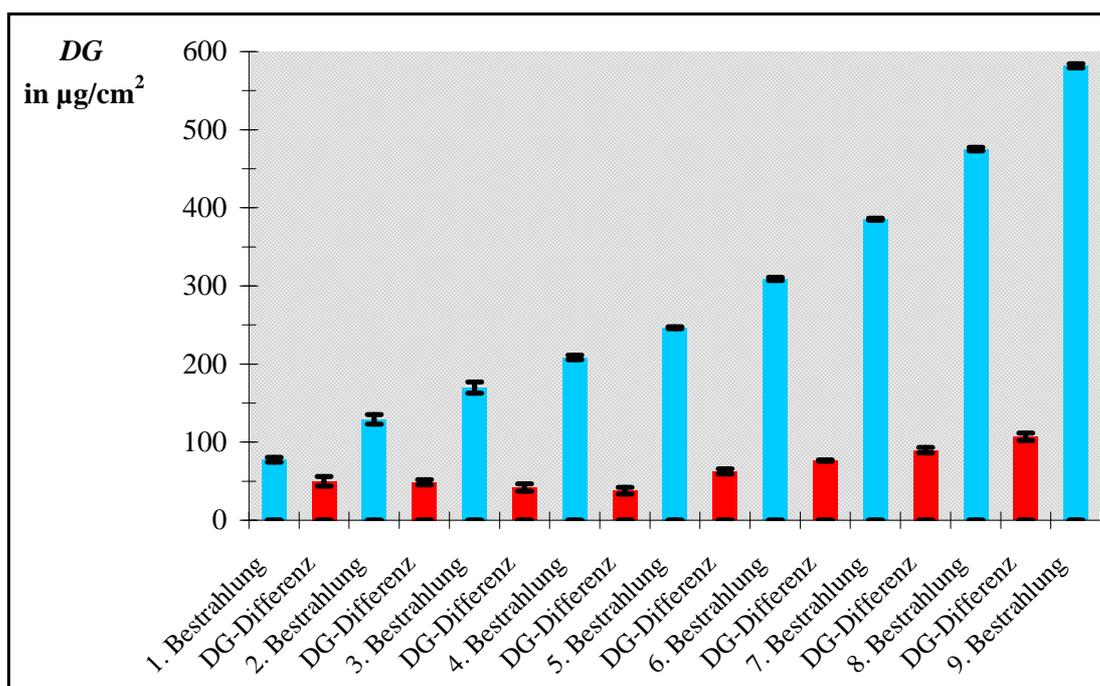


Abb. 5-55. Funktionalisierungsgrade (DG) durch Mehrschritt-Verfahren der EDMA-MAA-Polymerisation für Kernspurmembranen Typ 100 / 8 im Lösungsmittel CH_2Cl_2 . – UV-A-Bestrahlungszeit ($t_{\text{UV-A}}$) pro Modifizierung 3:15 min.

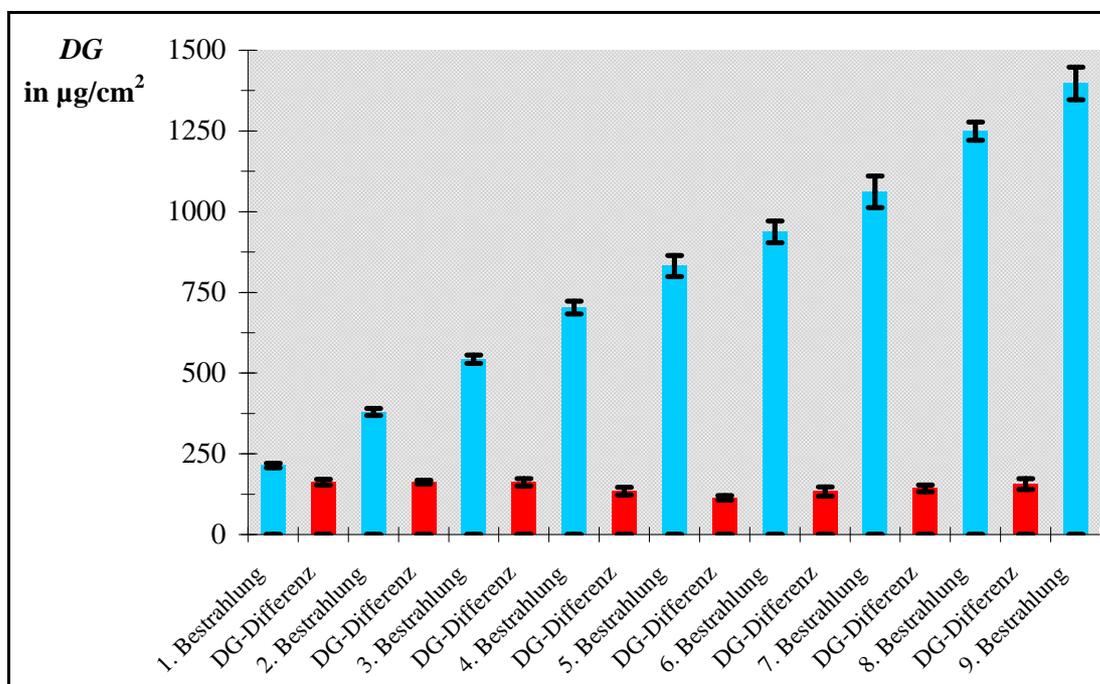


Abb. 5-56. Funktionalisierungsgrade (DG) durch Mehrschritt-Verfahren der EDMA-MAA-Polymerisation für Kernspurmembranen Typ 200 / 23 im Lösungsmittel MeOH. – UV-A-Bestrahlungszeit ($t_{\text{UV-A}}$) pro Modifizierung 6:45 min.

Bei der Betrachtung der *DG*-Zunahme in Abb. 5-54 sind zwei Interpretationen möglich. Im ersten Interpretationsansatz kann aufgezeigt werden, dass die Differenz der *DG*-Zunahme in den ersten drei Bestrahlungen abnimmt und dann konstant ist. Bei dem zweiten Interpretationsansatz kann unter Berücksichtigung der Bestimmungsgenauigkeit von *DG* ab der 2. Bestrahlung von einer konstanten *DG*-Zunahme von $(58,2 \pm 3,2) \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ausgegangen werden. Bei beiden Interpretationsvarianten ist aber festzustellen, dass die 1. Bestrahlung mit $82 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ deutlich größer ist als die übrigen, und dass die Reproduzierbarkeit von *DG* bei jedem Bestrahlungsschritt sehr gut ist.

Bei der Betrachtung der *DG*-Zunahme in Abb. 5-55 ist zu erkennen, dass ΔDG in den ersten fünf Bestrahlungen ständig abnimmt und ab der 6. Bestrahlung dann wieder stetig zunimmt. Die Reproduzierbarkeit von *DG* ist in jedem Bestrahlungsschritt sehr gut.

Bei der Betrachtung der *DG*-Zunahme in Abb. 5-56 kann folgendes Verhalten beobachtet werden. Nach der größten *DG*-Zunahme während der 1. Bestrahlung ist die *DG*-Zunahme in den Bestrahlungen zwei bis vier konstant und kleiner als im ersten Schritt. Bei den Bestrahlungen fünf und sechs kommt es zu einer stetigen Abnahme bei ΔDG , und nach der 6. Bestrahlung steigt ΔDG wieder stetig an. Auch in dieser Versuchsreihe ist die Reproduzierbarkeit von *DG* in allen Bestrahlungsschritten sehr gut.

In allen Untersuchungen des Mehrschritt-Verfahrens unter Verwendung verschiedener Kernspurmembrantypen und Lösungsmittel hat sich gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit von *DG* in allen Bestrahlungsschritten sehr gut ist. Daher kann dieses Mehrschritt-Verfahren als gute Synthesevariante zur Herstellung von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit größeren *DG*-Werten genutzt werden. Es können diese *DG* synthetisiert werden, ohne dass es zum Verkleben zwischen Kernspurmembran und Schutzfilter kommt oder zur Beschädigung der Kernspurmembran.

5.3.6 Herstellung von Kompositmembranen ohne Sandwich-Schutzmethode

Nach der Untersuchung der Herstellung von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen unter Verwendung der Sandwich-Schutzmethode wurde analysiert, ob das Filterpapier wirklich die Ablagerung von *EDMA-MAA*-Polymer auf der Kernspurmembranoberfläche verhindert bzw. reduziert oder eine andere Wirkung auf die Synthese hat.

Zunächst wurde die Synthese der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Filterschutz im Crosslinker durchgeführt. Der Crosslinker ohne Filterpapier (vgl. Abb. 5-1) und die UV-Anlage mit Filterpapier 593 (vgl. Abb. 5-3) besitzen ähnlich Strahlungsintensitäten (I_{UV-A}), was dann einen Vergleich der *DG*-Werte ohne einen Einfluss durch I_{UV-A} ermöglicht.

Die Versuche zeigen jedoch, dass im Crosslinker keine Beschichtungsexperimente möglich sind. Versuche mit Kernspurmembranen haben keine Ablagerung von *EDMA-MAA*-Polymer auf der Kernspurmembran erzeugt. Auch Versuche, bei der nur die methanolische *EDMA-MAA*-Monomerlösung bis zu 20 min belichtet wurde, haben keine Polymerisation in Form einer Trübung der Lösung geliefert. Der Crosslinker ist also nicht geeignet für eine Polymerisation des hier verwendeten Systems mit *BEE* als Photoinitiator.

Da im Crosslinker keine Polymerisation mit *BEE* möglich ist, wurde die Synthese von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Verwendung der Sandwich-Schutzmethode dann in der UV-Anlage versucht. Die Versuchsbedingungen wurden so variiert, dass das eingesetzte Filterpapier keine Schutzfunktion mehr für die Kernspurmembranoberfläche hat, I_{UV-A} aber weiter nahezu identisch mit der Synthese unter Verwendung der Sandwich-Schutzmethode ist. Dazu wurde zum einen das Reaktionsgefäß aus Abb. 4-4 mit einem oder zwei Glasringen verwendet und zum anderen das Bulk-Reaktionsgefäß (vgl. Abb. 4-5). In der Tab. 5-24 sind die erhaltenen Resultate für *DG* incl. der Werte unter Verwendung der Sandwich-Schutzmethode für unterschiedliche Kernspurmembrantypen und Lösungsmittel aufgelistet.

Tab. 5-24. Übersicht über Funktionalisierungsgrade (*DG*) von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren in UV-Anlage.

Membran	d_{Poren} in nm / l_{Membran} in μm	t_{UV-A} in min / Lösungsmittel	<i>DG</i> in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (VK in %) [Probenanzahl]			
			Sandwich-Schutzmethode	1 Glasring	2 Glasringe	Bulk-Gefäß
30 / 8		1:15 <i>MeOH</i>	53,1 ± 3,8 (7,1) [4]	3,9 ± 1,3 (32,6) [2]	4,5 ± 0,4 (9,4) [2]	
100 / 23		6:30 <i>MeOH</i>	236,8 ± 23,8 (10,0) [4]	7,2 ± 1,7 (23,6) [2]	10,8 ± 3,4 (31,4) [2]	
100 / 8		2:15 <i>MeOH</i>	81,0 ± 2,9 (3,6) [11]	3,2 ± 0,9 (28,6) [4]	3,4 ± 1,1 (32,4) [5]	10,7 ± 1,0 (9,6) [4]
100 / 8		3:30 <i>CH₂Cl₂</i>	80 ^{a)}		12,8 ± 3,6 (28,6) [5]	8,9 ± 2,1 (23,7) [4]

a) abgeleitet aus Abb. 5-46.

Die Tab. 5-24 zeigt, dass die Synthese von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Verwendung der Sandwich-Schutzmethode in der UV-Anlage bei allen Versuchen deutlich kleinere *DG* liefert als mit Verwendung der Sandwich-Schutzmethode. Zwischen den einzelnen Reaktionsgefäßen gibt es leichte Unterschiede, die jedoch hier nicht weiter von Interesse sind. In allen Fällen ermöglicht bzw. fördert das Filterpapier unter den gewählten Versuchsbedingungen erst eine *EDMA-MAA*-Polymerisation bzw. Beschichtung der Kernspurmembran.

Die Versuche zur Herstellung von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Verwendung der Sandwich-Schutzmethode liefern zum einen das Resultat, das der Crosslinker nicht geeignet ist für die Polymerisationen einer *EDMA-MAA*-Monomerlösung mit *BEE* als Photoinitiator. Zum anderen zeigt sich, dass der Einsatz des Filterpapiers in der UV-Anlage als Schutz der Kernspurmembranoberfläche Einfluss auf die *EDMA-MAA*-Polymerisation und *DG* hat. Durch den Filterschutz wird eine effiziente Polymerisation erst ermöglicht.

5.4 Synthese von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit Vormodifizierung

5.4.1 Vormodifizierung der Kernspurmembranen mit *PEG(400)-MA*

5.4.1.1 Allgemeines Vorgehen

Wie die Untersuchungen der hergestellten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen in Kap. 5.5.2 zeigen, sind diese *EDMA-MAA*-Kompositmembranen nur bis ca. 20 bar druckstabil. Bei höheren Drücken wird das *EDMA-MAA*-Polymer aus den Poren teilweise entfernt. Um dies zu vermeiden, muss eine verbesserte Verankerung des *EDMA-MAA*-Polymers mit der Kernspurmembranoberfläche erzeugt werden.

Um die Stabilität der *EDMA-MAA*-Kompositmembran zu erhöhen, wurde mit dem Monomer Poly(ethylenglycol)_{MW=400}-monomethacrylat (*PEG(400)-MA*) durch eine Pfropfcopolymerisation eine polymere „Bürsten“-Struktur auf der Membranoberfläche erzeugt. In den „Bürsten“ kann sich dann das *EDMA-MAA*-Polymer besser verankern. *PEG(400)-MA* wurde verwendet, da es mit vielen Lösungsmitteln sowie auch den verwendeten Monomeren verträglich ist. Dadurch kann die „Bürsten“-Struktur erzeugt werden, die später nicht kollabiert. Vor der Pfropfcopolymerisation wurde Benzophenon (*BP*) als Photoinitiator an der Kernspurmembranoberfläche adsorbiert.

5.4.1.2 Vorversuche

Bevor die eigentliche Vormodifizierung der Kernspurmembranoberfläche mit der „Bürsten“-Struktur aus *PEG(400)-MA* stattfinden konnte, mussten neben der Bestimmung der Auswirkung der Extraktion auf die *BP*-Adsorption die günstigsten Bedingungen für die *BP*-Adsorption gefunden werden. Die zu variierenden Größen waren die Benzophenonkonzentration $c(BP)$ in acetonischer Lösung und die Trocknungsmethode. Bei $c(BP)$ standen 50 und 100 mmol/L in Aceton zur Auswahl. Bei der Trocknung der mit *BP*-Lösung getränkten Kernspurmembran, die für 1 h bei 45°C stattfand, wurde der Einfluss von Vakuum untersucht. Die erhaltenen Resultate für den Beschichtungsgrad (degree of coating, *DC*) für diese beiden untersuchten Variablen sind in Tab. 5-25 aufgelistet.

Tab. 5-25. Übersicht über Beschichtungsgrade (*DC*) von Benzophenon (*BP*) bei unterschiedlicher *BP*-Konzentration und Trocknungsmethode.

$c(BP)$ in mmol/L	Vakuum	DC in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (VK in %) [Probenanzahl]
100	nein	$64,7 \pm 16,4$ (25,3) [16]
100	ja	$29,1 \pm 2,5$ (8,4) [6]
50	nein	$31,1 \pm 7,0$ (22,6) [6]
50	ja	$17,0 \pm 2,5$ (14,4) [6]

Wenn zunächst die beiden *DC* der unterschiedlichen $c(BP)$ ohne Vakuumtrocknung in Tab. 5-25 miteinander verglichen werden, ist zu erkennen, dass bei doppelter Konzentration auch *DC* doppelt so groß ist. Dies ist auch nach der Theorie zu erwarten gewesen. Die Reproduzierbarkeit ist in beiden Fällen mit einem *VK* von ungefähr 25 % schlecht. Eine *BP*-Adsorption ohne Vakuumtrocknung ist daher nicht geeignet, um *DC* von *BP* mit guter Reproduzierbarkeit zu erhalten.

Wenn dann die beiden *DC* der unterschiedlichen $c(BP)$ mit Vakuumtrocknung in Tab. 5-25 verglichen werden, ist auch hier zu erkennen, dass bei doppelter Konzentration auch *DC* fast doppelt so groß ist. Bei diesen beiden Varianten beträgt die Standardabweichung für *DC* nur $2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, was auf eine gute Reproduzierbarkeit hindeutet. Bei $c(BP) = 50$ mmol/L ergibt sich damit ein *VK* von 14 %, was befriedigend ist. Bei $c(BP) = 100$ mmol/L wird dagegen ein *VK* von 8 % erreicht, was eine gute Reproduzierbarkeit bedeutet. Durch die Vakuumtrocknung wird die Reproduzierbarkeit von *DC* von *BP* also deutlich verbessert. Bei gleicher Stan-

Standardabweichung liefert $c(BP) = 100$ mmol/L die bessere Reproduzierbarkeit für DC von BP , da hier VK kleiner ist.

Als abschließendes Resultat dieser Vorversuche zur Bestimmung der günstigsten Bedingungen für die BP -Adsorption kann festgestellt werden, dass die beste Reproduzierbarkeit von DC von BP mit $c(BP) = 100$ mmol/L in Aceton und mit einer anschließenden Vakuumtrocknung für 1 h bei 45 °C erzielt werden kann. Daher wurden in dieser Arbeit diese Bedingungen als Standard für die BP -Adsorption festgelegt.

Neben der Auswahl der günstigsten Bedingungen für die BP -Adsorption wurde in diesen Vorversuchen untersucht, wie sich das adsorbierte BP bei einer späteren Extraktion mit $MeOH$ verhält. Dies ist von Interesse, um später eindeutige Aussagen über den DG der Vor-modifizierung mit $PEG(400)$ - MA treffen zu können. Wie bei allen anderen Extraktionen in dieser Arbeit betrug die Extraktionsdauer 5 h (incl. Aufheizphase). Es wurden verschiedene DC von BP vor der Extraktion untersucht. In Abb. 5-57 sind die Werte für DC von BP vor und nach der Extraktion der einzelnen Versuche grafisch dargestellt.

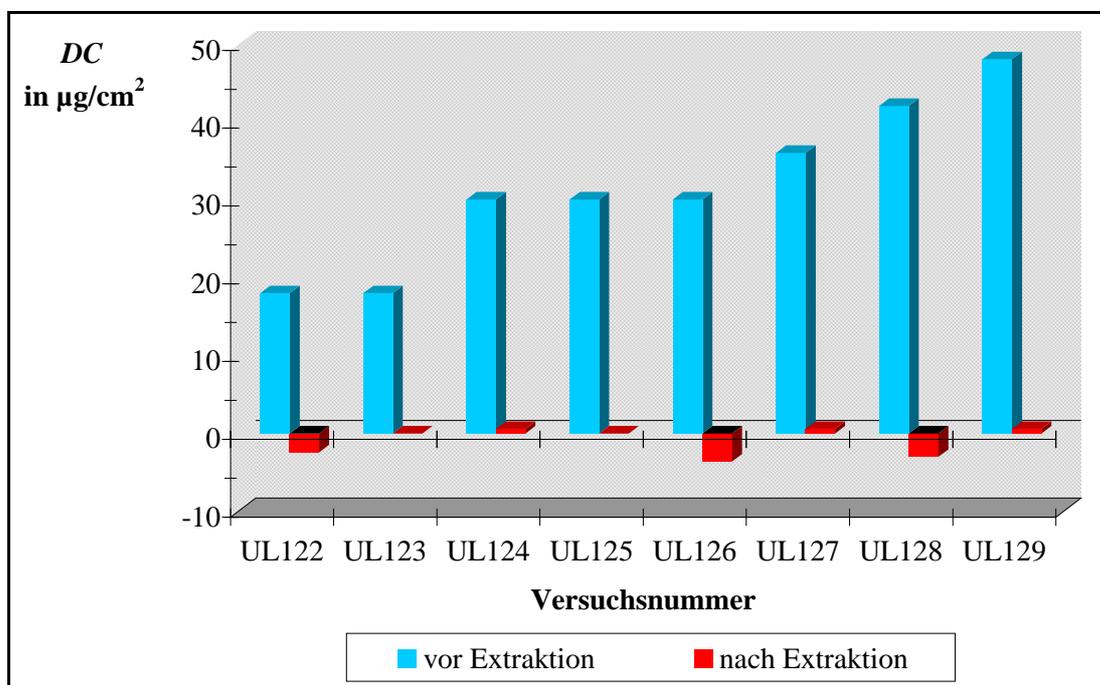


Abb. 5-57. Vergleich der Beschichtungsgrade (DC) von Benzophenon (BP) vor und nach der Extraktion mit Methanol ($MeOH$).

Aus der Betrachtung der Abb. 5-57 können folgende Ergebnisse abgeleitet werden, die für die spätere Vormodifizierung der Kernspurmembranen mit *PEG(400)-MA* von Bedeutung sind. Die Einzelversuche zeigen, dass DC von BP nach der Extraktion in allen Fällen nahezu 0 ist, und dies unabhängig von DC von BP vor der Extraktion. Für DC von BP nach der Extraktion ergibt sich ein Mittelwert von $(-0,9 \pm 1,8) \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Das zeigt, dass das an der Kernspurmembranoberfläche adsorbierte BP während der Extraktion vollständig abgelöst wird und nichts mehr haften bleibt. Der negative DC besagt, dass die Basismembran minimal leichter geworden ist, und zwar im Mittel um $\Delta m_{\text{Membran}} = (-0,015 \pm 0,030) \text{ mg}$. Diese minimale Abweichung von 0 kann weitestgehend mit der Wägegenauigkeit und Standardabweichung erklärt werden. In einzelnen Fällen kann es zu minimalsten Auflösungen der Basismembran kommen, die aber vernachlässigt werden können. Insgesamt kommt es also zu keiner Veränderung der Basismembran.

Die Extraktionsversuche zeigen also, dass das adsorbierte BP vollständig von der Kernspurmembranoberfläche abgelöst wird, und dass die Basismembran durch die Tränkung mit acetonischer BP -Lösung und späterer Extraktion nicht verändert wird. Die später erhaltenen DG der Vormodifizierungen sind also ausschließlich auf das *PEG(400)-MA*-Polymer zurückzuführen und nicht auf eine Änderung der Basismembran.

5.4.1.3 Zusammenhang zwischen Funktionalisierungsgrad und UV-A-Bestrahlungszeit

Zur Vormodifizierung der Kernspurmembranoberfläche, an der vorher bereits BP adsorbiert worden war, wurde eine mit BP gesättigte 5%-ige *PEG(400)-MA*-Lösung in Wasser verwendet. Da es sich nur um eine Vormodifizierung handeln sollte, wurden recht kleine DG angestrebt. In der Abb. 5-58 ist das zeitabhängige Verhalten von DG gegen t_{UV-A} dargestellt.

Bei der Betrachtung der Abb. 5-58 sind zwei Bereiche auszumachen. Der erste Bereich liegt zwischen 0 und 2 min. In diesem Bereich liegt ein lineares Verhalten zwischen t_{UV-A} und DG der *PEG(400)-MA*-Polymerisation vor. Der zweite Bereich liegt bei größeren t_{UV-A} und liefert DG , die kleiner sind als die zu erwartenden aus der Extrapolation des ersten Bereichs. Im Großen und Ganzen kann DG der *PEG(400)-MA*-Polymerisation über t_{UV-A} gut eingestellt werden.

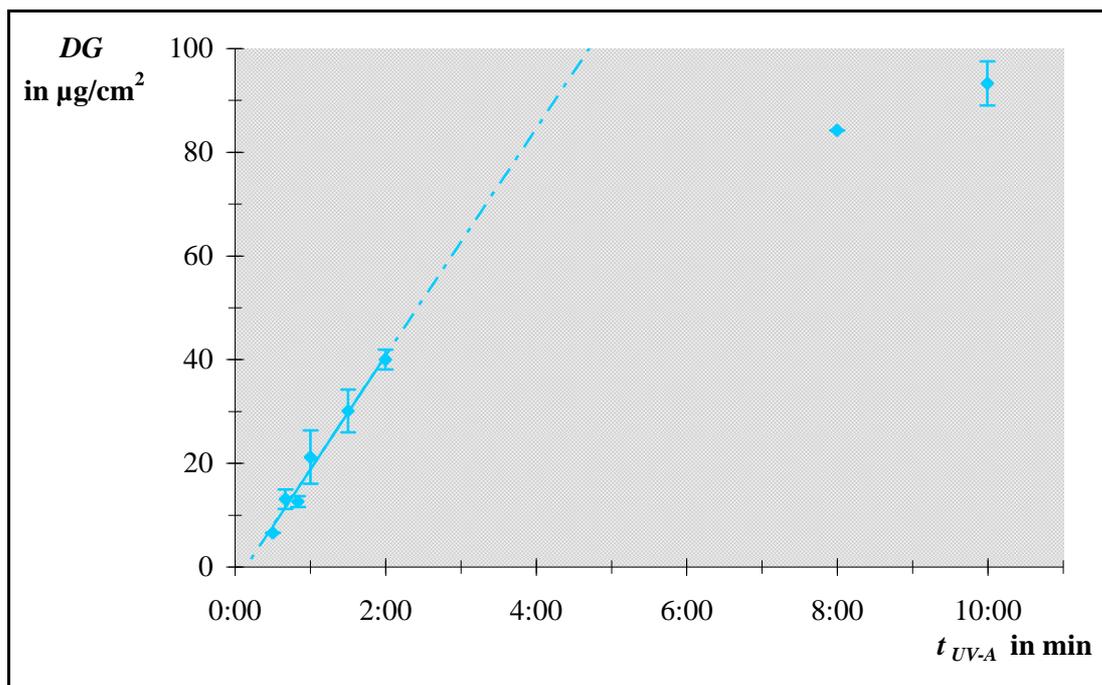


Abb. 5-58. Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrads (DG) der $PEG(400)$ - MA -Polymerisation von der UV - A -Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) für Kernspurmembranen Typ 30 / 8 in wässriger Lösung.

Da es sich bei der $PEG(400)$ - MA -Polymerisation nur um eine Vormodifizierung der Kernspurmembranoberfläche handeln soll, werden nur kleine DG für die Kernspurmembranen Typ 30 / 8 benötigt. Der dafür notwendige t_{UV-A} -Bereich liegt zwischen 0 und 2 min, was einen maximalen DG von $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ liefert. Da in diesem Bereich ein lineares Verhalten zwischen t_{UV-A} und DG besteht, kann DG leicht aus t_{UV-A} ermittelt werden. Wie bei der $EDMA$ - MAA -Polymerisation kann also DG auch hier über t_{UV-A} justiert werden. Die Resultate der $EDMA$ - MAA -Polymerisation für andere Kernspurmembrantypen lassen die Vermutung zu, dass auch bei der $PEG(400)$ - MA -Polymerisation mit anderen Kernspurmembrantypen DG im benötigten Bereich über t_{UV-A} eingestellt werden kann.

5.4.2 $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen mit $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung

Basierend auf den bisher erhaltenen Daten wurden $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8 mit $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung der Kernspurmembranoberfläche hergestellt. Das Verhältnis von $PEG(400)$ - MA -Polymer zu $EDMA$ - MAA -Polymer wurde über die beiden zugehörigen t_{UV-A} variiert, wobei der $PEG(400)$ - MA -Anteil

(Vormodifizierung) immer der kleinere war. In den Tab. 5-26 und 5-27 sind die erhaltenen Resultate für die beiden verwendeten Lösungsmittel aufgelistet.

Tab. 5-26. Übersicht über *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit vorheriger *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8 im Lösungsmittel CH_2Cl_2 . – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

t_{UV-A} in min		DG in $\mu g/cm^2$			Anteil in %	
<i>PEG-MA</i>	<i>EDMA-MAA</i>	<i>PEG-MA</i>	<i>EDMA-MAA</i>	Gesamt	<i>PEG-MA</i>	<i>EDMA-MAA</i>
2:00	2:30	41,4 ± 1,7 (4,2)	67,2 ± 2,8 (4,1)	108,7 ± 0,7 (0,6)	38,2	61,8
1:30	2:30	33,2 ± 1,5 (4,5)	65,9 ± 2,8 (4,3)	99,1 ± 2,5 (2,5)	33,5	66,5

Tab. 5-27. Übersicht über *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit vorheriger *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8 im Lösungsmittel $MeOH$. – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

t_{UV-A} in min		DG in $\mu g/cm^2$			Anteil in %	
<i>PEG-MA</i>	<i>EDMA-MAA</i>	<i>PEG-MA</i>	<i>EDMA-MAA</i>	Gesamt	<i>PEG-MA</i>	<i>EDMA-MAA</i>
0:30	2:40	6,6 ± 0,0 (0,0)	91,0 ± 4,2 (4,6)	97,6 ± 3,0 (3,1)	6,8	93,2
0:40	2:30	12,2 ± 0,9 (7,5)	93,6 ± 2,1 (2,3)	105,8 ± 2,0 (1,9)	11,6	88,4
0:50	2:20	12,6 ± 1,0 (8,3)	85,3 ± 1,9 (2,3)	97,9 ± 1,7 (1,7)	12,9	87,1
1:00	2:30	16,8 ± 1,7 (10,1)	96,1 ± 3,7 (3,8)	113,0 ± 6,7 (5,7)	14,9	85,1
1:30	2:00	25,9 ± 1,0 (4,0)	87,9 ± 6,7 (7,6)	113,7 ± 7,7 (6,8)	22,7	77,3
2:00	1:45	38,7 ± 0,8 (2,0)	72,1 ± 1,3 (7,9)	110,7 ± 1,1 (1,0)	34,9	65,1

Bei den in CH_2Cl_2 synthetisierten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen in Tab. 5-26 mit vorheriger *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung zeigt sich, dass bei gleicher t_{UV-A} die Werte für DG des *EDMA-MAA*-Polymers etwas größer sind als unter gleichen Bedingungen ohne *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung. Die Ursache wird vermutlich eine bessere Verankerung des *EDMA-MAA*-Polymers mit der Kernspurmembran durch die *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung sein.

Bei Verwendung von *MeOH* in Tab. 5-27 ist dieser Trend nicht so eindeutig. Es zeigt sich, dass das Verhältnis von *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung zu *EDMA-MAA*-Polymer über die beiden Werte für t_{UV-A} gut vorgegeben und eingestellt werden kann.

Die Herstellung der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit vorheriger *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung zeigt, dass auch mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung der Wert von DG für den *EDMA-MAA*-Anteil über t_{UV-A} mit einer guten Reproduzierbarkeit eingestellt werden kann. Dies gilt unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel.

5.5. Charakterisierung der Kompositmembranen

5.5.1 Kontaktwinkelmessungen

Die *EDMA-MAA*-Kompositmembranen und die mit *PEG(400)-MA* vormodifizierten Kernspurmbranen wurden mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen charakterisiert, um festzustellen, ob eine *EDMA-MAA*-Modifizierung bzw. *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung stattgefunden hat. Wenn diese stattfindet, ändert sich der Kontaktwinkel (θ). Da für die Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmbranen aus *PET* kein θ in der Literatur zu finden war, wurde dieser zunächst bestimmt. Der aus den Einzelmessungen erhaltene Mittelwert für θ beträgt

$$\theta = 51,1^\circ \pm 1,3^\circ; \quad VK = 2,5 \%; \quad \text{Probenanzahl} = 6.$$

In Abb. 5-59 sind die Auftragungen θ gegen DG für die untersuchten Systeme dargestellt. Die Abb. 5-59 zeigt deutlich, dass mit steigendem DG der *EDMA-MAA*-Polymerisation auch θ größer wird. Die Abb. 5-59 zeigt ebenfalls, dass mit steigendem DG der *PEG(400)-MA*-Polymerisation θ kleiner wird. Mit steigendem DG verringert sich jedoch die weitere Abnahme von θ und scheint gegen einen konstanten Wert für θ zu konvergieren. Es zeigt sich, dass anhand von θ leicht festgestellt werden kann, ob eine *EDMA-MAA*-Modifizierung oder eine *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung der *PET*-Kernspurmbran stattgefunden hat.

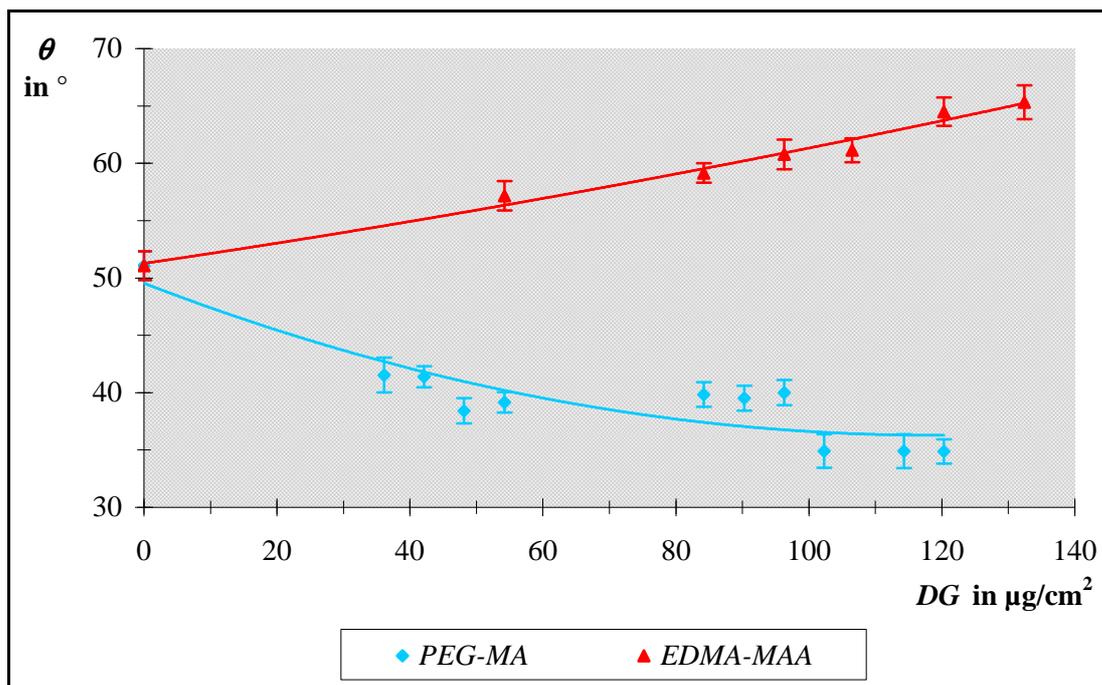


Abb. 5-59. Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel (θ) und Funktionalisierungsgrad (DG) von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen bzw. von *PEG(400)-MA*-vorbeschichteten Kernspurmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8.

5.5.2 Stabilität

Zur Bestimmung der Stabilität von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Vormodifizierung wurden Druckstabilitätstests durchgeführt. Diese dienen zur Überprüfung, wie gut das *EDMA-MAA*-Polymer mit der Kernspurmembran verbunden war. Für die gleiche *EDMA-MAA*-Kompositmembran ohne Vormodifizierung wurde der Gasvolumenfluss (J_V) mehrmals nacheinander in Abhängigkeit von einem ansteigenden Differenzdruck (Δp) gemessen.

Bei den Untersuchungen von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Vormodifizierung, hergestellt aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8, zeigte sich, dass bei aufeinander folgenden Messungen bis 20 bar keine Änderungen in J_V auftreten. Bis zu diesem Δp sind diese *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Vormodifizierung also stabil. Bei Δp größer 20 bar kommt es bei aufeinander folgenden Messungen aber zu Änderungen in J_V , was als Zeichen für eine Instabilität der *EDMA-MAA*-Kompositmembran ohne Vormodifizierung gewertet werden kann. Daher wurde folgende Messroutine für Stabilitätstests festgelegt. Zunächst werden die zu untersuchenden *EDMA-MAA*-Kompositmembranen vier Mal bis 20 bar vermessen und anschließend vier Mal bis 35 bar.

In der Abb. 5-60 sind die erhaltenen J_V - Δp -Verläufe für aufeinander folgende Messungen einer *EDMA-MAA*-Kompositmembran ohne Vormodifizierung grafisch dargestellt. Die für die verwendete *EDMA-MAA*-Kompositmembran, hergestellt aus einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8, wichtigen Daten sind in Tab. 5-28 aufgelistet.

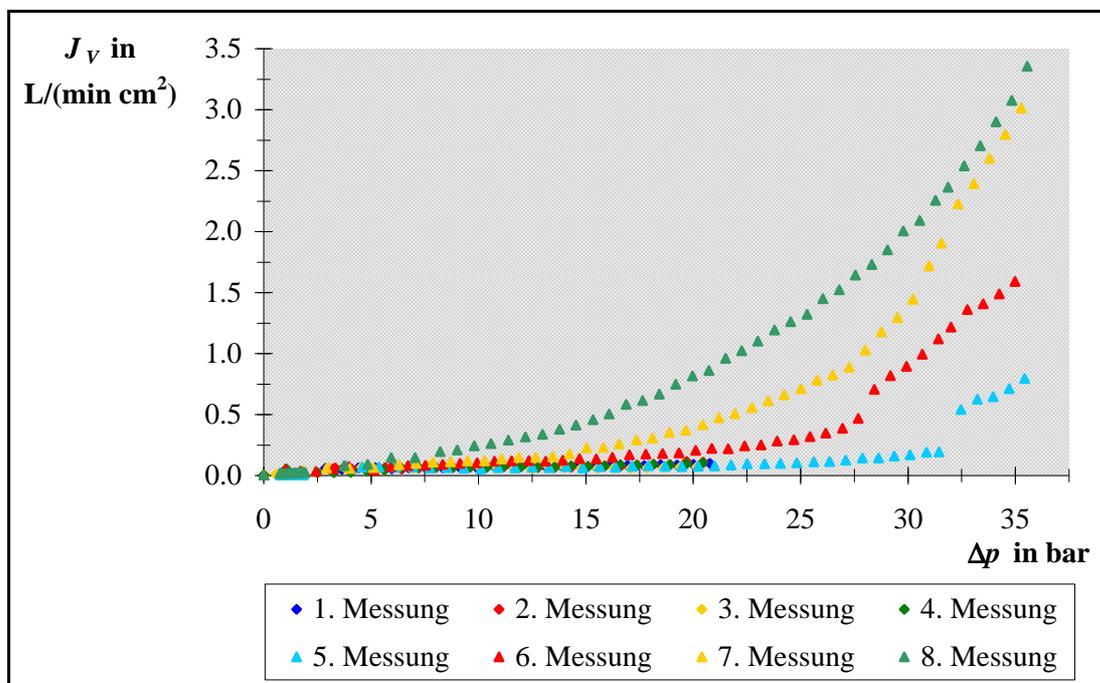


Abb. 5-60. Gasvolumenfluss (J_V)-Druck (Δp)-Verläufe einer *EDMA-MAA*-Kompositmembran *ohne* Vormodifizierung, hergestellt aus einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8, zur Charakterisierung der Stabilität. – Messungen 1 ... 4: bis 20 bar; Messungen 5 ... 8: bis 35 bar.

Tab. 5-28. Übersicht über wichtige Daten einer *EDMA-MAA*-Kompositmembran *ohne* Vormodifizierung, hergestellt aus einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8.

Versuchs-Nr.	Basismembraan		vor Stabilitätstest		nach Stabilitätstest	
	m_{Membran} in mg	$L_P^{\text{a)}}$ in L/(min cm ² bar)	DG in µg/cm ²	DG-Verhältnis PEG(400)-MA : EDMA-MAA in %	DG in µg/cm ²	ΔDG in µg/cm ²
UL147	17,47	0,1479	110,7	0 : 100	72,8	-37,9

a) theoretischer Wert; berechnet mit Hilfe von Tab. 5-12 aus m_{Membran} .

Bei der Betrachtung der Messungen bis 20 bar (Messungen 1 ... 4) in Abb. 5-60 ist zu erkennen, dass die einzelnen J_V - Δp -Verläufe identisch sind. Die aufeinander folgenden Messungen verändern die J_V - Δp -Verläufe und somit auch die *EDMA-MAA*-Kompositmembran nicht.

Unter diesen Bedingungen sind die *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Vormodifizierung also stabil. Dagegen ist bei der Betrachtung der folgenden Messungen bis 35 bar (Messungen 5 ... 8) gut zu erkennen, dass mit zunehmender Messung ein immer größerer Anstieg in den J_V - Δp -Verläufen zu beobachten ist. Die stetige Zunahme von J_V wird durch Öffnen von geschlossenen Poren erzeugt. Dies wiederum wird durch fortwährendes Entfernen von *EDMA-MAA*-Polymer bei größeren Δp aus der *EDMA-MAA*-Kompositmembran verursacht, was auch durch die Abnahme von DG in Tab. 5-28 belegt wird. Als Ergebnis stellt sich also heraus, dass die *EDMA-MAA*-Kompositmembran ohne Vormodifizierung unter diesen Bedingungen nicht mehr druckstabil ist.

Wie die *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Vorbeschichtung wurden auch die *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit *PEG(400)-MA*-Vorbeschichtung der bereits oben beschriebenen Messroutine für Stabilitätstest unterworfen, um festzustellen, ob die *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung eine Verbesserung der Stabilität bewirkt. In der Abb. 5-61 sind die erhaltenen J_V - Δp -Verläufe für eine *EDMA-MAA*-Kompositmembran mit Vormodifizierung dargestellt. Die Tab. 5-29 enthält wichtige Daten für die verwendete *EDMA-MAA*-Kompositmembran mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung, hergestellt aus einer Kernspurmembran Typ 30 / 8.

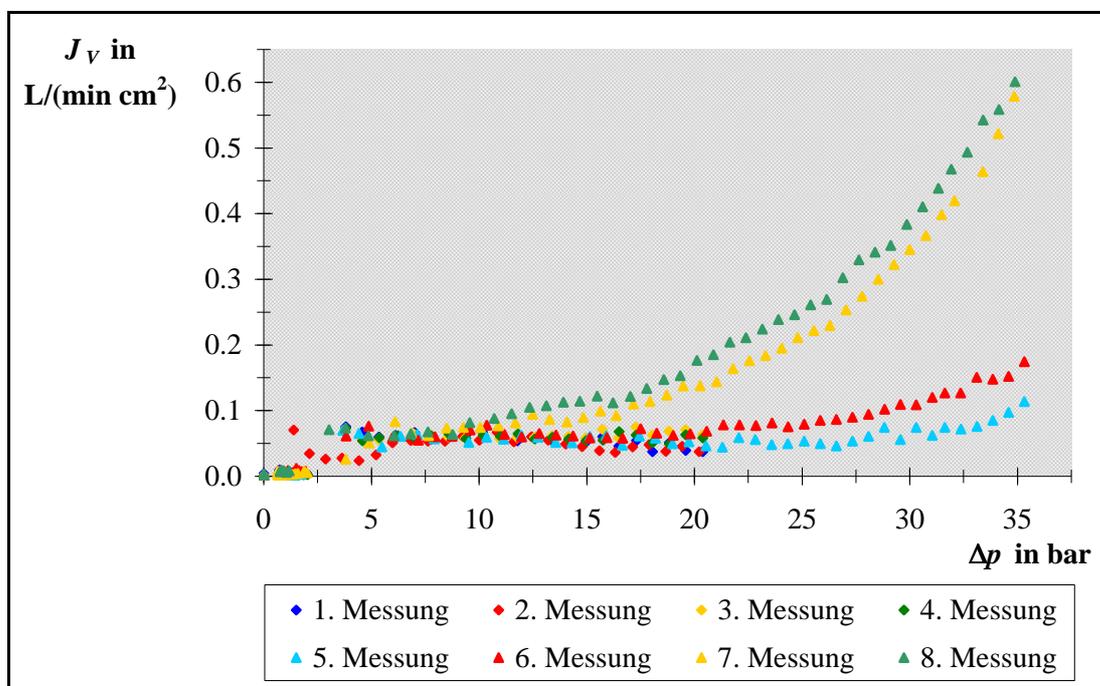


Abb. 5-61. Gasvolumenfluss (J_V)-Druck (Δp)-Verläufe einer *EDMA-MAA*-Kompositmembran mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung, hergestellt aus einer Kernspurmembran Typ 30 / 8, zur Charakterisierung der Stabilität. – Messungen 1 ... 4: bis 20 bar; Messungen 5 ... 8: bis 35 bar.

Tab. 5-29. Übersicht über wichtige Daten einer *EDMA-MAA-Kompositmembran mit PEG(400)-MA-Vormodifizierung*, hergestellt aus einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8.

Versuchs-Nr.	Basismembraan		vor Stabilitätstest		nach Stabilitätstest	
	m_{Membran} in mg	$L_P^{\text{a)}}$ in L/(min cm ² bar)	DG in µg/cm ²	DG -Verhältnis <i>PEG(400)-MA</i> : <i>EDMA-MAA</i> in %	DG in µg/cm ²	ΔDG in µg/cm ²
UL170	17,55	0,1422	111,9	34 : 66	101,1	-10,8

a) theoretischer Wert; berechnet mit Hilfe von Tab. 5-12 aus m_{Membran} .

Bei der Betrachtung der Messungen bis 20 bar (Messungen 1 ... 4) in Abb. 5-61 ist ebenfalls zu erkennen, dass die einzelnen J_V - Δp -Verläufe identisch sind. Dies bedeutet, dass die *EDMA-MAA-Kompositmembran* mit Vormodifizierung nicht verändert wird und unter diesen Bedingungen stabil ist. Bei der Betrachtung der folgenden Messungen bis 35 bar (Messungen 5 ... 8) ist jedoch festzustellen, dass mit zunehmender Messung ein leichter Anstieg in den J_V - Δp -Verläufen zu beobachten ist. Auch hier wird die stetige Zunahme von J_V durch Öffnen von geschlossenen Poren infolge der Entfernung von *EDMA-MAA-Polymer* aus der Kompositmembran bei größeren Δp verursacht. Die leichte Abnahme von DG in Tab. 5-29 bestätigt dies. Die mit *PEG(400)-MA* vormodifizierte *EDMA-MAA-Kompositmembran* ist unter diesen Bedingungen auch nicht vollständig druckstabil.

Um eine eindeutige Aussage treffen zu können, ob die Vormodifizierung mit *PEG(400)-MA* zu einer Verbesserung der Druckstabilität der *EDMA-MAA-Kompositmembranen* führt, sind die J_V - Δp -Verläufe für die *EDMA-MAA-Kompositmembranen* mit und ohne *PEG(400)-MA-Vormodifizierung (VM)* in Abb. 5-62 zum besseren Vergleich direkt zusammen dargestellt.

Wenn zunächst die Daten der beiden verwendeten Basismembranen in Tab. 5-28 und 5-29 betrachtet werden, ist zu erkennen, dass diese nahezu identisch sind und somit gut miteinander verglichen werden können. Auch die hergestellten DG sind nahezu identisch und unterscheiden sich nur in ihrer Zusammensetzung. Nach den Stabilitätstests ist DG ohne *PEG(400)-MA-Vormodifizierung* deutlich kleiner als DG mit *PEG(400)-MA-Vormodifizierung*. Aus der *EDMA-MAA-Kompositmembran* ohne *PEG(400)-MA-Vormodifizierung* wird ungefähr das 3,5-fache an *EDMA-MAA-Polymer* entfernt, was ein Indiz für eine geringere Stabilität ist.

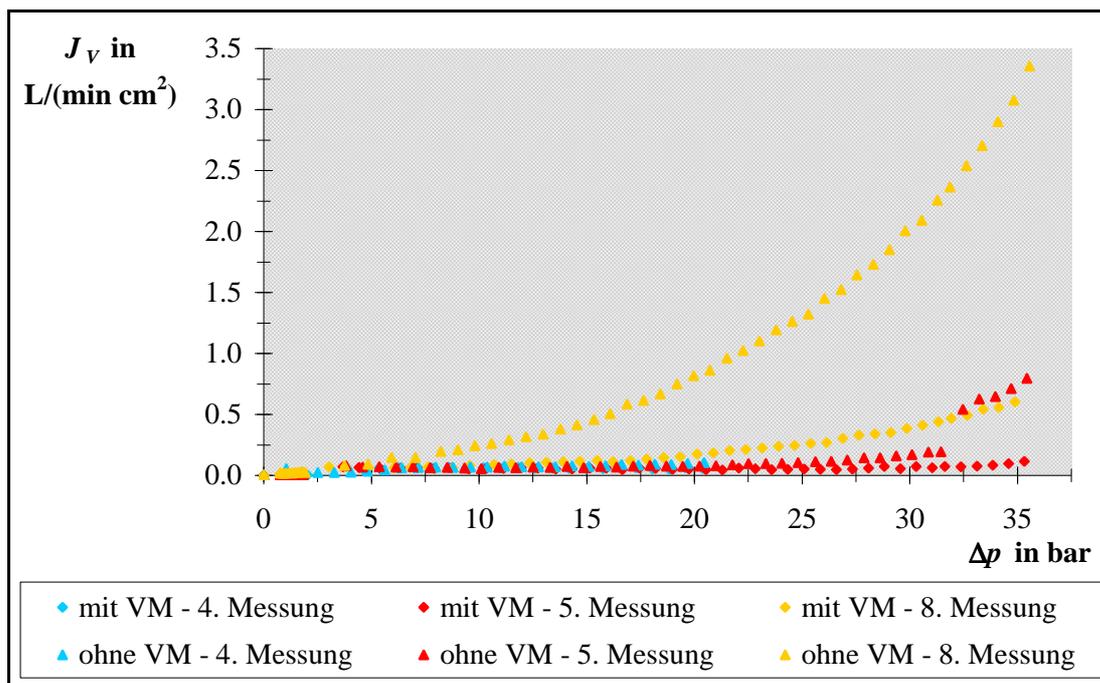


Abb. 5-62. Vergleich der Stabilität von EDMA-MAA-Kompositmembranen ohne und mit PEG(400)-MA-Vormodifizierung, hergestellt aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8, anhand von Gasvolumenfluss (J_V)-Druck (Δp)-Verläufen. – Messung 4: bis 20 bar; Messungen 5 & 8: bis 35 bar.

Beim Vergleich der J_V - Δp -Verläufe der EDMA-MAA-Kompositmembranen mit und ohne PEG(400)-MA-Vormodifizierung in Abb. 5-62 bis 20 bar (Messung 4) kann festgestellt werden, dass die beiden Verläufe identisch sind, und dass beide Membranen als dicht und stabil angesehen werden können. Beim Vergleich der J_V - Δp -Verläufe bis 35 bar (Messungen 5, 8) ist gut zu erkennen, dass J_V ohne PEG(400)-MA-Vormodifizierung sehr viel stärker ansteigt als mit PEG(400)-MA-Vormodifizierung. Da der Anstieg von J_V bei der EDMA-MAA-Kompositmembran mit PEG(400)-MA-Vormodifizierung nur ungefähr ein fünftel so groß ist wie ohne PEG(400)-MA-Vormodifizierung, kann festgestellt werden, dass hier weniger EDMA-MAA-Polymer entfernt worden ist und eine bessere Stabilität vorliegt.

Sowohl der Vergleich der Daten der EDMA-MAA-Kompositmembranen ohne und mit PEG(400)-MA-Vormodifizierung in Tab. 5-28 und 5-29 als auch der Vergleich der J_V - Δp -Verläufe in Abb. 5-62 liefern das Ergebnis, dass die PEG(400)-MA-Vormodifizierung zu einer deutlichen Verbesserung der Stabilität der EDMA-MAA-Kompositmembranen führt. Eine vollständige Stabilität konnte aber nicht erreicht werden.

5.5.3 REM-Aufnahmen

Zur Feststellung, wie sich das *EDMA-MAA*-Polymer auf bzw. in der Kernspurmembran ablagert, wurden von den *EDMA-MAA*-Kompositmembranen REM-Aufnahmen angefertigt. In den Abb. 5-63 bis 5-69 sind einige repräsentative Aufnahmen dieser *EDMA-MAA*-Kompositmembranen für unterschiedliche Kernspurmembrantypen und bei der Herstellung verwendeten Lösungsmittel abgebildet. Für einen einfacheren Vergleich ist auch immer eine zugehörige unmodifizierte Kernspurmembran mit dargestellt.

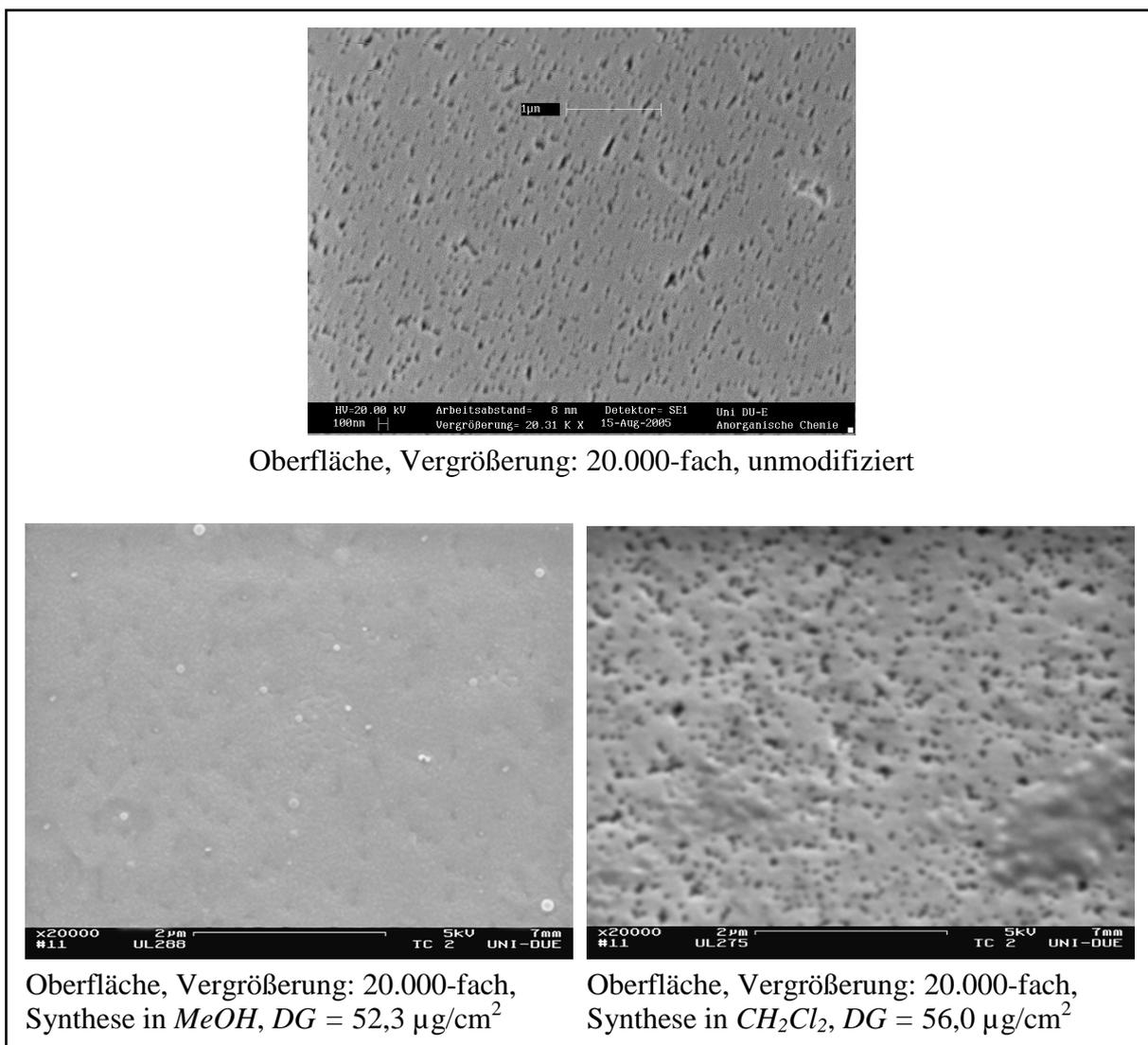
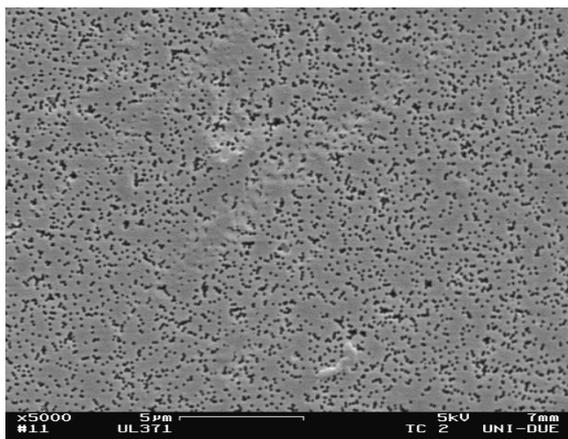


Abb. 5-63. *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8.

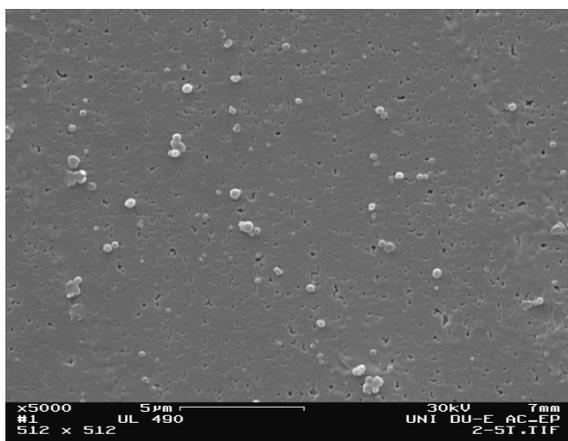
In der Abb. 5-63 sind in *MeOH* bzw. *CH₂Cl₂* hergestellte *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8 in einem Vergleich mit einer unmodifizierten Kernspurmembran Typ 30 / 8 dargestellt. Es wird direkt deutlich, dass in beiden Fällen eine Modifizie-

nung stattgefunden hat, die Morphologie der entstandenen Schichten aber unterschiedlich ist, obwohl *DG* nahezu identisch ist. Bei Verwendung von *MeOH* ist eine porenfreie Kompositmembran zu erkennen, auf der sich zusätzlich einige Polymerpartikel abgelagert haben. Dagegen ist bei Verwendung von CH_2Cl_2 immer noch eine Porenstruktur zu erkennen, die sich nicht signifikant von einer unmodifizierten Kernspurmembran Typ 30/ 8 unterscheidet. Von einer Änderung der Membranoberfläche und -struktur durch die erkennbaren Polymerablagerungen kann bei Verwendung von CH_2Cl_2 aber ausgegangen werden. Da in beiden Fällen keine aussagekräftigen Querschnittsaufnahmen existieren, kann nicht mit eindeutiger Sicherheit festgestellt werden, ob sich auf der Membranoberfläche eine *EDMA-MAA*-Polymer-schicht gebildet hat. Die Oberflächen-aufnahmen deuten aber jeweils auf so eine Schicht an-satzweise hin. Trotz ähnlicher *DG* bilden sich bei Verwendung von *MeOH* bzw. CH_2Cl_2 also *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit unterschiedlicher Oberflächen- und Porenstruktur. Dies zeigt, dass das verwendete Lösungsmittel einen gravierenden Einfluss auf die Morpho-logie des entstehenden *EDMA-MAA*-Polymers und die daraus resultierenden Eigenschaften der Kompositmembranen hat.

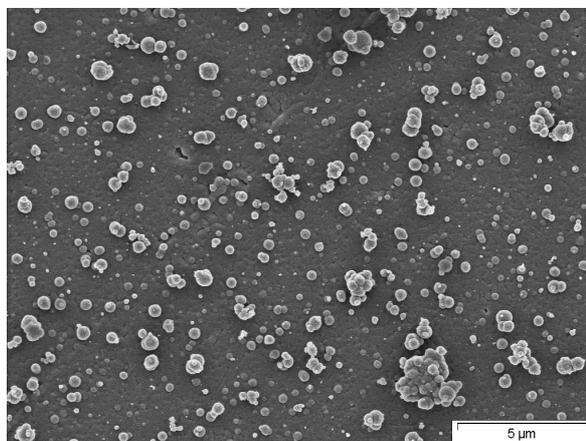
Als nächstes werden in der Abb. 5-64 *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspur-membranen Typ 100 / 8 betrachtet, die im Lösungsmittel *MeOH* durch das Mehrschritt-Ver-fahren hergestellt wurden. Nach der 1. Bestrahlung kann festgestellt werden, dass der Anteil an offenen Poren durch die Modifizierung stark zurückgegangen ist. Auf der Kernspur-membranoberfläche befinden sich vereinzelt *EDMA-MAA*-Polymerpartikel. Nach der 2. Bestrahlung existiert bis auf ein paar wenige offene Poren eine nahezu verschlossene *EDMA-MAA*-Kompositmembran. Der Anteil an *EDMA-MAA*-Polymerpartikel nimmt zu. Nach der 3. Bestrahlung kann mit Sicherheit gesagt werden, dass eine porenfreie *EDMA-MAA*-Kompositmembran existiert. Mit zunehmenden Bestrahlungen nimmt dann nur noch der Anteil an *EDMA-MAA*-Polymerpartikeln auf der Membranoberfläche zu. Die Oberflächen-aufnahmen zeigen, dass durch das Mehrschritt-Verfahren die offenen Poren schrittweise ver-schlossen werden. Eine verschlossene *EDMA-MAA*-Kompositmembran scheint während der 2. oder 3. Bestrahlung erreicht zu werden. Daher sind hiervon REM-Aufnahmen mit stärkerer Ver-größerung angefertigt worden, die in Abb. 5-65 abgebildet sind. Zusätzlich enthält die Abb. 5-65 auch noch Querschnittsaufnahmen von Proben nach diesen beiden Bestrahlungs-schritten.



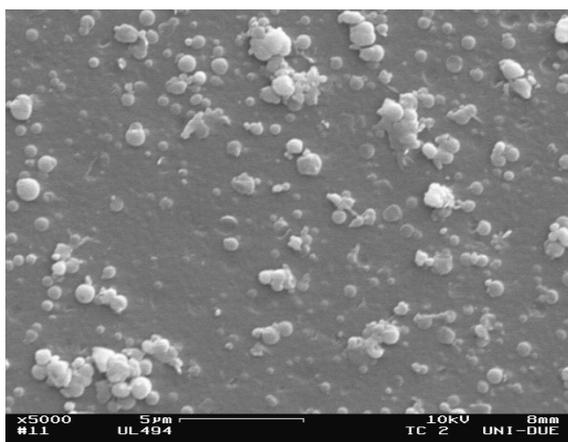
Oberfläche, Vergrößerung: 5.000-fach,
unmodifiziert, $DG = 0,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$



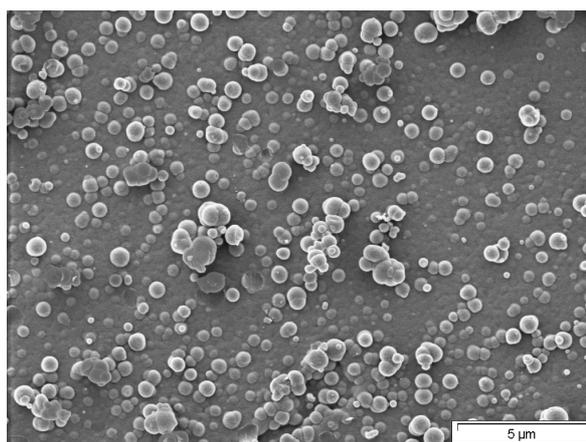
Oberfläche, Vergrößerung: 5.000-fach,
1x bestrahlt, $DG = 81,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$



Oberfläche, Vergrößerung: 5.000-fach,
2x bestrahlt, $DG = 135,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

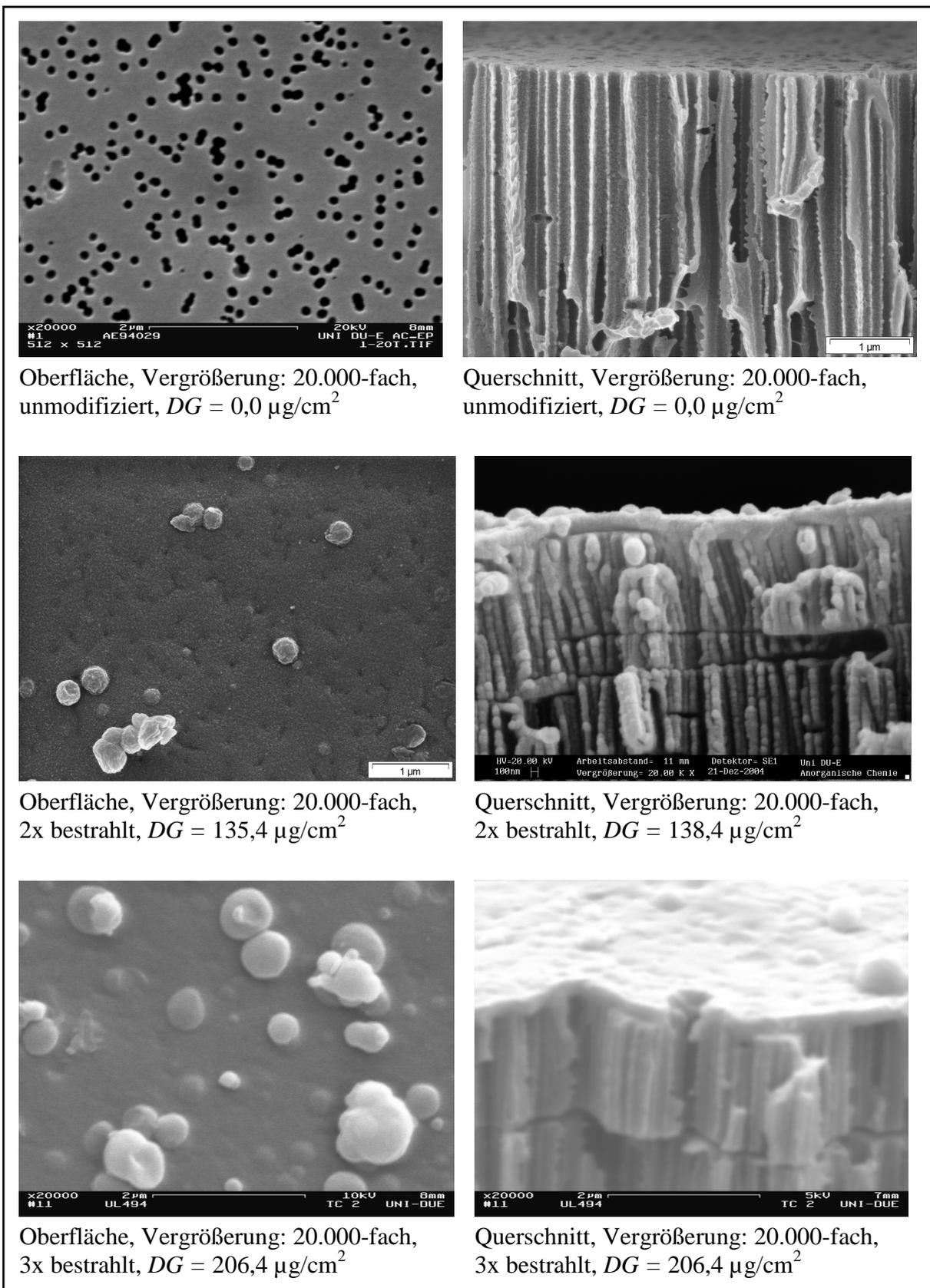


Oberfläche, Vergrößerung: 5.000-fach,
3x bestrahlt, $DG = 206,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$



Oberfläche, Vergrößerung: 5.000-fach,
4x bestrahlt, $DG = 242,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Abb. 5-64. In MeOH synthetisierte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8.



Oberfläche, Vergrößerung: 20.000-fach, unmodifiziert, $DG = 0,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Querschnitt, Vergrößerung: 20.000-fach, unmodifiziert, $DG = 0,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Oberfläche, Vergrößerung: 20.000-fach, 2x bestrahlt, $DG = 135,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Querschnitt, Vergrößerung: 20.000-fach, 2x bestrahlt, $DG = 138,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Oberfläche, Vergrößerung: 20.000-fach, 3x bestrahlt, $DG = 206,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Querschnitt, Vergrößerung: 20.000-fach, 3x bestrahlt, $DG = 206,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Abb. 5-65. In MeOH synthetisierte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8.

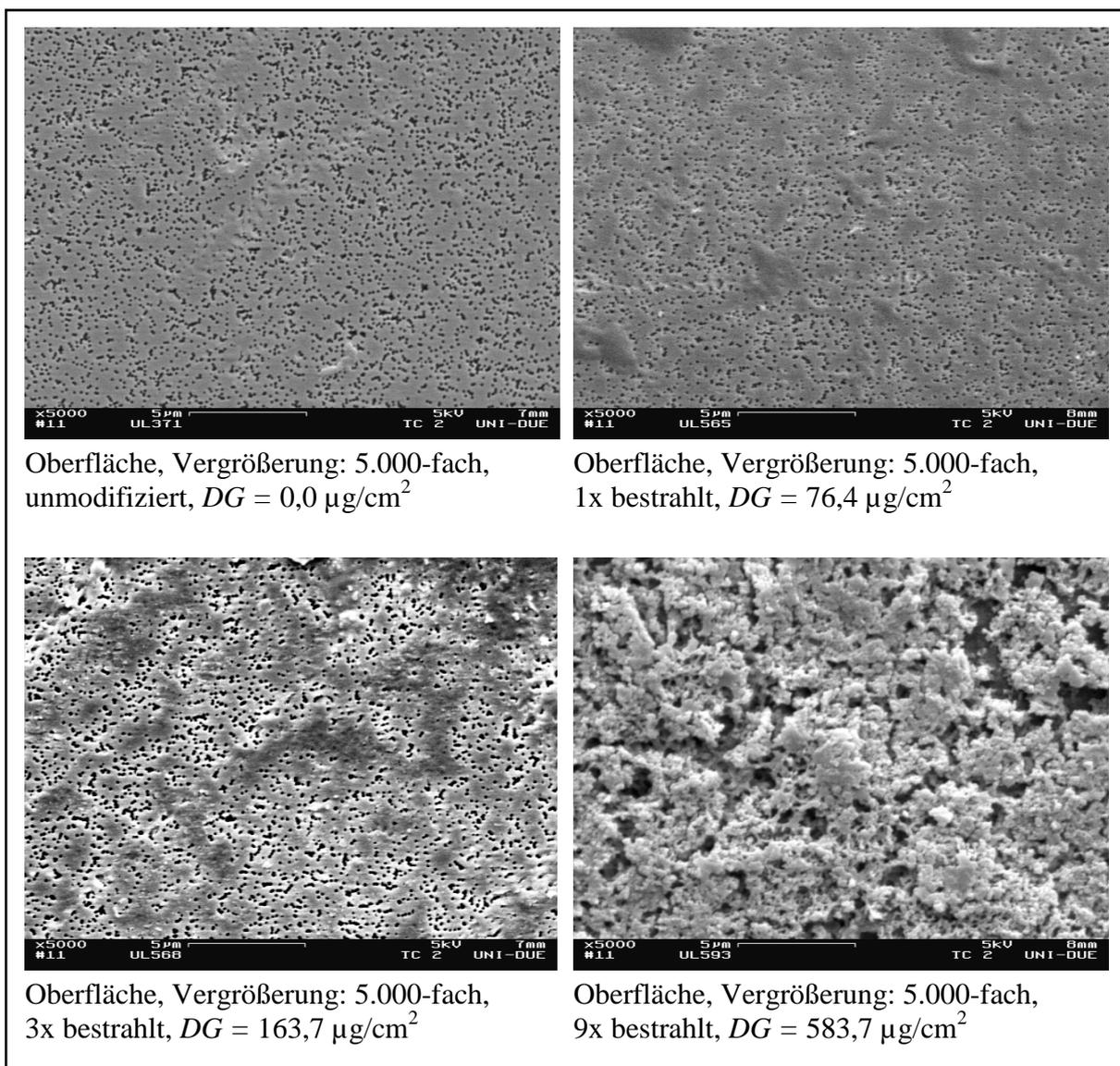


Abb. 5-66. In CH_2Cl_2 synthetisierte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8.

Die Oberflächenaufnahmen mit 20.000-facher Vergrößerung in Abb. 5-65 bestätigen die Annahme, dass bei Verwendung von *MeOH* vollständig porenfreie EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8 zwischen der 2. und 3. Bestrahlung erzielt werden. Nach der 2. Bestrahlung sind noch einige Poren ansatzweise zu erkennen, deren d_{Poren} aber viel kleiner ist als d_{Poren} der unmodifizierten Kernspurmembran. Nach der 3. Bestrahlung kann eine porenfreie und somit dichte EDMA-MAA-Kompositmembran bestätigt werden.

Die Querschnittsaufnahmen der in *MeOH* hergestellten EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8 in Abb. 5-65 zeigen, dass sich auf der PET-Kernspurmembranoberfläche eine kompakte EDMA-MAA-Polymerschicht bildet, die für die porenfreie

EDMA-MAA-Kompositmembran verantwortlich ist. Diese Schicht ist gleichmäßig dick und besitzt einige zusätzliche Polymerpartikelablagerungen. Die Querschnittsaufnahmen zeigen jedoch deutlich, dass das *EDMA-MAA*-Polymer auch in die Porenkanäle eindringt und diese verschließt. Das Porenfüllen und -verschließen erfolgt ebenfalls schrittweise. Ein vollständiges Füllen der Porenkanäle kann nicht mit absoluter Sicherheit bestätigt werden, jedoch ein partielles. Anhand der REM-Aufnahmen kann festgestellt werden, dass aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8 im Lösungsmittel *MeOH* porenfreie *EDMA-MAA*-Kompositmembranen hergestellt werden können.

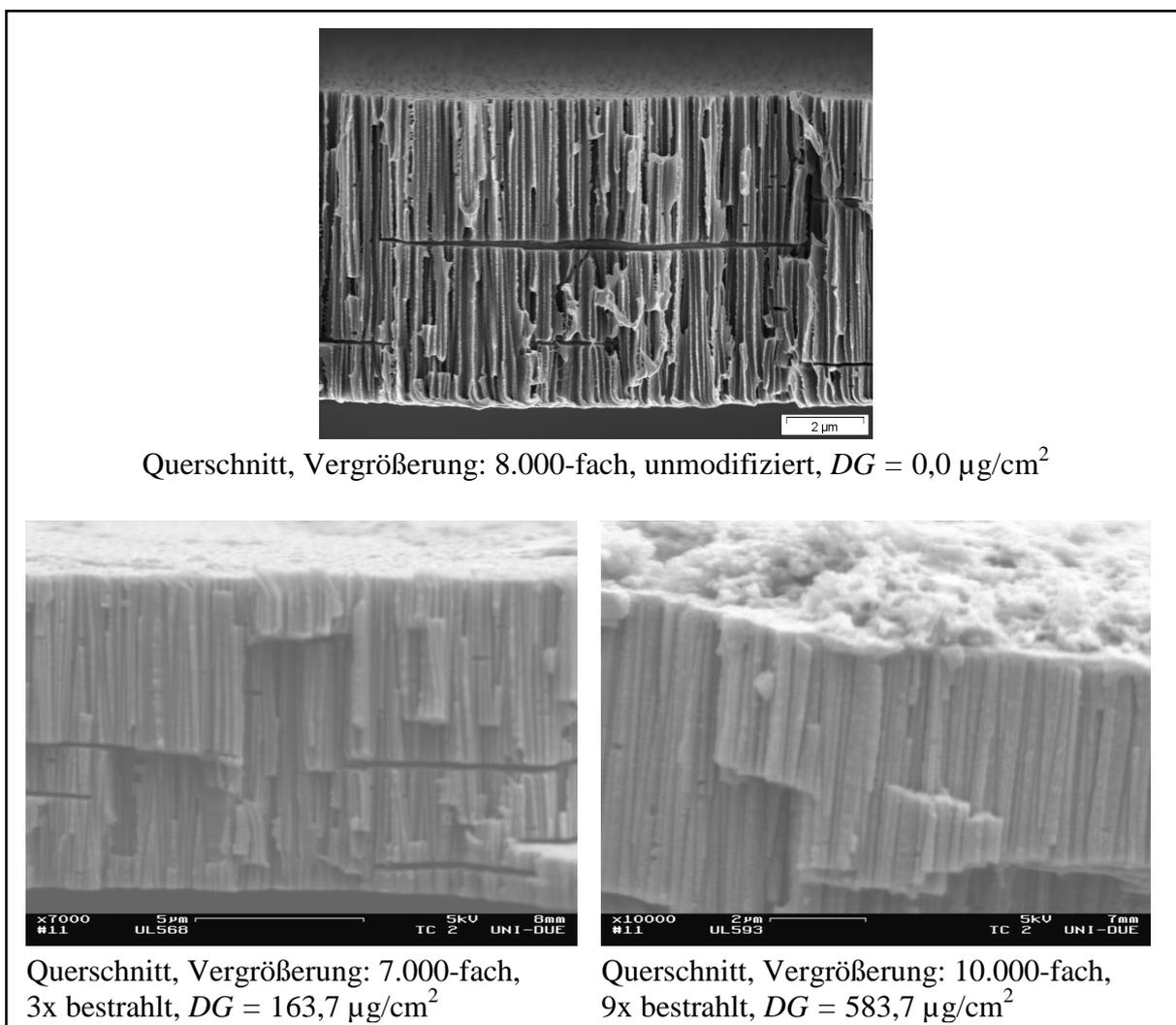


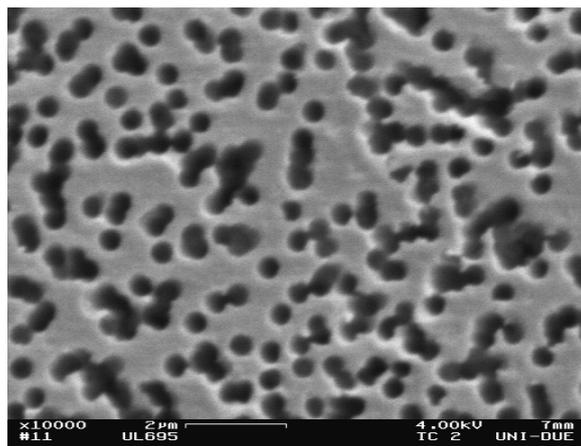
Abb. 5-67. In CH_2Cl_2 synthetisierte *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8.

In der Abb. 5-66 sind die Oberflächenaufnahmen der nach dem Mehrschritt-Verfahren in CH_2Cl_2 hergestellten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen

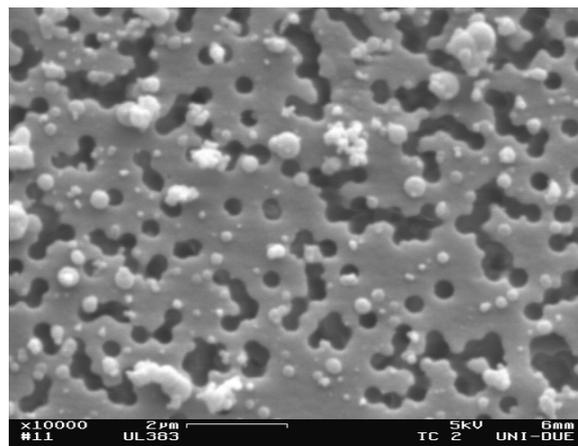
Typ 100 / 8 dargestellt. Es ist festzustellen, dass bis zur 3. Bestrahlung keine gravierende Änderung der Porenstruktur stattgefunden hat. Die Oberfläche der Kernspurmembran scheint sich aber nach der 3. Bestrahlung verändert zu haben, was durch *EDMA-MAA*-Polymerablagerungen bewirkt worden sein kann. Nach der 9. Bestrahlung ist dann eine poröse *EDMA-MAA*-Polymerschicht auf der Kernspurmembran zu erkennen, die anscheinend relativ dick ist.

In der Abb. 5-67 sind die zugehörigen Querschnittsaufnahmen der in CH_2Cl_2 hergestellten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8 abgebildet. Diese Aufnahmen zeigen deutlich die Zunahme der *EDMA-MAA*-Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche mit steigender Bestrahlungszahl. Außerdem bestätigen sie, dass es sich um eine recht poröse Schicht handelt. Auf diesen Querschnittsaufnahmen wird auch das Füllen der Porenkanäle mit *EDMA-MAA*-Polymer recht deutlich. Dieses erfolgt schrittweise und recht gleichmäßig über den gesamten Membranquerschnitt. Nach der 3. Bestrahlung ist das Füllen der Porenkanäle nur ansatzweise zu erkennen, nach der 9. Bestrahlung recht deutlich. Nach der 9. Bestrahlung sind die Porenkanäle recht gut und gleichmäßig gefüllt. Ein vollständiges Füllen kann aber nicht eindeutig festgestellt werden. Die angefertigten REM-Aufnahmen zeigen, dass aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8 im Lösungsmittel CH_2Cl_2 porengefüllte *EDMA-MAA*-Kompositmembranen hergestellt werden können, die auf der äußeren Membranoberfläche eine zusätzliche poröse *EDMA-MAA*-Polymerschicht besitzen.

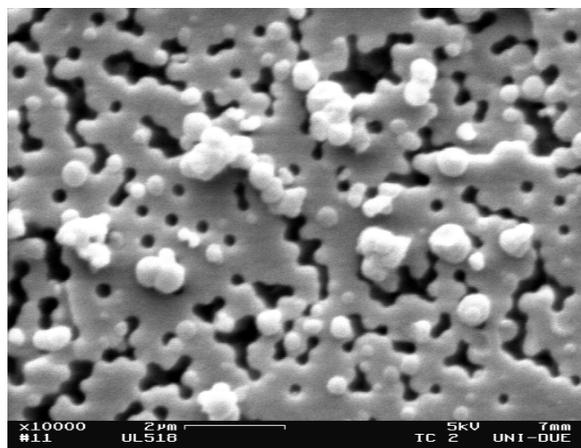
Die Betrachtung der REM-Aufnahmen von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8 zeigt, dass porengefüllte und somit dichte Kompositmembranen hergestellt werden können. Das verwendete Lösungsmittel *MeOH* bzw. CH_2Cl_2 hat aber einen großen Einfluss auf die entstehenden *EDMA-MAA*-Kompositmembranen. Der benötigte *DG* für eine verschlossene Kompositmembran ist unter Verwendung von CH_2Cl_2 deutlich größer als bei *MeOH*. Des Weiteren wird die sich auf der äußeren Membranoberfläche bildende *EDMA-MAA*-Polymerschicht auch durch das Lösungsmittel beeinflusst. Bei Verwendung von *MeOH* bildet sich eine kompakte und bei CH_2Cl_2 eine recht poröse Polymerschicht. Dies zeigt, dass das Lösungsmittel die Polymermorphologie beeinflusst. Dies wird auch der Grund sein, warum bei Einsatz von CH_2Cl_2 ein größerer *DG* für vollständig verschlossene Kompositmembranen benötigt wird als bei Verwendung von *MeOH* (vgl. Kap. 6.5.2). Mit beiden Lösungsmitteln kommt es aber zu einem Füllen der Porenkanäle, welches aber wahrscheinlich nicht vollständig ist.



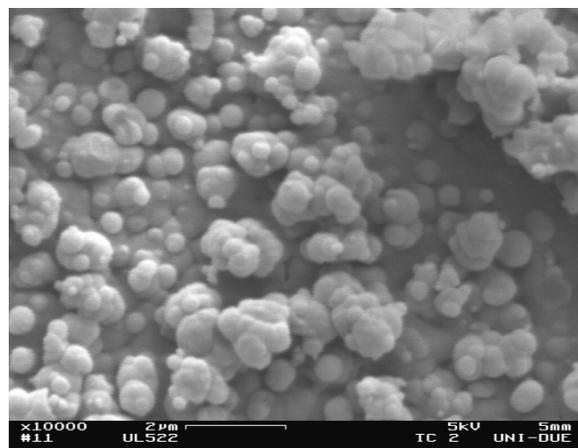
Oberfläche, Vergrößerung: 10.000-fach,
unmodifiziert, $DG = 0,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$



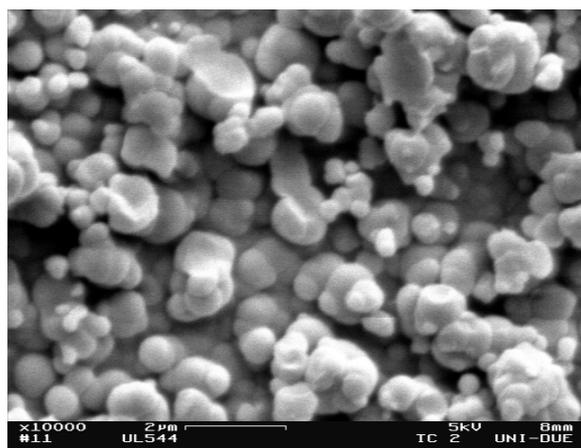
Oberfläche, Vergrößerung: 10.000-fach,
1x bestrahlt, $DG = 225,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$



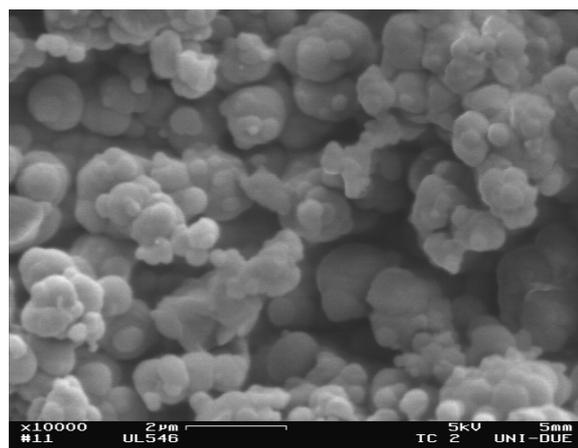
Oberfläche, Vergrößerung: 10.000-fach,
3x bestrahlt, $DG = 535,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$



Oberfläche, Vergrößerung: 10.000-fach,
5x bestrahlt, $DG = 870,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$



Oberfläche, Vergrößerung: 10.000-fach,
6x bestrahlt, $DG = 975,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$



Oberfläche, Vergrößerung: 10.000-fach,
7x bestrahlt, $DG = 1035,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Abb. 5-68. In MeOH synthetisierte EDMA-MAA-Kompositmembranen Kernspurmembranen Typ 200 / 23.

Zuletzt werden die REM-Aufnahmen der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 200 / 23 analysiert, die nach dem Mehrschritt-Verfahren in *MeOH* hergestellt wurden. In der Abb. 5-68 sind die zugehörigen Oberflächenaufnahmen abgebildet. Mit zunehmender Anzahl an Bestrahlungen kommt es zu einem schrittweisen Verschließen der Poren, was an einer Abnahme von d_{Poren} zu erkennen ist. Außerdem lagern sich immer mehr *EDMA-MAA*-Polymerpartikel auf der Membranoberfläche ab, was auch ein Porenverschließen bewirkt. Nach der 5. Bestrahlung sind noch vereinzelte, kleine Poren zu erkennen, nach der 6. nicht mehr, was auf eine porenfreie Kompositmembran hindeutet. Bei weiteren Bestrahlungen kann nur noch ein Wachstum der Polymerpartikel auf der Membranoberfläche beobachtet werden.

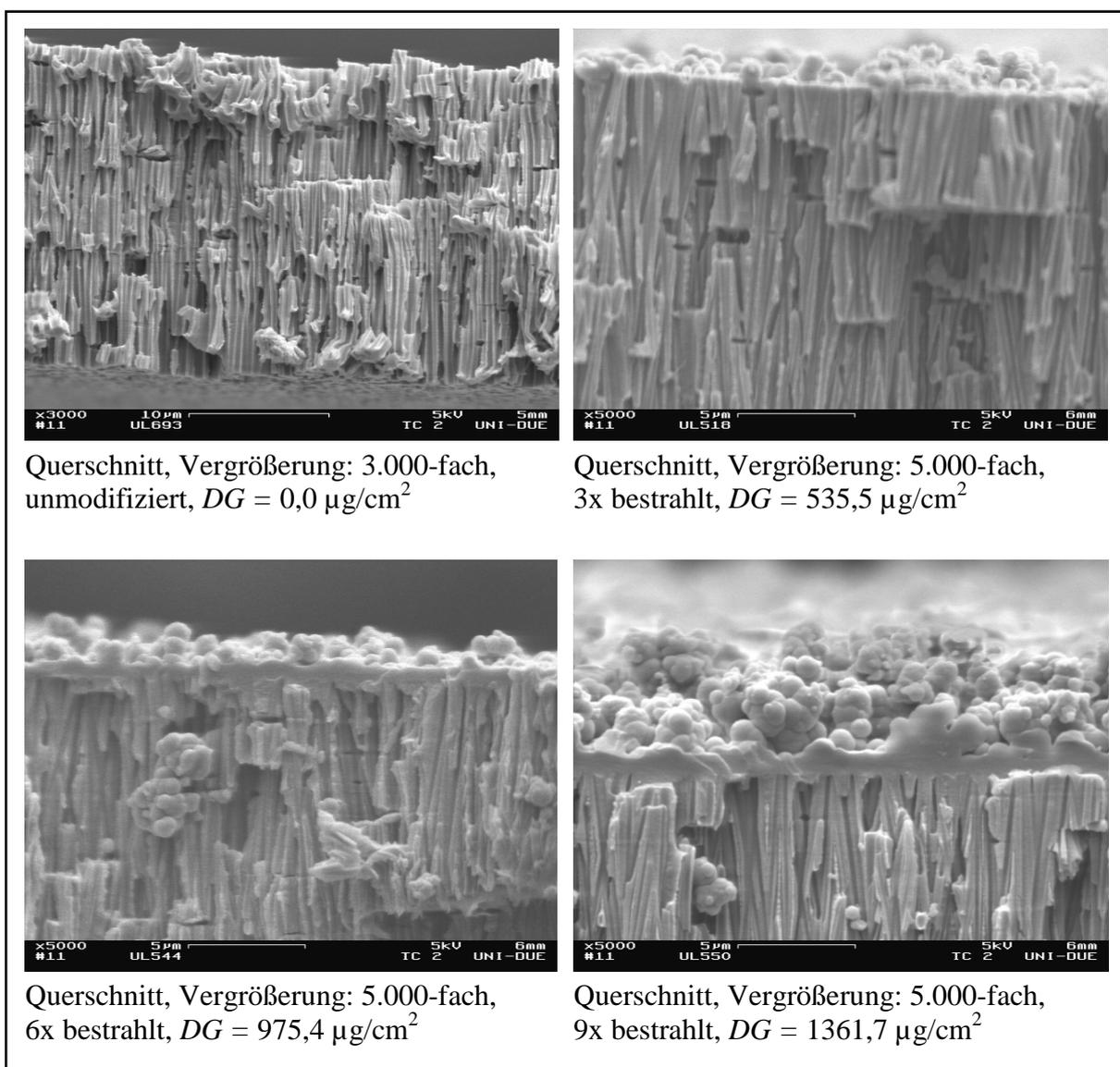


Abb. 5-69. In *MeOH* synthetisierte *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 200 / 23.

Die Querschnittsaufnahmen der in *MeOH* hergestellten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 200 / 23 in Abb. 5-69 zeigen ein schrittweises Wachstum der *EDMA-MAA*-Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche mit steigender Anzahl an Bestrahlungen. Die Polymerschicht besteht überwiegend aus Polymerpartikelablagerungen. Das *EDMA-MAA*-Polymer dringt nur teilweise von außen nach innen in die Membran ein. Ein vollständiges Füllen der Porenkanäle mit *EDMA-MAA*-Polymer kann hier eindeutig nicht erzielt werden. Für das Erreichen der verschlossenen *EDMA-MAA*-Kompositmembran ist die äußere Polymerschicht verantwortlich.

Als Resümee aller REM-Untersuchungen der unterschiedlichen *EDMA-MAA*-Kompositmembranen kann festgestellt werden, dass sich in allen Fällen eine *EDMA-MAA*-Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche bildet. Ein vollständiges Füllen der Porenkanäle mit *EDMA-MAA*-Polymer kann vermutlich in keinem Fall erreicht werden. In allen Fällen kann aber ein partielles Füllen bzw. Eindringen von Polymer in die Porenkanäle bestätigt werden. Für das Erreichen der verschlossenen *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ist somit hauptsächlich die äußere *EDMA-MAA*-Polymerschicht verantwortlich. Des Weiteren zeigt sich anhand der REM-Aufnahmen, dass das verwendete Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die entstehenden *EDMA-MAA*-Kompositmembranen hat. Unter Verwendung von *MeOH* wird eine kompakte Polymerschicht erhalten und mit *CH₂Cl₂* eine recht poröse. Auch hier zeigt sich, dass das Lösungsmittel die Morphologie des *EDMA-MAA*-Polymers beeinflusst und dadurch bei Verwendung von *CH₂Cl₂* ein größerer *DG* benötigt wird als bei Einsatz von *MeOH*, um eine porenfreie *EDMA-MAA*-Kompositmembranen zu erhalten (vgl. Kap. 6.5.2).

Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich eine Veränderung von der Porosität (ϵ). In der Tab. 5-30 ist die Änderung von ϵ in Abhängigkeit von der Anzahl der Modifizierungen und *DG* aufgelistet.

Die Abb. 5-63 bis 5-69 und die Tab. 5-30 zeigen sehr anschaulich, dass durch das Porenfüllen eine Änderung von ϵ verursacht wird. Mit steigendem *DG* nimmt ϵ ab. Dies ist auch zu erwarten. Eine Abnahme von ϵ ist ein deutliches Zeichen, dass die Poren der Kernspurmembran verschlossen werden und die freie Porenfläche abnimmt. Es zeigt sich, dass durch die Modifizierung der Kernspurmembranen mit dem *EDMA-MAA*-Polymer ein vollständiges Verschließen der Poren möglich ist.

Tab. 5-30. Abhängigkeit zwischen Funktionalisierungsgrad (DG) und Porosität (ϵ). – Anzahl Messwerte lag zwischen 2 und 5.

Membran- typ	Lösungs- mittel	Anzahl Modifizierungen	DG in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ϵ in %
30 / 8	MeOH	0	0,0	$5,9 \pm 0,5$ (9,0)
		1	52,3	0
30 / 8	CH ₂ Cl ₂	0	0	$5,9 \pm 0,5$ (9,0)
		1	56,0	$3,7 \pm 0,7$ (19,0)
100 / 8	MeOH	0	0	$11,0 \pm 2,7$ (24,5)
		1	$80,8 \pm 1,8$ (2,2)	$3,2 \pm 2,8$ (87,6)
		3	206,4	0
100 / 8	CH ₂ Cl ₂	0	0	$11,0 \pm 2,7$ (24,5)
		3	163,7	$9,1 \pm 1,0$ (10,5)
200 / 23	MeOH	0	0	$32,1 \pm 2,3$ (7,2)
		1	$226,6 \pm 2,2$ (1,0)	$22,5 \pm 1,4$ (6,2)
		3	535,5	$13,7 \pm 0,7$ (5,2)
		6	975,4	0

Die angefertigten Querschnittsaufnahmen wurden auch dazu genutzt, die Dicke der Polymerschicht (l_{Polymer}) auf der äußeren Oberfläche zu ermitteln. In Tab. 5-31 sind die erhaltenen Ergebnisse in Abhängigkeit von der Anzahl der Modifizierungen aufgelistet.

Tab. 5-31. Zusammenhang zwischen Anzahl Modifizierungen und Dicke der Polymerschicht (l_{Polymer}).

Membran- typ	Lösungs- mittel	Anzahl Modifizierungen	l_{Polymer} in nm
100 / 8	MeOH	1	96 ... 112
		2	172 ... 258
		3	195 ... 234
		4	398 ... 405
200 / 23	MeOH	6	654 ... 790
		9	≤ 1400
100 / 8	CH ₂ Cl ₂	9	≤ 1500

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Anzahl von Modifizierungen l_{Polymer} zunimmt. Die Zunahme pro Modifizierung liegt in der Größenordnung 100 ... 150 nm. Pro Modifizierungsschritt wird also nur eine sehr dünne l_{Polymer} auf der äußeren Oberfläche erzeugt.

5.5.4 Gaspermeabilitäten

Durch Messung der Gaspermeabilität (L_P) von modifizierten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen soll festgestellt werden, ob ein Verschließen der Poren stattfindet. Wenn dies der Fall ist, nimmt L_P mit zunehmenden Verschließen ab und sollte bei vollständig gefüllten bzw. verschlossenen Poren den Wert Null erreichen. Bei der Untersuchung der Gaspermeabilität von unmodifizierten Kernspurmembranen (vgl. Kap. 5.2.2.) kann festgestellt werden, dass L_P eines Kernspurmembrantyps und somit auch der daraus resultierende d_{Poren} nicht einheitlich sind. Dies erschwert die Beurteilung des Porenfüllens anhand von L_P bzw. d_{Poren} der modifizierten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen. Obwohl die Ausgangskernspurmembranen unterschiedliche L_P besitzen können und demzufolge die modifizierten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen auch, kann der Effekt der Modifizierung und des Porenfüllens trotzdem der gleiche sein. Daher wird versucht über einen relativen Bezug die Unterschiede von L_P der Ausgangskernspurmembranen zu berücksichtigen. Dazu wird die relative Gaspermeabilität ($L_{P,rel.}$) verwendet, die das Verhältnis von L_P der modifizierten *EDMA-MAA*-Kompositmembran zu L_P der jeweiligen unmodifizierten Ausgangskernspurmembranprobe angibt. In den Abb. 5-70 bis 5-72 ist der Zusammenhang zwischen $L_{P,rel.}$ und DG , der als Maß für die *EDMA-MAA*-Modifizierung verwendet wird, für unterschiedliche Kernspurmembrantypen und Lösungsmittel dargestellt. In der Abbildungsunterschrift ist L_P der unmodifizierten Ausgangskernspurmembran ($L_{P,100\%}$) aufgeführt. Zusätzlich ist in den Abb. angegeben, nach wie vielen Bestrahlungen der DG -Wert erzielt wurde (Zahl in Klammern). Ob das verwendete Herstellungsverfahren, also einstufiges Verfahren oder Mehrschritt-Verfahren, einen Einfluss auf den Zusammenhang zwischen $L_{P,rel.}$ und DG hat, ist nicht näher untersucht worden. In der Tab. 5-32 ist der Zusammenhang zwischen $L_{P,rel.}$ und DG für die Kernspurmembrantypen und Lösungsmittel aufgelistet, bei denen nur ein Wertepaar vorliegt.

Tab. 5-32. Übersicht über rel. Gaspermeabilitäten ($L_{P,rel.}$) in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad (DG) für *EDMA-MAA*-Kompositmembranen nach einstufigen Verfahren aus unterschiedlichen Kernspurmembrantypen. – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	Lösungs- mittel	DG in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$L_{P,rel.}$ in %	$L_{P,100\%}$ in $\text{L}/(\text{min bar cm}^2)$
80 / 8	<i>MeOH</i>	$49,9 \pm 1,8$ (3,6)	$65,76 \pm 2,08$ (3,2)	$1,2317 \pm 0,0603$ (4,9)
	<i>CH₂Cl₂</i>	$53,6 \pm 4,0$ (7,4)	$85,94 \pm 3,83$ (4,5)	$1,1888 \pm 0,0240$ (2,0)
100 / 23	<i>MeOH</i>	$220,2 \pm 5,9$ (2,7)	$65,24 \pm 1,88$ (2,9)	$0,9830 \pm 0,0567$ (5,8)
	<i>CH₂Cl₂</i>	$237,4 \pm 26,9$ (11,3)	$80,01 \pm 3,61$ (4,5)	$1,0154 \pm 0,0511$ (5,0)
200 / 23	<i>CH₂Cl₂</i>	$231,1 \pm 10,3$ (4,4)	$71,44 \pm 4,60$ (6,5)	$2,2159 \pm 0,3288$ (14,8)

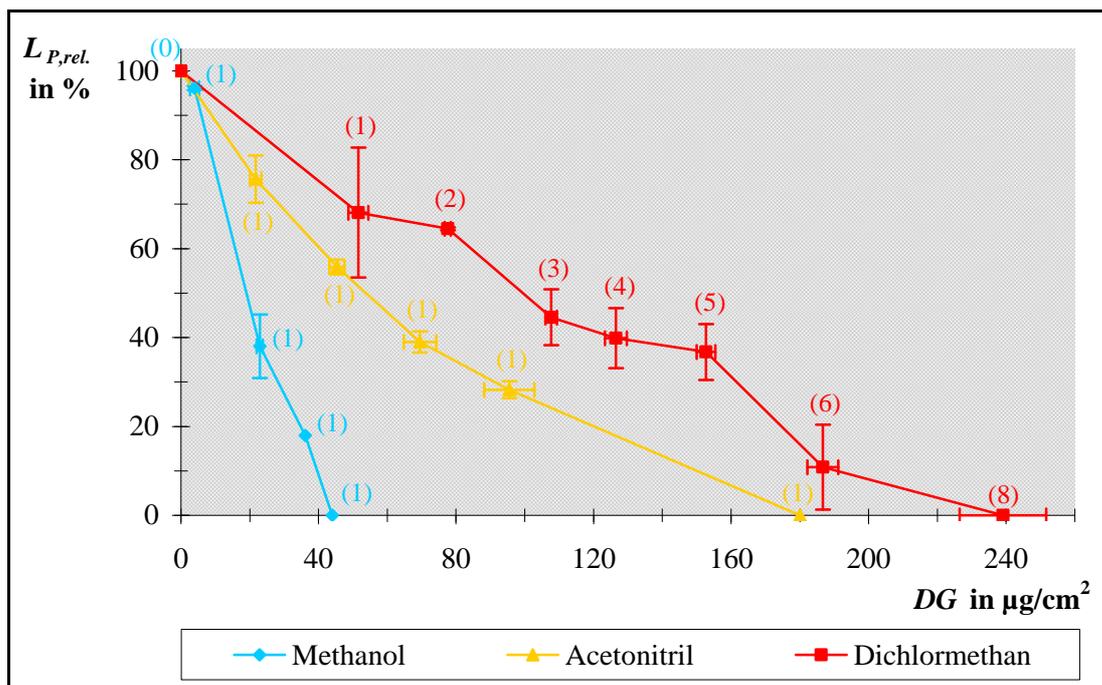


Abb. 5-70. Zusammenhang zwischen rel. Gaspermeabilität ($L_{P,rel.}$) und Funktionalisierungsgrad (DG) für in diversen Lösungsmitteln hergestellte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8. – Zahl in Klammern gibt die Anzahl der Bestrahlungen an. – MeOH: $L_{P, 100\%} = (0,1213 \pm 0,0350) \text{ L}/(\text{min bar cm}^2)$, VK = 28,8 %. – MeCN: $L_{P, 100\%} = (0,1123 \pm 0,0194) \text{ L}/(\text{min bar cm}^2)$, VK = 17,3 %. – CH_2Cl_2 : $L_{P, 100\%} = (0,1232 \pm 0,0309) \text{ L}/(\text{min bar cm}^2)$, VK = 25,1 %.

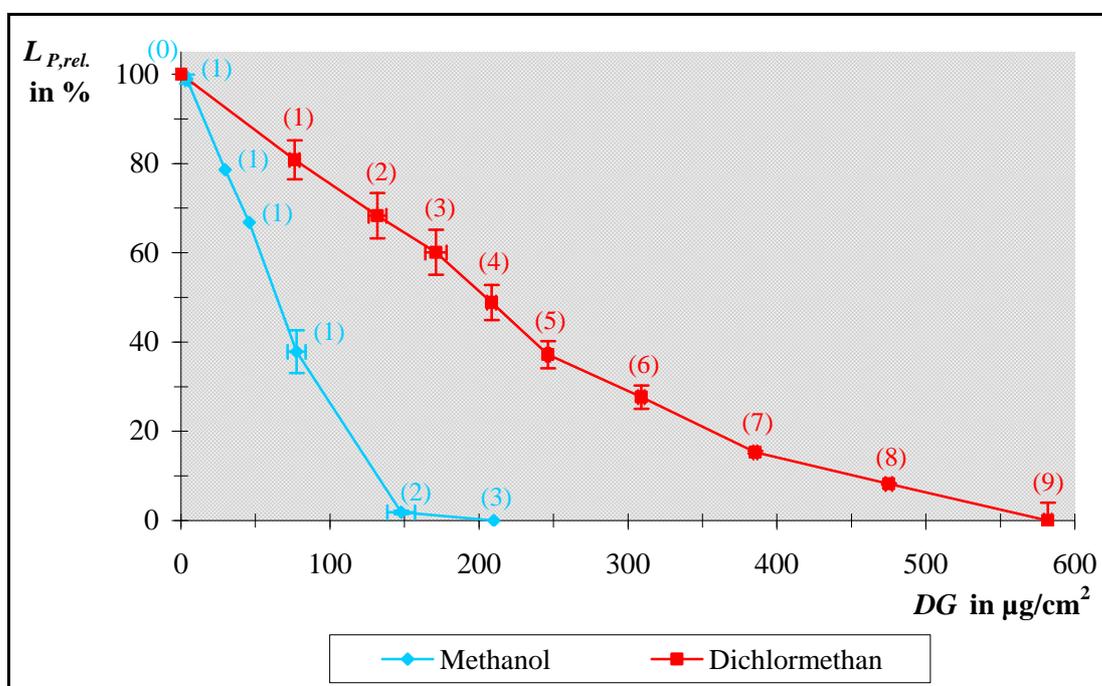


Abb. 5-71. Zusammenhang zwischen rel. Gaspermeabilität ($L_{P,rel.}$) und Funktionalisierungsgrad (DG) für in diversen Lösungsmitteln hergestellte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8. – Zahl in Klammern gibt die Anzahl der Bestrahlungen an. – MeOH: $L_{P, 100\%} = (1,3754 \pm 0,4155) \text{ L}/(\text{min bar cm}^2)$, VK = 30,2 %. – CH_2Cl_2 : $L_{P, 100\%} = (1,3104 \pm 0,2285) \text{ L}/(\text{min bar cm}^2)$, VK = 17,4 %.

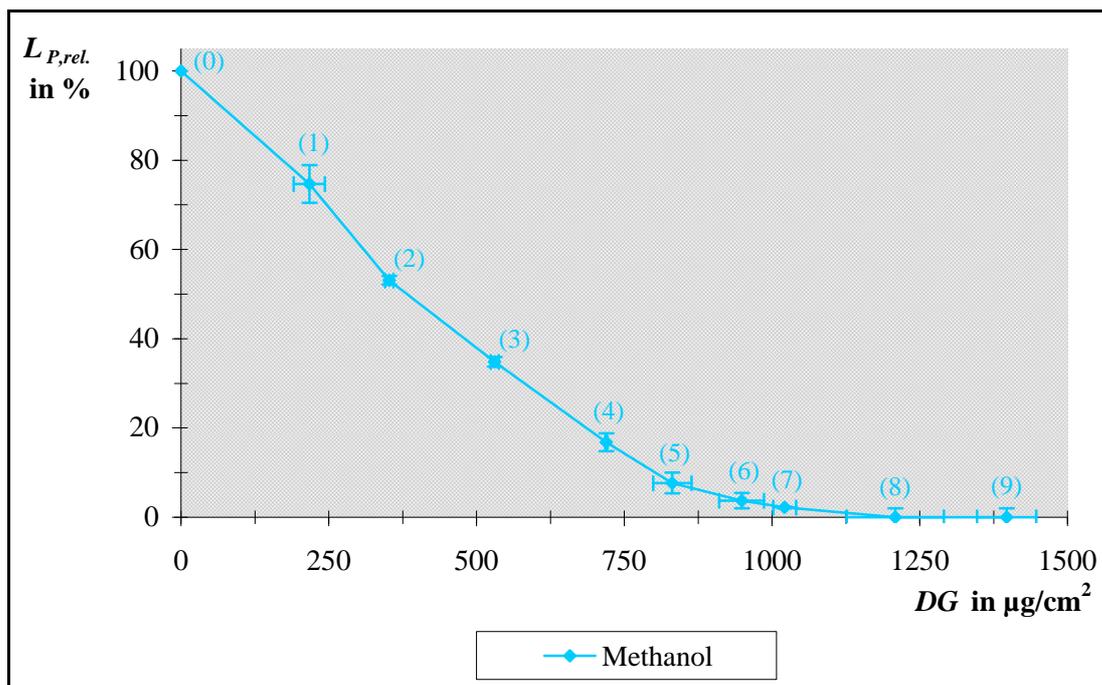


Abb. 5-72. Zusammenhang zwischen rel. Gaspermeabilität ($L_{P,rel.}$) und Funktionalisierungsgrad (DG) für in MeOH hergestellte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 200 / 23. – Zahl in Klammern gibt die Anzahl der Bestrahlungen an. – $L_{P, 100\%} = (2,7890 \pm 0,9233) \text{ L}/(\text{min bar cm}^2)$, VK = 33,1%.

Die Abb. 5-70 zeigt den Zusammenhang zwischen $L_{P,rel.}$ und DG für EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8, bei denen unterschiedliche Lösungsmittel bei der Synthese eingesetzt wurden. In allen drei Fällen ist eindeutig festzustellen, dass ein steigender DG zu einer Abnahme bei $L_{P,rel.}$ führt. Dies zeigt ein schrittweises Verschließen der Poren der Kernspurmembranen. Am Schluss liegt $L_{P,rel.}$ bei 0 %, was ein Indiz für porenfreie Barrierschichten in den EDMA-MAA-Kompositmembranen ist. Der Abb. 5-70 ist aber auch zu entnehmen, dass der DG -Wert, der für dichte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8 benötigt wird, nicht einheitlich ist, sondern vom bei der Synthese verwendeten Lösungsmittel abhängig ist. Von MeOH über MeCN nimmt der notwendige DG nach CH_2Cl_2 stetig zu. Diese Reihenfolge lässt den Schluss zu, dass die Polarität des Lösungsmittels einen Einfluss auf die EDMA-MAA-Polymerstruktur hat (vgl. Kap. 6.5.2).

Die Abb. 5-71 zeigt den Zusammenhang zwischen $L_{P,rel.}$ und DG für EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8 in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Auch hier kommt es zu einem schrittweisen Verschließen der Poren mit steigendem DG . Es zeigt sich ebenfalls, dass bei Verwendung von MeOH ein kleinerer DG zum Erreichen einer porenfreien EDMA-MAA-Kompositmembran aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8 benötigt

wird als bei Verwendung von CH_2Cl_2 . Dies bestätigt, dass das verwendete Lösungsmittel die *EDMA-MAA*-Kompositmembranen beeinflusst.

Die Abb. 5-72 belegt ebenfalls eine Abnahme von $L_{P,rel.}$ mit steigendem DG für *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 200 / 23, die in *MeOH* hergestellt wurden. Durch schrittweises Porenverschließen kann auch hier eine porenfreie Kompositmembran erzielt werden.

In der Tab. 5-32 wird für die übrigen *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus unterschiedlichen Kernspurmembrantypen und bei der Synthese verwendeten Lösungsmitteln gezeigt, dass auch in diesen Fällen ein Zusammenhang zwischen $L_{P,rel.}$ und DG existiert. Eine Modifizierung bewirkt also immer eine Abnahme bei $L_{P,rel.}$.

Die Untersuchung der Gaspermeabilitäten der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen, die in verschiedenen Lösungsmitteln unter Verwendung verschiedener Kernspurmembrantypen hergestellt wurden, liefert folgende Erkenntnisse. In allen Fällen kommt es mit steigendem DG zu einer Abnahme bei $L_{P,rel.}$. Neben DG ist die Änderung von $L_{P,rel.}$ eine weitere Möglichkeit, um eine Modifizierung der Kernspurmembranen nachzuweisen. Das Verschließen der Poren und Erzeugen einer dichten *EDMA-MAA*-Kompositmembran erfolgt schrittweise. Des Weiteren liefern die Untersuchungen das Resultat, dass der für eine verschlossene *EDMA-MAA*-Kompositmembran benötigte DG beim gleichen Kernspurmembrantyp auch vom Lösungsmittel abhängig ist. Je unpolarer das bei der Synthese verwendete Lösungsmittel ist, umso größer ist der notwendige DG . Dies zeigt, dass das Lösungsmittel die entstehenden *EDMA-MAA*-Kompositmembranen beeinflusst (vgl. Kap. 6.5.2).

5.5.5 Diffusions- und Trennverhalten

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, ein Enantiomergemisch von *D*- und *L*-*Boc-Phe* mit Hilfe einer *EDMA-MAA*-MIP-Kompositmembran zu trennen. Auf die Ergänzung *EDMA-MAA* wird im Weiteren weitestgehend verzichtet, da immer nur dieses Monomersystem hierfür verwendet worden ist. Für die NIP- und MIP-Kompositmembranen wurden die effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) von *D*- und *L*-*Boc-Phe* und die daraus resultierende Trennfaktoren (α) ermittelt. Die Werte von D_{eff} wurden durch Einzelbestimmung der beiden Substanzen oder durch Einsatz des Racemats erhalten. Die Einzelbestimmungen liefern einen idealen Trennfaktor, die Verwendung des Racemats einen realen. In den Tab. 5-33 bis 5-38 sind die

erhaltenen D_{eff} und α für die unterschiedlichen Kernspurmembrantypen, Lösungsmittel und Art der Modifizierung aufgelistet. Wenn in der Tab. als Methode Racemat angegeben ist, wurde das Racemat eingesetzt und die beiden D_{eff} und α gleichzeitig ermittelt. Bei der Angabe von D und L wurde D_{eff} zunächst in zwei Einzelmessungen bestimmt und daraus dann α . Die Zahl vor der Methode gibt an, um die wievielte Messung es sich handelte.

Bevor auf die Resultate der Diffusionsuntersuchungen eingegangen wird, soll auf die Messgenauigkeit von α kurz eingegangen werden. Dieser wird aus den ermittelten D_{eff} für D - und L -*Boc-Phe* berechnet, welche einen mehr oder weniger großen Messfehler besitzen. Um dies zu berücksichtigen, wird davon ausgegangen, dass für α bis 1,05 bei der 1. Messung in der Praxis keine wirkliche Trennung vorliegt, sondern hier Messungenauigkeiten von D_{eff} für den erhaltenen α -Wert $\neq 1$ verantwortlich sind. Erst ab einem $\alpha \geq 1,1$ bei der 1. Messung wird davon ausgegangen, dass in der Praxis tatsächlich eine Trennung existiert. Bei Wiederholungsmessungen können auch $\alpha < 1,1$ noch eine reale Trennwirkung besitzen.

Zunächst werden die α -Werte der unmodifizierten Kernspurmembranen in den Tab. 5-33 bis 5-38 betrachtet. In allen Fällen ergeben sich α -Werte $\leq 1,04$. Des Weiteren zeigen die unmodifizierten Kernspurmembranen in einigen Fällen einen scheinbar schnelleren Transport von D -*Boc-Phe* und in andern Fällen von L -*Boc-Phe*. Sowohl die kleinen Abweichungen der α -Werte von 1, die auf die erwähnten Messungenauigkeiten von D_{eff} zurückgeführt werden, als auch das nicht einheitliche Transportverhalten zeigen recht deutlich, dass mit unmodifizierten Kernspurmembranen keine Trennung eines Gemischs von *Boc-Phe* möglich ist. Beide Enantiomere werden von diesen Kernspurmembranen gleich transportiert. Die Angabe von D_{eff} dient für einen späteren Vergleich der unmodifizierten Kernspurmembranen mit den modifizierten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen.

Als nächstes werden die α -Werte der NIP-Kompositmembranen in den Tab. 5-33 bis 5-38 analysiert. Auch hier sind in allen Fällen die α -Werte $\leq 1,03$. Außerdem existiert kein bevorzugtes Transportverhalten für eines der beiden Enantiomere. Beide Beobachtungen zeigen, dass auch mit NIP-Kompositmembranen keine Trennung eines Gemischs von *Boc-Phe* erzielt werden kann, da in den NIP-Kompositmembranen keine Prägung vorliegt, die eines der beiden Enantiomere bevorzugen würde. Bei D_{eff} kann bei den NIP-Kompositmembranen eine Abnahme um ein bis zwei Zehnerpotenzen gegenüber den unmodifizierten Kernspurmembranen festgestellt werden. Die Abnahme von D_{eff} wird durch das NIP verursacht, welches die Poren verschließt und einen zusätzlichen Diffusionswiderstand erzeugt.

Tab. 5-33. Übersicht über effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) von in MeOH synthetisierten NIP-/MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmbranen Typ 30 / 8. – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Art der Modifizierung	Versuch	DG in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Messung und Methode	D_{eff} in $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$		α	
				D-Boc-Phe	L-Boc-Phe	D/L	L/D
keine	UL560	0,0	1: D; 2: L	$41,17 \pm 3,64$ (8,8)	$42,50 \pm 4,73$ (11,1)	1,03	
			3: Racemat	$41,38 \pm 4,26$ (10,3)	$41,63 \pm 4,64$ (11,1)	1,01	
	UL562	0,0	1: L; 2: D	$42,64 \pm 3,64$ (8,5)	$41,18 \pm 3,12$ (7,6)	1,04	
NIP	UL288	52,3	1: L; 2: D	$13,50 \pm 1,74$ (13,3)	$13,78 \pm 0,93$ (6,8)	1,02	
	UL315	58,4	1: D; 2: L	$0,63 \pm 0,23$ (36,1)	$0,61 \pm 0,10$ (16,6)	1,03	
			3: Racemat	$0,55 \pm 0,10$ (18,9)	$0,54 \pm 0,10$ (19,3)	1,02	
			4: Racemat	$0,56 \pm 0,22$ (39,4)	$0,55 \pm 0,27$ (48,4)	1,03	
D-Boc-Phe	UL501	54,2	1: L; 2: D	$0,46 \pm 0,10$ (20,7)	$0,45 \pm 0,14$ (30,2)	1,02	
	UL349	45,7	1: D; 2: L	$55,46 \pm 7,43$ (13,4)	$16,07 \pm 26,45$ (164,5)	3,45	
			3: D; 4: L	$2,54 \pm 0,39$ (15,4)	$2,00 \pm 0,19$ (9,7)	1,27	
			5: Racemat	$2,55 \pm 0,15$ (5,9)	$2,43 \pm 0,13$ (5,2)	1,05	
			6: Racemat	$2,40 \pm 0,56$ (23,1)	$2,36 \pm 0,52$ (22,0)	1,02	
L-Boc-Phe	UL385	50,5	1: D; 2: L	$9,21 \pm 1,35$ (14,6)	$10,29 \pm 2,10$ (20,4)	1,12	
			3: D; 4: L	$7,88 \pm 0,83$ (10,5)	$7,73 \pm 0,40$ (5,1)	1,02	
	UL386	50,5	1: L; 2: D	$5,43 \pm 1,49$ (27,4)	$6,70 \pm 0,73$ (10,9)	1,23	
	UL503	55,4	1: L; 2: D	$0,60 \pm 0,16$ (27,4)	$0,85 \pm 0,24$ (28,5)	1,41	
			3: Racemat	$0,63 \pm 0,07$ (10,6)	$0,65 \pm 0,09$ (14,0)	1,04	
			4: Racemat	$0,67 \pm 0,17$ (24,9)	$0,69 \pm 0,15$ (21,1)	1,03	

In der Tab. 5-33 ist das Diffusions- und Trennverhalten der mit *D*- bzw. *L*-*Boc*-*Phe* geprägten MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8 aufgelistet, die in *MeOH* synthetisiert wurden. Bei allen MIP-Kompositmembranen mit einer Ausnahme existieren α -Werte, die eine selektive Trennung des Gemischs von *D*- und *L*-*Boc*-*Phe* bestätigen. In all diesen Fällen ist das Prägen der MIP-Kompositmembran erfolgreich. Die α -Werte zeigen auch, dass das Enantiomer bevorzugt durch die MIP-Kompositmembranen transportiert wird, mit dem die Prägung stattgefunden hat. Bei allen Versuchen mit Wiederholungsmessungen wird aber auch deutlich, dass α mit steigender Messung abnimmt. Am Ende liegen die α -Werte wieder recht nah bei 1,0 und eine Enantiomerentrennung ist wahrscheinlich nicht mehr möglich. Dies ist ein Zeichen dafür, dass der Prägeeffekt mit der Zeit verschwindet. Die MIP-Kompositmembranen sind in Bezug auf die Prägung nicht stabil. Die D_{eff} -Werte der MIP-Kompositmembranen nehmen gegenüber den unmodifizierten Kernspurmembranen in der Regel nur um eine Zehnerpotenz ab, d. h., die D_{eff} -Werte sind höher als für das NIP. Die Abnahme von D_{eff} wird durch das porenverschließende MIP verursacht, welches einen zusätzlichen Diffusionswiderstand erzeugt.

Tab. 5-34. Übersicht über effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) von in CH_2Cl_2 synthetisierten NIP-/MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8. – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Art der Modifizierung	Versuch	DG in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Messung und Methode	D_{eff} in $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$		α	
				<i>D</i> - <i>Boc</i> - <i>Phe</i>	<i>L</i> - <i>Boc</i> - <i>Phe</i>	D/L	L/D
keine	UL560	0,0	1: D; 2: L	$41,17 \pm 3,64$ (8,8)	$42,50 \pm 4,73$ (11,1)	1,03	
			3: Racemat	$41,38 \pm 4,26$ (10,3)	$41,63 \pm 4,64$ (11,1)	1,01	
	UL562	0,0	1: L; 2: D	$42,64 \pm 3,64$ (8,5)	$41,18 \pm 3,12$ (7,6)	1,04	
NIP	UL591	179,9	1: Racemat	$5,29 \pm 0,82$ (15,6)	$5,24 \pm 1,07$ (20,3)	1,01	
<i>D</i> - <i>Boc</i> - <i>Phe</i>	UL396	48,7	1: D; 2: L	$19,76 \pm 1,15$ (5,8)	$20,09 \pm 3,77$ (18,8)	1,02	
	UL595	148,6	1: Racemat	$3,24 \pm 0,61$ (18,9)	$3,12 \pm 0,81$ (26,1)	1,04	
<i>L</i> - <i>Boc</i> - <i>Phe</i>	UL597	151,6	1: Racemat	$3,72 \pm 0,62$ (16,5)	$4,07 \pm 0,60$ (14,6)	1,09	

Die Tab. 5-34 enthält die Daten für das Diffusions- und Trennverhalten der mit *D*- bzw. *L*-Boc-Phe geprägten MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8, die im Lösungsmittel CH_2Cl_2 hergestellt wurden. In allen Fällen liegen α -Werte vor, die eine selektive Trennung verneinen bzw. nicht eindeutig bestätigen können. Die D_{eff} -Werte nehmen durch das MIP auch hier nur um eine Zehnerpotenz gegenüber den unmodifizierten Kernspurmembranen ab.

Tab. 5-35. Übersicht über effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) von in MeOH synthetisierten NIP-/MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8. – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Art der Modifizierung	Versuch	DG in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Messung und Methode	D_{eff} in $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$		α	
				<i>D</i> -Boc-Phe	<i>L</i> -Boc-Phe	D/L	L/D
keine	UL561	0,0	1: D; 2: L	$56,91 \pm 3,25$ (5,7)	$57,82 \pm 7,44$ (12,9)	1,02	
	UL493	137,8	1: D; 2: L	$1,29 \pm 0,22$ (17,2)	$1,31 \pm 2,05$ (15,7)	1,01	
NIP	UL588	145,6	1: Racemat	$0,40 \pm 0,10$ (23,7)	$0,41 \pm 0,09$ (21,2)	1,03	
			2: Racemat	$0,43 \pm 0,13$ (30,9)	$0,43 \pm 0,19$ (44,0)	1,00	
<i>D</i> -Boc-Phe	UL352	75,2	1: D; 2: L	$34,02 \pm 3,08$ (9,1)	$29,76 \pm 2,38$ (8,0)	1,14	
			1: L; 2: D	$0,84 \pm 0,10$ (12,1)	$0,79 \pm 0,23$ (29,1)	1,06	
	UL553	146,2	3: Racemat	$0,89 \pm 0,13$ (14,0)	$0,87 \pm 0,13$ (15,5)	1,03	
			4: Racemat	$0,98 \pm 0,38$ (38,5)	$0,97 \pm 0,36$ (37,6)	1,01	
	UL552	153,4	1: D; 2: L	$0,72 \pm 0,16$ (21,5)	$0,65 \pm 0,20$ (31,5)	1,11	
<i>L</i> -Boc-Phe	UL555	144,4	1: L; 2: D	$0,68 \pm 0,17$ (25,3)	$0,72 \pm 0,18$ (24,6)	1,06	
			1: D; 2: L	$0,53 \pm 0,21$ (39,4)	$0,58 \pm 0,22$ (37,4)	1,10	
	UL554	148,0	3: Racemat	$0,67 \pm 0,13$ (19,1)	$0,69 \pm 0,15$ (21,9)	1,02	
			4: Racemat	$0,65 \pm 0,18$ (27,2)	$0,68 \pm 0,16$ (23,8)	1,04	
<i>D</i> -Boc-Phe _{a)}	UL400	83,6	1: D; 2: L	$44,59 \pm 2,39$ (5,4)	$44,97 \pm 4,79$ (10,6)	1,01	

a) Verwendetes Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

Die Tab. 5-35 enthält die Daten für das Diffusions- und Trennverhalten der mit *D*- bzw. *L*-*Boc-Phe* geprägten MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 8, die mit einer Ausnahme alle in *MeOH* synthetisiert wurden. Hier ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8, die in *MeOH* hergestellt wurden. In einigen Fällen existieren α -Werte, die eine selektive Trennung und somit ein Prägen der MIP-Kompositmembran bestätigen. Das zum Prägen verwendete Enantiomer wird bevorzugt durch die MIP-Kompositmembran transportiert. Auch hier kommt es bei Wiederholungsmessungen zur Abnahme von α und am Ende zum Verlust des Prägeeffekts. Die MIP-Kompositmembran sind ebenfalls in Bezug auf die Prägung nicht stabil. Bei den D_{eff} -Werten der geprägten MIP-Kompositmembranen kommt es gegenüber den unmodifizierten Kernspurmembranen in der Regel zu einer Abnahme von zwei Zehnerpotenzen. Hier wirkt das geprägte MIP als zusätzlicher Diffusionswiderstand.

Bei Verwendung von CH_2Cl_2 kann keine selektive Trennung und somit auch kein Prägeefferkt festgestellt werden, jedoch kaum Änderungen von D_{eff} im Vergleich zur Synthese in *MeOH*. Ein zusätzlicher Diffusionswiderstand ist hier nicht erkennbar.

Tab. 5-36. Übersicht über effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) von NIP-/MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 80 / 8. – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Modifizierung / Lösungsmittel	Versuch	DG in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Messung und Methode	D_{eff} in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$		α	
				<i>D</i> - <i>Boc-Phe</i>	<i>L</i> - <i>Boc-Phe</i>	D/L	L/D
keine	UL370	0,0	1: D	$7,23 \pm 0,82$ (11,3)			
<i>D</i> - <i>Boc-Phe</i> / <i>MeOH</i>	UL350	48,1	1: L; 2: D	$7,51 \pm 0,55$ (7,3)	$5,87 \pm 0,64$ (10,9)	1,28	
<i>L</i> - <i>Boc-Phe</i> / CH_2Cl_2	UL398	53,0	1: D; 2: L	$10,01 \pm 0,88$ (8,8)	$9,78 \pm 1,00$ (10,3)	1,02	

In den Tab. 5-36 und 5-37 ist das Diffusions- und Trennverhalten der MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 80 / 8 bzw. 100 / 23 dargestellt. In beiden Fällen existieren bei Verwendung von *MeOH* α -Werte, die eine selektive Trennung und somit einen Prägeefferkt bestätigen. Das zum Prägen verwendete Enantiomer wird dabei bevorzugt transportiert. Dagegen kann bei Einsatz von CH_2Cl_2 in beiden Fällen kein Prägeefferkt nachgewiesen werden. Eine signifikante Änderung von D_{eff} der geprägten MIP-Kompositmembranen

gegenüber den unmodifizierten Kernspurmembranen kann sowohl bei *MeOH* als auch bei *CH₂Cl₂* nicht festgestellt werden, was auf keinen zusätzlichen Diffusionswiderstand hindeutet.

Tab. 5-37. Übersicht über effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) von NIP-/MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 100 / 23 – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Modifizierung / Lösungsmittel	Versuch	DG in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Messung und Methode	D_{eff} in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$		α	
				<i>D-Boc-Phe</i>	<i>L-Boc-Phe</i>	D/L	L/D
keine	UL372	0,0	1: D	9,89 ± 1,08 (11,0)			
<i>D-Boc-Phe</i> / <i>MeOH</i>	UL355	215,4	1: D; 2: L	14,73 ± 1,55 (10,5)	11,03 ± 1,03 (9,4)	1,34	
<i>L-Boc-Phe</i> / <i>CH₂Cl₂</i>	UL402	265,4	1: D; 2: L	9,47 ± 0,88 (9,3)	9,10 ± 1,90 (20,8)	1,04	

Tab. 5-38. Übersicht über effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) von NIP-/MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 200 / 23 – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Modifizierung / Lösungsmittel	Versuch	DG in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Messung und Methode	D_{eff} in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$		α	
				<i>D-Boc-Phe</i>	<i>L-Boc-Phe</i>	D/L	L/D
keine	UL369	0,0	1: D	10,66 ± 1,39 (13,1)			
NIP / <i>MeOH</i>	UL206	261,7	1: D; 2: L	12,25 ± 1,21 (9,9)	12,30 ± 0,64 (5,2)		1,00
<i>D-Boc-Phe</i> / <i>MeOH</i>	UL366	214,2	1: D; 2: L	11,61 ± 0,60 (5,2)	11,46 ± 1,50 (13,1)	1,01	
<i>L-Boc-Phe</i> / <i>CH₂Cl₂</i>	UL404	235,3	1: D; 2: L	10,04 ± 0,92 (9,2)	9,78 ± 1,22 (12,5)	1,03	

In der Tab. 5-38 ist das Diffusions- und Trennverhalten der MIP-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 200 / 23 aufgelistet. Bei allen MIP-Kompositmembranen liegen die α -Werte bei 1, und die Abweichungen von 1 beruhen auf Messungenauigkeiten. Ein Prägen der MIP-Kompositmembranen für eine mögliche Enantiomerentrennung konnte nicht erzielt werden. Auch bei den D_{eff} -Werten der MIP-Kompositmembranen kann kein signifikanter Unterschied zu den unmodifizierten Kernspurmembranen festgestellt werden. Beide Resultate deuten darauf hin, dass eine Modifizierung keine großen Änderungen bei den Eigenschaften der Kernspurmembran Typ 200 / 23 hervorruft.

Die Untersuchung des Diffusions- und Trennverhaltens der NIP- und MIP-Kompositmembranen liefert folgende Resultate. Die in *MeOH* bzw. *CH₂Cl₂* hergestellten NIP-Kompositmembranen besitzen keine Trenneigenschaften für das Enantiomergemisch von *Boc-Phe*. Dies ist auch zu erwarten gewesen, da das prägende Templat bei der Synthese gefehlt hat. Gegenüber den unmodifizierten Kernspurmembranen kommt es jedoch zu einer deutlichen Abnahme bei den D_{eff} -Werten. Die Ursache für die Abnahme ist das NIP, welches als zusätzlicher Diffusionswiderstand fungiert. Bei den MIP-Kompositmembranen ergibt sich ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel bei der Synthese. Bei Verwendung von *MeOH* ist eine Enantiomerentrennung in den meisten Fällen möglich. Dies zeigt, dass durch das eingesetzte Templat ein Prägeeffekt erzielt werden kann. In allen Fällen wird dann das Enantiomer bevorzugt durch die MIP-Kompositmembran transportiert, welches auch als Templat bei der Synthese verwendet wurde. Die Untersuchungen zeigen aber auch, dass mit steigender Wiederholungsmessung der α -Wert abnimmt und am Ende wieder bei 1 liegt. Es kommt also zu einem Verlust des Prägeeffekts. Bei Verwendung von *CH₂Cl₂* ist eine Enantiomerentrennung in allen Fällen nicht möglich. Eine Prägung kann unter den Bedingungen nicht erzielt werden. Es zeigt sich also, dass das verwendete Lösungsmittel bei der Synthese sehr wichtig für einen möglichen Prägeeffekt ist (vgl. Kap. 6.5.4). Mit *MeOH* ist das Prägen möglich, mit *CH₂Cl₂* dagegen nicht. Aufgrund des Verlusts des Prägeeffekts ist das hier verwendete Herstellungsverfahren jedoch noch nicht ausgereift und muss noch optimiert werden.

5.6 Bulk-EDMA-MAA-Polymere

5.6.1 Herstellung

Bevor die eigentlichen Bulk-EDMA-MAA-Polymerisationen durchgeführt werden konnten, musste in mehreren Vorversuchen die günstigste t_{UV-A} für die Bulk-EDMA-MAA-Polymerisation herausgefunden werden. Diese soll zum einen möglichst kurz sein, damit sie t_{UV-A} der EDMA-MAA-Kompositmembransynthese entspricht. Zum anderen muss sie aber ausreichend lang sein, damit genügend EDMA-MAA-Polymer anfällt, das gut abzutrennen ist. Daher wurde t_{UV-A} der Bulk-EDMA-MAA-Polymerisation langsam gesteigert und die EDMA-MAA-Polymerbildung beobachtet und bewertet. Die Tab. 5-39 gibt eine Übersicht über die Resultate der Vorversuche zur Bulk-EDMA-MAA-Polymerisation in *MeOH*.

Tab. 5-39. Übersicht über Vorversuche zur Bulk-EDMA-MAA-Polymerisation in MeOH.

t_{UV-A} in min	Beobachtung
1:00	klare Lösung
1:30	klare Lösung
2:00	trübe Lösung
2:30	trübe Lösung
3:00	Feiner Niederschlag, der schlecht abzutrennen war.
3:15	Niederschlag, der abzutrennen war.
3:30	Deutlicher Niederschlag, der gut abzutrennen war.

Der Tab. 5-39 ist zu entnehmen, dass t_{UV-A} für die Bulk-EDMA-MAA-Polymerisation in MeOH mindestens 3:00 min betragen muss, um überhaupt einen EDMA-MAA-Polymer-niederschlag zu erhalten. Um diesen aber auch vernünftig abtrennen zu können, muss t_{UV-A} auf 3:15 min erhöht werden. Noch längere t_{UV-A} erleichtert zwar das Abtrennen des EDMA-MAA-Polymers, der Zeitunterschied zu den t_{UV-A} der EDMA-MAA-Kompositmembransynthese wird aber größer, was nicht gewünscht ist. Daher wurde für die folgenden Bulk-EDMA-MAA-Polymerisationen $t_{UV-A} = 3:15$ min festgelegt.

Nachdem in den Vorversuchen die günstigste t_{UV-A} für die Bulk-EDMA-MAA-Polymerisation in MeOH ermittelt wurden, die 3:15 min beträgt, konnten dann die eigentlichen Bulk-EDMA-MAA-Polymerisationen mit und ohne Templat *Boc-Phe* durchgeführt werden. In Tab. 5-40 sind die wichtigsten Daten der synthetisierten Bulk-EDMA-MAA-Polymere aufgelistet.

Tab. 5-40. Übersicht über hergestellte Bulk-EDMA-MAA-Polymere im Lösungsmittel MeOH.

Versuchsnummer / Templat	UL590 NIP	UL599 <i>D-Boc-Phe</i>	UL600 <i>L-Boc-Phe</i>
Masse in g	2,908	2,931	3,019
Ausbeute in %	4,75	4,79	4,93
Anteil Fraktion 24 ... 63 μm in %	74,9	73,5	75,3
Anteil <24 μm in %	25,1	26,5	24,7

Bei der Betrachtung der einzelnen Werte für das Bulk-NIP bzw. den beiden Bulk-MIP in Tab. 5-40 ist festzustellen, dass alle Versuche nahezu identische Werte liefern. Der Unterschied zwischen kleinstem und größtem Wert liegt in allen Fällen bei ungefähr 5 %. Das liefert die Erkenntnis, dass das Templat *Boc-Phe* keinen Einfluss auf die EDMA-MAA-Polymerisation hat.

Die Masse an Bulk-EDMA-MAA-Polymer liegt in allen drei Fällen bei ca. 3,0 g, was einer Ausbeute von ca. 4,8 % entspricht. Die Ausbeute ist in allen Fällen sehr gering, was wiederum bedeutet, dass die EDMA-MAA-Polymerisationen bei kleinen Umsätzen durchgeführt werden. Dies bestätigt die Zielvorgabe, dass die Modifizierungsexperimente nur bei geringen Umsätzen durchgeführt werden sollten, um nur die Poren zu füllen und den DG genau einstellen zu können.

Die Fraktionierung der Bulk-EDMA-MAA-Polymere in die Fraktionen $<24\ \mu\text{m}$ und $24 \dots 63\ \mu\text{m}$ liefert in allen drei Fällen ein Verhältnis von ca. 3:1 zugunsten der größeren Teilchenfraktion. Dieses Ergebnis ist recht erfreulich, da diese Teilchenfraktion bei Festphasenextraktionsexperimenten gut geeignet sein soll [113].

5.6.2 Oberflächen- und Porenanalyse

Nach der Synthese des Bulk-NIP bzw. der beiden Bulk-MIP wurden diese näher charakterisiert. Wichtig dabei sind die Oberflächen- und Porenanalyse der Bulk-EDMA-MAA-Polymere, welche Informationen über die Porenverteilung, die auf der BET-Methode basierenden spezifische Oberfläche ($S_{g,BET}$) und das auf der BJH-Methode basierenden Porenvolumen ($V_{Poren,BJH}$) bzw. Porenfläche ($A_{Poren,BJH}$) liefern. In der Tab. 5-41 sind die ermittelten Daten aufgelistet.

Tab. 5-41. Übersicht über spezifische Oberfläche ($S_{g,BET}$), Porenvolumen ($V_{Poren,BJH}$) und Porenfläche ($A_{Poren,BJH}$) der Oberflächen- und Porenanalyse der hergestellten Bulk-EDMA-MAA-Polymere. – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

Fraktion Mittelwert	24 ... 63 μm			< 24 μm		
	UL590 NIP	UL599 D-Form	UL600 L-Form	UL590 NIP	UL599 D-Form	UL600 L-Form
$S_{g,BET}$ in m^2/g	11,784 $\pm 0,101$ (0,9)	11,499 $\pm 0,034$ (0,3)	11,244 $\pm 0,020$ (0,2)	12,192 $\pm 0,028$ (0,2)	11,390 $\pm 0,114$ (1,0)	11,583 $\pm 0,043$ (0,4)
$V_{Poren,BJH}$ in mL/g	0,01977 $\pm 0,00034$ (1,7)	0,02102 $\pm 0,00048$ (2,3)	0,02055 $\pm 0,00077$ (3,8)	0,02362 $\pm 0,00058$ (2,5)	0,02156 $\pm 0,00115$ (5,3)	0,02467 $\pm 0,00086$ (3,5)
$A_{Poren,BJH}$ in m^2/g	7,1658 $\pm 0,1467$ (2,0)	7,5636 $\pm 0,0168$ (0,2)	7,1272 $\pm 0,1113$ (1,5)	8,8275 $\pm 0,0562$ (0,6)	7,7824 $\pm 0,2487$ (3,2)	9,2804 $\pm 0,2780$ (3,0)

Bei der Betrachtung der Teilchenfraktion 24 ... 63 μm als auch der Teilchenfraktion $< 24 \mu\text{m}$ in Tab. 5-41 scheint $S_{g,BET}$ des Bulk-NIP minimal größer zu sein als die der Bulk-MIP. Die Bulk-MIP sind nahezu identisch. Dies lässt die Vermutung zu, dass das Templat *Boc-Phe* die Bildung der Oberfläche ganz leicht beeinflusst. Beim Vergleich von $S_{g,BET}$ der beiden Teilchenfraktionen für die drei unterschiedlichen Bulk-EDMA-MAA-Polymere sind keine eindeutigen Unterschiede zu erkennen. In diesem Teilchengrößenbereich ist $S_{g,BET}$ also unabhängig von der Teilchengröße. $S_{g,BET}$ dieser Bulk-EDMA-MAA-Polymere, die bei niedrigen Umsätzen hergestellt werden, liegen alle in einer Größenordnung von $11,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und sind somit relativ klein.

Die Daten von $V_{Poren,BJH}$ und $A_{Poren,BJH}$ liefern die gleichen Erkenntnisse, da sie über eine mathematische Beziehung miteinander verknüpft sind. Aus diesem Grund wird hier nur $A_{Poren,BJH}$ analysiert. Sie ist in dieser Arbeit von größerer Bedeutung, da sich an ihr die geprägten Rezeptorstellen („Imprints“) für die Stofftrennung befinden. Bei der Betrachtung der Teilchenfraktion 24 ... 63 μm ist zu erkennen, dass Bulk-NIP und Bulk-MIP sich in den $A_{Poren,BJH}$ nicht gravierend unterscheiden. Bei der Betrachtung von $A_{Poren,BJH}$ der Teilchenfraktion $< 24 \mu\text{m}$ kommt man zu dem gleichen Resultat. Daher ist festzustellen, dass das Templat *Boc-Phe* keinen Einfluss auf die Bildung der Porenfläche hat. Beim Vergleich der $A_{Poren,BJH}$ -Daten der beiden Teilchenfraktionen für die drei unterschiedlichen Bulk-EDMA-MAA-Polymere ist zu erkennen, dass die Teilchenfraktion $< 24 \mu\text{m}$ immer größere Werte besitzt als die andere Teilchenfraktion. Dies führt zu dem Resultat, dass die Porenfläche durch die Teilchengröße beeinflusst wird.

Bei den BJH-Daten wird die Porenflächenverteilung wegen der größeren Bedeutung näher betrachtet. Dabei gibt die Verteilung den Anteil der Porenfläche an, der zu dem entsprechenden d_{Poren} -Bereich gehört. Die Porenflächenverteilungen für die unterschiedlichen Bulk-EDMA-MAA-Polymere und Teilchenfraktionen sind in den Abb. 5-73 und 5-74 dargestellt.

Bei der Betrachtung der Porenflächenverteilungen der beiden Teilchenfraktionen in Abb. 5-73 und 5-68 ist recht gut zu erkennen, dass beide Fraktionen sehr ähnliche Verteilungen aufweisen. Auch die Verteilungen von Bulk-NIP und Bulk-MIP mit Templat *Boc-Phe* sind recht identisch und weisen nur minimale Unterschiede auf. Das zeigt, dass die Porenflächenverteilung weder durch das Templat *Boc-Phe* noch durch die Teilchengröße beeinflusst wird. Bei allen Bulk-EDMA-MAA-Polymeren besitzen ungefähr 50 % der Porenfläche einen d_{Poren} kleiner 6 nm. Danach nimmt der Porenflächenanteil mit steigendem d_{Poren} kontinuierlich ab.

Der Anteil der Porenfläche mit d_{Poren} größer 50 nm liegt bei weniger als 5%. Daher liegen in allen Bulk-EDMA-MAA-Polymeren weitestgehend nur Mikro- und Mesoporen vor.

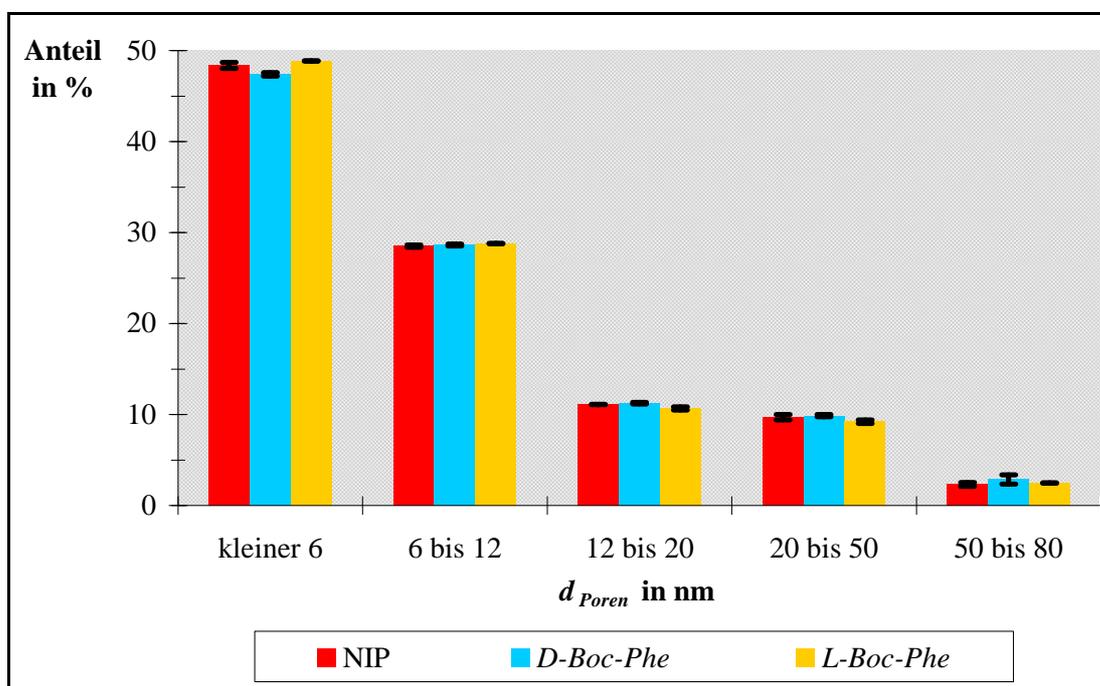


Abb. 5-73. Übersicht über die Porenflächenverteilung für die Fraktion 24 ... 63 μm

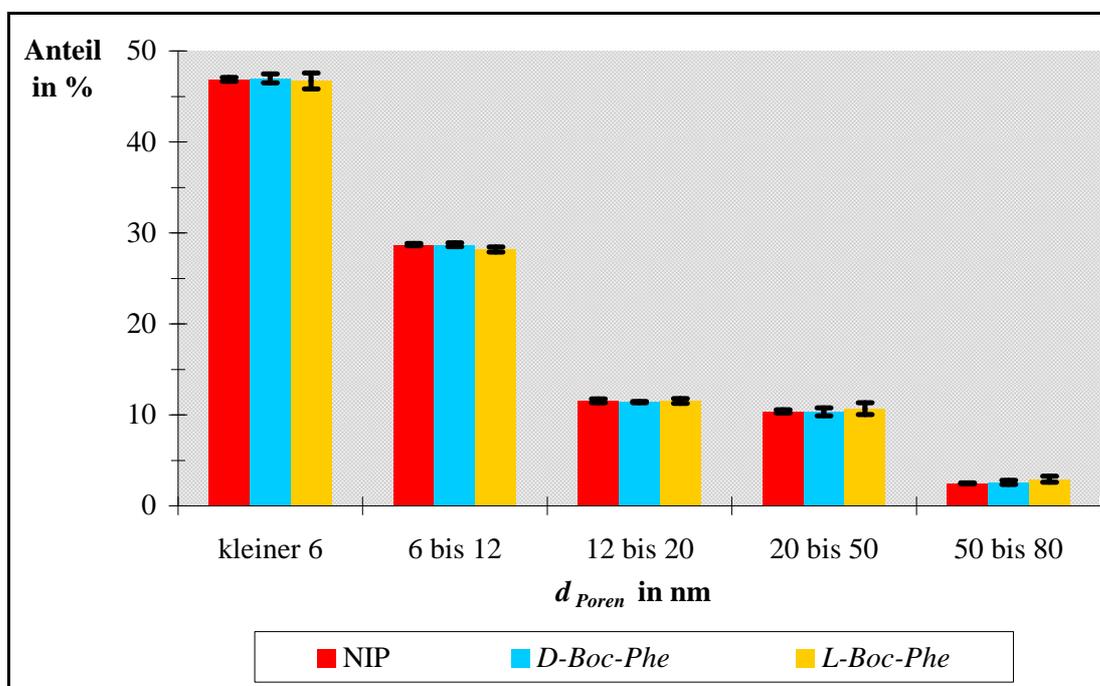


Abb. 5-74. Übersicht über die Porenflächenverteilung für die Fraktion < 24 μm

6 Diskussion

6.1 Verwendete Geräte

6.1.1 UV-A-Bestrahlungsanlagen

Bei der Betrachtung der Abb. 5-1 fällt direkt auf, dass die UV-A-Strahlungsintensität (I_{UV-A}) des Crosslinkers im Mittel ein Zehntel von I_{UV-A} der UV-Anlage beträgt. Der Grund für diesen deutlichen Unterschied ist die geringere Ausgangsleistung des verwendeten UV-A-Strahlers im Crosslinker. Beim Crosslinker nimmt I_{UV-A} während des Versuchszeitraums nur geringfügig ab, was mit der Alterung der eingesetzten UV-A-Lampe erklärt werden kann. Bei der UV-Anlage verhält es sich etwas anders. Die sehr hohen Anfangswerte von I_{UV-A} des ersten verwendeten UV-A-Strahlers, die sich jedoch nach kurzer Verwendungszeit bei 55 mW/cm^2 einpendelten, können mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf eine noch nicht vollständig abgeschlossene Einbrennzeit am Anfang zurückgeführt werden. Die sehr geringen I_{UV-A} des zweiten UV-A-Strahlers, die recht zügig noch weiter abnahmen, können mit einer Überalterung des UV-A-Strahlers erklärt werden. Insgesamt kann aber von recht einheitlichen I_{UV-A} während der Versuche ausgegangen werden (vgl. Tab. 5-1).

Die zeitlichen Verläufe aller I_{UV-A} -Messungen in Abb. 5-1 lassen zunächst den Schluss zu, dass es mit zunehmender UV-A-Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) zu einer Abnahme von I_{UV-A} kommt. Je größer I_{UV-A} am Anfang ist, umso stärker ist die Abnahme von I_{UV-A} mit der Zeit. Da die Temperaturabhängigkeit der Messzelle nicht berücksichtigt wird, ist dies jedoch eine Täuschung. Mit steigender Temperatur nimmt die gemessene I_{UV-A} ab, obwohl die tatsächliche I_{UV-A} nahezu konstant bleibt. Während der Messung kann die Temperatur der Messzelle bei hohen I_{UV-A} um bis zu $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ansteigen, was zu einer vorgetäuschten Abnahme von I_{UV-A} um 10 % führt [117,118]. Der Temperaturanstieg ist von I_{UV-A} abhängig. Je größer I_{UV-A} ist, umso größer auch der Temperaturanstieg. Dies hat zur Folge, dass bei größeren I_{UV-A} eine stärkere zeitliche Abnahme vorgetäuscht wird als bei kleineren. Dies ist in Übereinstimmung mit Abb. 5-1. Insgesamt kann also festgestellt werden, dass die tatsächliche I_{UV-A} der Bestrahlungsanlagen über den gemessenen Zeitraum nahezu konstant ist.

Bei der Betrachtung der Abb. 5-2 und 5-3 ist gut zu erkennen, dass durch Verwendung eines Filterpapiers I_{UV-A} unterhalb des Filters deutlich reduziert wird. Im Crosslinker (Abb. 5-2) nimmt I_{UV-A} dann so stark ab, dass eine photoinitierte Polymerisation nicht mehr möglich ist. Bei der UV-Anlage sind die reduzierten I_{UV-A} größer, da auch die Ausgangswerte deutlich

größer gewesen sind. Die Abnahme von I_{UV-A} ist abhängig vom verwendeten Filterpapier. Die in der Abb. 5-3 zu erkennende Reihenfolge der Filterpapiere ist weitestgehend identisch mit den Filtereigenschaften. Je feiner das verwendete Filterpapier ist, umso stärker ist auch die Abnahme von I_{UV-A} . Über das eingesetzte Filterpapier kann I_{UV-A} unterhalb des Filters eingestellt werden. Für die Beschichtungsversuche wurde das Filterpapier 593 ausgewählt. Dann bestände die Möglichkeit, Versuche mit Filterpapier in der UV-Anlage mit Versuchen ohne Filterpapier im Crosslinker bei gleicher I_{UV-A} zu vergleichen.

Um einen möglichen Einfluss von I_{UV-A} auf die späteren Funktionalisierungsgrade (DG) bestimmen zu können, wurde an jedem Versuchstag die tatsächliche I_{UV-A} am Anfang ohne Filterpapier bestimmt und die sich daraus ergebenden I_{UV-A} unter dem Filterpapier 593 ermittelt (vgl. Tab. 5-1).

Wie der Tab. 5.1 zu entnehmen ist, sind die Versuche in Abhängigkeit von I_{UV-A} in sechs Bereiche unterteilt. Bei der Betrachtung von I_{UV-A} ohne Filterpapier ist festzustellen, dass ca. 84 % der Versuche mit einem Ausgangswert von $(50 \pm 5) \text{ mW/cm}^2$ durchgeführt wurden; jeweils 8 % liegen über bzw. unter dem Wert. Bei der Betrachtung von I_{UV-A} mit Filterpapier 593, was die tatsächliche Strahlung bei den Modifizierungen entspricht, kann festgestellt werden, dass sogar bei 91 % der Versuche die Kernspurmembranen mit $(6,2 \pm 0,5) \text{ mW/cm}^2$ bestrahlt wurden und die restlichen mit geringerer I_{UV-A} . Die Schwankung von I_{UV-A} mit Filterpapier 593 beträgt somit $\pm 8 \%$ für den größten Teil der Modifizierungen. Diese Schwankung ist akzeptabel, so dass eine Beeinflussung von DG durch I_{UV-A} weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Allgemein kann noch festgestellt werden, dass die Schwankungsbreite von I_{UV-A} mit Filterpapier 5,2 ... 6,5 mW/cm^2 geringer ist als ohne 36 ... 63 mW/cm^2 . Durch das Filterpapier kommt es zu einer Angleichung von I_{UV-A} .

Bei den Modifizierungen der Kernspurmembran sollte es anhand der oberen Erkenntnisse möglich sein, photoinitierte Polymerisationen mit (UV-Anlage) und ohne (Crosslinker) Filterpapier 593 bei gleicher I_{UV-A} durchzuführen. Die Ergebnisse in Kap. 5.3.6 zeigen jedoch, dass nur mit der UV-Anlage die Polymerisation möglich ist, mit dem Crosslinker aber nicht. Die beiden Geräte sind nicht miteinander kompatibel. Die Gründe für dieses Verhalten sind in den verwendeten UV-A-Strahlungsquellen, der Messung von I_{UV-A} und dem verwendeten Photoinitiator Benzoinethylether (BEE) zu suchen. Zunächst wird das Absorptionsspektrum von BEE betrachtet, welches in Abb. 6-1 dargestellt ist.

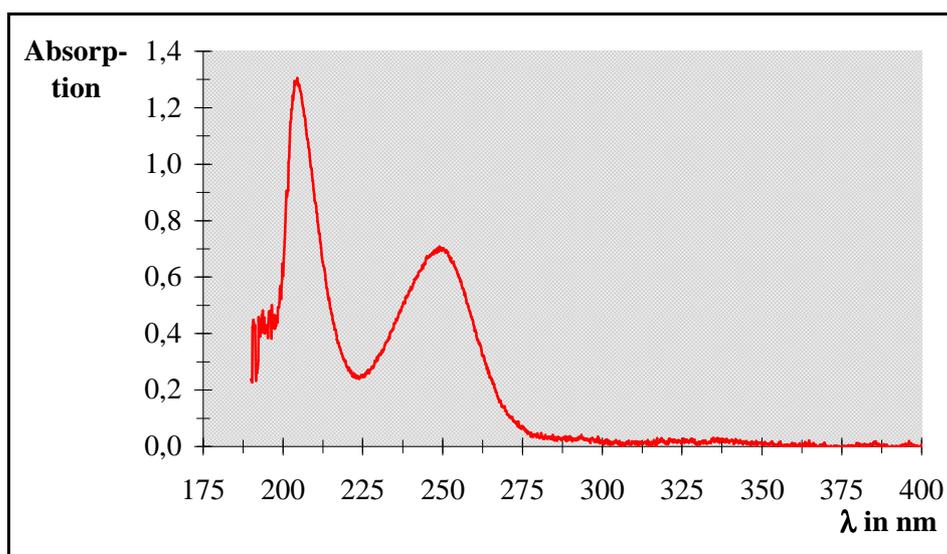


Abb. 6-1. UV-Absorptionsspektrum von BEE.

Bei Betrachtung der Abb. 6-1 sind hauptsächlich die beiden Hauptbanden bei 205 nm und 250 nm zu erkennen. Im Bereich um 325 nm liegen noch zwei kleine Nebenbanden. Um eine Spaltung des Photoinitiators BEE zu erreichen, wird Emissionsstrahlung dieser Wellenlängen benötigt. In Abb. 6-2 ist der Messbereich und die Empfindlichkeit des verwendeten UV-Messgeräts zur Bestimmung von I_{UV-A} dargestellt und in der Abb. 6-3 das Emissionsspektrum des verwendeten Strahlers in der UV-Anlage.

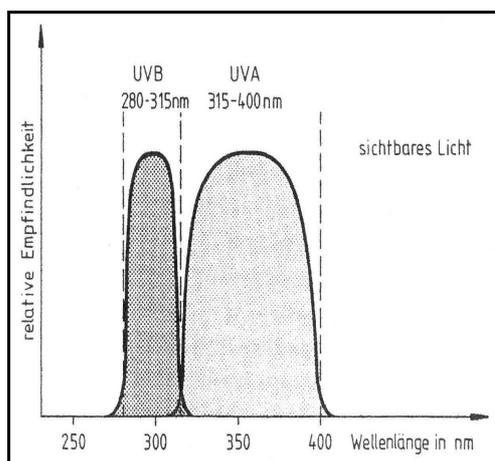


Abb. 6-2. Messbereich und Empfindlichkeit des UV-Messgeräts [119].

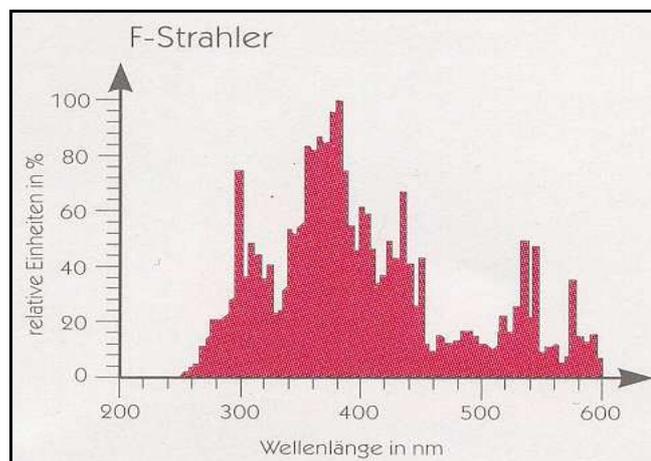


Abb. 6-3. Emissionsspektrum des F-Strahlers in der UVAPRINT 100-Anlage [120].

Die Abb. 6-2 zeigt, dass I_{UV-A} nur den Mittelwert eines UV-Spektrums im UV-A-Bereich zwischen 315 ... 400 nm wiedergibt. Über die Verteilung des zugehörigen Emissionsspektrum wird jedoch keine Aussage getroffen. Dies führt dazu, dass das UV-Messgerät für den Cross-

linker ohne Filterpapier und die UV-Anlage mit Filterpapier 593 I_{UV-A} -Werte liefert, die eine photoinitierte Polymerisation mit *BEE* ermöglichen sollten. In der Realität ist das aber nicht der Fall, da sich die beiden Emissionsspektren deutlich voneinander unterscheiden. Im Crosslinker wird eine Strahlungsquelle mit einem sehr engen Spektrum um 365 nm verwendet [121], die die Banden des Photoinitiators *BEE* (vgl. Abb. 6-1) nicht anregen kann. Das Emissionsspektrum der Strahlungsquelle in der UV-Anlage in Abb. 6-3 ist dagegen so breit, dass eine Anregung der Nebenbanden bei 325 nm und eventuell der Hauptbande bei 250 nm von *BEE* (vgl. Abb. 6-1) möglich ist. Somit erklärt sich, warum nur in der UV-Anlage eine photoinitierte Polymerisation mit *BEE* möglich ist.

6.1.2 Durchströmungsporometer

Bei der hier verwendeten Version des Durchströmungsporometers der Firma PMI handelt es sich um eines der wenigen Geräte, das einen Druckbereich von 0 ... 35 bar abdecken kann und demzufolge eine untere Bestimmungsgrenze für Porendurchmesser (d_{Poren}) von 18,5 nm besitzt. In der Regel liegt diese Grenze bei deutlich größeren d_{Poren} .

Die in den Abb. 5-4 bis 5-6 zu beobachtende Abhängigkeit zwischen Gasvolumenfluss (J_V) und Differenzdruck (Δp) stimmt nicht mit der Theorie von Hagen-Poiseuille überein. Laut Hagen-Poiseuille (vgl. Gl. 4-16 und 4-17) sollte ein linearer Zusammenhang zwischen J_V und Δp existieren, der experimentell aber hier nicht beobachtet werden kann. Da in dieser Arbeit nur d_{Poren} bis 200 nm vermessen worden sind, ist zunächst angenommen worden, dass in den verwendeten Kernspurmembranen keine laminaren Strömungsbedingungen vorliegen, was aber eine Voraussetzung für die Hagen-Poiseuille-Theorie ist (mehr dazu später in diesem Kapitel). Da im Arbeitskreis aber auch andere Arten von Membranen und auch solche mit deutlich größeren d_{Poren} untersucht worden sind, bei denen ein laminares Strömungsprofil vorliegt und trotzdem ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen J_V und Δp auftritt, kann die Strömungsbedingung nicht hauptverantwortlich für den nichtlinearen Zusammenhang zwischen J_V und Δp sein. Es muss davon ausgegangen werden, dass gerätespezifische Einflüsse für diese J_V - Δp -Abhängigkeit verantwortlich sind, die hier nicht weiter ergründet werden können. Bei der Bestimmung von Gaspermeabilitäten (L_P) aus J_V - Δp -Kurven sind daher zwei Berechnungsmethoden festgelegt worden (vgl. Kap. 5.1.2.1), die dies berücksichtigen. Bei der Ermittlung von Porengrößenverteilungen (*PSD*) (vgl. Abb. 5-16) heben sich die gerätespezifischen Fehler auf, da sowohl die Trocken- als auch die Nasskurve davon beeinflusst werden.

Auch der im Durchströmungsporometer erhaltene Zusammenhang zwischen J_V und Δp von dichten Materialien in den Abb. 5-10 bis 5-13 steht nicht im Einklang mit der Theorie. Nach der Theorie müsste für solche Materialien J_V gleich 0 sein, wenn keine Diffusion vorliegt. Bei kleinen J_V , die durch Diffusion durch das Material verursacht werden, müsste J_V von der Materialdicke ($l_{Material}$) abhängig sein. Die experimentellen Resultate liefern aber einen vom Material, $l_{Material}$ und Δp unabhängigen J_V , der bei allen Messungen recht konstant ist. Ein J_V durch Diffusion kann somit ausgeschlossen werden. Als Ursache muss von einer Messungenauigkeit des Flusssensors, einer bisher nicht ermittelbaren Undichtigkeit oder einem anderen gerätespezifischen Messfehler ausgegangen werden. Bei einem druckunabhängigen J_V kleiner $0,08 \text{ L}/(\text{min cm}^2)$ muss davon ausgegangen werden, dass das untersuchte Material porenfrei bzw. dicht ist. Bei den späteren Untersuchungen der hergestellten Kompositmembranen ist es dann trotzdem nicht immer einfach, festzulegen, wann die Kompositmembran als porenfrei eingestuft werden kann.

Da die Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem Durchströmungsporometer gut bis sehr gut ist und auch die beobachteten Abweichungen reproduzierbar sind, kann das Durchströmungsporometer in dieser Arbeit gut verwendet werden. Mit Hilfe von Berechnungsmethoden für L_P und der Festlegung eines Grenzwertes für J_V von porenfreien Materialien werden diese Abweichungen durch die gerätespezifischen Einflüsse berücksichtigt. Die gute Reproduzierbarkeit des Durchströmungsporometers gilt auch für die Bestimmung der *PSD*.

Eine Bestimmung der *PSD* von modifizierten, verschlossenen Kompositmembranen ist aus zwei Gründen nicht möglich gewesen. Zum einen sind die Kompositmembranen bei den benötigten Δp nicht mehr vollständig druckstabil gewesen. Der wichtigere Grund ist aber, dass die untere Bestimmungsgrenze für d_{Poren} des verwendeten Durchströmungsporometers bei 18,5 nm liegt. Durchströmungsporometer, die noch kleinere d_{Poren} erfassen können, sind bekannt, die technische Umsetzung ist aber aufwendig. Dabei wird nicht die Phasengrenzfläche gasförmig/flüssig genutzt, sondern die Phasengrenzfläche flüssig/flüssig. Zur Messung wird anstelle eines Gases dann eine Flüssigkeit eingesetzt. Um bei der Flüssigkeitsdurchströmungsporometrie die Phasengrenzfläche zu überwinden und gefüllte Poren zu leeren, werden dann geringere Drücke benötigt. Die Folge ist, dass bei gleichem Druck bei der Flüssigkeitsdurchströmungsporometrie kleinere d_{Poren} erfasst werden können als bei der Gasdurchströmungsporometrie.

Bei der Betrachtung der berechneten Werte von L_P bzw. d_{Poren} nach der Hagen-Poiseuille-Gleichung in den Varianten Gl. 4-17 und 4-22 in den Kap. 5.1.2.3 und 5.2.2 stellt sich heraus, dass die Daten nach Hagen-Poiseuille deutlich von den experimentellen Werten bzw. Nominalwerten abweichen. In der Tab. 6-1 ist dies noch einmal in einer Übersicht aufgelistet.

Tab. 6-1. Übersicht über Gaspermeabilitäten (L_P) und Porendurchmesser (d_{Poren}) aus unterschiedlichen Quellen für verschiedene Kernspurmembrantypen.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	L_P in L/(min cm^2 bar)			d_{Poren} in nm		
	Nominalwert	Experimenteller Wert	nach Hagen-Poiseuille	Nominalwert	Experimenteller Wert	nach Hagen-Poiseuille
30 / 8	0,13	0,1171	0,0057	30	29,4	65,7
80 / 8	0,9	1,2017	0,0405	80	120,5	173,4
100 / 8	1,6	1,2524	0,0988	100	142,0	200,3
100 / 23	1,7	0,9829	0,0344	100	119,6	264,7
200 / 23	3,5	2,3741	0,1428	200	243,1	421,6

In der Tab. 6-1 ist die Übereinstimmung zwischen Nominalwert und experimentellen Wert für L_P gut bis akzeptabel. Die nach Hagen-Poiseuille berechneten L_P weichen ganz stark davon ab. Bei den d_{Poren} ist dasselbe Verhalten festzustellen. Dies führt zu dem Schluss, dass die Hagen-Poiseuille-Gl. die Realität nicht richtig wieder gibt und daher in dieser Arbeit nicht verwendet werden sollte.

Die Hauptursache für die Nichtverwendbarkeit der Hagen-Poiseuille-Gl. 4-17 bzw. 4-22 sind mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Gleichungen selbst. Bei der Hagen-Poiseuille-Gleichung müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt sein, damit diese auch anwendbar ist. Die wichtigsten Bedingungen sind isozylindrische Poren mit einem einheitlichen d_{Poren} sowie eine laminare Strömung in den Porenkanälen. Außerdem muss die Membrandicke ($l_{Membran}$) deutlich größer als d_{Poren} sein. Die zuletzt genannte Bedingung ist erfüllt, da bei allen verwendeten Kernspurmembrantypen $l_{Membran}$ mindestens 80-mal größer ist als d_{Poren} . Die in dieser Arbeit angefertigten REM-Aufnahmen zeigen, dass in den verwendeten Kernspurmembranen zwar in der Regel eine recht gute zylindrische Porengeometrie vorliegt, diese aber keinen einheitlichen d_{Poren} besitzt (vgl. Kap. 5.2.6). Die PSD-Untersuchungen bestätigen, dass kein einheitlicher d_{Poren} vorliegt sondern Verteilungen für d_{Poren} (vgl. Kap. 5.2.4). Die Reynolds-Zahlen liegen unter den experimentellen Bedingungen mit den hier verwendeten Kernspurmembra-

nen in einer Größenordnung von $8 \cdot 10^{-5}$ (Typ 30 / 8 bei 0,1 bar) bis 10 (Typ 200 / 23 bei 35 bar). Daher wird auf Basis der *Reynolds*-Zahlen eine laminare Strömung in den Porenkanälen vorliegen [115]. Es zeigt sich also, dass die notwendige Voraussetzung der isozylindrischen Poren mit einem einheitlichen d_{Poren} für die Anwendbarkeit der Hagen-Poiseuille-Gleichung hier nicht erfüllt ist, und dass diese daher hier nicht verwendet werden kann.

Ein Gespräch [122] mit dem Hersteller der Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen hat die in dieser Arbeit gemachte Feststellung, dass die Hagen-Poiseuille-Gleichung bei den hier verwendeten Kernspurmembranen nicht anwendbar sind, bestätigt. Dort wird als Hauptgrund für die nicht Anwendbarkeit die Rauigkeit der Membranoberfläche der Porenkanäle genannt. Die Rauigkeit der Porenkanäle verursacht eine turbulente Strömung, womit eine Voraussetzung für die Verwendbarkeit der Hagen-Poiseuille-Gleichung nicht mehr erfüllt ist. Die oben aufgestellte Vermutung bezüglich des Strömungsprofils ist somit in Frage gestellt. Weitere beim Hersteller gefundene Gründe, die eine Verwendung der Hagen-Poiseuille-Gleichung nicht mit diesen Kernspurmembranen zulassen, sind d_{Poren} und das verwendete Membranmaterial Polyethylenterephthalat (*PET*). Mit größer werdenden d_{Poren} nimmt dieser Einfluss aber ab. Der Einfluss des Membranmaterials *PET* kommt durch den Membranherstellungsprozess, der Membranzusammensetzung und der Membranmorphologie (amorphe/kristalline Bereiche) zu Stande.

Detailliertere Untersuchungen der Oxyphen GmbH Dresden [122] haben ergeben, dass experimentell für die Gl. 4-20 nicht die 2-te Wurzel gilt, sondern in guter Näherung die 3-te Wurzel. In dieser Näherung sind der Einfluss der Oberflächenrauigkeit und des Membranmaterials berücksichtigt. In Abhängigkeit von d_{Poren} variiert die Wurzel jedoch leicht. Für die Hagen-Poiseuille-Gl. 4-20 und 4-22 ergeben sich dann die experimentell modifizierten Gl. 6-1 und 6-2. Die mit der modifizierten Gl. 6-2 ermittelten d_{Poren} für die hier verwendeten Kernspurmembranen sind in der Tab. 6-2 aufgelistet.

$$\frac{d_{mittel,Poren}}{2} = r_{Poren} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot L_P \cdot \eta \cdot l_{Membran}}{\epsilon}} \quad (\text{Gl. 6-1})$$

$$\frac{d_{mittel,Poren}}{2} = r_{Poren} = \sqrt[5]{\frac{8 \cdot L_P \cdot \eta \cdot l_{Membran}}{\pi \cdot N_{Poren}}} \quad (\text{Gl. 6-2})$$

Tab. 6-2. Übersicht über berechnete Porendurchmesser (d_{Poren}) nach modifizierter Gl. 6-2.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	d_{Poren} in nm	
	Nominalwert	nach Gl. 6-2
30 / 8	30	32,7
80 / 8	80	71,0
100 / 8	100	79,7
100 / 23	100	99,6
200 / 23	200	144,6

Beim Vergleich von d_{Poren} in Tab. 6-2 ist jedoch zu erkennen, dass es auch bei der Verwendung der modifizierten Gl. 6-2 zu Abweichungen von den Nominalwerten kommt. In diesem Fall sind die berechneten d_{Poren} jedoch in der Regel kleiner als die Nominalwerte; bei Verwendung der Gl. 4-22 sind sie größer. Mit steigendem d_{Poren} wird die Abweichung in der Regel größer, da es zu einem abnehmenden Einfluss vom Membranmaterial und Oberflächenrauigkeit auf das Transportverhalten in den Porenkanälen kommt.

Das Resümee ist, dass sowohl die Hagen-Poiseuille-Gl. 4-22 als auch die modifizierte Gl. 6-2 nicht als allgemeingültige Gleichung zur Beschreibung aller hier verwendeten Kernspurmembranen verwendet werden können. Für jeden Typ von Kernspurmembran bzw. d_{Poren} müsste die Wurzel, die zwischen 2 und 3 liegt, entsprechend den aktuellen Bedingungen angepasst werden. In dieser Arbeit ist daher weitestgehend auf die Verwendung von Resultaten aus der Hagen-Poiseuille-Gleichung verzichtet worden.

6.1.3 Diffusionszellen

Die sechs in dieser Arbeit auf Basis einer H-Zelle konstruierten Diffusionszellen (vgl. Abb. 4-10] sind sehr einheitlich. Die Volumenunterschiede zwischen den beiden Halbzellen ($\Delta V_{Halbzellen}$) einer Diffusionszelle bei gleicher Flüssigkeitshöhe sind sehr gering (vgl. Tab. 5-4). Bezogen auf ein späteres Ausgangsvolumen von 140 mL liegt die maximale Abweichung bei 2 %, so dass hierdurch keine Beeinflussung des effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) und des Trennfaktors (α) zu erwarten ist.

Sowohl die Untersuchungen der Reproduzierbarkeit von D_{eff} einer Membran in der gleichen Diffusionszelle (vgl. Tab. 5-6) als auch die Reproduzierbarkeit von D_{eff} einer Membran in

unterschiedlichen Diffusionszellen (vgl. Tab. 5-7) liefern zufrieden stellende Resultate. Somit können die hier konstruierten Diffusionszellen gut zur Bestimmung von D_{eff} und α eingesetzt werden, ohne dass durch sie größere Messfehler verursacht werden.

Bei der Charakterisierung der Diffusionszellen fällt auf, dass die Anfangskonzentration (c_0) der Quellenseite die Messung beeinflusst. Bei hoher c_0 erscheint auf der Permeatseite mehr Substanz als auf der Quellenseite verschwunden ist, was in der Realität nicht möglich ist. Bei niedrigen c_0 ist dies nicht so eindeutig feststellbar. Eine Ursache für diese Beobachtung könnte die Osmose von Methanol von der Permeatseite zur Quellenseite sein, was visuell aber nicht feststellbar ist. Die Hauptursache liegt aber mit sehr großer Wahrscheinlichkeit bei der Kalibrierungsgeraden der HPLC für den „großen“ Konzentrationsbereich, die in der Realität minimal von der Linearität abweicht. Dies führt zu minimal größeren gemessenen Werten bei kleinen Konzentrationen und kleineren Werten bei hohen Konzentrationen als tatsächlich vorliegen. Die Folge sind die in Abb. 5-23 dargestellten Unterschiede für die diffundierte Stoffmenge (n_{diff}). Die Werte für n_{diff} auf der Permeatseite sind etwas zu groß und auf der Quellenseite etwas zu klein. Daher werden die anschließend aus n_{diff} berechneten D_{eff} auf der Permeatseite auch etwas zu groß und auf der Quellenseite etwas zu klein. Daraus resultierend wird für D_{eff} ein Gesamtwert aus beiden Halbzellen gebildet. Dadurch werden die Ungenauigkeiten von D_{eff} auf der Permeat- und Quellenseite ausgeglichen und die Auswirkung von c_0 auf D_{eff} reduziert. Bei späteren Untersuchungen in den Diffusionszellen wird nur noch der Gesamtwert für D_{eff} angegeben. Insgesamt sollten die Diffusionsexperimente vorzugsweise bei niedrigen c_0 durchgeführt werden. Dies hat zwar den Nachteil, dass die Messungen länger dauern, da die Triebkraft für die Diffusion abnimmt. Andererseits hat es aber die Vorteile, dass mögliche Messungenauigkeiten reduziert werden, und dass die Randbedingung der niedrigen Konzentrationen für den Nachweis eines erleichterten „fixierten Carrier“-Transports erfüllt wird.

Die Untersuchungen von D_{eff} bzw. $rel. D_{eff}$ in Abhängigkeit von der Rührergeschwindigkeit (vgl. Tab. 5-8 und Abb. 5-25) zeigen, dass diese mit steigender Rührergeschwindigkeit ansteigen. Das entspricht der Theorie, da mit steigender Rührergeschwindigkeit die Dicke der laminaren Grenzschicht abnimmt. Dadurch nimmt der Diffusionswiderstand ab und D_{eff} zu. Bei der Kernspurmembran Typ 30 / 8 werden $rel. D_{eff}$ bzw. D_{eff} ab einer Rührergeschwindigkeit größer Stufe 4 von dieser nicht mehr beeinflusst. Es hat sich eine konstante laminare Grenzschicht ausgebildet, die einen gleich bleibenden Diffusionswiderstand in D_{eff} bewirkt.

Bei der Kernspurmembran Typ 200 / 23 existiert noch ein minimaler Unterschied für D_{eff} bzw. *rel. D_{eff}* bei Rührergeschwindigkeit Stufe 4 und 5. Hier scheint es noch zu einer leichten Beeinflussung von D_{eff} durch einen noch nicht konstanten Diffusionswiderstand der laminaren Grenzschicht zu kommen, was bei späteren Interpretationen eventuell berücksichtigt werden muss.

D_{eff} wird beeinflusst durch die Diffusionswiderstände der laminaren Grenzschichten und der Kernspurmembran. Solange eine Beeinflussung von D_{eff} durch die Rührergeschwindigkeit stattfindet, ist der Stofftransfer durch die laminaren Grenzschichten der transportlimitierende Schritt. Ohne eine Beeinflussung von D_{eff} durch die Rührergeschwindigkeit ist der Transport durch die Kernspurmembran der limitierende Schritt. Nur wenn der zweite Fall vorliegt, können Unterschiede von D_{eff} zwischen Kompositmembran und Ausgangsmembran alleine auf die Änderung des Diffusionswiderstands der Kompositmembran zurückgeführt werden. Da bei der Kernspurmembran Typ 200 / 23 nur noch eine geringe Beeinflussung von D_{eff} durch die Rührergeschwindigkeit Stufe 5 existiert, kann davon ausgegangen werden, dass bei allen anderen verwendeten Membrantypen keine Beeinflussung von D_{eff} durch die Rührergeschwindigkeit besteht. Auch bei den Kompositmembranen sollte keine Beeinflussung von D_{eff} durch die Rührergeschwindigkeit existieren, da hier Membranen mit d_{Poren} kleiner 200 nm vorliegen. Daher werden alle Diffusionsexperimente mit einer Rührergeschwindigkeit von Stufe 5 durchgeführt und davon ausgegangen, dass der Transport durch die Kernspurmembran der limitierende Schritt ist.

Bei der Beurteilung der hier konstruierten und verwendeten Diffusionszellen zur Bestimmung von D_{eff} und α kann abschließend festgestellt werden, dass diese für die Anwendung gut geeignet sind. Sie liefern aussagekräftige und reproduzierbare Resultate.

6.2 Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen

Die Synthese und Charakterisierung der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen beruhte in vielen Fällen auf Kenndaten der Kernspurmembranen. Laut dem Hersteller Oxyphen GmbH [112] zeichnen sich die RoTrac[®]-Kernspurmembranen durch eine gleichmäßige Porenstruktur/-verteilung, isozylindrische Poren mit einem einheitlichen d_{Poren} und einer konstanten Porosität (ϵ) aus. Aufgrund von größeren Schwankungen der Membranmasse ($m_{Membran}$) der einzelnen Membranstücke für die Synthese

wurden die Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen bezüglich wichtiger Kenndaten genauer untersucht. Theoretisch hätte $m_{Membran}$ jedes einzelnen Membranstücks gleich sein müssen.

6.2.1 Porenstruktur und -verteilung

Wenn, wie vom Hersteller Oxyphen GmbH angegeben, eine einheitliche und homogene Porenstruktur/-verteilung mit isozylindrischen d_{Poren} einer Größe vorliegen würden, müsste $m_{Membran}$ und L_P jedes verwendeten Membranstücks (Membrandurchmesser $d_{Membran} = 46$ mm) eines Kernspurmembrantyps den gleichen Wert besitzen. Die relativen Membranmassen (*rel. $m_{Membran}$*) in Abb. 5-26 und die relativen Gaspermeabilitäten (*rel. L_P*) in Abb. 5-27 zeigen aber, dass für jeden Kernspurmembrantyp nicht ein einziger $m_{Membran}$ - bzw. L_P -Wert vorliegt, sondern in allen Fällen eine mehr oder weniger breite Verteilung. Dies ist ein Indiz, dass bei allen Kernspurmembrantypen eine ungleichmäßige Porenstruktur/-verteilung vorliegt. Je breiter die Verteilung ist, umso ungleichmäßiger wird der zugehörige Kernspurmembrantyp sein.

Die in Kap. 5.2.6 angefertigten und dort detailliert beschriebenen REM-Aufnahmen liefern weitere Aufschlüsse über die Porenstruktur/-verteilung der unterschiedlichen Kernspurmembrantypen. In der Abb. 6-4 sind einige charakteristische Beobachtungen auf den REM-Aufnahmen, die anschließend diskutiert werden, noch einmal in einer Übersicht dargestellt.

Auf den unterschiedlichen Oberflächenaufnahmen ist zu erkennen, dass mit Ausnahme des Kernspurmembrantyps 30 / 8 von einer recht guten zylindrischen Porengeometrie (Abb. 6-4 rechts oben) ausgegangen werden kann. Die Ursache für die nichtzylindrische Porengeometrie (Abb. 6-4 links oben) beim Typ 30 / 8 liegt in dem angestrebten d_{Poren} und dem Membranmaterial *PET* begründet. Das Membranmaterial *PET* besitzt sowohl amorphe als auch kristalline Anteile. Die amorphen Anteile werden während der Herstellung schneller weggeätzt als die kristallinen. Zusammen mit dem gewünschten d_{Poren} , der an der unteren Herstellungsgrenze liegt, können sich dann eine breitere Porengrößenverteilung und eine nichtzylindrische Porengeometrie ergeben [122]. Je größer der gewünschte d_{Poren} ist, umso geringer wird der Einfluss des Membranmaterials *PET* auf die entstehende Porengeometrie.

Die diversen Oberflächenaufnahmen (z. B. Abb. 6-4 rechts oben) zeigen deutlich, dass in den unterschiedlichen Kernspurmembrantypen Bereiche mit einer recht gleichmäßigen Porenver-

teilung existieren. Es gibt aber auch Bereiche, in denen nur wenige Poren, gar keine Poren oder uneinheitliche Porenstrukturen erkennbar sind. Die REM-Aufnahmen zeigen auch, dass d_{Poren} nicht einen einheitlichen Wert aufweist, sondern eine unterschiedlich breite Verteilung (vgl. Kap. 6.2.4). Insgesamt resultiert daraus, dass die verschiedenen Kernspurmembrantypen keine homogene Porenverteilung/-struktur über die gesamte Membranfläche besitzen. Eine Ursache für die inhomogene Porenverteilung/-struktur ist die gepulste Bestrahlung mit Schwerionen im ersten Herstellungsschritt. Dies führt hauptsächlich zu der ungleichmäßigen Porenverteilung. Weitere Faktoren, die die Inhomogenitäten mit verursachen, sind eine zeitlich ungleichmäßige Exposition der Membran im Ätzbad, eine unterschiedliche Wirkung der Schwerionen und des Ätzbades auf das *PET*-Membranmaterial und die Lokalisierung der Membran während der Bestrahlung (vgl. Kap. 3.6.1).

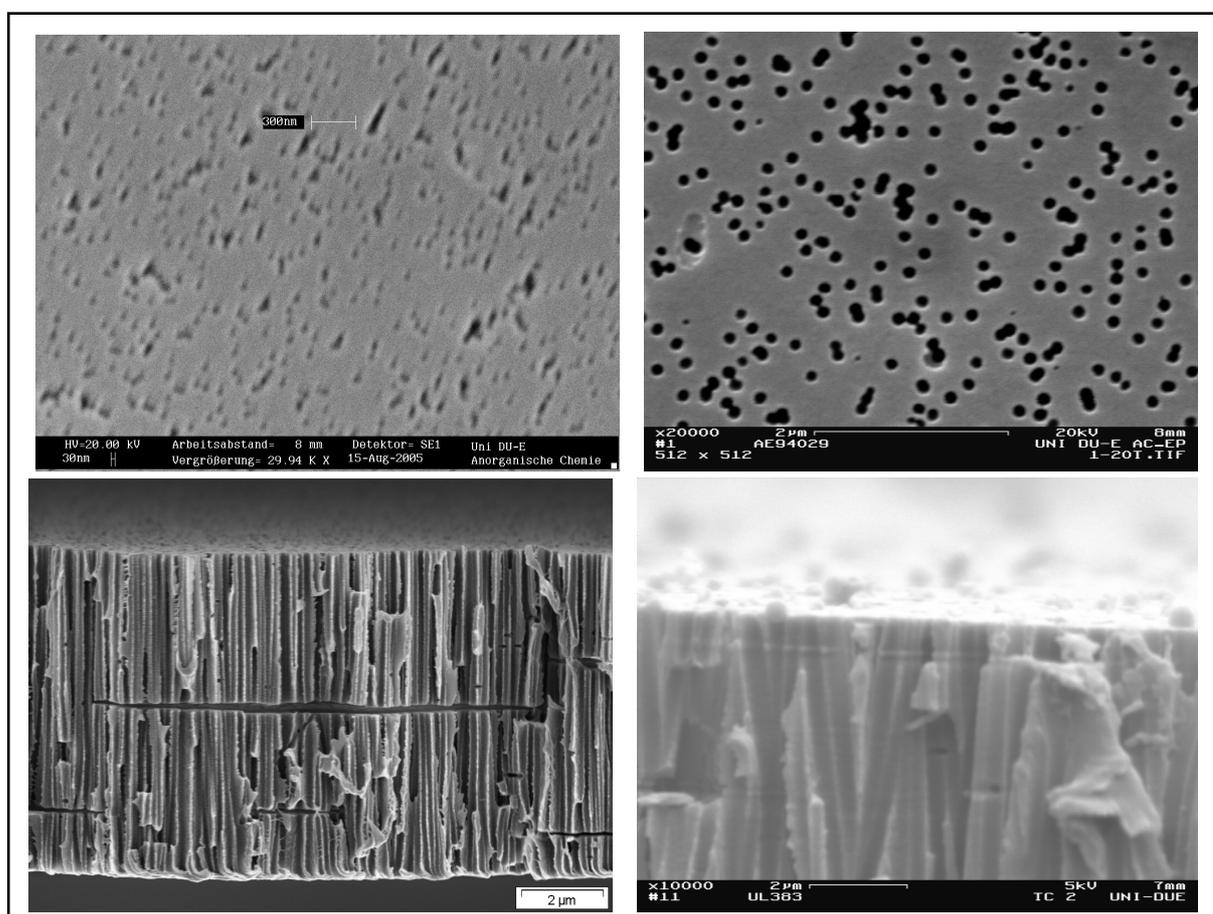


Abb. 6-4. Charakteristische Beobachtungen bei REM-Aufnahmen von Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen. –
 links oben: nichtzylindrische Porengeometrie;
 rechts oben: zylindrische Porengeometrie und inhomogene Porenverteilung;
 links unten: Risse in der Membranstruktur und parallele Porenkanäle;
 rechts unten: unorientierte Porenkanäle.

Die Oberflächenaufnahmen der verschiedenen Kernspurmembrantypen liefern als weiteres Resultat, dass je größer der gewünschte d_{Poren} ist, umso größer wird der Anteil an Mehrfachporen (Abb. 6-4 rechts oben), was sich ungünstig auf L_P auswirken kann. Je größer der gewünschte d_{Poren} ist, umso schwerer wird nämlich eine exakte Trennung der einzelnen Poren voneinander durch die gepulste Bestrahlung mit Schwerionen und anschließender Ätzung. Laut Herstellerinformation [112] trennen sich diese Mehrfachporen aber durch ein speziell verwendetes Herstellungsverfahren von der Oxyphen GmbH im Inneren der Membran wieder auf.

Eine Auffälligkeit bei der Betrachtung der Querschnittsaufnahmen sind die horizontalen Risse in dem Membranmaterial *PET* (Abb. 6-4 links unten). Diese Risse können auf die Herstellung der verwendeten *PET*-Folien zurückgeführt werden. Diese Folien besitzen eine Schichtstruktur, in der solche Kavitäten bzw. Risse nichts Ungewöhnliches sind. Die späteren Eigenschaften der Kernspurmembranen können dadurch aber beeinflusst werden, da die Risse die Porenkanäle miteinander verbinden und ein zusätzliches Volumen (Porosität) in der Kernspurmembran erzeugen.

Die Betrachtung der Querschnittsaufnahmen zeigt eine recht einheitliche Kanalstruktur innerhalb der Kernspurmembran. Die Porenkanäle verlaufen überwiegend recht parallel (Abb. 6-4 links unten). Mit größer werdenden geforderten d_{Poren} nimmt der Anteil an nichtparallelen, gekreuzten und unorientierten Porenkanälen zu (Abb. 6-4 rechts unten). Diese teilweise ungeordnete Orientierung der Kanäle innerhalb der Kernspurmembran ist ein gewolltes Merkmal des Herstellungsverfahrens und gewährleistet, dass sich mögliche Mehrfachporen wieder in Einzelporen auftrennen [112]. Insgesamt zeigt sich, dass das angewendete Herstellungsverfahren recht einheitliche Porenkanäle über die gesamte Membrandicke liefert.

Als Resümee der Untersuchung der Porenstruktur/-verteilung kann festgestellt werden, dass diese nicht homogen ist über die gesamte Kernspurmembranfläche. Dies wird auch Auswirkungen auf die späteren Kompositmembranen haben. Es ist einschränkend anzumerken, dass die REM-Aufnahmen der äußeren Membranflächen keinerlei exakten Aussagen über die Struktur im Inneren liefern, sondern lediglich einen guten Anhaltspunkt bieten.

6.2.2 Porosität

Die Porosität (ε) gibt an, wie groß das Verhältnis von freier Porenfläche zu Membranfläche (vgl. Gl. 4-21) ist. Bei Kenntnis von $l_{Membran}$ kann daraus das freie Porenvolumen einer Kernspurmembraan ermittelt werden. Das freie Porenvolumen soll später mit dem *EDMA-MAA*-Polymer gefüllt werden. Laut Hersteller Oxyphen GmbH [112] sind ε und $l_{Membran}$ über die ganze Membranfläche konstant. Wenn ε und $l_{Membran}$ aber konstant sind und bei jedem Membranstück immer der gleiche Membrandurchmesser $d_{Membran}$ verwendet wird, müsste die Membranmasse $m_{Membran}$ von jedem Membranstück auch konstant sein. Anhand der *rel. $m_{Membran}$* der einzelnen Kernspurmembraantypen in Abb. 5-26 kann jedoch gut erkannt werden, dass dies nicht der Fall ist, sondern $m_{Membran}$ für jeden Kernspurmembraantyp eine Verteilung aufweist. Mit Ausnahme der Kernspurmembraan Typ 200 / 23 existieren bei allen anderen Kernspurmembraantypen monomodale Verteilungen, die unterschiedlich breit sind. Bei der Kernspurmembraan Typ 200 / 23 liegt sogar eine trimodale, breite Verteilung vor. Die Folge der Verteilungen für $m_{Membran}$ ist, dass ε oder $l_{Membran}$ bei den einzelnen Kernspurmembraantypen über die Gesamtfläche nicht konstant ist. Messungen haben gezeigt, dass $l_{Membran}$ für die einzelnen Kernspurmembraantypen konstant ist und den Nominalwerten des Herstellers entsprechen. Die Messgenauigkeit betrug $\pm 1 \mu\text{m}$, wodurch der Messfehler bei 4 ... 12 % lag. Aufgrund des Messfehlers besteht zwar die Möglichkeit, dass $m_{Membran}$ von $l_{Membran}$ beeinflusst wird, diese wird aber gering sein. Die Schlussfolgerung ist, dass ε der einzelnen Kernspurmembraantypen nicht konstant ist und unterschiedlich stark variiert. Eine Aussage, wie groß der tatsächliche ε -Wert bei einer bekannten $m_{Membran}$ ist, kann aber nicht getroffen werden. Es kann nur festgestellt werden, welches Membranstück die größere Porosität besitzt. Je größer $m_{Membran}$ ist, umso kleiner ist ε .

Aus den Untersuchungen von $m_{Membran}$ können aber relative Aussagen über ε unterschiedlicher Kernspurmembraantypen abgeleitet werden. Dazu wird die mittlere Membranmasse ($m_{Membran,Mittel}$) (100%-Wert in Abb. 5-26) analysiert. Bei den Kernspurmembraanen Typ 30 / 8 und 80 / 8 handelt es sich um Kernspurmembraanen, bei denen die Nominalwerte für ε und $l_{Membran}$ gleich sind und nur d_{Poren} variiert. Da das freie Porenvolumen und ε von d_{Poren} unabhängig sind, müsste bei gleichen Werten für ε und $l_{Membran}$ auch $m_{Membran}$ identisch sein. Bei den beiden zu vergleichenden Kernspurmembraanen Typ 30 / 8 und 80 / 8 sind die experimentellen Werte von $m_{Membran,Mittel}$ in Tab. 5-9 aber unterschiedlich. Dies lässt den Schluss zu, dass in der Praxis unterschiedliche Werte für ε vorliegen müssen, da bei $l_{Membran}$ keine Unterschiede festgestellt werden konnten. Da $m_{Membran,Mittel}$ bei der Kernspurmembraan Typ 30 / 8

größer ist als beim Typ 80 / 8, wird bei der Kernspurmembran Typ 80 / 8 ein größerer ε -Wert vorliegen.

Die Kernspurmembran Typ 100 / 8 besitzt einen größeren Nominalwert für ε als die anderen beiden Typen von Kernspurmembranen mit $l_{Membran} = 8 \mu\text{m}$. Daher sollte $m_{Membran}$ kleiner sein als bei den anderen beiden Typen. Der Vergleich der experimentellen Daten von $m_{Membran,Mittel}$ bestätigt diese Aussage. Zusätzlich kann festgestellt werden, dass ε der Kernspurmembran Typ 80 / 8 zwischen den beiden anderen ε liegen wird.

Bei den Kernspurmembranen Typ 100 / 8 und 100 / 23 sind d_{Poren} und ε gleich, und nur $l_{Membran}$ variiert. Da die dickere Membran ungefähr dreimal so dick ist wie die dünnere, müsste auch $m_{Membran}$ ungefähr dreimal so groß sein. Beim Vergleich von $m_{Membran,Mittel}$ beträgt der Faktor jedoch nur ca. 2,5. Das lässt den Schluss zu, dass die beiden Membrantypen unterschiedliche ε besitzen, wobei die dickere Membran den größeren ε -Wert besitzen wird.

Bei den Kernspurmembranen Typ 100 / 23 und 200 / 23 ist $l_{Membran}$ gleich und d_{Poren} verschieden. Außerdem ist für die Kernspurmembran Typ 100 / 23 der Wert für ε etwas kleiner als für den Typ 200 / 23, so dass der Typ 200 / 23 einen etwas kleineren Wert für $m_{Membran}$ aufweisen sollte. Beim Vergleich von $m_{Membran,Mittel}$ besitzt die Kernspurmembran Typ 200 / 23 tatsächlich den kleineren Wert. Der Unterschied zwischen den beiden Werten ist aber größer als es ε vermuten lässt. Daher wird in der Praxis der Unterschied zwischen ε größer sein.

Mit Hilfe der REM-Aufnahmen von unmodifizierten Kernspurmembranen (vgl. Kap. 5.2.6) konnten auch Informationen über ε gewonnen werden. Bei der Betrachtung der experimentellen ε für die einzelnen Kernspurmembrantypen in Tab. 5-15 bis 5-17 sind deutlich Schwankungen zu erkennen. Bei der Kernspurmembran Typ 100 / 8 in Tab. 5-16 wird besonders deutlich, dass ε der einzelnen Proben voneinander abweichen. Dies bestätigt die bei der Analyse von $m_{Membran}$ gemachte Aussage, dass ε für einen Kernspurmembrantyp nicht konstant ist. Wenn die Herstellerangabe und der experimentelle Mittelwert von ε für die einzelnen Typen von Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen in Tab. 5-18 miteinander verglichen werden, sind leichte bis starke Abweichungen voneinander zu erkennen. Mit steigendem d_{Poren} nimmt die Abweichung zu größeren experimentellen ε deutlich zu. Die Abweichung von ε bei der Kernspurmembran Typ 200 / 23 ist sehr gravierend, konnte in diesem Arbeitskreis aber auch an andern Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen mit noch größeren d_{Poren} beobachtet werden. Es ist jedoch einschränkend anzumerken, dass die REM-Aufnahmen der äußeren Membranoberfläche keinerlei Aussagen über ε im Membraninneren liefern, sondern lediglich ein Anhaltspunkt sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Auswertung von $m_{Membran}$ und der REM-Aufnahmen zeigt, dass in den einzelnen Kernspurmembrantypen keine konstante ε über die Gesamtfläche vorliegt, wie vom Hersteller angegeben. Das bedeutet, je kleiner die verwendete Probe ist, umso größer sind die Schwankungen von ε . Außerdem scheinen die experimentellen ε teilweise deutlich größer zu sein als die nominellen. Diese Resultate wirken sich negativ auf die Berechnung von DG zum vollständigen Füllen aller Poren der Kernspurmembran aus, da für diese Berechnung ε ausschlaggebend ist (vgl. Gl. 4-7). Eigentlich müsste für jedes Membranstück ε einzeln bestimmt werden, um DG exakt bestimmen zu können, was praktisch aber nicht möglich ist.

6.2.3 Gaspermeabilität

Die Gaspermeabilität (L_P) ist eine weitere Größe, die zur Charakterisierung der späteren Kompositmembranen herangezogen wurde. Zunächst ist angestrebt worden, aus L_P mit Hilfe der Hagen-Poiseuille-Gleichung den zugehörigen d_{Poren} nach der Modifizierung zu berechnen. Es hat sich aber herausgestellt, dass sich dabei prinzipiell fehlerhafte Werte ergeben (vgl. Kap. 6.1.2). Daher ist L_P dann direkt zur Beurteilung der Modifizierung verwendet worden. Wenn, wie vom Hersteller angegeben, eine homogene Porenstruktur/-verteilung mit einheitlichem d_{Poren} existieren würde, müsste L_P jedes verwendeten unmodifizierten Membranstücks ($d_{Membran} = 46 \text{ mm}$) eines Kernspurmembrantyps den gleichen Wert besitzen. Die relativen Gaspermeabilitäten (*rel. L_P*) in Abb. 5-27 zeigen aber, dass für jeden Kernspurmembrantyp nicht ein einziger L_P -Wert vorliegt, sondern in allen Fällen eine mehr oder weniger breite Verteilung. Dies ist ein Indiz, dass bei allen Kernspurmembrantypen eine ungleichmäßige Membranstruktur vorliegt. Je breiter die erhaltene Verteilung ist, umso ungleichmäßiger wird der zugehörige Kernspurmembrantyp sein. Im Fall der Kernspurmembran Typ 200 / 23 liegt sogar eine bimodale Verteilung vor. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass in diesem Fall zwei unterschiedliche Sorten von Kernspurmembranen vorliegen.

Aufgrund der Kenntnis, dass bei den verschiedenen Typen von Kernspurmembranen L_P eine Verteilung besitzt, können Faktoren abgeleitet werden, die für die ungleichmäßige Membranstruktur mitverantwortlich sind. Die Berechnung von L_P für eine Kernspurmembran erfolgt nach Gl. 4-17 und ist von den Membrangrößen ε , d_{Poren} und $l_{Membran}$ abhängig. Wie bereits schon im Kap. 6.2.2 erwähnt worden ist, besitzt $l_{Membran}$ für die einzelnen Kernspurmembrantypen jeweils einen konstanten Wert und ist somit nicht für die Verteilung von L_P verantwort-

lich. Aus Kap. 6.2.2 resultiert ebenfalls das Ergebnis, dass ε keinen konstanten Wert aufweist, sondern unterschiedlich stark schwankt. Somit ist ε ein Verursacher für die Verteilung von L_P . Wenn ε der einzige Faktor wäre, der die L_P -Verteilung erzeugt, müsste die Breite der Verteilungen für *rel. $m_{Membran}$* in Abb. 5-26 und *rel. L_P* in Abb. 5-27 für die einzelnen Typen von Kernspurmembranen recht ähnlich sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Verteilung für *rel. L_P* ist in allen Fällen breiter, teilweise sogar deutlich breiter, als für *rel. $m_{Membran}$* . Dies ist ein Indiz, dass eine weitere Größe die Verteilung mit verursacht. Dabei wird es sich dann um d_{Poren} handeln müssen, da dies eine Einflussgröße von L_P ist. Je größer die Verteilung von L_P ausgeprägt ist, umso stärker wird auch die Schwankung von d_{Poren} sein. Bei den Kernspurmembrantypen 30 / 8 und 100 / 8 werden die Schwankungen von d_{Poren} stärker ausgeprägt sein, in den anderen Fällen weniger (vgl. Kap. 6.2.4). Eine Aussage, ob in den einzelnen Proben ein einziger d_{Poren} vorliegt, der von Probe zu Probe variiert, oder eine Porengrößenverteilung, kann anhand von L_P nicht getroffen werden. Insgesamt wird aber für jeden Kernspurmembrantyp eine Porengrößenverteilung über die Gesamtfläche existieren, die unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

Für jedes eingesetzte unmodifizierte Membranstück hätte eigentlich L_P einzeln bestimmt werden müssen, um später die exakte Änderung von L_P ermitteln zu können, die durch die Modifizierung verursacht worden ist. Dies ist jedoch nicht möglich gewesen. Daher ist im Kap. 5.2.3 ein Zusammenhang zwischen $m_{Membran}$ und L_P hergeleitet worden. Bei allen Kernspurmembrantypen existiert ein linearer Zusammenhang zwischen $m_{Membran}$ und L_P (vgl. Tab. 5-12). Dies entspricht der Theorie, denn durch die Verringerung von $m_{Membran}$ nimmt der Porenanteil in der Kernspurmembran zu, was einen größeren J_V durch die Kernspurmembran zur Folge hat und dadurch zu höheren Werten von L_P führt. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur, wenn $l_{Membran}$ konstant ist. Mehrere Messungen von $l_{Membran}$ haben gezeigt, dass für jeden Kernspurmembrantyp ein konstanter Wert vorliegt, so dass die Theorie hier anwendbar ist. Die Genauigkeiten, mit der die erhaltenen Regressionsgeraden die Messdaten wiedergeben, sind akzeptabel. Daher ist eine einfache und relativ genaue Abschätzung von L_P aus $m_{Membran}$ möglich. Ein ermittelter L_P -Wert sollten nur als eine Abschätzung angesehen werden, der die Realität besser wiedergibt als der vom Hersteller angegebene Nominalwert. L_P wird nämlich auch von d_{Poren} (vgl. Kap. 6.2.4) beeinflusst, was in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt wird.

Die Analyse der Verteilungen von L_P der einzelnen Kernspurmembrantypen liefert ebenfalls das Resultat, dass die Kernspurmembranen keine einheitliche Membranstruktur über die

Gesamtfläche besitzen. Es ist festgestellt worden, dass neben ε auch d_{Poren} uneinheitliche Werte aufweist. L_P wird daher sowohl von ε als auch von d_{Poren} beeinflusst. Bei allen Kernspurmembrantypen wird eine mehr oder weniger breite Porengrößenverteilung über die Gesamtfläche existieren. Da zwischen $m_{Membran}$ und L_P ein akzeptabler linearer Zusammenhang besteht, ist eine Abschätzung von L_P bei Kenntnis von $m_{Membran}$ möglich.

6.2.4 Porengröße

Nachdem in den vorherigen Teilkapiteln des Kap. 6.2 festgestellt worden ist, dass kein Kernspurmembrantyp eine einheitliche Membranstruktur besitzt, und dadurch ε und L_P nicht konstant sind, sondern unterschiedlich stark variieren, werden nun die Auswirkungen der uneinheitlichen Membranstruktur auf d_{Poren} diskutiert.

Eine Kernspurmembran zeichnet sich durch einen sehr einheitlichen d_{Poren} aus. Im Idealfall liegt nur ein einziger d_{Poren} vor. Daher sind für die einzelnen Kernspurmembrantypen die Porengrößenverteilungen (*PSD*) in den Abb. 5-33 bis 5-37 angefertigt worden.

Zunächst werden die Einzelmessungen betrachtet. Mit Ausnahme des Kernspurmembrantyps 30 / 8 werden für jedes untersuchte Membranstück von einem Kernspurmembrantyp recht enge *PSD* erhalten. Das bedeutet, dass auf einer kleinen Membranfläche ($d_{Membran} = 46 \text{ mm}$) ein recht einheitlicher d_{Poren} erzeugt werden kann, wie es auch für eine Kernspurmembran sein sollte. Bei der Kernspurmembran Typ 30 / 8 liegen bei den Einzelmessungen teilweise recht breite *PSD* vor. Die Ursache liegt im Herstellungsprozess begründet. Der gewünschte d_{Poren} von 30 nm liegt an der unteren Herstellungsgrenze, was zu einer breiteren Verteilung führt [122]. Die einzelnen Membranstücke erfüllen also in der Regel die Anforderung eines einheitlichen d_{Poren} .

Bei der Betrachtung der Gesamtheit aller einzelnen *PSD* von einem Kernspurmembrantyp ist festzustellen, dass die gesamte *PSD* deutlich breiter wird. Bezogen auf die gesamte Membranfläche (DIN A4-Blatt-Größe) wird die Herstellungsgenauigkeit für d_{Poren} somit ungenauer. Bei den Kernspurmembrantypen 80 / 8 und 100 / 23 sind die *PSD* noch relativ eng, bei den Typen 30 / 8 und 100 / 8 schon deutlich breiter. Die breiteren Verteilungen bei den beiden letztgenannten Typen gegenüber den beiden erstgenannten sind bereits bei der Diskussion der Gaspermeabilitäten (vgl. Kap. 6.2.3) vermutet worden und können hiermit bestätigt werden.

Bei dem Kernspurmembrantyp 200 / 23 muss davon ausgegangen werden, dass zwei unterschiedliche Chargen verwendet worden sind, die unterschiedliche d_{Poren} mit unterschiedlich breiter Verteilung besitzen. Der Herstellungsprozess gewährleistet somit für eine größere Membranfläche keinen einheitlichen d_{Poren} , sondern eine mehr oder weniger breite Verteilung. Die Ätzgeschwindigkeit während der Herstellung der Kernspurmembranen wird somit lokal unterschiedlich sein.

Die Einzelmessungen zeigen, dass in allen Fällen von einer monomodalen Verteilung ausgegangen werden kann. Das bedeutet, dass in den Kernspurmembranen keine Doppelporen vorhanden sind bzw. sich diese im Membraninneren wieder trennen. Wenn nämlich Doppelporen existieren, die sich über die gesamte Membrandicke erstrecken, würden diese zusammen mit den regulären Einfachporen eine bimodale Verteilung erzeugen. Somit kann die Aussage des Herstellers [112,122] bestätigt werden, dass Mehrfachporen, die auf einigen REM-Oberflächenaufnahmen zu erkennen sind, sich im Membraninneren wieder auftrennen.

Beim Vergleich der experimentellen Werte für den mittleren Porendurchmesser ($d_{Poren,Mittel}$) aus PSD-Bestimmungen mit den nominellen fällt auf, dass die experimentellen Werte in der Regel größer sind als die nominellen. In der Tab. 6-3 ist dies in einer Übersicht aufgelistet.

Tab. 6-3. Mittelwerte der berechneten Verhältnisse PSD/Nominal für die verschiedenen Kernspurmembrantypen. – Nominalwert entspricht d_{Poren} in Spalte 1. In Klammern Variationskoeffizient (VK) in %.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	$d_{Poren,Mittel}$ aus PSD in nm	Verhältnis $d_{Poren,Mittel}$ PSD/Nominal
30 / 8	29,4 ± 3,6 (12,3)	0,98 ± 0,12 (12,3)
80 / 8	120,5 ± 6,0 (5,0)	1,49 ± 0,07 (5,0)
100 / 8	142,0 ± 14,1 (9,9)	1,42 ± 0,14 (9,9)
100 / 23	119,6 ± 5,9 (5,0)	1,20 ± 0,06 (5,0)
200 / 23	243,1 ± 19,8 (8,2)	1,22 ± 0,10 (8,2)
200 / 23	363,7 ± 14,1 (3,9)	1,82 ± 0,07 (3,9)

Beim Kernspurmembrantyp 30 / 8 entspricht der experimentelle $d_{Poren,Mittel}$ noch am ehesten dem nominellen. Dies kann auf die breite PSD zurückgeführt werden. In den anderen Fällen ist der experimentelle $d_{Poren,Mittel}$ mit einer Ausnahme ungefähr 20 bis 50 % größer als der nominelle. Bei der Ausnahme (Typ 200 / 23) liegt die Abweichung bei 82 % und wird auf eine fehlerhafte Charge zurückzuführen sein. Bei der Durchströmungsporometrie wird der

engste d_{Poren} eines Porenkanals bestimmt (vgl. Kap. 3.7.2), und trotzdem sind die gefundenen Werte größer als die nominellen. Die Abweichungen sind teilweise recht gravierend.

Nun muss geklärt werden, ob die experimentellen oder die nominellen $d_{Poren,Mittel}$ falsch sind. Dazu werden die Ergebnisse der REM-Aufnahmen (vgl. Kap. 5.2.6) herangezogen. Die mit Hilfe der angegebenen Skalierung bestimmten d_{Poren} liegen bei der Kernspurmembran Typ 100 / 8 im Bereich 110 ... 160 nm und beim Typ 200 / 23 im Bereich 260 ... 495 nm. Die Erkenntnisse der Durchströmungsporometrie bezüglich der Porengrößenverteilung und die Abweichung des aus *PSD* resultierenden $d_{Poren,Mittel}$ vom nominellen d_{Poren} werden von den REM-Aufnahmen eindeutig bestätigt. Aufgrund der relativ guten Übereinstimmung zwischen REM-Aufnahmen und Durchströmungsporometrie kann davon ausgegangen werden, dass die experimentell ermittelten $d_{Poren,Mittel}$ die tatsächlichen d_{Poren} sind und die nominellen Werte falsch sind. Die Ursache für die Abweichungen liegt vermutlich in einer zu langen Ätzdauer der Poren während der Herstellung der Kernspurmembranen begründet. Da dies der Regelfall ist, handelt es sich vermutlich um einen systematischen Fehler. GEISMANN et al. bestätigen dies auch für die Kernspurmembranen Typ 400 / 23 und 1000 / 23 [123].

Für die Kernspurmembrantypen 30 / 8 und 100 / 8 werden in den Tab. 6-4 und 6-5 $d_{Poren,Mittel}$ und L_P miteinander verglichen.

Tab. 6-4. Übersicht über Gaspermeabilität (L_P) und mittlerem Porendurchmesser ($d_{Poren,Mittel}$) für Kernspurmembranen Typ 30 / 8. – In Klammern Variationskoeffizient (VK) in %.

Versuchs-Nr.	$d_{Poren,Mittel}$ in nm	L_P in L/(min cm ² bar)
UL128	35,4 ± 1,5 (4,1)	0,1859
UL130	33,0 ± 1,3 (3,9)	0,1683
UL525	32,5	0,1775
UL625	32,1	0,1583
UL681	31,7 ± 0,6 (2,0)	0,1479
UL125	31,2 ± 1,3 (4,3)	0,1405
UL132	30,0 ± 0,8 (2,6)	0,1511
UL131	28,4 ± 1,0 (3,4)	0,1281
UL680	26,6	0,0879
UL466	26,5 ± 0,6 (2,4)	0,0967
UL476	26,5	0,1193
UL560	24,2 ± 0,5 (2,1)	0,1094
UL679	24,1 ± 1,1 (4,4)	0,0724

Tab. 6-5. Übersicht über Gaspermeabilität (L_P) und mittlerem Porendurchmesser ($d_{Poren,Mittel}$) für Kernspurmembranen Typ 100 / 8. – In Klammern Variationskoeffizient (VK) in %.

Versuchs-Nr.	$d_{Poren,Mittel}$ in nm	L_P in L/(min cm ² bar)
UL371	156,1 ± 2,1 (1,3)	1,7918
UL657	152,3 ± 1,3 (0,9)	1,6122
UL470	150,3 ± 0,6 (0,4)	1,4897
UL479	150,2 ± 3,7 (2,5)	1,3318
UL686	149,4 ± 1,6 (1,1)	1,2324
UL563	148,9	1,4143
UL656	143,1 ± 0,6 (0,4)	1,2902
UL688	142,4 ± 2,7 (1,9)	1,1607
UL687	139,0	1,1089
UL469	116,3 ± 0,2 (0,1)	0,5239
UL685	114,4 ± 0,6 (0,5)	0,5733

In den Tab. 6-4 und 6-5 ist kein einheitlicher Trend zwischen $d_{Poren,Mittel}$ und L_P zu erkennen. Mit abnehmenden $d_{Poren,Mittel}$ kann es zu einer Abnahme von L_P kommen, aber auch zu einer Zunahme. Dies ist ein Indiz, dass L_P nicht nur von einem uneinheitlichen $d_{Poren,Mittel}$ beeinflusst wird, sondern auch von einer nicht konstanten ε . Wäre ε konstant, würde bei abnehmenden $d_{Poren,Mittel}$ auch L_P immer abnehmen. Da dies nicht der Fall ist, muss es auch bei ε Schwankungen geben. Dies ist eine Bestätigung für die bereits vorher gemachte Aussage, dass ε nicht konstant ist (vgl. Kap. 6.2.2).

Das Fazit der Untersuchungen der Porengröße ist, dass bei allen Kernspurmembrantypen zwar für eine kleine Membranfläche ein einheitlicher d_{Poren} erzeugt werden kann, bei größeren Membranflächen aber eine mehr oder weniger breite Porengrößenverteilung vorliegt. Da die einzelnen Membranstücke aus einer größeren Fläche (DIN A4) ausgestanzt werden, wird jedes Membranstück eine andere PSD besitzen. Außerdem kann man sich nicht alleine auf den Nominalwert für d_{Poren} verlassen, der von dem tatsächlichen Wert deutlich abweicht, sondern müsste ihn für jede Probe einzeln bestimmen, was praktisch nicht möglich ist.

Zuletzt soll noch auf eine Beobachtung hingewiesen werden, die überraschend ist. Es hat sich gezeigt, dass die experimentellen ε und $d_{Poren,Mittel}$ größer sind als die nominellen. Die experimentellen $l_{Membran}$ stimmen mit den nominellen überein. Demzufolge sollten dann die experimentellen L_P auch größer sein als die nominellen. Nach Tab. 5-10 gilt dies jedoch nur für den

Kernspurmembrantyp 80 / 8; in allen anderen Fällen ist es genau umgekehrt. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte bisher nicht gefunden werden.

6.2.5 Diffusionskoeffizient

Der effektive Diffusionskoeffizient (D_{eff}) ist von Interesse, da diese Größe angibt, wie zügig der Stofftransport der beiden zu trennenden Enantiomere durch eine Membran abläuft. Um später Aussagen über den Stofftransport in den NIP- und MIP-Kompositmembranen treffen zu können, wird D_{eff} der unmodifizierten Kernspurmembran als Bezugsgröße verwendet. Da die Kernspurmembranen theoretisch eine einheitliche Porenstruktur/-verteilung und identische Poren besitzen, müsste D_{eff} für jedes unmodifizierte Membranstück gleich sein. Unterschiede in D_{eff} der modifizierten Membranstücke könnten dann ausschließlich auf Unterschiede in der Modifizierung zurückgeführt werden. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass dies nicht der Fall ist (vgl. vorherige Kap. 6.2).

Bei der Betrachtung der Tab. 5-14 ist zu erkennen, dass es mit Zunahme von d_{Poren} zu einem Anstieg von D_{eff} kommt. Einzig die Kernspurmembran Typ 80 / 8 weicht davon ab, was hier aber vermutlich durch einen Ausreißer verursacht wird. Da die Molekülgröße der verwendeten Substanz Boc-Phenylalanin (*Boc-Phe*) kleiner 1 nm ist, wird die Zunahme von d_{Poren} den Stofftransport nur leicht beeinflussen und somit nur eine untergeordnete Ursache sein. Die Hauptursache für die Zunahme von D_{eff} werden Unterschiede in ε sein, obwohl diese bei der Berechnung berücksichtigt worden sind. Dabei sind aber nur die theoretischen ε verwendet worden und nicht die tatsächlichen, die davon abweichen können (vgl. Kap. 6.2.2) und dann D_{eff} doch beeinflussen.

Bei der Betrachtung der Daten für die Kernspurmembranen Typ 30 / 8 und Typ 100 / 8 in Tab. 5-14 sind Schwankungen von D_{eff} innerhalb eines Membrantyps zu erkennen. Diese Abweichungen können nicht alleine mit Messungenauigkeiten erklärt werden. Deshalb sind in der Tab. 6-6 die erhaltenen D_{eff} für die unterschiedlichen Membranstücke dieser beiden Kernspurmembrantypen noch einmal zusammen mit $m_{Membran}$ und L_P aufgelistet.

Tab. 6-6. Übersicht über effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) für D-Boc-Phe, Membranmassen ($m_{Membran}$) und Gaspermeabilitäten (L_P) für unterschiedliche Kernspurmembranen.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	Versuchs- Nr.	D_{eff} in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (VK in %)	$m_{Membran}$ in mg	L_P in L/(min cm^2 bar)
30 / 8	UL368	$2,30 \pm 0,31$ (13,3)	18,73	0,0529
	UL373	$2,84 \pm 0,34$ (11,9)	18,31	0,0653
	UL374	$3,88 \pm 0,32$ (8,3)	17,98	0,0931
	UL560	$4,12 \pm 0,36$ (8,8)	17,84	0,1094
	UL562	$4,33 \pm 0,40$ (9,3)	17,91	0,1068
100 / 8	UL371	$4,46 \pm 0,43$ (9,7)	15,19	1,7918
	UL563	$5,14 \pm 0,38$ (7,4)	15,68	1,4143
	UL561	$5,69 \pm 0,33$ (5,7)	15,78	1,3590

Bei der Betrachtung der Daten der Kernspurmembran Typ 30 / 8 ist zum einen zu erkennen, dass es mit Abnahme von $m_{Membran}$ zu einem Anstieg von L_P kommt, was bereits in Kap. 5.2.3 beobachtet worden ist. Zum andern ist abzuleiten, dass mit Anstieg von L_P auch D_{eff} ansteigt. Auch dies steht im Einklang mit der Theorie, da eine größere Permeabilität einen leichteren Stofftransport ermöglicht. Somit gilt auch die Feststellung, dass eine Abnahme von $m_{Membran}$ zu einem Anstieg von D_{eff} führt. Die Ursache für den zunehmenden Stofftransport werden mit großer Wahrscheinlichkeit größere ε und größere d_{Poren} sein.

Bei der Betrachtung der Daten der Kernspurmembran Typ 100 / 8 ist der Zusammenhang zwischen $m_{Membran}$ und L_P identisch mit der Kernspurmembran Typ 30 / 8, der Zusammenhang zwischen L_P und D_{eff} aber genau umgekehrt. Da beim Typ 100 / 8 die Variation von D_{eff} deutlich kleiner ist als beim Typ 30 / 8 und unter Berücksichtigung der Messfehler die D_{eff} -Werte sehr ähnlich sind, kann hier von keinem Trend gesprochen werden. Weitere Messungen sind hier notwendig, um die Zusammenhänge zu klären.

Die Schwankungen von D_{eff} innerhalb eines Membrantyps beruhen auf Unterschieden in der Membranstruktur der einzelnen Proben, hervorgerufen durch Änderungen von ε und d_{Poren} . Andere Membrancharakterisierungen ($m_{Membran}$, L_P , PSD) haben bereits die Uneinheitlichkeit der Membranstruktur innerhalb eines Kernspurmembrantyps bestätigt. Es ist davon auszugehen, dass auch bei den anderen Kernspurmembrantypen Schwankungen bei D_{eff} vorliegen werden.

Da jedes unmodifizierte Membranstück eines Kernspurmembrantyps in der Realität einen anderen Diffusionswiderstand besitzt, muss dies auch später bei den modifizierten Kompo-

sitmembranen berücksichtigt werden, um nur den Einfluss der Modifizierung auf D_{eff} bewerten zu können. Theoretisch müsste für jedes unmodifizierte Membranstück D_{eff} bestimmt werden, was zeitlich aber nicht möglich gewesen ist.

Beim Transport durch die unmodifizierten Kernspurmembranen verhalten sich die beiden Enantiomere gleich, was durch die gleichen D_{eff} gezeigt wird und im Einklang mit der Theorie steht. Die *PET*-Oberfläche der Kernspurmembranen ist nicht in der Lage, mit den beiden Enantiomeren unterschiedlich stark in Wechselwirkung zu treten und dadurch unterschiedliche Stofftransportgeschwindigkeiten zu erzeugen.

6.2.6 Chemische Stabilität

Bei der Betrachtung der chemischen Stabilität der *PET*-Kernspurmembranen in den verwendeten Monomerlösungen und Lösungsmitteln zeigt sich, dass es zur Extraktion von Bestandteilen der Kernspurmembran kommt, die umso größer ist, je unpolarer das verwendete Lösungsmittel ist. Bei den extrahierten Bestandteilen wird es sich vor allem um niedermolekulare *PET*-Bestandteile, z.B. aus dem Herstellungsprozess der Kernspurmembran (Degradation & Ätzen) handeln. Dies steht im Einklang mit der Theorie, da *PET*-Bestandteile umso leichter löslich sind, je unpolarer das eingesetzte Lösungsmittel ist. Unter Berücksichtigung der Wägegenauigkeit können diese Werte aber noch vernachlässigt werden. Die später erhaltenen DG der Modifizierungen sind also ausschließlich auf das neue Polymer zurückzuführen und nicht auf eine Änderung des Gewichtes der Basismembran.

6.3 Kompositmembranen

6.3.1 Auswirkungen der Sandwich-Schutzmethode

Die Verwendung der Sandwich-Schutzmethode bei der Herstellung von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen in der UV-Anlage liefert zum einen das Ergebnis, dass nur mit der Sandwich-Schutzmethode eine effiziente Polymerisation möglich ist. Weiterhin zeigt sich anhand der REM-Aufnahmen (vgl. Kap. 5.5.3), dass bei der Verwendung der Sandwich-Schutzmethode eine *EDMA-MAA*-Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche zwar nicht vollständig verhindert werden kann, diese aber sehr dünn ist.

Das Ergebnis, dass ohne Verwendung der Sandwich-Schutzmethode keine effiziente Polymerisation abläuft, ist recht überraschend. Ohne Einsatz des Filterpapiers als Schutz ist die Kernspurmembrianoberfläche ungeschützt, was zu einer leichteren Ablagerung von *EDMA-MAA*-Polymer auf der Membranoberfläche und dementsprechend einem größeren Funktionalisierungsgrad (*DG*) führen sollte. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Ohne Verwendung der Sandwich-Schutzmethode wird die Polymerisation in allen Fällen behindert und nur sehr kleine *DG* erhalten. Folgende Erklärungen sind für dieses Phänomen möglich.

Ein Erklärungsansatz für dieses Verhalten könnte eine Sauerstoffinhibierung der Polymerisation sein. Das als Schutz der Membranoberfläche eingesetzte Filterpapier behindert die Sauerstoffdiffusion im Bereich der Kernspurmembraan. Wenn der Sauerstoff in dieser Zone durch photoinitierte Zersetzung von Benzoinethylether (*BEE*) überwiegend eliminiert worden ist, kann die *EDMA-MAA*-Polymerisation in Form einer Modifizierung der Kernspurmembraan leichter ablaufen. Ohne Filterpapier als Schutz kann der Sauerstoff jedoch ständig ungehindert nachdiffundieren, und die *EDMA-MAA*-Polymerisation kann nur sehr reduziert ablaufen, da sie durch den Sauerstoff fortwährend behindert wird. Von einer Sauerstoffentfernung durch ein Schutzgas ist abgesehen worden, da Sauerstoff auch als Quencher fungiert und dadurch die Porenstruktur positiv beeinflusst (vgl. Kap. 6.4).

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für das beobachtete Polymerisationsverhalten ist die Monomerlösung. Bei den Versuchen mit der Sandwich-Schutzmethode wird die Monomerlösung oberhalb der Kernspurmembraan durch den Glasdeckel, der direkt auf dem Filterpapier liegt, weitestgehend verdrängt und dadurch eliminiert. Bei den Versuchen ohne Sandwich-Schutzmethode befindet sich dagegen noch deutlich mehr Monomerlösung oberhalb der Kernspurmembraan. Diese zusätzliche Flüssigkeitsschicht an Monomerlösung kann die Modifizierung der Kernspurmembraan negativ beeinflussen, da die UV-Strahlung bereits hier adsorbiert werden kann und dann für die Initiierung einer Modifizierung der Kernspurmembraan nicht mehr zur Verfügung steht.

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass sich trotz der Sandwich-Schutzmethode in nahezu allen Fällen eine *EDMA-MAA*-Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche bildet. Bei dem einstufigen Prozess liegt die Polymerschichtdicke ($l_{Polymer}$) in der Größenordnung 100 ... 150 nm. Dies entspricht einem *DG* von ungefähr 12 ... 18 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Der Grund für diese sehr dünne $l_{Polymer}$ ist ein dünner Monomerfilm, der sich während der Tränkung mit Monomerlösung zwischen Kernspurmembraan und Filterpapier bildet und anschließend mit polymerisiert wird. Die Bildung dieses Monomerfilms kann bisher nicht verhindert werden.

Im Vergleich zu den in der Literatur bekannten l_{Polymer} , die im μm -Bereich liegen [27,30,34,35], sind die hier erzielten l_{Polymer} sehr viel dünner. Dadurch wird der Diffusionswiderstand, der durch diese Polymerschicht erzeugt wird, deutlich reduziert, was von großem Vorteil ist.

Beim Mehrschritt-Verfahren nimmt l_{Polymer} mit steigender Anzahl von Modifizierungen zu, da sich bei jeder Modifizierung ein neuer Monomerfilm zwischen Membran und Filterpapier bildet. Trotzdem sind die hier erzielten l_{Polymer} von bis zu $1,5 \mu\text{m}$ im Vergleich zu den meisten bisher bekannten l_{Polymer} aus der Literatur immer noch dünn.

Es ist festzustellen, dass aufgrund eines Monomerfilms zwischen Kernspurmembraan und Schutzfilter eine Eliminierung der *EDMA-MAA*-Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche durch die Sandwich-Schutzmethode nicht erreicht werden kann, diese Schicht aber sehr dünn gehalten werden kann. Das Ziel einer sehr dünnen l_{Polymer} auf der äußeren Membranoberfläche kann mit der Sandwich-Schutzmethode also erreicht werden. Ohne die Sandwich-Schutzmethode kann eine *EDMA-MAA*-Polymerisation nur unter erschwerten Bedingungen stattfinden, da sie vermutlich durch eine Sauerstoffinhibierung und Lichtabsorption in einer Monomerlösungsschicht behindert wird.

6.3.2 *EDMA-MAA*-Kompositmembranen durch einstufigen Prozess

6.3.2.1 Synthese

Bei der Untersuchung der Synthesebedingungen für die *EDMA-MAA*-Kompositmembranherstellung ohne *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung ging es darum, festzustellen, wie sich die Kernspurmembraan während der Synthese verhält, wie die Polymerisation abläuft, und ob über die UV-A-Bestrahlungszeit ($t_{\text{UV-A}}$) eine Kontrolle von *DG* möglich ist.

Über die verwendeten *PET*-Kernspurmembraan ist zu sagen, dass sie gegenüber den diversen Reaktionslösungen stabil sind (vgl. Kap. 6.2.6). Dies hat zur Folge, dass spätere Änderungen der Membranmasse vollständig auf das *EDMA-MAA*-Polymer zurückzuführen sind. Zu kleine *DG* infolge einer Verringerung der Membranmasse können ausgeschlossen werden.

Als Photoinitiator bei der *EDMA-MAA*-Kompositmembranherstellung ist *BEE* verwendet worden. Bei *BEE* handelt es sich um einen α -Spalter (vgl. Kap. 3.6.2, Abb. 3-13), der gelöst in der Monomerlösung vorgelegen hat. Dadurch konnte die photoinitierte Polymerisation in

der gesamten Monomerlösung und somit auch in allen Poren der Kernspurmembran gleichzeitig gestartet werden. Eine homogene Polymerisation und Verteilung des aus den Monomeren Methacrylsäure (*MAA*) und Ethylendimethacrylat (*EDMA*) entstehenden *EDMA-MAA*-Polymers über den gesamten Porenquerschnitt ist dadurch möglich. Die Fixierung des mit *BEE* initiierten *EDMA-MAA*-Polymers in den Poren erfolgte durch die vernetzende Struktur des Polymers und Adhäsion an den Porenwänden. Die fehlende kovalente Fixierung mit der Kernspurmembran hat sich später noch als ein Problem erwiesen (vgl. Kap. 6.5.3). Bei Verwendung von Benzophenon (*BP*), bei dem es sich um einen wasserstoffabstrahierenden Photoinitiator handelt (vgl. Kap. 3.6.2, Abb. 3-12), wäre eine kovalente Fixierung an den Porenwänden möglich gewesen. Es würde dann aber ein Polymerwachstum von den Porenwänden ins Poreninnere ablaufen. Ein homogenes Porenfüllen ist unter diesen Bedingungen aber nur schwer möglich. Da aber ein homogenes Füllen der Poren ein Ziel dieser Arbeit gewesen ist, wurde *BEE* eingesetzt und zur Stabilisierung des *EDMA-MAA*-Polymers in den Poren später eine Vormodifizierung eingesetzt (vgl. Kap. 6.3.4 und 6.3.5).

Die Variation des Lösungsmittelanteils in der Monomerlösung diente dazu, die günstigste Zusammensetzung zu finden, bei der der Monomeranteil in den Poren am höchsten ist, aber gleichzeitig ein Verkleben zwischen Kernspurmembran und Schutzfiltern verhindert wird, und *DG* über relativ kurze t_{UV-A} möglichst reproduzierbar einstellbar ist.

Der größte Monomeranteil in den Poren wird mit den höchsten Konzentrationen (200 mmol/L *MAA*, 1200 mmol/L *EDMA*, 10,0 mmol/L *BEE*) erreicht. Bei den höchsten Konzentrationen kommt es aber sehr leicht zum Verkleben zwischen *EDMA-MAA*-Kompositmembran und Schutzfiltern, was dann ein Ablösen der Schutzfilter von der Membran erschwert oder verhindert. Dies wirkt sich negativ auf die Reproduzierbarkeit von *DG* aus. Mit steigenden Konzentrationen nimmt *DG* bei gleicher t_{UV-A} zu bzw. der gleiche *DG* wird schon bei kürzeren t_{UV-A} erhalten. Dies ist nach der Theorie auch so zu erwarten. Eine kurze t_{UV-A} für große *DG* ist wünschenswert, muss aber auch noch eine gute Variation von *DG* ermöglichen. Bei den höchsten Konzentrationen ist t_{UV-A} zwar kurz, eine Einstellbarkeit von kleinen *DG*-Unterschieden aber nur recht schwer möglich. Am Ende ist die mittlere Zusammensetzung (100 mmol/L *MAA*, 600 mmol/L *EDMA*, 5,0 mmol/L *BEE*) ausgewählt worden, da hier der gewünschte *DG* mit guter Reproduzierbarkeit über t_{UV-A} gut eingestellt werden kann (vgl. Abb. 5-44), die Justierung kleiner *DG*-Unterschiede über t_{UV-A} möglich ist, die Neigung zum Verkleben sehr gering ist und der unter diesen Bedingungen höchste Monomeranteil in den Poren vorliegt.

Bei der Synthese der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen sind das polare Lösungsmittel Methanol (*MeOH*) und die unpolaren Lösungsmittel Acetonitril (*MeCN*) und Dichlormethan (*CH₂Cl₂*) verwendet worden. Das verwendete Lösungsmittel hat großen Einfluss auf die Polymerisation, die *DG*-Werte und die Polymermorphologie der entstehenden *EDMA-MAA*-Kompositmembranen.

Bei der Verwendung vom polaren Lösungsmittel *MeOH* findet eine Fällungspolymerisation (vgl. Kap. 3.6.5.1) statt. Das sich bildende *EDMA-MAA*-Polymer ist in *MeOH* schlecht löslich und fällt daher schon frühzeitig während der UV-A-Bestrahlung in den Membranporen und teilweise auf der Kernspurmembranoberfläche aus. Durch die frühzeitige Phasenseparation des Polymers in dem schlechten Lösungsmittel bilden sich Mikropartikel mit einer geringen spezifischen Oberfläche (vgl. Kap. 6.4).

Dagegen findet in den unpolaren Lösungsmitteln *MeCN* und *CH₂Cl₂* zunächst eine Lösungspolymerisation (vgl. Kap. 3.6.5.2) statt. Das sich bildende *EDMA-MAA*-Polymer ist in diesen beiden Lösungsmitteln gut löslich oder gequollen und fällt daher während der UV-A-Bestrahlung nicht aus. Erst bei Überführung in das schlechtere Lösungsmittel *MeOH* kommt es zur Phasenseparation und Polymerfällung der gequollenen Polymerteilchen in den Membranporen und teilweise auf der Kernspurmembranoberfläche. Durch den Lösungsmittelwechsel kann die primäre Polymerstruktur von einer sekundären überlagert werden.

Das Kap. 6.5.2 enthält weitere Details zu den entstehenden Polymerstrukturen in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und beschreibt, welche Auswirkungen das auf die *EDMA-MAA*-Kompositmembranen hat. Im Kap. 6.4 werden die Resultate der Oberflächen- und Porenanalyse der *EDMA-MAA*-Polymere diskutiert.

Das photoinitierte Polymerisationsverhalten (Polymerisationsgeschwindigkeiten) in den unterschiedlichen Lösungsmitteln wird anhand der *DG-t_{UV-A}*-Kurven in Abb. 5-44 analysiert. Es kann eindeutig eine Unterteilung in das polare Lösungsmittel *MeOH* und die unpolaren Lösungsmittel *MeCN* bzw. *CH₂Cl₂* vorgenommen werden.

Bis zu einer gewissen *t_{UV-A}* kommt es in *MeOH* zu einem linearen *DG*-Anstieg, dessen Steigung dann langsam abnimmt. Für die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen nimmt durch die Polymerisation das freie Porenvolumen in der Kernspurmembran stetig ab. Dadurch kann mit steigender *t_{UV-A}* nur noch weniger Polymer abgelagert werden, was kleinere *DG* zur Folge hat. Zum anderen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Monomerkonzentration abhängig. Bei längerer

Polymerisationsdauer nehmen die Monomerkonzentration und dadurch auch die Polymerisationsgeschwindigkeit ab. Die Folge sind kleinere DG -Zunahmen bei größeren t_{UV-A} .

Bei den beiden unpolaren Lösungsmitteln $MeCN$ bzw. CH_2Cl_2 verlaufen die $DG-t_{UV-A}$ -Kurven zunächst deutlich unterhalb der Kurve von $MeOH$. Eine Erklärung für dieses langsamere Polymerisationsverhalten (Polymerisationsgeschwindigkeiten) liegt im Lösungsmittel begründet. Bei dem polaren $MeOH$ handelt es sich um ein schlechtes Lösungsmittel für das $EDMA-MAA$ -Polymer und die zugehörigen Monomere. Durch die schlechte Solvatisierung bilden sich größere Agglomerate mit Polymerisationskeimen, die mit dem Monomer gequollen sind. Dadurch liegen lokal erhöhte Monomerkonzentrationen vor, was zu erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeiten führt. In den unpolaren Lösungsmitteln bilden sich aufgrund der besseren Löslichkeit des $EDMA-MAA$ -Polymers dagegen keine größeren Agglomerate mit lokal erhöhter Monomerkonzentration. In dem Fall kommt es zu keinen erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeiten. Die Folge ist, dass in $MeOH$ ein DG nach kürzeren t_{UV-A} erreicht werden kann als ein gleich hoher DG in den unpolaren Lösungsmitteln.

Ab einem gewissen Zeitpunkt nimmt die Steigung in den beiden unpolaren Lösungsmitteln dann deutlich zu. Die Ursache für diesen späteren Anstieg von DG wird eine Inhibierung bei kleinen t_{UV-A} sein. Mit großer Wahrscheinlichkeit verursacht Sauerstoff diese Inhibierung, da dieser vor der UV-A-Bestrahlung nicht entfernt wird. Nach einer gewissen t_{UV-A} ist dieser dann aber verbraucht und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu, was an der größeren Steigung des DG bei längeren t_{UV-A} zu erkennen ist. Je unpolarer das Lösungsmittel ist, umso schneller wird die Behinderung der Polymerisation durch eine Sauerstoffinhibierung überwunden. Die DG -Werte bei Verwendung der unpolaren Lösungsmittel können dann bei gleicher t_{UV-A} oberhalb der DG -Werte von $MeOH$ liegen, wo immer noch eine Inhibierung vorliegen kann. Da die Löslichkeit von Sauerstoff in den verwendeten Lösungsmitteln sehr ähnlich ist ($MeOH$ 2,2 mmol/L; $MeCN$ 1,9 mmol/L; CH_2Cl_2 2,2 mmol/L) [124], kann dies als Ursache für die unterschiedliche Inhibierung weitestgehend ausgeschlossen werden.

Es zeigt sich also, dass das Polymerisationsverhalten (Polymerisationsgeschwindigkeiten) während der $EDMA-MAA$ -Kompositmembranherstellung maßgeblich von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels abhängig ist. Die hier getroffenen Feststellungen werden auch in anderen $DG-t_{UV-A}$ -Diagrammen, wie z. B. Abb. 5-48 bestätigt.

Bei der Betrachtung von DG in Abhängigkeit von t_{UV-A} (vgl. Abb. 5-44 bis 5-48) ist festzustellen, dass die Reproduzierbarkeit von DG in der Regel gut bis sehr gut ist. Dies ist auch auf das Polymerisationsverfahren zurückzuführen. Hier wird eine mit BEE photoinitierte Poly-

merisation verwendet. Die Bildung von Starterradikalen findet nur statt, wenn die Monomerlösung mit UV-A-Licht bestrahlt wird. Sie endet schlagartig, wenn das UV-A-Licht abgestellt wird. Dadurch ist die Einstellung eines genau definierten DG mit guter Reproduzierbarkeit über t_{UV-A} leicht möglich. Bei Anwendung einer thermisch-induzierten Polymerisation, z. B. mit *AIBN*, ist eine schlagartige Beendigung der Bildung von Starterradikalen nur unter erschwerten Bedingungen oder gar nicht möglich. Dies wirkt sich dann negativ auf die exakte Einstellung eines geforderten DG aus, da die Schwankungsbreite zunimmt. Die Wahl des photoinitierten Polymerisationsverfahrens hat sich also als recht günstig für die reproduzierbare Einstellung von gewünschten DG -Werten erwiesen.

Anhand der Abb. 5-51 und 5-52 ist untersucht worden, ob sich durch Zusatz des Templats *Boc-Phe* das Polymerisationsverhalten (Polymerisationsgeschwindigkeiten) bei der *EDMA-MAA*-Kompositmembranherstellung ändert. Unter Berücksichtigung der Bestimmungsgenauigkeit von DG kann dies ausgeschlossen werden.

Das Fazit der Untersuchungen ist, dass mit der Sandwich-Schutzmethode die Herstellung von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen als NIP- und MIP-Variante mit genau vorgegebenen DG -Werten sehr gut möglich ist.

6.3.2.2 Einfluss des Kernspurmembrantyps

Bei der *EDMA-MAA*-Modifizierung der Kernspurmembranen ist auch untersucht worden, wie sich der verwendete Kernspurmembrantyp auf das Porenfüllen auswirkt. In den Abb. 6-5 und 6-6 sind die erhaltenen DG der unterschiedlichen Membrantypen bei zwei unterschiedlichen t_{UV-A} in *MeOH* und CH_2Cl_2 dargestellt.

Bei der Betrachtung der in *MeOH* hergestellten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembrantypen mit $l_{Membran} = 8 \mu m$ in Abb. 6-5 ist zu erkennen, dass sich ihre DG bei $t_{UV-A} = 1:15 \text{ min}$ als auch bei $t_{UV-A} = 2:30 \text{ min}$ nicht gravierend voneinander unterscheiden. Einzig die längere t_{UV-A} bewirkt größere DG . Unter Berücksichtigung der Synthesegenauigkeit kann sogar gesagt werden, dass in beiden Fällen alle DG einer t_{UV-A} identisch sind. Die leichten Unterschiede in ϵ wirken sich also nicht signifikant auf DG aus. Die in *MeOH* hergestellten *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen mit $l_{Membran} = 23 \mu m$ liefern größere DG als mit $l_{Membran} = 8 \mu m$. Dies ist auch zu erwarten, da ein größeres Porenvolumen

zur Verfügung steht, was gefüllt werden kann. Obwohl auch bei diesen beiden Kernspurmembrantypen ε sehr ähnlich ist, liefert die Kernspurmembran Typ 200 / 23 kleinere DG als Typ 100 / 23. Eine Erklärung dafür ist eine geringere Haftung des $EDMA$ - MAA -Polymers in den größeren Poren.

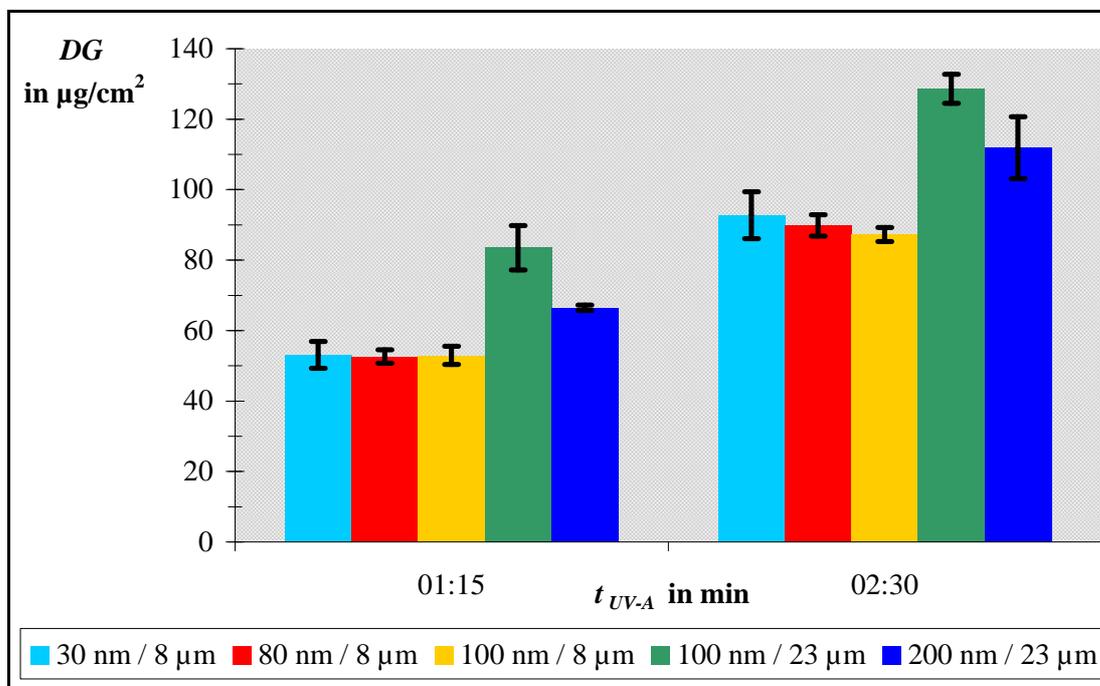


Abb. 6-5. Vergleich des Funktionalisierungsgrads (DG) der $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen für unterschiedliche Bestrahlungszeiten (t_{UV-A}) der verschiedenen Kernspurmembrantypen im Lösungsmittel $MeOH$.

Bei der Betrachtung der in CH_2Cl_2 hergestellten $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen aus Kernspurmembranen mit $l_{Membran} = 8 \mu m$ in Abb. 6-6 kann festgestellt werden, dass auch hier DG bei gleicher t_{UV-A} identisch ist. Die DG der $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen aus Kernspurmembranen mit $l_{Membran} = 23 \mu m$ liefern bei $t_{UV-A} = 1:30$ min nur minimal größere DG als mit $l_{Membran} = 8 \mu m$. Bei $t_{UV-A} = 3:00$ min sind die DG der dickeren Membran dagegen deutlich größer. Eine Erklärung dafür ist das größere Porenvolumen und die längere t_{UV-A} . Da die Kernspurmembran Typ 200 / 23 keine kleineren DG als Typ 100 / 23 liefert, kann festgestellt werden, dass im Lösungsmittel CH_2Cl_2 eine bessere Haftung zwischen Polymer und Membran erzeugt wird als in $MeOH$. Die deutlichen Unterschiede von DG zwischen den beiden Kernspurmembrantypen mit $l_{Membran} = 23 \mu m$ bei $t_{UV-A} = 3:00$ min lassen sich vermutlich mit der geringeren Reproduzierbarkeit der Modifizierung der Kernspurmembran Typ 100 / 23 erklären.

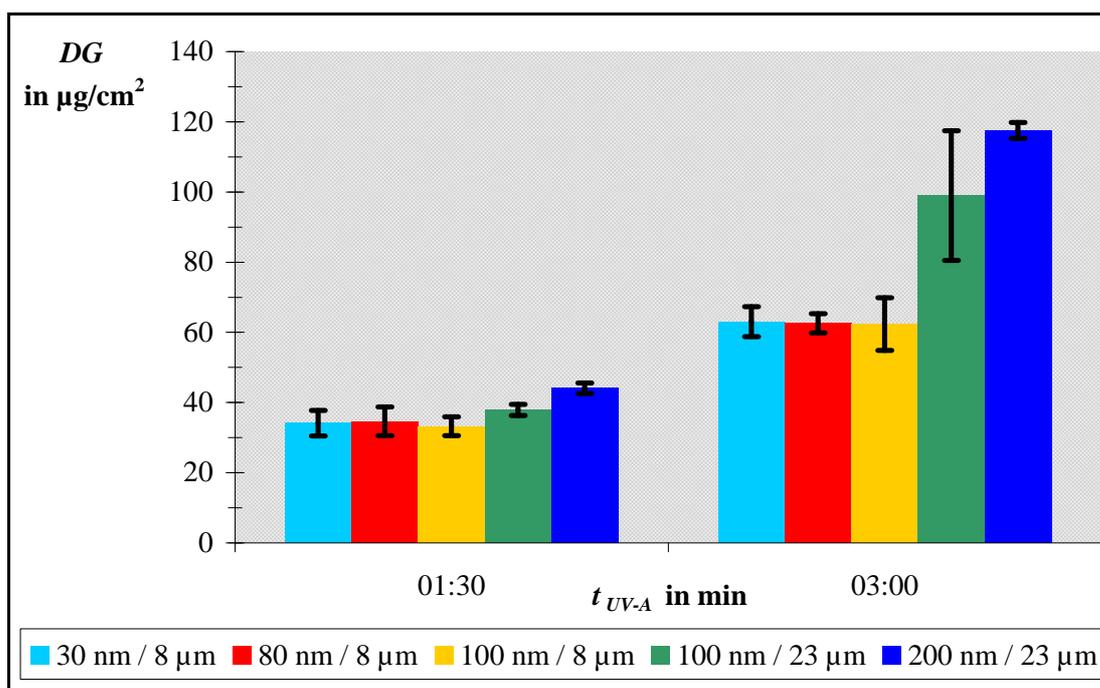


Abb. 6-6. Vergleich des Funktionalisierungsgrads (DG) der EDMA-MAA-Kompositmembranen für unterschiedliche Bestrahlungszeiten (t_{UV-A}) der verschiedenen Kernspurmembrantypen im Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

Die Schlussfolgerungen aus diesen Untersuchungen sind, dass die Kernspurmembrantypen mit $l_{Membran} = 8 \mu m$ bei identischer t_{UV-A} alle die gleichen DG liefern, unabhängig von d_{Poren} und ϵ . Die Kernspurmembrantypen mit $l_{Membran} = 23 \mu m$ liefern bei gleicher t_{UV-A} größere DG als mit $l_{Membran} = 8 \mu m$, was mit dem größeren zur Verfügung stehenden Porenvolumen erklärt werden kann. Des Weiteren liegt die Vermutung nahe, dass die Haftung zwischen Polymer und Membran bei der Verwendung von CH_2Cl_2 besser ist als bei $MeOH$. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten ist die Polarität des eingesetzten Lösungsmittels und die damit verbundenen Eigenschaften und Morphologie des gebildeten EDMA-MAA-Polymer. In dem weniger polaren CH_2Cl_2 ist die Quellung von PET stärker als in dem polaren $MeOH$. Bei einer stärkeren Quellung kommt es leichter zu einem Verhaken und Verkleben zwischen PET-Kernspurmembran und EDMA-MAA-Polymer, was dann eine bessere Haftung bewirkt. Bei Verwendung von $MeOH$ bilden sich Mikropartikel mit geringer Oberfläche, und bei Verwendung von CH_2Cl_2 resultiert am Ende eine poröse Struktur. Die poröse Polymerstruktur kann in den Membranporen besser fixiert werden als die Mikropartikel.

6.3.2.3 Einfluss der Membrandicke

Die Analyse der Membranstapel, bestehend aus mehreren Einzelmembranen, diente dazu, festzustellen, wie im Inneren einer Kernspurmembra­n die Modifizierung mit dem *EDMA-MAA*-Polymer abläuft.

Die Ergebnisse für den Membranstapel, bestehend aus sechs Kernspurmembra­nen Typ 100 / 8, in Abb. 5-49 lässt zwei Interpretationen zu.

Zum einen könnten die abnehmenden *DG* der Einzelmembranen darauf hinweisen, dass ein homogenes Porenfüllen über die gesamte $l_{Membran}$ nicht möglich ist. Als Ursache dafür kommt weniger nachgelieferte Monomerlösung und eine Abnahme von I_{UV-A} mit zunehmender Eindringtiefe in betracht. Der wiederum größere *DG* der untersten Einzelmembran kann mit einer Reflektion der UV-A-Strahlung am Glasboden und zusätzlicher Monomerlösung im unteren Schutzfilter erklärt werden.

Andererseits liegt der maximale Unterschied von *DG* bei den vier inneren Kernspurmembra­nen aber nur bei ca. 10 %. Dies zeigt, dass diese Membranen alle ähnlich modifiziert werden, was wiederum auf ein recht homogenes Porenfüllen im Inneren der Kernspurmembra­n schließen lässt. Die größeren *DG* der beiden äußeren Membranen gegenüber den ähnlichen *DG* im Inneren können sich durch zusätzliche Polymerablagerungen auf den äußeren Membranober­flächen ergeben.

Die Ergebnisse für den Membranstapel, bestehend aus zwei Kernspurmembra­nen Typ 100 / 23, in Abb. 5-50 zeigt, dass die Abnahme von *DG* im Inneren der Membran nur < 10 % beträgt und damit nicht so stark ausgeprägt ist wie bei dem aus sechs Kernspurmembra­nen bestehenden Membranstapel. Die recht ähnlichen *DG* deuten auf ein recht homogenes Poren­füllen hin.

Für den ungefähr 40 % größeren Gesamtfunktionalisierungsgrad (DG_{Gesamt}) des Membran­stapels, bestehend aus sechs Kernspurmembra­nen Typ 100 / 8, gegenüber dem des Membran­stapels, bestehend aus zwei Kernspurmembra­nen Typ 100 / 23, gibt es zwei Gründe. Einen geringfügigen Anteil an dieser Differenz hat der Unterschied in $l_{Membran}$. Das System Typ 100 / 8 ist 2 μm dicker als das System Typ 100 / 23, was ein minimal größeres Poren­volumen zum Füllen ergibt. Der Hauptgrund für den Unterschied in DG_{Gesamt} liegt aber in der verwendeten Membrananzahl. Zwischen den einzelnen Membranen kann sich ein Monomer­film bilden, der anschließend auch teilweise an der Kernspurmembra­noberfläche polymeri-

siert werden kann und dann einen Anteil zu DG beiträgt. Da dies im System Typ 100 / 23 nur einmal vorkommt, im System Typ 100 / 8 aber fünfmal, wird dieser zusätzliche DG -Anteil die Ursache für den Unterschied in DG_{Gesamt} sein.

Die Untersuchung der Membranstapel zeigt, dass auch im Inneren einer Kernspurmembran eine $EDMA$ - MAA -Polymerisation und somit ein Porenfüllen stattfindet. Einerseits lassen die Ergebnisse die Vermutung zu, dass ein homogenes Porenfüllen über die gesamte $l_{Membran}$ nicht möglich sein wird. Andererseits zeigen die inneren Einzelmembranen jedoch eine ähnliche Modifizierung und nur die äußeren Membranen weichen davon ab, so dass im Inneren der Membran dann doch ein homogenes Porenfüllen stattfinden wird. Beim Abwägen der beiden Möglichkeiten kommt man zu dem Schluss, dass eher ein homogenes Porenfüllen im Inneren stattfindet.

6.3.3 $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen durch Mehrschritt-Verfahren

Mit Ausnahme der $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen, hergestellt aus Kernspurmembranen Typ 30 / 8 im Lösungsmittel $MeOH$, sind alle anderen $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen nach der 1. Bestrahlung noch nicht dicht in Bezug auf den Gasfluss (vgl. Kap. 5.5.4). Um ein Verkleben der Kernspurmembran mit den Schutzfiltern zu vermeiden und im linearen Bereich der DG -Abhängigkeit von t_{UV-A} zu bleiben (vgl. Kap. 5.3.2), sollten keine längeren t_{UV-A} verwendet werden. In diesen Fällen sollte das Mehrschritt-Verfahren angewendet werden, wie im Kap. 5.3.5 für diverse Kernspurmembrantypen erfolgt ist.

Bei der Betrachtung der Abb. 5-53 bis 5-56 zeigt sich, dass die 1. Bestrahlung von allen Beschichtungsschritten in der Regel den größten DG liefert. Bei der 1. Bestrahlung steht noch das ganze Porenvolumen zur Verfügung, welches mit $EDMA$ - MAA -Polymer gefüllt werden kann.

Weiterhin zeigen die Abb. 5-53 bis 5-56, dass es zunächst mit jeder weiteren Bestrahlung zu einer geringeren DG -Zunahme (ΔDG) kommt. Die Änderung kann unterschiedlich stark ausfallen. Teilweise scheint es so, dass ΔDG konstant ist. Die Abnahme von ΔDG kann mit einer schrittweisen Abnahme des freien Porenvolumens durch das Füllen der Poren erklärt werden, was zu kleineren ΔDG führt. Die unterschiedlichen ΔDG hängen vom d_{Poren} , dem noch freien Porenvolumen und dem verwendeten Lösungsmittel, das die Polymerstruktur beeinflusst, ab.

Die Abb. 5-53 bis 5-56 zeigen auch, dass es nach einer gewissen Anzahl von Bestrahlungsschritten wieder zu einem stetigen Anstieg von ΔDG pro Schritt kommen kann. Dieser anschließende Anstieg ist zunächst überraschend. Eine Erklärung ist eine Zunahme der Oberfläche durch *EDMA-MAA*-Polymer, an der sich dann bei der folgenden Bestrahlung mehr neues Polymer ablagern kann.

Ein gewisser Teil des zusätzlichen Polymers pro Bestrahlungsschritt lagert sich auf der äußeren Kernspurmembranoberfläche ab (vgl. Kap. 6.3.1). Dieser *DG*-Anteil kann pro Bestrahlungsschritt ungefähr $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ betragen. Bei einer größeren Anzahl von Bestrahlungsschritten (>5) nimmt die äußere Polymerschicht etwas stärker zu (vgl. Tab. 5-31). Dadurch ergeben sich größere ΔDG pro Bestrahlungsschritt. Dies ist auch eine Erklärung, warum ΔDG später wieder ansteigen kann.

Die in den Abb. 5-70 bis 5-72 analysierten relativen Gaspermeabilitäten ($L_{P,rel}$) bestätigen, dass es mit jedem Bestrahlungsschritt zu einer Veränderung der Porenstruktur der unterschiedlichen Kernspurmembrantypen kommt. Die abnehmenden $L_{P,rel}$ zeigen, dass die Poren mit jedem weiteren Bestrahlungsschritt weiter verschlossen werden (vgl. Kap. 5.5.4). Auch die abnehmenden ε mit zunehmender Anzahl von Bestrahlungsschritten in Tab. 5-30 zeigen, dass durch das Mehrschritt-Verfahren die Kernspurmembran schrittweise verschlossen wird.

In allen Fällen kann festgestellt werden, dass die Reproduzierbarkeit von *DG* bei den einzelnen Bestrahlungsschritten des Mehrschritt-Verfahrens in der Regel sehr gut ist. Dies gilt unabhängig vom eingesetzten Kernspurmembrantyp und verwendeten Lösungsmittel. Daher kann das Mehrschritt-Verfahren als gute Synthesevariante zur Herstellung von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit größeren *DG*-Werten genutzt werden. Diese *DG* können synthetisiert werden, ohne dass es zum Verkleben zwischen Kernspurmembran und Schutzfilter oder zur Beschädigung der Kernspurmembran kommt.

6.3.4 Kernspurmembranen mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung

Bei den Untersuchungen der Synthesebedingungen für die *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung ging es ebenfalls darum, festzustellen, wie sich die Kernspurmembran während der Synthese verhält, wie die Polymerisation abläuft, und ob über t_{UV-A} eine Kontrolle von *DG* möglich ist.

Im Gegensatz zur *EDMA-MAA*-Polymerisation ist bei der *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung ein wässriges Reaktionssystem und Benzophenon (*BP*) als Photoinitiator verwendet worden. Der Grund dafür ist die sehr geringe Löslichkeit von *BP* in Wasser (laut Chemikaliendatenblatt sogar unlöslich). Der Photoinitiator *BP* ist vorher an der Kernspurmembranoberfläche adsorbiert worden. Die wässrige Reaktionslösung ist mit *BP* gesättigt worden, um ein Ablösen von *BP* von der Kernspurmembranoberfläche ausschließen zu können. Die *BP*-Initiatorkonzentration in Lösung ist somit nahezu 0 (0,3 mmol/L) gewesen, und die photoinitierte Polymerisation mit dem Monomer Poly(ethylenglycol)_{MW=400}-monomethacrylat (*PEG(400)-MA*) fand ausschließlich an der Kernspurmembranoberfläche statt. Die Polymerisation in Lösung kann vernachlässigt werden [125].

Bei der Betrachtung der Resultate der *PET*-Kernspurmembranen in der acetonischen *BP*-Lösung (vgl. Tab. 5-57) zeigt sich, dass das adsorbierte *BP* vollständig von der Kernspurmembranoberfläche abgelöst wird, und dass unter Berücksichtigung der Wägegenauigkeit keine Änderung der Basismembran stattfindet. Die späteren *DG* der *PEG(400)-MA*-Vormodifizierungen sind also ausschließlich auf das neue Polymer zurückzuführen. Außerdem liefern die als Standard festgelegten Bedingungen ($c(\text{BP}) = 100 \text{ mmol/L}$ in Aceton, Vakuumtrocknung 1 h bei 45 °C) für die *BP*-Adsorption die beste Reproduzierbarkeit für den Beschichtungsgrad (*DC*) von *BP*.

Wie bereits erwähnt, findet die *PEG(400)-MA*-Polymerisation ausschließlich an der Kernspurmembranoberfläche statt. Da es sich bei *BP* um einen wasserstoffabstrahierenden Initiator handelt (vgl. Kap. 3.6.2), wird das *PEG(400)-MA*-Polymer chemisch an der Kernspurmembranoberfläche fixiert. Im Gegensatz zum *EDMA-MAA*-Polymer kann das *PEG(400)-MA*-Polymer physikalisch, z.B. durch Druck, nicht mehr entfernt werden. Dies ist auch das Ziel gewesen, da das *PEG(400)-MA*-Polymer das *EDMA-MAA*-Polymer in der Kompositmembran stabilisieren soll.

Das zeitabhängige *PEG(400)-MA*-Polymerisationsverhalten während der UV-A-Bestrahlung für Kernspurmembranen Typ 30 / 8 in Abb. 5-58 zeigt bis 2 min einen linearen *DG*-Anstieg, dessen Steigung danach abnimmt. Wie bei der *EDMA-MAA*-Polymerisation in *MeOH* (vgl. Kap. 6.3.2.1) kann auch hier die Abnahme von *DG* zum einen durch die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit oder zum anderen durch die Abnahme der freien Membranoberfläche während der Polymerisation erklärt werden. Die Folge sind bei größeren t_{UV-A} kleinere *DG*-Zunahmen.

Die Reproduzierbarkeit von DG im linearen Bereich ist gut bis sehr gut. Dies ist wie bei der $EDMA$ - MAA -Polymerisation auf die Steuerung der Radikalbildung durch die UV-A-Bestrahlung zurückzuführen (vgl. Kap. 6.3.2.1). Aufgrund der nur 5%-igen $PEG(400)$ - MA -Lösung können auch kleine DG über t_{UV-A} sehr gut eingestellt werden, was für die $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung wichtig ist. Da in diesem Bereich ein lineares Verhalten zwischen t_{UV-A} und DG vorliegt, kann ein gewünschter DG leicht über t_{UV-A} aus Abb. 5-58 ermittelt werden. Wie bei der $EDMA$ - MAA -Polymerisation kann also DG auch hier über t_{UV-A} gut justiert werden.

Die Resultate der $EDMA$ - MAA -Polymerisation (vgl. Kap. 6.3.2.1) lassen die Vermutung zu, dass auch bei der $PEG(400)$ - MA -Polymerisation mit anderen Kernspurmembrantypen DG im gewünschten Bereich über t_{UV-A} eingestellt werden kann.

6.3.5 $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen mit $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung

Abschließend erfolgte die Synthese von $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen mit vorheriger $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung. Die Resultate in Tab. 5-26 und 5-27 zeigen, dass auch bei einer $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung der Wert von DG für das $EDMA$ - MAA -Polymer über t_{UV-A} mit einer guten Reproduzierbarkeit eingestellt werden kann. Dies gilt unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Es zeigt sich ebenfalls, dass das Verhältnis von $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung zu $EDMA$ - MAA -Polymer über die beiden Werte für t_{UV-A} gut vorgegeben und eingestellt werden kann.

Um den Einfluss der $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung auf die anschließende $EDMA$ - MAA -Polymerisation in unterschiedlichen Lösungsmitteln besser beurteilen zu können, sind in Tab. 6-7 und 6-8 die DG für das $EDMA$ - MAA -Polymer ohne/mit $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung aufgelistet.

Tab. 6-7. Übersicht über Einfluss der $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung auf die $EDMA$ - MAA -Modifizierung bei Kernspurmembranen Typ 30 / 8 im Lösungsmittel CH_2Cl_2 . – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

t_{UV-A} in min	DG in $\mu g/cm^2$	
	$EDMA$ - MAA	$EDMA$ - MAA
2:30	0	$57,3 \pm 4,9$ (8,6)
2:30	$33,2 \pm 1,5$ (4,5)	$65,9 \pm 2,8$ (4,3)
2:30	$41,4 \pm 1,7$ (4,2)	$67,2 \pm 2,8$ (4,1)

Tab. 6-8. Übersicht über Einfluss der PEG(400)-MA-Vormodifizierung auf die EDMA-MAA-Modifizierung bei Kernspurmembranen Typ 30 / 8 im Lösungsmittel MeOH. – Variationskoeffizient (VK) in % in Klammern.

t_{UV-A} in min	DG in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	PEG-MA	EDMA-MAA
2:30	0	91,8 \pm 6,7 (7,2)
2:30	12,2 \pm 0,9 (7,5)	93,6 \pm 2,1 (2,3)
2:30	16,8 \pm 1,7 (10,1)	96,1 \pm 3,7 (3,8)
2:00	0	76,7 \pm 5,8 (7,5)
2:00	25,9 \pm 1,0 (4,0)	87,9 \pm 6,7 (7,6)

Sowohl in CH_2Cl_2 (Tab. 6-7) als auch in MeOH (Tab. 6-8) zeigt sich, dass EDMA-MAA-Kompositmembranen mit vorheriger PEG(400)-MA-Vormodifizierung bei gleicher t_{UV-A} etwas größere DG für das EDMA-MAA-Polymer besitzen als unter gleichen Bedingungen ohne PEG(400)-MA-Vormodifizierung. Je größer DG der PEG(400)-MA-Vormodifizierung ist, umso größer ist die Abweichung zwischen DG des EDMA-MAA-Polymers ohne/mit Vormodifizierung. Die Ursache für dieses Verhalten ist eine bessere Verankerung des EDMA-MAA-Polymers mit der Kernspurmembran durch die PEG(400)-MA-Vormodifizierung. Das PEG(400)-MA-Polymer erzeugt eine kovalent gebundene „Bürsten“-Struktur auf der Kernspurmembranoberfläche. Mit dieser Struktur kann sich dann das anschließend gebildete EDMA-MAA-Polymer verankern, was zu einer Stabilisierung des EDMA-MAA-Polymers in den Poren führt. Die Verankerung läuft in der Form ab, dass sich zunächst in Lösung die EDMA-MAA-Polymerketten und die PEG(400)-MA-Polymerketten miteinander verhaken. Im weiteren Syntheseverlauf bildet sich dann eine gemeinsame feste Phase, die die Stabilisierung bewirkt. Bei der späteren Extraktion wird dann aufgrund dieser Stabilisierung weniger EDMA-MAA-Polymer aus den vormodifizierten Kernspurmembranen heraus gewaschen als ohne Vormodifizierung. Je größer der PEG(400)-MA-Anteil ist, umso effektiver ist die Stabilisierung des EDMA-MAA-Polymers in den Poren.

Die Untersuchung der EDMA-MAA-Kompositmembranen ohne/mit PEG(400)-MA-Vormodifizierung zeigt, dass die Vormodifizierung eine zusätzliche Stabilisierung des EDMA-MAA-Polymers in den Poren bewirkt. Dies ist auch das Ziel der Vormodifizierung gewesen, und kann hier erfolgreich bestätigt werden. Des Weiteren kann die Zusammensetzung der EDMA-MAA-Kompositmembranen mit PEG(400)-MA-Vormodifizierung bei einer guten Reproduzierbarkeit über die beiden t_{UV-A} justiert werden.

6.4 Bulk-EDMA-MAA-Polymere

Die Bulk-EDMA-MAA-Polymere sind in erster Linie für die Durchführung von Oberflächen- und Porenanalysen hergestellt worden. Eine direkte Analyse der EDMA-MAA-Polymere in den EDMA-MAA-Kompositmembranen ist analytisch nicht möglich gewesen. Reproduzierbare Messungen sind unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich gewesen. Die Ursachen dafür sind die zur Verfügung stehenden Probengefäße und eine zu geringe Menge zu untersuchendes Probenmaterial. Daher sind die Bulk-EDMA-MAA-Polymere unter analogen Bedingungen separat hergestellt und dann charakterisiert worden. Die Resultate der Bulk-EDMA-MAA-Polymere sollten im Großen und Ganzen auf die EDMA-MAA-Kompositmembranen übertragbar sein.

Für die Synthese der Bulk-EDMA-MAA-Polymere liegt t_{UV-A} mit 3:15 min etwas höher als für die vergleichbaren EDMA-MAA-Kompositmembranen. Die Ursache dafür ist die Behinderung der Polymerisation ohne Sandwich-Schutzmethode (vgl. Kap. 6.3.1). Ohne die leichte Erhöhung wäre keine Polymerabtrennung aus dem Reaktionsgemisch möglich gewesen. Insgesamt liegen t_{UV-A} für beide Methoden aber in einer vergleichbaren Größenordnung.

Die Ausbeuten für die hergestellten Bulk-EDMA-MAA-Polymere in Tab. 5-40 sind mit ungefähr 5 % recht klein. Dies bestätigt, dass die Polymerisation bei kleinen Umsätzen abläuft. Dies ist auch ein Ziel dieser Arbeit gewesen, um eine zusätzliche Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche zu verhindern. Die geringen Umsätze verursachen aber im Nachhinein ein Problem, weil dadurch der Vernetzungsgrad im Polymer niedrig sein wird, was wiederum zu einer geringeren Fixierung der geprägten Erkennungsstellen („Imprints“) in dem Polymer führen wird (vgl. Kap. 6.5.4). Bei einem geringen Umsatz werden auch „Imprints“ in dem teilweise vernetzten Polymer vorliegen. Es bilden sich Mikropartikel (vgl. Abb. 3-7), die aber nur bedingt formstabil auf Lösungsmiteleinflüsse sind. Bei höheren Umsätzen bildet sich eine Überstruktur und die Mikropartikel lagern sich zu größeren Agglomeraten zusammen (vgl. Abb. 3-7) und die Vernetzung im Polymer nimmt zu. Durch diese zusätzliche Vernetzung zwischen den Mikropartikeln nimmt auch die Formstabilität der „Imprints“ zu und ein möglicher Prägeverlust damit ab. Die angestrebten niedrigen Umsätze wirken sich im Endeffekt negativ auf das Prägen aus. Daher wird der Umsatz erhöht werden müssen, um einen Prägeverlust zu minimieren. Gleichzeitig muss aber auch die zusätzliche Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche niedrig gehalten werden.

Die nach der BET-Methode berechneten spezifischen Oberflächen ($S_{g,BET}$) der bei niedrigen Umsätzen hergestellten Bulk-EDMA-MAA-Polymeren in Tab. 5-41 liegen in einer Größenordnung von $11,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und sind somit recht gering. Die Herstellung von Bulk-EDMA-MAA-Polymeren bei hohen Umsätzen (Monolithe) liefert $S_{g,BET}$ in der Größenordnung von $215 \text{ m}^2/\text{g}$ [126] und ist somit ungefähr 20-mal größer als $S_{g,BET}$ bei kleinen Umsätzen. Die deutlich geringere $S_{g,BET}$ bei niedrigen Umsätzen gegenüber hohen Umsätzen wirkt sich auch auf die Stofftrennung aus. Bei hohen Umsätzen sind aufgrund der viel größeren Oberfläche viel mehr „Imprints“ für die Stofftrennung zugänglich als bei kleinen. Dadurch wird bei hohen Umsätzen dann auch eine Stofftrennung effektiver ablaufen können. Es zeigt sich, dass sich die niedrigen Umsätze negativ auf die Stofftrennung auswirken werden. Daher sollten die EDMA-MAA-Polymere bei hohen Umsätzen hergestellt werden, um eine gute Stofftrennung durch das Vorhandensein von vielen zugänglichen „Imprints“ an der Oberfläche zu ermöglichen. Andererseits ist die Herstellung der EDMA-MAA-Kompositmembranen aber nur bei niedrigen Umsätzen möglich, da ein Verkleben zwischen Kernspurmembran und Schutzfilter sowie eine zusätzliche Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche, die den Stofftransport behindert, verhindert werden soll. Es muss ein optimaler Umsatz für beide Zielgrößen gefunden werden.

ULBRICHT und MALAISAMY [60] haben für Polymerblends via Phaseninversion von einer erhöhten $S_{g,BET}$ von MIP- im Vergleich zu NIP-Membranen berichtet, SCHNEIDER [113] für Copolymere durch in-situ Bulk-Polymerisation genau den umgekehrten Trend. Die in dieser Arbeit erhaltenen Daten für $S_{g,BET}$ in Tab. 5-41 zeigen für die beiden untersuchten Teilchenfraktionen, dass $S_{g,BET}$ des Bulk-EDMA-MAA-NIP minimal größer ist als die der Bulk-EDMA-MAA-MIP. Dies entspricht den Beobachtungen SCHNEIDER, der als Grund eine kinetische Hemmung der Polymerisation in Gegenwart des Templatmoleküls sieht [113]. Diese Beobachtung kann hier nicht gemacht werden. Durch Zusatz des Templats wird die Reaktionskinetik nicht beeinflusst (vgl. Abb. 5-51 und 5-52).

Bei den nach der BJH-Methode berechneten BJH-Daten in Tab. 5-41 ist dagegen festzustellen, dass das Templat *Boc-Phe* keinen Einfluss auf die Bildung Porenfläche ($A_{Poren,BJH}$) bzw. -volumen ($V_{Poren,BJH}$) hat. Die Daten der Bulk-EDMA-MAA-Polymere zeigen aber, dass die Teilchenfraktion $< 24 \mu\text{m}$ immer größere BJH-Werte besitzt als die andere Teilchenfraktion. Dies führt zu dem Resultat, dass $A_{Poren,BJH}$ durch die Teilchengröße beeinflusst wird. Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie. Je stärker Partikel zerkleinert werden, umso größer wird die Oberfläche und damit auch die zugängliche Porenfläche.

Bei der Betrachtung der Porenflächenverteilungen in Abb. 5-73 und 5-74 zeigt sich, dass sowohl die beiden Fraktionen als auch Bulk-EDMA-MAA-NIP und Bulk-EDMA-MAA-MIP sehr ähnliche Verteilungen aufweisen. Die Schlussfolgerung ist, dass weder das Templat *Boc-Phe* noch die Teilchengröße die Porenflächenverteilung beeinflussen. Im Gegensatz zu PILETSKY et al. [65,67] kann hier kein zusätzlicher Mikroporenanteil im MIP nachgewiesen werden, der beim NIP nicht vorhanden ist.

Die Porenflächenverteilungen zeigen auch, dass in allen Bulk-EDMA-MAA-Polymeren weitestgehend nur Mikro- und Mesoporen vorliegen. Eine mögliche Erklärung für diesen großen Anteil ist der Sauerstoff in der Monomerlösung. SCHNEIDER zeigte, dass Polymere, die in Gegenwart eines Quenchers, in diesem Fall Sauerstoff, präpariert wurden, einen größeren Mikroporenanteil besitzen, als die, die unter Schutzgasatmosphäre präpariert wurden [113]. Somit wirkt sich der Sauerstoff, der bei der EDMA-MAA-Polymerisation durch Inhibierung einen negativen Einfluss hat (vgl. Kap. 6.3.2.1), bei der Bildung der Porengrößenverteilung positiv aus, da ein großer Mikroporenanteil gewünscht wird. Für die kontinuierliche Stofftrennung ist ein großer Mikroporenanteil günstig, da dann die Wahrscheinlichkeit groß ist, dass alle Moleküle mit den „Imprints“ in Kontakt geraten.

Für die EDMA-MAA-Kompositmembranen ergeben sich folgende Erkenntnisse aus den Resultaten der Bulk-EDMA-MAA-Polymeren. Die Stofftrennung wird recht schwierig sein, da die Oberfläche und damit auch die Anzahl an möglichen „Imprints“ klein ist. Außerdem wird die Formstabilität des Polymers aufgrund des geringen Umsatzes und der damit verbundenen geringen Vernetzung recht niedrig sein. Dies wird im späteren Einsatz leicht zu einem Prägeverlust führen können. Insgesamt müssen also Oberfläche und Vernetzung erhöht werden, ohne die zusätzliche EDMA-MAA-Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche zu vergrößern.

Eine Oberflächen- und Porenanalyse der in CH_2Cl_2 synthetisierten EDMA-MAA-Polymere ist bisher noch nicht erfolgt, da die EDMA-MAA-Polymere in diesem Lösungsmittel vollständig löslich sind. Dies spricht noch für einen zu geringen Vernetzungsgrad. Aus diesem Grund konnte für diese Bulk-Synthese noch keine mit der Kompositmembransynthese vergleichbare t_{UV-A} ermittelt werden.

Die Auswirkungen der sich bei der Synthese bildenden Polymorphologien, d. h. durch direkte Fällungspolymerisation oder durch Lösungspolymerisation mit anschließender Fällung, werden in den Kap. 6.5.2 und 6.5.4 behandelt.

6.5 Eigenschaften der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen

6.5.1 Oberflächeneigenschaften

Die Kontaktwinkeluntersuchungen wurden zur Erforschung der Eigenschaften der Kernspurmembranoberfläche genutzt. Sie liefern das Resultat, dass durch eine Messung des Kontaktwinkels (θ) leicht festgestellt werden kann, ob eine *EDMA-MAA*-Modifizierung oder eine *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung einer *PET*-Kernspurmembraan stattgefunden hat.

Das *EDMA-MAA*-Polymer, das während der Modifizierung der unmodifizierten Kernspurmembranen gebildet wird, ist hydrophober als die *PET*-Kernspurmembraan. Daher sollte θ bei einer erfolgreichen *EDMA-MAA*-Modifizierung größer werden, wie es auch in der Praxis in Abb. 5-54 zu beobachten ist. Dagegen ist das *PEG(400)-MA*-Polymer, das sich während der Vormodifizierung auf der Oberfläche der unmodifizierten Kernspurmembranen bildet, hydrophiler als die *PET*-Kernspurmembraan. Dementsprechend sollte θ bei einer erfolgreichen *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung kleiner werden. Auch dies kann in der Praxis in Abb. 5-54 bestätigt werden. Die experimentellen Versuche bestätigen also die Theorie und ermöglichen anhand von Kontaktwinkelmessungen eine Überprüfung, ob eine *EDMA-MAA*-Modifizierung oder eine *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung stattgefunden hat.

Nach der Theorie sollte in beiden Fällen die Änderung von θ abhängig vom *DG* der *EDMA-MAA*-Modifizierung bzw. *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung sein. Bei der *EDMA-MAA*-Modifizierung ist dies auch in der Praxis eindeutig der Fall. Mit steigendem *DG* wird θ immer größer, da die entstehende *EDMA-MAA*-Kompositmembran immer hydrophober wird. Bei der *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung wird mit steigendem *DG* θ zunächst immer kleiner, da die entstehende vormodifizierte Membran immer hydrophiler wird. Ab einem bestimmten *DG* erhält man jedoch einen konstanten Wert für θ unabhängig vom *DG*. Ab diesem Zeitpunkt wird die Oberfläche vollständig mit dem *PEG(400)-MA*-Polymer bedeckt sein, so dass sich die hydrophilen Oberflächeneigenschaften mit steigendem *DG* nicht mehr ändern. Bei der *EDMA-MAA*-Modifizierung sieht es etwas anders aus. Obwohl die Oberfläche vollständig mit dem *EDMA-MAA*-Polymer bedeckt sein wird (vgl. REM-Aufnahmen), nimmt θ bei steigendem *DG* weiter zu. Das *EDMA-MAA*-Polymer lagert sich weiterhin auf der Oberfläche ab und verändert dadurch die Rauheit der Oberfläche, was zu einer Änderung von θ führt.

Die Kontaktwinkelmessungen zeigen, dass nicht nur die Poren modifiziert bzw. die Porenoberflächen vormodifiziert werden, sondern auch die äußere Membranoberfläche. Würde die

äußere Membranoberfläche nicht verändert, wäre die Änderung von θ in Abhängigkeit von den untersuchten DG in beiden Fällen nicht so stark ausgeprägt. Der eingesetzte Schutzfilter ermöglicht also keinen vollständigen Schutz der äußeren Membranoberfläche, sondern kann die (Vor-)Modifizierung dort nur auf eine sehr dünne Schicht reduzieren (vgl. Kap. 6.3.1.), was aber eine deutliche Verbesserung gegenüber einer dicken ist, die den Stofftransport viel stärker behindert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass anhand der Änderung von θ überprüft werden kann, ob eine *EDMA-MAA*-Modifizierung oder eine *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung stattgefunden hat und wie stark diese ausgeprägt ist.

6.5.2 Kompositmembranen mit gefüllten Poren

In dieser Arbeit ist ein Ziel die Herstellung von verschlossenen, porengefüllten Kompositmembranen gewesen. Anhand der Messung von L_P in Abhängigkeit vom DG ist untersucht worden, welcher experimentelle Funktionalisierungsgrad (DG_{exp}) zum vollständigen Verschließen einer Kernspurmembraan benötigt wird. In den Abb. 6-7 bis 6-9 sind noch einmal die Zusammenhänge zwischen DG , L_P , ε und REM-Aufnahmen für in unterschiedlichen Lösungsmitteln synthetisierte *EDMA-MAA*-Kompositmembranen aus unterschiedlichen Kernspurmembraantypen dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass mit zunehmenden DG die Poren verschlossen werden, was eine Abnahme von L_P und ε zur Folge hat.

Den Abb. 5-70 bis 5-72 und 6-7 bis 6-9 ist zu entnehmen, dass für jeden Kernspurmembraantyp und jedes verwendete Lösungsmittel ein anderer DG_{exp} zum vollständigen Verschließen aller Poren notwendig ist. Die genannten Abbildungen und die Tab. 5-32 zeigen, dass gleiche DG in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche $L_{P,rel}$ ergeben. Je unpolarer das eingesetzte Lösungsmittel ist, umso größer ist die Durchlässigkeit bei gleichem DG . Das Lösungsmittel beeinflusst also die Porenstruktur des *EDMA-MAA*-Polymers. Unpolarere Lösungsmittel erzeugen porösere und dadurch durchlässigere Strukturen als polare.

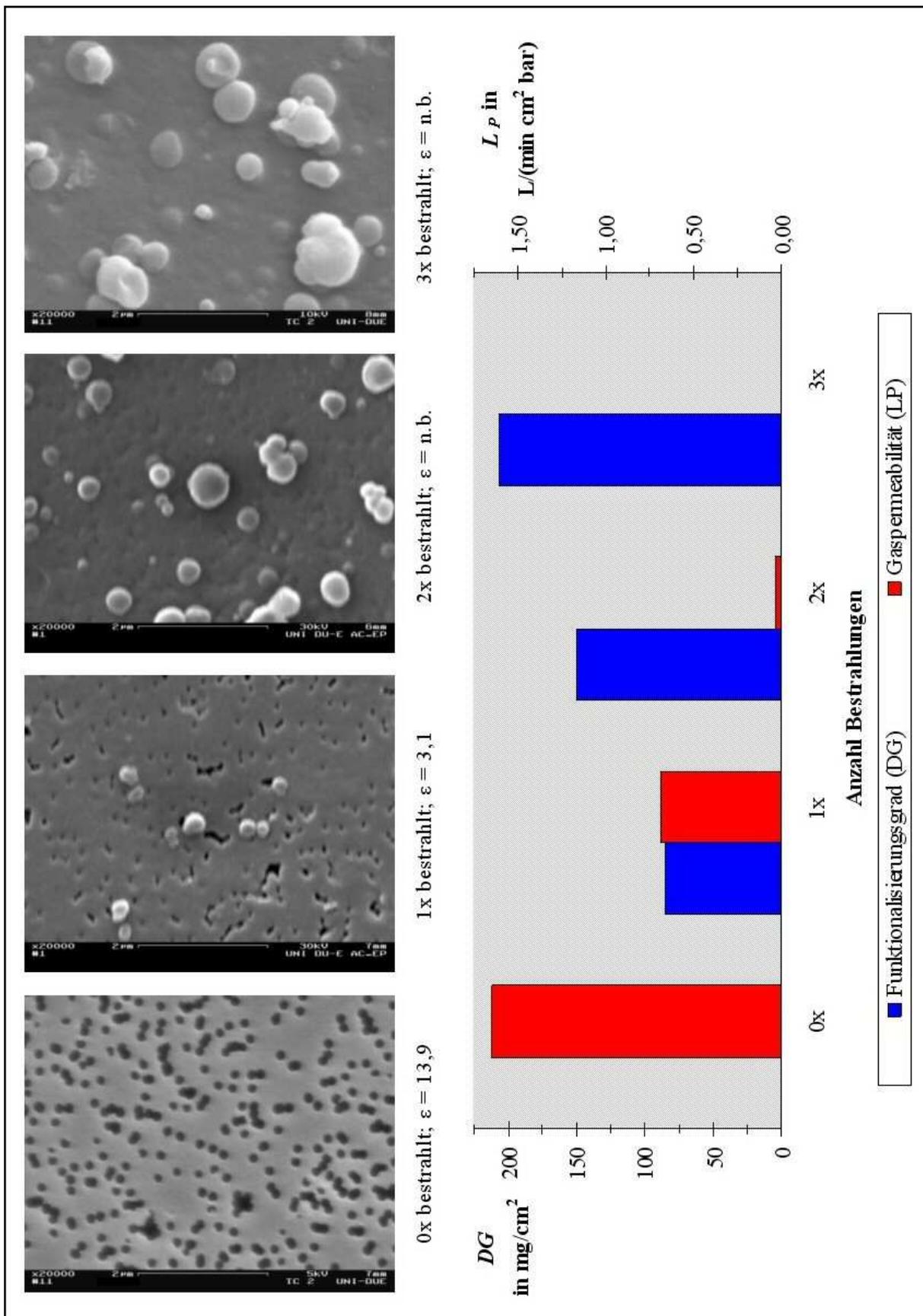


Abb. 6-7. Zusammenhang zwischen Funktionalisierungsgrad (DG), Gaspermeabilität (L_P), Porosität (ϵ) und REM-Aufnahmen für in MeOH synthetisierte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmbranen Typ 100 / 8.

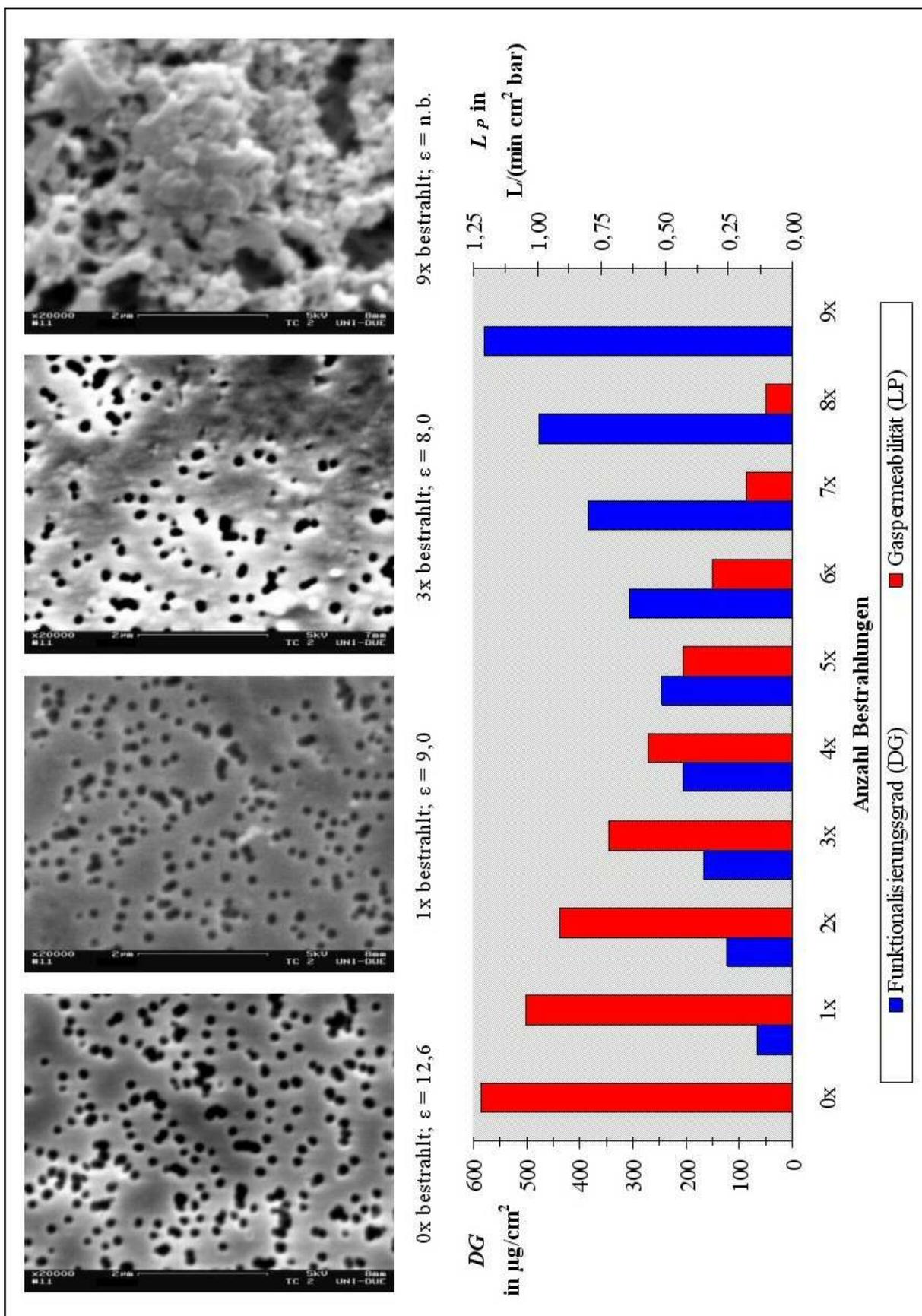


Abb. 6-8. Zusammenhang zwischen Funktionalisierungsgrad (DG), Gaspermeabilität (L_p), Porosität (ϵ) und REM-Aufnahmen für in CH_2Cl_2 synthetisierte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmbranen Typ 100 / 8.

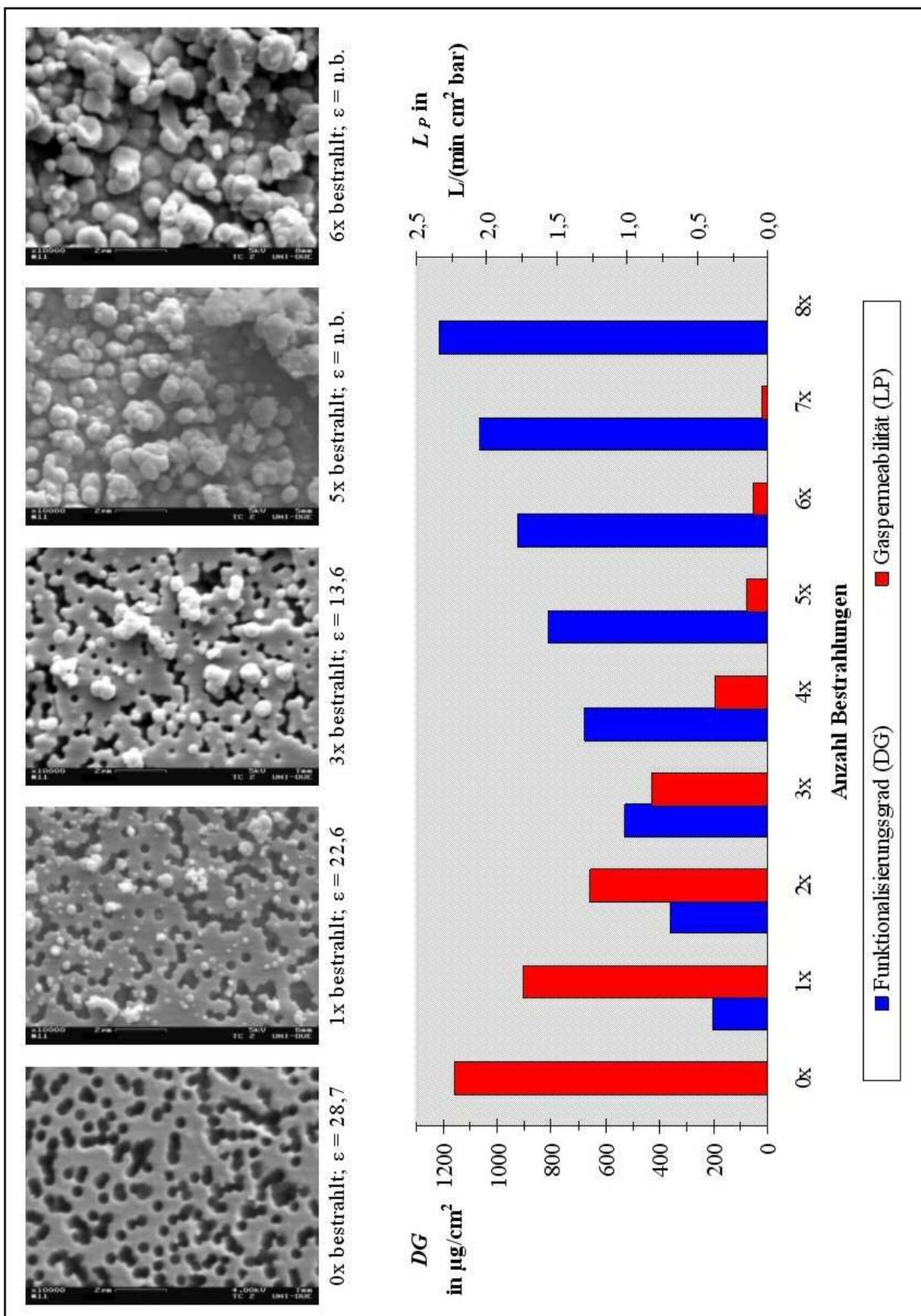


Abb. 6-9. Zusammenhang zwischen Funktionalisierungsgrad (DG), Gaspermeabilität (L_p), Porosität (ϵ) und REM-Aufnahmen für in MeOH synthetisierte EDMA-MAA-Kompositmembranen aus Kernspurmembranen Typ 200 / 23.

Die Tab. 6-9 gibt eine Übersicht über die theoretischen DG_{theor} bzw. experimentellen DG_{exp} , die benötigt werden, um die unterschiedlichen Kernspurmembrantypen mit dem *EDMA-MAA*-Polymer in den verwendeten Lösungsmitteln vollständig zu verschließen bzw. zu füllen.

Tab. 6-9. Übersicht über theoretische (DG_{theor}) und experimentelle (DG_{exp}) Funktionalisierungsgrade zum vollständigen Verschließen bzw. Porenfüllen diverser *EDMA-MAA*-Kompositmembranen. – Wert in Klammern gibt das Verhältnis von DG_{exp} zu DG_{theor} an.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	DG_{theor} in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	DG_{exp} in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		
		<i>MeOH</i>	<i>MeCN</i>	<i>CH₂Cl₂</i>
30 / 8	48,0	44 (0,9)	180 (3,8)	240 (5,0)
100 / 8	74,9	210 (2,8)		580 (7,7)
200 / 23	223,6	1400 (6,3)		

Bei der Betrachtung der Tab. 6-9 ist direkt zu erkennen, dass mit Ausnahme der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen, die aus Kernspurmembranen Typ 30/8 in *MeOH* hergestellt worden sind, DG_{exp} zum vollständigen Verschließen der Kernspurmembran deutlich größer sind als DG_{theor} . Der benötigte DG_{exp} nimmt in der Lösungsmittelreihenfolge *MeOH*, *MeCN*, *CH₂Cl₂* deutlich zu. Dies zeigt, dass der benötigte DG_{exp} zum vollständigen Verschließen der Kernspurmembran umso größer ist je unpolarer das bei der Synthese verwendete Lösungsmittel ist. Außerdem kann festgestellt werden, dass mit zunehmenden d_{Poren} die Abweichung zwischen DG_{theor} und DG_{exp} immer größer wird. Je größer d_{Poren} ist, umso schwerer ist ein vollständiges Verschließen der Kernspurmembran.

Wie bereits in Kap. 6.3.2.1 diskutiert worden ist, beeinflusst das verwendete Lösungsmittel den Synthesemechanismus und die Morphologie des entstehenden *EDMA-MAA*-Polymers maßgeblich. In Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels bilden sich unterschiedliche (innere) *EDMA-MAA*-Polymerstrukturen, die in Abb. 6-10 schematisch dargestellt sind. Auch die erhaltenen REM-Aufnahmen in Kap. 5.5.3 belegen die unterschiedliche Polymermorphologien.

Bei Verwendung eines polaren Lösungsmittels (*MeOH*) kommt es zur Ausbildung einer recht kompakten *EDMA-MAA*-Polymerstruktur (Abb. 6-10, links), was auf den REM-Aufnahmen in Abb. 5-65 und 5-69 deutlich zu erkennen ist. Die Struktur ist darauf zurückzuführen, dass es während der Polymerisation in dem schlechten Lösungsmittel schon frühzeitig zur Phasen-

separation kommt. Bei dem ausgefallenen *EDMA-MAA*-Polymer handelt es sich um Mikroartikel, die sich dicht zusammenlagern, um möglichst wenig Kontaktfläche zu dem für sie unverträglichen Lösungsmittel zu haben. Es bildet sich eine kompakte Polymerstruktur mit wenigen Hohlräumen zwischen den Polymerpartikeln.

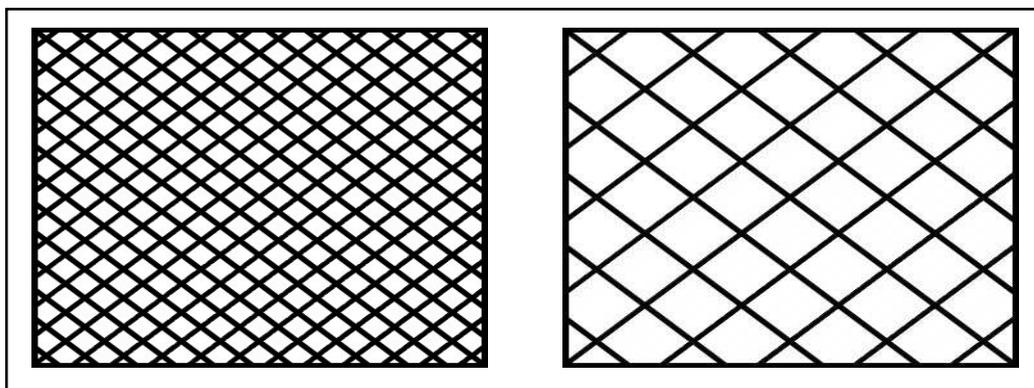


Abb. 6-10. *EDMA-MAA*-Polymerstruktur in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. – links: kompakte Struktur in *MeOH* (polares Lösungsmittel); rechts: poröse Struktur in *MeCN*, CH_2Cl_2 (unpolarere Lösungsmittel).

Bei Verwendung von unpolareren Lösungsmitteln (*MeCN*, CH_2Cl_2) ist die Verträglichkeit zwischen sich bildenden *EDMA-MAA*-Polymer und Lösungsmittel dagegen gut. Die Polymerpartikel sind durch das unpolarere Lösungsmittel stark gequollen und gut löslich. Erst bei der Überführung in das unverträgliche Lösungsmittel *MeOH* fallen die noch gequollenen Polymerteilchen aus. Als Endresultat wird nach der Trocknung eine poröse Polymerstruktur erhalten (Abb. 6-10, rechts), wie auch die REM-Aufnahmen in Abb. 5-66 und 5-67 zeigen.

Die Untersuchungen zeigen, dass je unpolarer das verwendete Lösungsmittel ist, was zu einem stärkeren Quellen des *EDMA-MAA*-Polymers führt, umso poröser wird die am Ende entstehende *EDMA-MAA*-Polymerstruktur sein. Die sich bildende Polymerstruktur hat auch Auswirkungen auf das Verschließen der Kernspurmembranen. Mit einer kompakten Polymerstruktur, synthetisiert im polaren Lösungsmittel *MeOH*, ist es einfacher, die Kernspurmembranen vollständig zu verschließen als mit einer porösen, synthetisiert in unpolareren Lösungsmitteln. Die Folge ist, dass bei Verwendung von *MeOH* weniger Polymermaterial benötigt wird als bei Verwendung von *MeCN* bzw. CH_2Cl_2 , was sich auch an den gefundenen DG_{exp} ablesen lässt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der beim Vergleich von DG_{theor} und DG_{exp} beachtet werden muss, ist die zusätzliche *EDMA-MAA*-Polymerschicht auf der äußeren Kernspurmembran-

oberfläche (vgl. Kap. 6.3.1 und Tab. 5-31). Eine Schichtdicke von 100 nm entspricht einem DG von $12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Dieser zusätzliche DG -Anteil fließt in DG_{exp} mit ein, wird bei der Berechnung von DG_{theor} aber nicht berücksichtigt. Die Folge ist, dass DG_{exp} gegenüber DG_{theor} größer ist. Der Anteil der äußeren $EDMA$ - MAA -Polymerschicht ist abhängig von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels. Je unpolarer das Lösungsmittel ist, umso stärker muss die zusätzliche Polymerschicht ausgeprägt sein, um ein vollständiges Verschließen aller Poren zu erreichen. Die Ursache für dieses Verhalten sind die unterschiedlichen Porenstrukturen der $EDMA$ - MAA -Polymere, deren Auswirkungen oben bereits beschrieben worden sind. Des Weiteren zeigen die REM-Aufnahmen in Kap. 5.5.3, dass mit zunehmenden d_{Poren} eine stärkere äußere $EDMA$ - MAA -Polymerschicht benötigt wird, um ein vollständiges Verschließen der Kernspurmembra­n zu erzielen. Dadurch nimmt auch die Abweichung zwischen DG_{theor} und DG_{exp} zu, da die äußere $EDMA$ - MAA -Schicht nur bei DG_{exp} berücksichtigt wird. Die REM-Aufnahmen in Kap. 5.5.3 zeigen auch, dass die Membranporen mit Polymer gefüllt werden. Ob dadurch ein vollständiges Verschließen erreicht wird, kann nicht eindeutig bestätigt werden. Es ist davon auszugehen, dass die äußere $EDMA$ - MAA -Polymerschicht hauptverantwortlich für das vollständige Verschließen aller Poren der Kernspurmembra­n ist.

Die Analyse der Porosität ε der Kernspurmembra­nen in Tab. 5-18 zeigt, dass die experimentellen Werte größer sind als die theoretischen. Mit zunehmenden d_{Poren} nimmt die Abweichung zu. Da ε für die Berechnung von DG_{theor} maßgeblich ist (vgl. Gl. 4-7), kommt es zu den Unterschieden zwischen DG_{theor} und DG_{exp} . Bei DG_{exp} werden die tatsächlichen ε berücksichtigt und bei DG_{theor} nur die theoretischen, die aber wahrscheinlich zu klein sind. Die Folge ist, dass in der Realität größere DG zum vollständigen Verschließen der Kernspurmembra­n benötigt werden, was durch DG_{exp} bestätigt wird.

Bei der Charakterisierung der verwendeten Kernspurmembra­nen ist festgestellt worden, dass im Inneren der Membran zusätzliche Hohlräume durch Risse existieren können (vgl. Abb. 5-41). Dies bewirkt eine zusätzliche Porosität in den Kernspurmembra­nen, die in der Theorie nicht berücksichtigt ist. Die Folge sind zu kleine DG_{theor} . Dies ist eine weitere Erklärung für die größeren DG_{exp} , was aber insgesamt wahrscheinlich eine eher untergeordnete Rolle spielt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es mehrere Faktoren gibt, die die Abweichungen zwischen DG_{theor} und DG_{exp} zum vollständigen Verschließen einer Kernspurmembra­n erklären können. Dabei handelt es sich um die Polymerstruktur des $EDMA$ - MAA -

Polymers, eine zusätzliche *EDMA-MAA*-Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels bzw. d_{Poren} , Abweichungen in der tatsächlichen ε der verwendeten Kernspurmembraan und eine mögliche zusätzliche Porosität aufgrund von Defekten im Inneren der Kernspurmembraan.

6.5.3 Stabilität

Die Untersuchungen der Stabilität von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne/mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung liefern das Ergebnis, dass die *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung zu einer deutlichen Verbesserung der Druckstabilität der *EDMA-MAA*-Kompositmembranen führt. In der Tab. 6-10 sind die erhaltenen J_V nach den einzelnen Messzyklen in Abhängigkeit vom maximal angelegten Differenzdruck (Δp_{max}) für die beiden unterschiedlichen Systeme noch einmal aufgelistet.

Tab. 6-10. Übersicht über Gasvolumenflüsse (J_V) nach den einzelnen Messzyklen in Abhängigkeit vom maximal angelegten Differenzdruck (Δp_{max}) für *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne/mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung.

Mess- zyklus	Δp_{max} in bar	J_V in L/(min cm ²)	
		ohne Vormodifizierung $DG = 110,7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ $PEG-MA : EDMA-MAA = 0 : 100$	mit Vormodifizierung $DG = 111,9\mu\text{g}/\text{cm}^2$ $PEG-MA : EDMA-MAA = 34 : 66$
1	20	0,0929	0,0372
2		0,1110	0,0360
3		0,0712	0,0631
4		0,1038	0,0582
5	35	0,7960	0,1139
6		1,5908	0,1745
7		3,0121	0,5786
8		3,3561	0,6010

Wenn zunächst in Tab. 6-10 die Messzyklen bis 20 bar betrachtet werden, kann festgestellt werden, dass J_V in den beiden Systemen nahezu konstant bleibt. Die leichten Unterschiede innerhalb eines Systems beruhen auf Messungenauigkeiten. In beiden Fällen liegt J_V in einer Größenordnung, die auf eine porenfreie *EDMA-MAA*-Kompositmembran hinweist. Beide *EDMA-MAA*-Kompositmembran sind in diesem Druckbereich somit stabil.

Wenn anschließend in Tab. 6-10 die Messzyklen bis 35 bar verglichen werden, ist in beiden Fällen ein stetiger Anstieg von J_V mit steigendem Messzyklus zu erkennen. Dieser Anstieg wird wahrscheinlich durch Entfernen von *EDMA-MAA*-Polymer aus den Poren verursacht (vgl. Tab. 5-28 und 5-29). Ein Anstieg hervorgerufen durch Mikrorisse ist dagegen eher unwahrscheinlich. Beide *EDMA-MAA*-Kompositmembranen sind bis 35 bar nicht mehr vollständig druckstabil. Bei der *EDMA-MAA*-Kompositmembran mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung fällt der Anstieg von J_V jedoch deutlich schwächer aus als ohne *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung, so dass die *EDMA-MAA*-Kompositmembran mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung im Vergleich zur *EDMA-MAA*-Kompositmembran ohne *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung deutlich stabiler ist.

Die *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung führt also zu der gewünschten Erhöhung der Stabilität von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen. Um die Erhöhung der Stabilität von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung besser verstehen zu können, sind in der Abb. 6-11 die beiden Typen von *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne/mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung grafisch dargestellt.

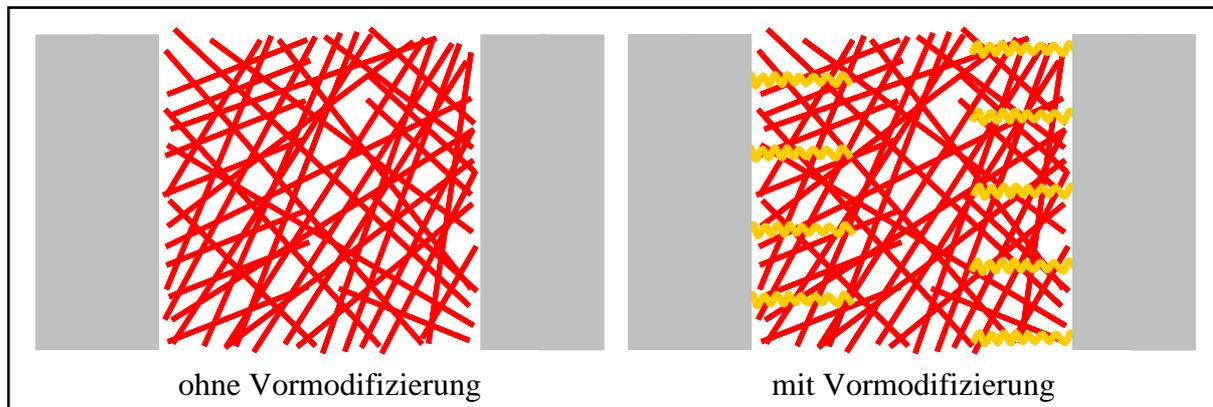


Abb. 6-11. Schematische Darstellung von porengefüllten Kernspurmembranen ohne/mit Vormodifizierung. – grau: Kernspurmembran, rot: *EDMA-MAA*-Polymer, gelb: *PEG(400)-MA*-Polymerbürsten.

Bei den *EDMA-MAA*-Kompositmembranen ohne Vormodifizierung (Abb. 6-11 links) beruht die Haftung zwischen dem lose eingelagerten *EDMA-MAA*-Polymer (rot) in den Poren und der Kernspurmembranoberfläche (grau) einzig und allein auf Adhäsionskräften. Bis 20 bar sind diese Kräfte ausreichend, um das *EDMA-MAA*-Polymer in den Poren zu fixieren. Bei größeren Δp werden die Adhäsionskräfte dann jedoch überwunden und das *EDMA-MAA*-Polymer Schritt für Schritt aus den Poren entfernt.

Um auch bei Δp größer 20 bar stabile *EDMA-MAA*-Kompositmembranen zu erhalten, müssen zusätzliche Fixierungsmöglichkeiten bzw. Kräfte zwischen Kernspurmembranoberfläche und *EDMA-MAA*-Polymer in die Kompositmembran eingebaut werden. Dies wird durch die *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung erreicht.

Bei den *EDMA-MAA*-Kompositmembranen mit *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung (Abb. 6-11 rechts) sind zusätzlich *PEG(400)-MA*-Polymerbürsten (gelb) eingebaut, die fest mit der Kernspurmembranoberfläche verbunden sind. Neben den Adhäsionskräften zwischen *EDMA-MAA*-Polymer und Kernspurmembranoberfläche existiert jetzt eine weitere Fixierungsmöglichkeit für das *EDMA-MAA*-Polymer. Das *EDMA-MAA*-Polymer kann sich jetzt zusätzlich mit den *PEG(400)-MA*-Polymerbürsten verknüpfen, was die Stabilität des *EDMA-MAA*-Polymers in den Poren dann deutlich erhöht (vgl. Kap. 6.3.5). Bei Δp größer 20 bar kann das *EDMA-MAA*-Polymer nicht mehr so einfach aus den Poren entfernt werden. Eine vollständige Stabilität konnte aber noch nicht erreicht werden. Um dies zu erzielen, muss die *PEG(400)-MA*-Vormodifizierung noch weiter angepasst werden ohne dabei die Trennfähigkeit der *EDMA-MAA*-MIP-Kompositmembranen zu verschlechtern. Für spätere Anwendungen ist allerdings nicht unbedingt eine Stabilität bei hohen Δp notwendig.

6.5.4 Trennfähigkeit und Diffusionsverhalten

Ein Ziel dieser Arbeit ist es gewesen, transportselektive *EDMA-MAA*-MIP-Kompositmembranen für eine Enantiomerentrennung von tert.-Butoxycarbonyl-phenylalanin (*Boc-Phe*) herzustellen. Auf die Ergänzung *EDMA-MAA* wird im Weiteren teilweise verzichtet, da immer nur dieses Monomersystem hierfür verwendet worden ist. Die Tab. 6-11 gibt, basierend auf den Ergebnissen der Tab. 5-33 bis 5-38, eine zusammenfassende Übersicht über die hergestellten MIP-Kompositmembranen und deren Trennfaktoren (α). Die NIP-Kompositmembranen und die unmodifizierten Kernspurmembranen besitzen einen α -Wert von 1,0.

Bei der Betrachtung von α nach der 1. Messung in Tab. 6-11 ist deutlich zu erkennen, dass bei den MIP-Kompositmembranen, die in *MeOH* hergestellt worden sind, mit Ausnahme der Kernspurmembran Typ 200/23 eine Enantiomerentrennung möglich ist. Dagegen ist mit den MIP-Kompositmembranen, die in *CH₂Cl₂* synthetisiert worden sind, in keinem Fall eine Enantiomerentrennung möglich. Es zeigt sich also sehr deutlich, dass das bei der Synthese verwendete Lösungsmittel einen großen Einfluss hat. Durch das Lösungsmittel wird der *EDMA-MAA*-Polymerbildungsmechanismus gesteuert (vgl. Kap. 6.3.2.1), was wiederum die

entstehende MIP-Kompositmembran, deren Morphologie und deren Trenneigenschaften beeinflusst.

Tab. 6-11. Übersicht über Trennfaktoren (α) von diversen MIP-Kompositmembranen für Enantiomergemisch *tert.*-Butoxycarbonyl-phenylalanin (*Boc-Phe*).

Membran d_{Poren} in nm / l_{Membran} in μm	Lösungs- mittel	α	
		nach 1. Messung	nach Wiederholungsmessungen
30 / 8	<i>MeOH</i>	1,12 ... 3,45	1,02
30 / 8	<i>CH₂Cl₂</i>	1,02 ... 1,06	1,02
80 / 8	<i>MeOH</i>	1,28	
80 / 8	<i>CH₂Cl₂</i>	1,02	
100 / 8	<i>MeOH</i>	1,06 ... 1,14	1,01
100 / 8	<i>CH₂Cl₂</i>	1,01	
100 / 23	<i>MeOH</i>	1,34	
100 / 23	<i>CH₂Cl₂</i>	1,04	
200 / 23	<i>MeOH</i>	1,01	
200 / 23	<i>CH₂Cl₂</i>	1,03	

Bei Verwendung von *MeOH* kommt es zu einer direkten Fällungspolymerisation. Das sich bei der UV-A-Bestrahlung bildende *EDMA-MAA-MIP* mit seinen „Imprints“ fällt aufgrund der geringen Löslichkeit in *MeOH* direkt aus. Es bildet sich nur eine primäre Polymerstruktur während der gesamten Synthese, die sich nicht mehr ändert. Dadurch bleiben die „Imprints“ die ganze Zeit erhalten, und eine Enantiomerentrennung ist später möglich.

Bei der Synthese in *CH₂Cl₂* erfolgt die *EDMA-MAA-MIP*-Bildung in zwei Schritten. Zunächst findet eine Lösungspolymerisation statt. Das sich bei der UV-A-Bestrahlung bildende *EDMA-MAA-MIP* ist in *CH₂Cl₂* löslich und bildet eine primäre Polymerstruktur mit „Imprints“ aus. Die Polymerfällung erfolgt erst bei der anschließenden Überführung der *CH₂Cl₂*-Polymerlösung in das Fällungsmittel *MeOH*. Bei dieser Fällung kommt es zu Ausbildung einer sekundären Polymorphologie. Die primäre Polymerstruktur wird von der sekundären überlagert, und damit gehen die „Imprints“ im Polymer offensichtlich verloren. Durch den Lösungsmittelwechsel ändert sich das Quellverhalten des Polymers und damit auch seine Polymerstruktur, was die „Imprints“ zerstören kann. Eine Enantiomerentrennung ist dann nicht mehr möglich. Eine ähnliche Beobachtung bezüglich des Lösungsmiteleinflusses auf die „Imprints“ haben KEMPE und MOSBACH bei Festphasenextraktionen gemacht [23].

Die Arbeit liefert das Resultat, dass „Imprints“ im *EDMA-MAA-MIP* nur dann möglich sind, wenn das verwendete Lösungsmittel so ausgewählt wird, dass eine direkte Fällungspolymerisation mit einer simultanen Bildung der „Imprints“ und der porösen Festkörperstruktur stattfindet.

Wenn bei den MIP-Kompositmembranen, die in *MeOH* synthetisiert worden sind, α nach Wiederholungsmessungen betrachtet wird, zeigt sich, dass α auf ungefähr 1,02 abnimmt und eine Enantiomerentrennung dann nicht mehr effektiv abläuft. Zwischen den Diffusionsmessungen werden die MIP-Kompositmembranen gereinigt und getrocknet. Es findet also ein ständiger Wechsel zwischen trockener und gequollener MIP-Kompositmembran statt. Dieser Wechsel kann auch die existierende *EDMA-MAA*-Polymerstruktur beeinflussen. Wenn die Vernetzung im *EDMA-MAA-MIP* zu gering ist, wird die Polymerstruktur recht flexibel sein, und die „Imprints“ können durch den ständigen Wechsel trocken/gequollen mit der Zeit deformiert werden. Eine effiziente molekulare Erkennung und selektive Trennung sind dann nicht mehr möglich, da die Fähigkeiten der deformierten „Imprints“ verloren gehen. Die abnehmenden α der Diffusionsmessungen zeigen den Verlust an „Imprints“ auf. Als Resultat ergibt sich, dass die Vernetzung in diesen *EDMA-MAA-MIP* zu gering ist. Um die Formstabilität der „Imprints“ zu erhöhen, muss der Vernetzungsgrad erhöht werden. Dies kann durch einen höheren Vernetzeranteil (*EDMA*) in der Monomerlösung oder durch höhere Umsätze bei der Synthese erreicht werden.

Neben der Fähigkeit einer transportselektiven Enantiomerentrennung sollten die hergestellten MIP-Kompositmembranen auch effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) besitzen, die nicht viel kleiner sind als D_{eff} von unmodifizierten Kernspurmembranen. Im Idealfall sollten hier sogar größere D_{eff} vorliegen, die durch einen erleichterten „fixierten Carrier“-Transport bewirkt werden. Die Tab. 6-12 gibt, basierend auf den Ergebnissen der Tab. 5-33 bis 5-38, eine Übersicht über D_{eff} von unmodifizierten Kernspurmembranen sowie NIP- und MIP-Kompositmembranen.

Zunächst wird auf die Kernspurmembran Typ 200 / 23 in Tab 6-12 eingegangen. D_{eff} von unmodifizierter, NIP- und MIP-Variante sind sehr ähnlich. Das deutet darauf hin, dass eine Modifizierung keine gravierenden Änderungen bei den Eigenschaften der Kernspurmembran Typ 200 / 23 hervorruft. Der Grund sind die zu großen d_{Poren} . Der zugehörige DG wird nicht ausreichend sein, um d_{Poren} signifikant zu verringern. Dadurch werden auch die Diffusions-eigenschaften nicht entscheidend beeinflusst, und D_{eff} ändert sich nicht.

Tab. 6-12. Übersicht über effektive Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) von unmodifizierten Kernspurmembranen und EDMA-MAA-Kompositmembranen.

Membran d_{Poren} in nm / $l_{Membran}$ in μm	Lösungs- mittel	D_{eff} in $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$		
		unmodifizierte Variante	NIP- Variante	MIP- Variante
30 / 8	MeOH	23 ... 43	0,5 ... 13,8	0,5 ... 55,5
30 / 8	CH ₂ Cl ₂		5,2 ... 5,3	3,1 ... 20,1
100 / 8	MeOH	45 ... 58	0,4 ... 1,3	0,7 ... 34,0
100 / 8	CH ₂ Cl ₂			44 ... 45
200 / 23	MeOH	107	122 ... 123	115 ... 116
200 / 23	CH ₂ Cl ₂			98 ... 100

Bei den NIP-Kompositmembranen der Kernspurmembranen Typ 30 / 8 und 100 / 8 in Tab. 6-12 ist eine deutliche Abnahme von D_{eff} festzustellen. Das EDMA-MAA-NIP verschließt nur die Poren der Kernspurmembranen. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Diffusionswiderstand in der NIP-Kompositmembran. Durch das Verschließen der Poren nehmen ε und das freie Porenvolumen in der NIP-Kompositmembran ab. Dadurch nehmen die Wechselwirkungen zwischen NIP-Kompositmembran und zu trennenden Substanzen zu, was dann den diffusiven Stofftransport verlangsamt. Die Folge ist die Abnahme von D_{eff} . Diese Beobachtungen sind zu erwarten gewesen, da im NIP keine zusätzliche Transportmöglichkeit („fixierter Carrier“-Transport) durch molekulares Prägen existiert, sondern nur ein Blockieren der Poren erfolgt.

Bei den MIP-Kompositmembranen der Kernspurmembranen Typ 30 / 8 und 100 / 8 in Tab. 6-12 ist ein anderes Diffusionsverhalten erkennbar. Teilweise liegen die D_{eff} -Werte der MIP-Variante im Bereich der NIP-Variante, teilweise im Bereich der unmodifizierten Variante und in einem Fall ist D_{eff} sogar größer als bei der unmodifizierten Variante.

Zunächst ist festzustellen, dass das EDMA-MAA-MIP die Poren der Kernspurmembran verschließt und dadurch wie bei der NIP-Variante einen zusätzlichen Diffusionswiderstand erzeugt, was zu einer Abnahme von D_{eff} führt.

In dem EDMA-MAA-MIP liegen aber zusätzlich die „Imprints“ vor, die andere Transportmöglichkeiten ermöglichen können, speziell den erleichterten „fixierten Carrier“-Transport [6,27]. Bei den MIP-Kompositmembranen sind drei Transportmöglichkeiten möglich. In der Abb. 6-12 sind diese Transportmöglichkeiten anhand eines Porenkanals in der MIP-Barriere-schicht grafisch dargestellt. Dabei ist nur das MIP dargestellt und die Kernspurmembran nicht berücksichtigt.

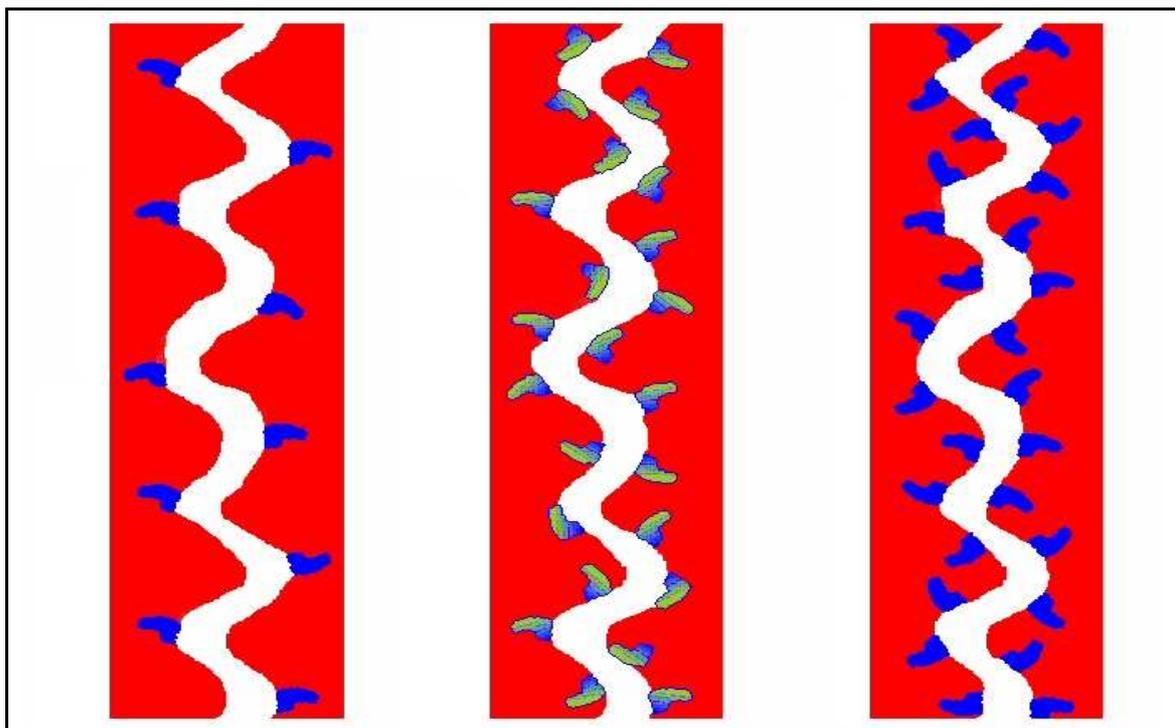


Abb. 6-12. Darstellung der Transportmöglichkeiten im MIP anhand eines Porenkanals in der MIP-Barrierschicht. – „Imprints“ blau bzw. blau-grün. – links: kein „fixierter Carrier“-Transport; Mitte: erleichtertes, aber unselektiver „fixierter Carrier“-Transport; rechts: erleichtertes, selektiver „fixierter Carrier“-Transport.

Bei der ersten Transportmöglichkeit (Abb. 6-12 links) liegen im MIP zwar „Imprints“ vor, deren Anzahl aber so gering bzw. so ungünstig verteilt ist, dass der Abstand zwischen zwei „Imprints“ in der Regel zu groß ist, um einen erleichterten „fixierten Carrier“-Transport durch Binden/Dissoziieren zu erzeugen. Eine kontinuierliche Enantiomerentrennung ist in diesem Fall auch nicht möglich.

Bei der zweiten Transportmöglichkeit (Abb. 6-12 Mitte) sind dann ausreichend viele „Imprints“ mit dem richtigen Abstand zueinander vorhanden. Ein erleichtertes „fixiertes Carrier“-Transport durch Binden/Dissoziieren ist hier möglich. Die „Imprints“ sind aber nicht selektiv genug, um die beiden Enantiomeren voneinander zu unterscheiden. Eine Enantiomerentrennung ist somit nicht möglich, da beide Enantiomere reversibel gebunden transportiert werden.

Bei der dritten Transportmöglichkeit (Abb. 6-12 rechts) sind auch ausreichend viele „Imprints“ mit dem richtigen Abstand zueinander vorhanden, die einen erleichterten „fixierten Carrier“-Transport durch Binden/Dissoziieren ermöglichen. Zusätzlich sind die „Imprints“ selektiv für ein Enantiomer. Dadurch wird nur eines der beiden Enantiomere erkannt und erleichtert transportiert. Die Folge ist eine Enantiomerentrennung.

Im MIP existieren also im Vergleich zur unmodifizierten Kernspurmembra­n zwei Transport­möglichkeiten; zum einen der reduzierte und damit verlangsamte diffusive Transport durch das Verschließen der Poren und zum anderen der erleichterte „fixierte Carrier“-Transport durch die „Imprints“. Der daraus resultierende Gesamttransportwiderstand und D_{eff} sind davon abhängig, wie groß der Anteil an „fixiertem Carrier“-Transport ist.

Wenn der Diffusionswiderstand durch das Verschließen der Poren durch das *EDMA-MAA*-MIP deutlich größer ist als die Transporterleichterung durch den „fixierten Carrier“-Transport bzw. gar kein „fixierter Carrier“-Transport möglich ist (vgl. Abb. 6-12 links), werden D_{eff} im Bereich der NIP-Variante erhalten. Wenn die beiden Transportmöglichkeiten in der gleichen Größenordnung vorliegen, verhält sich D_{eff} der MIP-Kompositmembran wie die unmodifizierte Kernspurmembra­n. Und in dem oben erwähnten Einzelfall wird der Diffusionswiderstand durch das Verschließen der Poren durch den erleichterten „fixierten Carrier“-Transport überkompensiert, was zu einem größeren D_{eff} führen kann als in der unmodifizierten Kernspurmembra­n.

Die hier beschriebenen Zusammenhänge sind aber nur dann zu beobachten, wenn die Dicke der (porösen) Barrierschicht gering ist, d. h. die Poren nur verschlossen, aber nicht vollständig gefüllt sind. Bei vollständig gefüllten Poren würde der erleichterte „fixierte Carrier“-Transport den Diffusionswiderstand durch Verschließen der Poren nur teilweise kompensieren, und D_{eff} der MIP-Kompositmembran würde immer kleiner sein als D_{eff} der unmodifizierten Kernspurmembra­n.

Anhand der gemessenen D_{eff} kann ein erleichtertes „fixiertes Carrier“-Transport durch die MIP-Kompositmembran nicht eindeutig bestätigt werden, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Eigentlich ist eine Variation der Quellen-Konzentration notwendig, um dies feststellen zu können. Aufgrund der eingeschränkten Stabilität der „Imprints“ in den MIP-Kompositmembranen ist dies aber nicht möglich gewesen.

Für eine Enantiomerentrennung ist die Selektivität der „Imprints“ von Bedeutung. Wenn die „Imprints“ selektiv für eines der beiden Enantiomere sind, sind eine Enantiomerentrennung und $\alpha > 1$ möglich, da dieses Enantiomer dann durch den erleichterten „fixierten Carrier“-Transport schneller transportiert wird (Abb. 6-12 rechts). Wie bereits oben beschrieben nimmt bei Wiederholungsmessungen α infolge einer Deformierung der „Imprints“ ab. Wenn durch die Deformierung die beiden Enantiomere von den „Imprints“ dann gleich gut erkannt werden, ist zwar ein erleichtertes „fixiertes Carrier“-Transport möglich, aber keine Enantiome-

rentrennung mehr, da beide Enantiomere gleich schnell transportiert werden (Abb. 6-12 Mitte). Wenn die Deformierung jedoch zu stark ist, kommt es zu einem Verlust an „Imprints“, und ein erleichterter „fixierter Carrier“-Transport ist nicht mehr möglich (Abb. 6-12 links). Die Ergebnisse in den Tab. 5-33 bis 5-38 zeigen, dass bei den Wiederholungsmessungen beide Varianten (Abb. 6-12 links & Mitte) möglich sind. Die Abb. 6-12 Mitte liefert außerdem eine Erklärung, warum trotz $\alpha = 1$ ein erleichterter „fixierter Carrier“-Transport beobachtet werden konnte.

Um das Diffusionsverhalten der MIP-Kompositmembranen noch detaillierter betrachten zu können, sind n_{diff} - t_{diff} -Auftragungen bzw. D_{eff} - $t_{diff,Mittel}$ -Auftragungen angefertigt worden, die in den Abb. 6-13 bis 6-17 dargestellt sind.

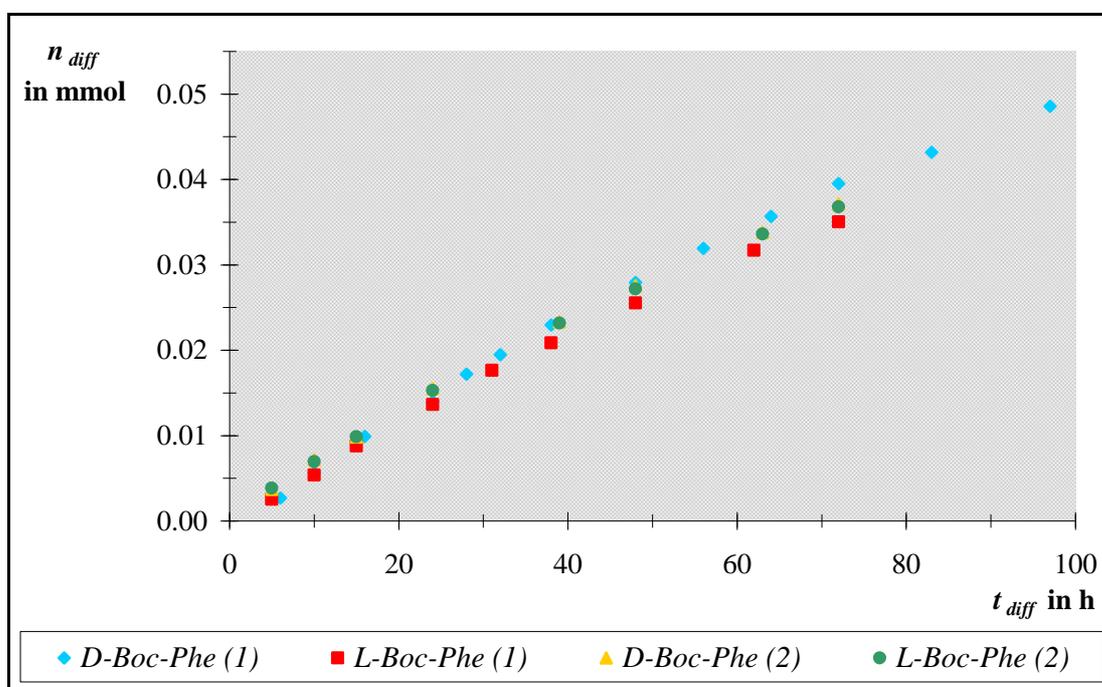


Abb. 6-13. Auftragung diffundierter Stoffmenge (n_{diff}) gegen Diffusionsdauer (t_{diff}) auf der Permeatseite für D-Boc-Phe und L-Boc-Phe einer mit D-Boc-Phe in MeOH geprägten MIP-Kompositmembran aus einer Kernspurmembran Typ 30 / 8 (UL349).

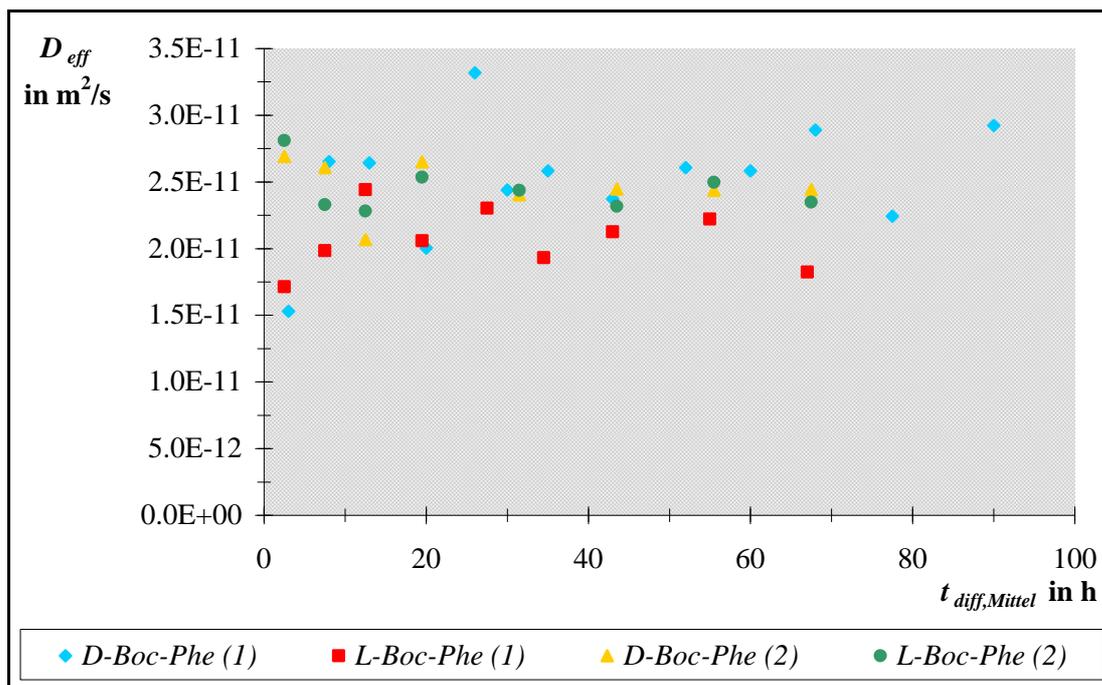


Abb. 6-14. Auftragung effektiver Diffusionskoeffizient (D_{eff}) gegen mittlere Diffusionsdauer ($t_{diff,Mittel}$) auf der Permeatseite für D-Boc-Phe und L-Boc-Phe einer mit D-Boc-Phe in MeOH geprägten MIP-Kompositmembran aus einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8 (UL349).

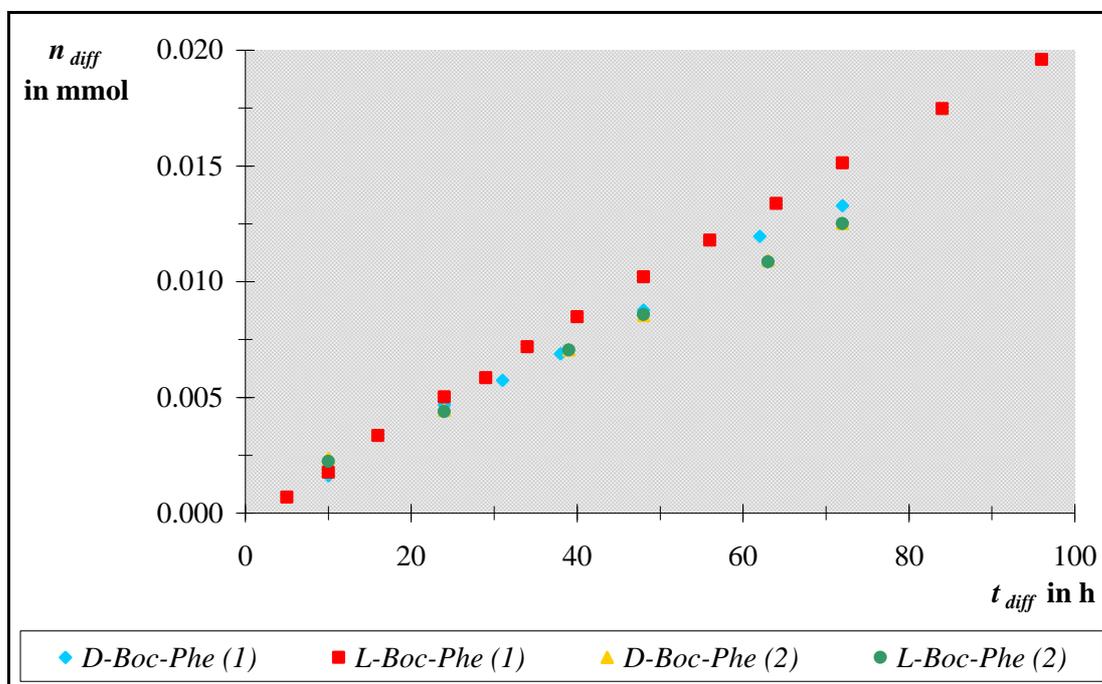


Abb. 6-15. Auftragung diffundierte Stoffmenge (n_{diff}) gegen Diffusionsdauer (t_{diff}) auf der Permeatseite für D-Boc-Phe und L-Boc-Phe einer mit L-Boc-Phe in MeOH geprägten MIP-Kompositmembran aus einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8 (UL503).

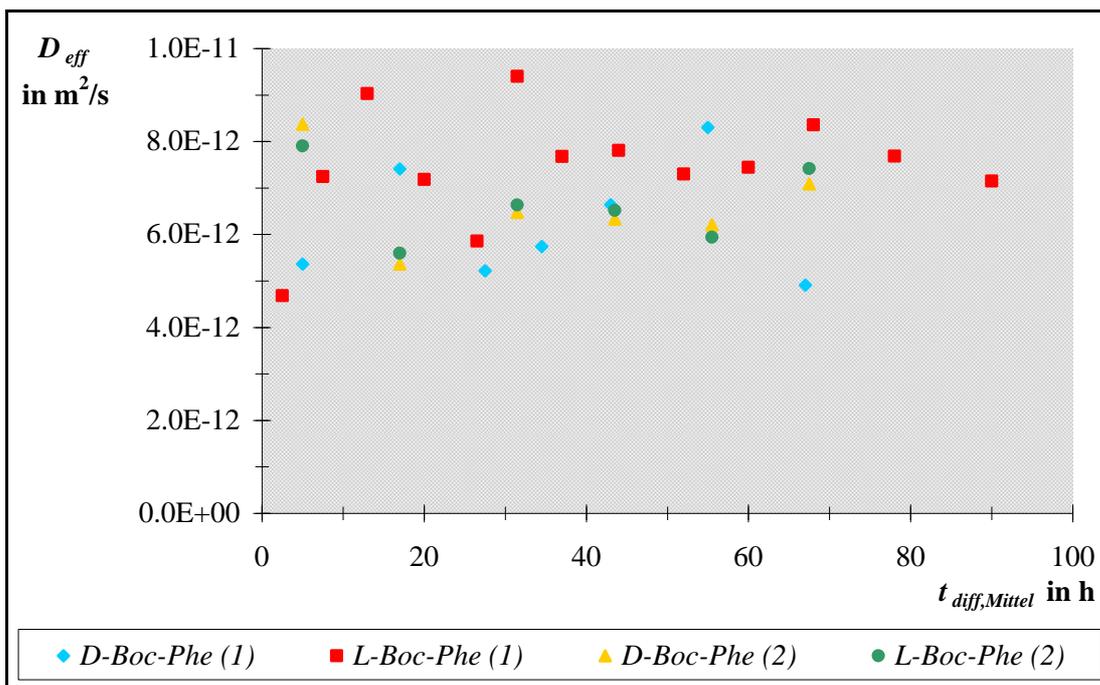


Abb. 6-16. Auftragung effektiver Diffusionskoeffizient (D_{eff}) gegen mittlere Diffusionsdauer ($t_{diff,Mittel}$) auf der Permeatseite für D-Boc-Phe und L-Boc-Phe einer mit L-Boc-Phe in MeOH geprägten MIP-Kompositmembran aus einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8 (UL503).

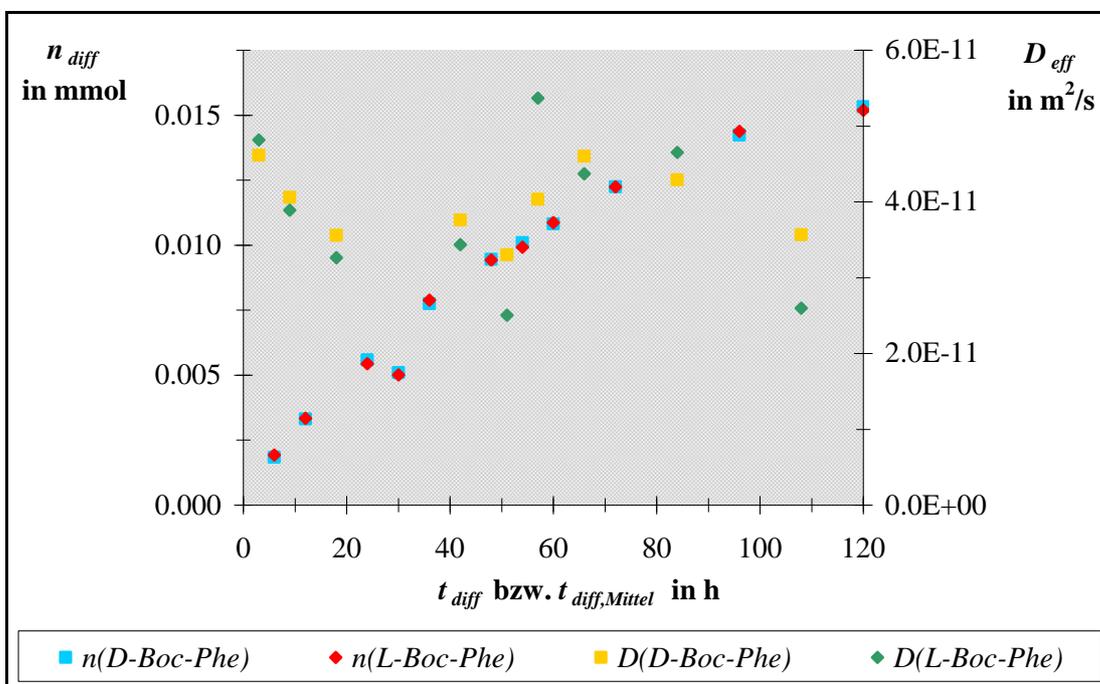


Abb. 6-17. Auftragung diffundierte Stoffmenge (n_{diff}) gegen Diffusionsdauer (t_{diff}) und effektiver Diffusionskoeffizient (D_{eff}) gegen mittlere Diffusionsdauer ($t_{diff,Mittel}$) auf der Permeatseite für D-Boc-Phe und L-Boc-Phe einer mit L-Boc-Phe in CH_2Cl_2 geprägten MIP-Kompositmembran aus einer Kernspurmembraan Typ 30 / 8 (UL597).

Für die in *MeOH* synthetisierten MIP-Kompositmembranen können folgende Feststellungen getroffen werden. Den n_{diff} - t_{diff} -Auftragungen in Abb. 6-13 und 6-15 für die erste Messung (1) kann entnommen werden, dass das Enantiomer, mit dem die molekulare Prägung erfolgte, eine größere Steigung besitzt als das andere Enantiomer. Das zum Prägen verwendete Enantiomer wird also zügiger durch die MIP-Kompositmembran transportiert, was sich auch in den größeren D_{eff} , die über die Zeit im großen und ganzen konstant sind, in den Abb. 6-14 und 6-16 widerspiegelt. Ein verzögerter Transport kann nicht beobachtet werden. Die Beobachtungen können als Indiz für einen erleichterten „fixierter Carrier“-Transport gewertet werden, der selektiv ist.

Bei der zweiten Messung (2) verhalten sich die beiden MIP-Kompositmembranen unterschiedlich.

In Abb. 6-13 nimmt die Steigung für das Enantiomer, das zum Prägen verwendet wurde, gegenüber der ersten Messung (1) minimal ab, und für das andere Enantiomer nimmt die Steigung zu. Die daraus resultierenden D_{eff} der zweiten Messung (2) in Abb. 6-14 liegen jetzt für beide Enantiomere auf dem höheren Niveau der D_{eff} aus der ersten Messung (1) für das zum Prägen verwendete Enantiomer. Dies ist ein Anzeichen für einen immer noch vorhandenen erleichterten „fixierter Carrier“-Transport, der jetzt jedoch unselektiv ist.

In Abb. 6-15 nimmt die Steigung für das Enantiomer, das zum Prägen verwendet wurde, gegenüber der ersten Messung (1) deutlich ab, und für das andere Enantiomer bleibt die Steigung fast gleich. Die daraus resultierenden D_{eff} der zweiten Messung (2) in Abb. 6-16 liegen für beide Enantiomere auf dem niedrigen Niveau der D_{eff} aus der ersten Messung (1) für das beim Prägen nicht verwendete Enantiomer. Dies ist ein Indiz für den Verlust des in der ersten Messung (1) noch vorhandenen erleichterten „fixierter Carrier“-Transports.

Anhand der n_{diff} - t_{diff} -Auftragungen und D_{eff} - $t_{diff,Mittel}$ -Auftragungen kann für in *MeOH* synthetisierte MIP-Kompositmembranen gezeigt werden, dass ein erleichteter „fixierter Carrier“-Transport vorhanden sein kann, der zunächst selektiv ist. Infolge von Wiederholungsmessungen kann der erleichterte „fixierter Carrier“-Transport verloren gehen (vgl. Abb. 6-15 und 6-16), oder aber der erleichterte „fixierter Carrier“-Transport bleibt erhalten und nur die Selektivität geht verloren (vgl. Abb. 6-13 und 6-14). Die Änderungen sind Folge einer Deformierung der „Imprints“ aufgrund nicht ausreichender Fixierung im MIP. Die hier gemachten Beobachtungen und Aussagen können auf andere in *MeOH* synthetisierten MIP-Kompositmembranen übertragen werden.

Bei den in CH_2Cl_2 synthetisierten MIP-Kompositmembranen liefern weder die $n_{diff}-t_{diff}$ -Auftragung noch die $D_{eff}-t_{diff,Mittel}$ -Auftragung in Abb. 6-17 einen Hinweis auf einen erleichterten oder einen verzögerten Transport eines Enantiomers. Beide Enantiomere verhalten sich nahezu gleich. Ein Prägeeffekt in CH_2Cl_2 synthetisierten MIP-Kompositmembranen ist nicht nachweisbar. Dies ist ein Indiz dafür, dass während der Synthese keine „Imprints“ erzeugt worden sind oder diese während der Synthese bereits wieder zerstört worden sind. Als mögliche Ursache ist bereits der Lösungsmittelwechsel während der Synthese mit Ausbildung einer sekundären Polymerstruktur genannt worden. Die hier gemachten Beobachtungen und Aussagen gelten auch für andere in CH_2Cl_2 synthetisierten *EDMA-MAA*-MIP-Kompositmembranen.

Bei der Untersuchung von α und D_{eff} kommt man zu folgendem Fazit. In Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel beim Prägen der MIP-Kompositmembranen ist eine spätere Enantiomerentrennung möglich. Die Ursache für das unterschiedliche Trennverhalten ist der vom Lösungsmittel beeinflusste Mechanismus der *EDMA-MAA*-Polymerbildung in der MIP-Kompositmembran. Eine permanente Trennfähigkeit der MIP-Kompositmembranen ist nicht gegeben. Aufgrund einer zu geringen Vernetzung im *EDMA-MAA*-Polymer kommt es mit der Zeit zum Verlust der Wirksamkeit der „Imprints“ infolge einer Deformierung. Für D_{eff} der MIP-Kompositmembranen ergeben sich unterschiedliche Werte infolge unterschiedlicher Transporteigenschaften im MIP, die abhängig sind vom Anteil des erleichterten „fixierten Carrier“-Transports in der MIP-Kompositmembran. Die Selektivität der „Imprints“ ist mitverantwortlich für eine mögliche Enantiomerentrennung. Es ist insgesamt also möglich, mit der hier entwickelten Synthesemethode MIP-Kompositmembranen herzustellen, die eine Enantiomerentrennung ermöglichen und gegenüber den Ausgangsmembranen keine gravierend schlechteren D_{eff} besitzen. Die Stabilität dieser Eigenschaften muss aber noch verbessert werden. Die möglichen Auswirkungen von DG auf D_{eff} sind bisher nicht untersucht worden.

7 Schlussfolgerungen & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sollten Kernspurmembranen mit einem molekular geprägten Polymer (MIP) modifiziert werden, um porengefüllte, verschlossene MIP-Kompositmembranen mit einer möglichst dünnen äußeren Polymerschicht für die kontinuierliche Enantiomerentrennung zu erhalten.

Bei der Charakterisierung sind zum einen mit dem Durchströmungsperometer eine neuere Analysetechnik und zum anderen selbstkonstruierte Diffusionszellen eingesetzt worden. In beiden Fällen können die gewünschten Daten mit einer guten Reproduzierbarkeit ermittelt werden. Beim Durchströmungsperometer muss jedoch noch eine kleine Messungenauigkeit eliminiert werden, die zurzeit noch berücksichtigt werden muss und damit die Bestimmung von dichten Materialien etwas erschwert. Bei den Diffusionszellen sollte eine zusätzliche Optimierung vorgenommen werden. Bei zukünftigen Messungen sollten die Messungen in einem temperierbaren Wasserbad durchgeführt werden, um mögliche Temperatureinflüsse auf den effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) ausschließen zu können. Außerdem wäre es wünschenswert, wenn D_{eff} online bestimmt werden könnte, was einen deutlichen Zeitgewinn bringen würde.

Bei den verwendeten *PET*-Kernspurmembranen sind unterschiedliche RoTrac[®]-Kernspurmembranen der Oxyphen GmbH eingesetzt worden. Bei der Charakterisierung dieser zeigte sich, dass, entgegen den Angaben des Herstellers, in allen Fällen eine uneinheitlichere Membranstruktur mit variierenden Porendurchmessern (d_{Poren}), Porositäten (ϵ) und Gaspermeabilitäten (L_P) vorliegen. Weiterhin wichen die experimentellen Daten teilweise sehr deutlich von den nominellen ab. Eine Bestimmung von d_{Poren} aus L_P nach Hagen-Poiseuille ist nicht möglich, da die Randbedingungen für diese Kernspurmembranen nicht stimmen. Für jeden Typ von Kernspurmembran müsste eine empirische Formel ermittelt werden, um diese Berechnung doch zu ermöglichen. All diese Erkenntnisse führen zu Schwierigkeiten bei der praktischen Verwendung der RoTrac[®]-Kernspurmembranen, da die Daten der hergestellten Kompositmembranen mit den Daten der unmodifizierten Kernspurmembranen verglichen werden. Theoretisch müsste jede unmodifizierte Kernspurmembran anfangs einzeln charakterisiert werden, was zeitlich und praktisch nahezu nicht möglich ist. Um trotzdem experimentelle Daten für die einzelnen Membranstücke eines Kernspurmembrantypen zu erhalten, die die Realität besser wiedergeben als die nominellen Werte, müssten Korrelationen zwischen den gewünschten Größen und einfach zu messenden Größen hergeleitet werden. Dies ist in

dieser Arbeit z. B. für L_P in Abhängigkeit von der Membranmasse ($m_{Membran}$) gemacht worden. Hierbei handelt es zwar nur um eine Abschätzung, die aber L_P der Kernspurmembran besser wiedergibt als der nominelle Wert. Solche Korrelationen müssten auch für d_{Poren} , ε und D_{eff} der unmodifizierten Kernspurmembranen in Abhängigkeit von $m_{Membran}$ hergeleitet werden. Alternativ könnte geschaut werden, ob es andere Anbieter von Kernspurmembranen gibt, die hier besser eingesetzt werden können.

Um eine Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche so weit wie möglich zu reduzieren, ist eine neue Synthesemethode, die so genannte Sandwich-Schutzmethode entwickelt worden, bei der die eigentlich zu modifizierende Kernspurmembran zwischen zwei Filterpapieren, die die äußere Membranoberfläche schützen sollen, gelegt wird. Die Sandwich-Schutzmethode kann in einem einstufigen Prozess oder einem Mehrschritt-Verfahren eingesetzt werden. Mit der Sandwich-Schutzmethode kann die Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche gegenüber den aus der Literatur bekannten Werten deutlich reduziert werden. Sie wird nur noch von dem Monomerfilm verursacht, der sich während der Synthese zwischen Kernspurmembran und Filterpapier bildet, und die resultierende Polymerschicht liegt in einer Größenordnung von (100 ... 150) nm. Beim Mehrschritt-Verfahren nimmt die äußere Polymerschicht etwas zu, da sich bei jedem Schritt der Monomerfilm bildet.

Bei der Sandwich-Schutzmethode hat sich jedoch gezeigt, dass der Funktionalisierungsgrad (DG) während einer UV-Bestrahlung (einstufiger Prozess) nicht beliebig groß gewählt werden kann, da es sonst zu einem Verkleben zwischen der Kernspurmembran und den Filterpapieren kommt, was eine schlechte Reproduzierbarkeit oder eine Zerstörung der Kernspurmembran zur Folge haben kann. In diesem Fall muss auf das Mehrschritt-Verfahren ausgewichen werden. Dadurch können größere DG nur unter größerem zeitlichem Aufwand erhalten werden.

Durch eine systematische Kombination der unterschiedlichen Kernspurmembrantypen mit den unterschiedlichen Lösungsmitteln bei der Modifizierung mit dem *EDMA-MAA*-Polymer konnte gezeigt werden, dass für jeden Kernspurmembrantyp und jedes Lösungsmittel ein vorher berechneter DG über die UV-A-Bestrahlungszeit (t_{UV-A}) mit guter Reproduzierbarkeit eingestellt werden kann. Dies gilt sowohl für den einstufigen Prozess als auch für das Mehrschritt-Verfahren. In dem einstufigen Prozess existiert in einem gewissen Bereich sogar ein linearer Zusammenhang zwischen DG und t_{UV-A} . Die reproduzierbare Einstellung eines

geforderten DG ist sowohl für nichtgeprägte als auch für geprägte $EDMA$ - MAA -Polymere möglich, ohne dass sich dabei die benötigte t_{UV-A} ändert.

Für die $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung der Kernspurmembranen kann ebenfalls ein geforderter DG über t_{UV-A} mit guter Reproduzierbarkeit eingestellt werden.

Es hat sich gezeigt, dass ein Porenfüllen und Verschließen der Kernspurmembranen möglich ist. Die $EDMA$ - MAA -Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche trägt einen Anteil dazu bei. Ob ein vollständiges Porenfüllen erreicht wird oder nur ein partielles, kann nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden. Die Tendenz geht aber eher zu einem vollständigen Porenfüllen. Teilweise werden zum vollständigen Verschließen aller Poren recht große DG benötigt, die nur im Mehrschritt-Verfahren erzielt werden können. Dies ist jedoch zeitaufwendig. Größere DG pro Bestrahlungsschritt mit der Sandwich-Schutzmethode sind wünschenswert.

Die Charakterisierung der reinen $EDMA$ - MAA -Kompositmembranen hat gezeigt, dass diese bei höheren Drücken nicht mehr vollständig druckstabil sind. Die Fixierung des $EDMA$ - MAA -Polymers mit der Kernspurmembran ist dann nicht mehr ausreichend, und das $EDMA$ - MAA -Polymer wird schrittweise entfernt. Um die Fixierung zu verbessern, ist die $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung eingesetzt worden, bei der auf der Kernspurmembranoberfläche durch eine Pfcopolymerisation eine stabile „Bürsten“-Struktur aufgebracht worden ist. Mit diesen „Bürsten“ konnte sich dann das $EDMA$ - MAA -Polymer verknäulen, was zu einer besseren Fixierung des $EDMA$ - MAA -Polymers mit der Kernspurmembran und damit auch zu einer besseren Druckstabilität der resultierenden Kompositmembranen geführt hat.

Die Methode der besseren Fixierung des $EDMA$ - MAA -Polymers mit der Kernspurmembran durch eine $PEG(400)$ - MA -Vormodifizierung sollte auf Kernspurmembranen mit größeren d_{Poren} ausgedehnt werden, da mit steigendem d_{Poren} eine stabile Fixierung zwischen $EDMA$ - MAA -Polymer und Kernspurmembran immer schwieriger wird.

Die Analyse der $EDMA$ - MAA -MIP hat gezeigt, dass die spezifische Oberfläche (S_g) dieser Polymere, die bei kleinen Umsätzen hergestellt worden sind, recht klein ist. Dies wirkt sich negativ auf die Enantiomerentrennung aus, da dadurch nur wenige geprägte Erkennungsstellen („Imprints“) zu Verfügung stehen. Bei größeren Umsätzen würden sich deutlich größere S_g mit einer größeren Anzahl an „Imprints“ bilden. Die niedrigen Umsätze verursachen auch nur eine geringe Vernetzung im $EDMA$ - MAA -MIP, was ebenfalls von Nachteil ist. Die „Imprints“ sind im MIP nicht ausreichend fixiert und können mit der Zeit deformiert

werden, was eine Enantiomerentrennung dann unmöglich macht. Um eine effektive Enantiomerentrennung dennoch zu ermöglichen, müssen die Umsätze erhöht werden, was aber bei Verwendung der Sandwich-Schutzmethode zu einem Verkleben zwischen Kernspurmembraan und Filterpapier führt. Die Folge ist, dass ohne die Filterpapiere gearbeitet werden müsste. Ohne Filterpapier ist jedoch unter den aktuellen Synthesebedingungen keine Modifizierung möglich. Somit bleibt nur die Option, die Sandwich-Schutzmethode zu optimieren.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es mit der Sandwich-Schutzmethode möglich ist, *EDMA-MAA-MIP*-Kompositmembranen herzustellen, die eine Enantiomerentrennung ermöglichen. Diese Eigenschaft ist aber vom eingesetzten Lösungsmittel abhängig. Mit in Methanol (*MeOH*) synthetisierten *EDMA-MAA-MIP*-Kompositmembranen, bei dem ein Prägeeffekt eigentlich nicht so sehr zu erwarten gewesen ist, ist eine Enantiomerentrennung möglich. Dagegen ist dies bei Verwendung von Dichlormethan (CH_2Cl_2), wo es eher zu erwarten gewesen ist, nicht der Fall. Die Ursache liegt im Polymerisationsmechanismus begründet, der im Fall CH_2Cl_2 noch optimiert werden muss. Auch bei Verwendung von *MeOH* ist eine permanente Trennfähigkeit nicht gegeben, da die Fixierung der „Imprints“ nicht ausreichend ist und mit der Zeit deformiert werden. Eine bessere Fixierung kann nur durch eine bessere Vernetzung im *EDMA-MAA-MIP* erzeugt werden, was wiederum nur mit höheren Umsätzen erreicht werden kann.

Ob die Enantiomerentrennung durch einen erleichterten „fixierten Carrier“-Transport durch die *EDMA-MAA-MIP*-Kompositmembran verursacht wird, kann Anhand von Indizien nur vermutet werden, aber nicht eindeutig bestätigt werden. Aufgrund der eingeschränkten Stabilität der „Imprints“ in den *EDMA-MAA-MIP*-Kompositmembranen ist dies nicht möglich gewesen.

Wie sich DG auf den Stofftransport und D_{eff} auswirkt, ist bisher nicht näher untersucht worden. Dies muss in weiterführenden Arbeiten noch analysiert werden.

Um eine effektive Enantiomerentrennung zu ermöglichen ohne die äußere Polymerschicht zu vergrößern, muss die Sandwich-Schutzmethode optimiert werden oder eine neue Methode entwickelt werden.

Eine Möglichkeit wäre, die Filterpapiere gegen andere Schutzoberflächen auszutauschen, die ein Verkleben zwischen Kernspurmembraan und Schutzoberfläche bei längeren t_{UV-A} verhindert.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung von hochkonzentrierten Monomerlösungen, die zunächst durch die Kernspurmembran gesaugt werden, um diese vollständig mit der Monomerlösung zu füllen. Anschließend sollte dann der Sandwich während der UV-A-Bestrahlung aber nicht mehr in der Monomerlösung liegen, sondern nur noch der getränkte Sandwich polymerisiert werden. Dann könnten auch längere t_{UV-A} eingesetzt werden, da nur noch die Monomerlösung im Sandwich polymerisiert wird. Weiterhin müsste geklärt werden, ob die Schutzfilter dann überhaupt noch notwendig sind.

Bei beiden Möglichkeiten können dann längere t_{UV-A} eingesetzt werden, was zu einer stärkeren Vernetzung im *EDMA-MAA-MIP* führt. Dadurch sollten die „Imprints“ besser fixiert werden und eine permanente Enantiomerentrennung ermöglicht werden. Außerdem könnten sich eventuell größere S_g ergeben, die die Enantiomerentrennung effizienter gestalten würden. Diese Schlussfolgerungen sind in einer anschließenden Dissertation erfolgreich umgesetzt worden [126].

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Sandwich-Schutzmethode ein guter Ansatz ist, um porengefüllte, verschlossene *EDMA-MAA-MIP*-Kompositmembranen mit einer nur sehr dünnen Polymerschicht auf der äußeren Membranoberfläche zu erzeugen. Um eine effiziente und permanente kontinuierliche Enantiomerentrennung zu gewährleisten, muss die Sandwich-Schutzmethode aber optimiert werden, weil dafür höhere Umsätze und Vernetzungsgrade benötigt werden. Größere DG pro Bestrahlungsschritt sind auch wünschenswert.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Falbe, J.; Regitz, M., *Römpf Chemie Lexikon*, 9. Aufl.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [2] Carey, F.A.; Sundberg, R.J., *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, 78 ff.
- [3] Federsel, H.-J., „Chirale Arzneimittel“, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 2, 78-87.
- [4] Afonso, C.A.M.; Crespo, J.G., „Fortschritte in der Enantiomerentrennung durch den Einsatz von Membranen“, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5405-5407.
- [5] Lopez, J.; Matson, S.L., “A multiphase/extractive enzyme membrane reactor for production of diltiazem chiral intermediate“, *J. Membr. Sci.* **1997**, 125, 189-211.
- [6] Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
- [7] Staude, E.; Schmidt-Steffen, A.; Paßlack, J., „Polymere, synthetische Membranen und ihre chemische Modifizierung“, in *Technische Membranen in der Biotechnologie* (Hrsg.: Kula, M.-R.; Schügerl, K.; Wandrey, C.), VCH, Weinheim, **1986**, 1 ff.
- [8] Ramström, O.; Yan, M., “Molecular imprinting – An introduction”, in *Molecularly imprinted materials – Science and Technology*, (Eds.: Yan, M.; Ramström, O.), Marcel Dekker, New York, **2005**, 1-12.
- [9] Komiyama, M.; Takeuchi, T.; Mukawa, T.; Asanuma, H., “Chapter 2: Fundamentals of molecular imprinting”, in *Molecular Imprinting*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 9-19.
- [10] Wulff, G., “The covalent and other stoichiometric approaches”, in *Molecularly imprinted materials – Science and Technology*, (Eds.: Yan, M.; Ramström, O.), Marcel Dekker, New York, **2005**, 59-92.
- [11] Yilmaz, E.; Schmidt, R.H.; Mosbach, K., “The noncovalent approach”, in *Molecularly imprinted materials – Science and Technology*, (Eds.: Yan, M.; Ramström, O.), Marcel Dekker, New York, **2005**, 25-57.
- [12] Spivak, D.A., “Selectivity in molecularly imprinted matrices”, in *Molecularly imprinted materials – Science and Technology*, (Eds.: Yan, M.; Ramström, O.), Marcel Dekker, New York, **2005**, 395-417.
- [13] Wulff, G.; Lohmar, E., “Enzyme-analogue built polymers – Specific binding effects in chiral microcavities of cross linked polymers“, *Isr. J. Chem.* **1979**, 18, 279-284.
- [14] Sellergren, B.; Lepistö, M.; Mosbach, K., “Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interactions – NMR and chromatographic studies on the nature of recognition“, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5853-5860.
- [15] Komiyama, M.; Takeuchi, T.; Mukawa, T.; Asanuma, H., “Chapter 5.2: Structures of adducts in the pre-organization step”, in *Molecular Imprinting*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 54-58.

- [16] Andersson, H.S.; Karlsson, J.G.; Piletsky, S.A.; Koch-Schmidt, A.-C.; Mosbach, K.; Nicholls, I.A., "Influence of monomer-template ratio and sample load on retention and selectivity", *J. Chromatogr. A* **1999**, *848*, 39-49.
- [17] Komiyama, M.; Takeuchi, T.; Mukawa, T.; Asanuma, H., "Chapter 3.4: Non-covalent imprinting", in *Molecular Imprinting*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 35-43.
- [18] Komiyama, M.; Takeuchi, T.; Mukawa, T.; Asanuma, H., "Chapter 6.3: Polymerization", in *Molecular Imprinting*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 69-70.
- [19] Wulff, G., „Molekulares Prägen (Imprinting) in vernetzten Materialien mit Hilfe von Matrizenmolekülen – auf dem Weg zu künstlichen Antikörpern“, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1958-1979.
- [20] Wulff, G.; Kemmerer, R.; Vietmeier, J.; Poll, H.-G., "Chirality of vinyl polymers – The preparation of chiral cavities in synthetic polymers", *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 681-687.
- [21] Sellergren, B., "Molecular imprinting by noncovalent interactions – Enantioselectivity and binding capacity of polymers prepared under conditions favoring the formation of template complexes", *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2703-2711.
- [22] Lanza, F.; Sellergren, B., "Molecularly imprinted polymers via high-throughput and combinatorial techniques", *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 59-68.
- [23] Kempe, M.; Mosbach, K., "Binding studies on substrate- and enantio-selective molecularly imprinted polymers", *Anal. Lett.* **1991**, *24*(7), 1137-1145.
- [24] Matsui, J.; Okada, M.; Tsuruoka, M.; Takeuchi, T., "Solid-phase extraction of a triazine herbicide using a molecularly imprinted synthetic receptor", *Anal. Commun.* **1997**, *34*, 85-87.
- [25] Matsui, J.; Fujiwara, K.; Ugata, S.; Takeuchi, T., "Solid-phase extraction with a dibutylmelamine-imprinted polymer as triazine herbicide-selective sorbent", *J. Chromatogr. A* **2000** *889*, 25-31.
- [26] Lai, J.P.; Cao, X.F.; Wang, X.L.; He, X.W., "Chromatographic characterization of molecularly imprinted microspheres for the separation and determination of trimethoprim in aqueous buffers", *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *372*, 391-396.
- [27] Ulbricht, M., "Molecularly imprinted polymer films and membranes", in *Molecularly imprinted materials – Science and Technology*, (Eds.: Yan, M.; Ramström, O.), Marcel Dekker, New York, **2005**, 455-490.
- [28] Surugiu, I.; Danielsson, B.; Ye, L.; Mosbach, K.; Haupt, K., "Chemiluminescence imaging ELISA using an imprinted polymer as the recognition element instead of an antibody", *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 487-491.
- [29] Lehmann, M.; Brunner, H.; Tovar, G.E.M., „Molekular geprägte Nanopartikel als selektive Phase in Kompositmembranen: Hydrodynamik und Stofftrennung in nanoskaligen Schüttungen“, *Chem. Ing. Tech.* **2003**, *75*, 149-153.
- [30] Lehmann, M.; Brunner, H.; Tovar, G., "Enantioselective separations: a new approach using molecularly imprinted nanoparticle composite membranes", *Desalination* **2002**, *149*, 315-321.

- [31] Sellergren, B.; Hall, A.J., "Fundamental aspects on the synthesis and characterization of imprinted network polymers", in *Molecularly Imprinted Polymers – Man-made Mimics of Antibodies and Their Application in Analytical Chemistry* (Ed.: Sellergren, B.), Elsevier, Amsterdam, **2001**, 21-57.
- [32] Marx-Tibbon, S.; Willner, I., "Photostimulated polymers: a light-regulated medium for transport of amino acids", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1261-1262.
- [33] Mathew-Krotz, J.; Shea, K.J., "Imprinted polymer membranes for the selective transport of target neutral molecules", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8154-8155.
- [34] Sergeeva, T.A.; Piletsky, S.A.; Brovko, A.A.; Slinchenko, L.A.; Sergeeva, L.M.; Panasyuk, T.L.; El'skaya, A.V., "Conductometric sensor for atrazine detection based on molecularly imprinted polymer membrane", *Analyst* **1999**, *124*, 331-334.
- [35] Sergeeva, T.A.; Piletsky, S.A.; Brovko, A.A.; Slinchenko, L.A.; Sergeeva, L.M.; El'skaya, A.V., "Selective recognition of atrazine detection by molecularly imprinted polymer membranes. Development of conductometric sensor for herbicides detection", *Anal. Chim. Acta* **1999**, *392*, 105-111.
- [36] Kimaro, A.; Kelly, L.A.; Murray, G.M., "Molecularly imprinted ionically permeable membrane for uranyl ion", *Chem. Commun.* **2001**, 1282-1283.
- [37] Staude, E., *Membranen und Membranprozesse*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [38] Ulbricht, M.; Ramamoorthy, M., "Insights into the mechanism of molecular imprinting by immersion precipitation phase inversion of polymer blends via a detailed morphology analysis of porous membranes", *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1487-1497.
- [39] Yoshikawa, M., "Molecularly imprinted polymeric membranes", *Bioseparation* **2002**, *10*, 277-286.
- [40] Yoshikawa, M.; Izumi, J.; Kitao, T., "Alternative molecular imprinting, a facile way to introduce chiral recognition sites", *React. Funct. Polym.* **1999**, *42*, 93-102.
- [41] Kondo, Y.; Yoshikawa, M., "Effect of solvent composition on chiral recognition ability of molecularly imprinted DIDE derivatives", *Analyst* **2001**, *126*, 781-783.
- [42] Yoshikawa, M.; Shimada, A.; Izumi, J., "Novel polymeric membranes having chiral recognition sites converted from tripeptide derivatives", *Analyst* **2001**, *126*, 775-780.
- [43] Yoshikawa, M.; Fujisawa, T.; Izumi, J.; Kitao, T.; Sakamoto, S., "Molecularly imprinted polymeric membranes involving tetrapeptide EQKL derivatives as chiral-recognition sites toward amino acids", *Anal. Chim. Acta* **1998**, *365*, 59-67.
- [44] Yoshikawa, M.; Izumi, J.; Kitao, T.; Koya, S.; Sakamoto, S., "Molecularly imprinted polymeric membranes for optical resolution", *J. Membr. Sci.* **1995**, *108*, 171-175.
- [45] Yoshikawa, M.; Izumi, J.; Kitao, T.; Sakamoto, S., "Molecularly imprinted polymeric membranes containing DIDE derivatives for optical resolution of amino acids", *Macromolecules* **1996**, *29*, 8197-8203.
- [46] Yoshikawa, M.; Izumi, J.; Kitao, T.; Sakamoto, S., "Alternative molecularly imprinted polymeric membranes from a tetrapeptide residue consisting of D- or L-amino acids", *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 761-767.

- [47] Yoshikawa, M.; Izumi, J.; Guiver, M.D.; Robertson, G.P., "Recognition and selective transport of nucleic acid components through molecularly imprinted polymeric membranes", *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, *286*, 52-59.
- [48] Yoshikawa, M.; Izumi, J.; Ooi, T.; Kitao, T.; Guiver, M.D.; Robertson, G.P., "Carboxylated polysulfone membranes having a chiral recognition induced by an alternative molecular imprinting technique", *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 517-524.
- [49] Yoshikawa, M.; Izumi, J.; Kitao, T., "Enantioselective electrodialysis of N- α -acetyl-tryptophans through molecularly imprinted polymeric membranes", *Chem. Lett.* **1996**, *26*, 611-612.
- [50] Yoshikawa, M.; Nagai, Y.; Moriguchi, K.; Hiraoka, S., "Chiral recognition ability of oligopeptide derivatives consisting of glutamyl residues", *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *95*, 1302-1309.
- [51] Yoshikawa, M.; Izumi, J., "Chiral recognition sites converted from tetrapeptide derivatives adopting racemates as print molecules", *Macromol. Biosci.* **2003**, *3*, 487-498.
- [52] Wang, H.Y.; Kobayashi, T.; Fujii, N., "Molecular imprint membranes prepared by the phase inversion precipitation technique", *Langmuir* **1996**, *12*, 4850-4856.
- [53] Wang, H.Y.; Kobayashi, T.; Fukaya, T.; Fujii, N., "Molecular imprint membranes prepared by the phase inversion precipitation technique. 2. Influence of coagulation temperature in the phase inversion process on the encoding in polymeric membranes", *Langmuir* **1997**, *13*, 5396-5400.
- [54] Kobayashi, T.; Wang, H.Y.; Fujii, N., "Molecular imprint membranes of polyacrylonitrile copolymers with different acrylic acid segments", *Anal. Chim. Acta* **1998**, *365*, 81-88.
- [55] Kobayashi, T.; Wang, H.Y.; Fujii, N., "Molecular imprinting of theophylline in acrylonitrile-acrylic acid copolymer membrane", *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 927-928.
- [56] Kobayashi, T.; Fukaya, T.; Abe, M.; Fujii, N., "Phase inversion molecular imprinting by using template copolymers for high substrate recognition", *Langmuir* **2002**, *18*, 2866-2872.
- [57] Kobayashi, T.; Ohta, M.; Abe, M.; Fujii, N., "Molecularly imprinted polysulfone membranes having acceptor sites for donor dibenzofuran as novel membrane adsorbents: charge transfer interaction as recognition origin", *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2499-2505.
- [58] Takeda, K.; Abe, M.; Kobayashi, T., "Molecular-imprinted nylon membranes for the permselective binding of phenylalanine as optical-resolution membrane adsorbents", *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 620-626.
- [59] Trotta, F.; Drioli, E.; Baggiani, C.; Lacopo, D., "Molecularly imprinted polymeric membrane from naringin recognition", *J. Membr. Sci.* **2002**, *201*, 77-84.
- [60] Ramamoorthy, M.; Ulbricht, M., "Molecular imprinting of cellulose acetate-sulfonated polysulfone blend membranes for Rhodamine B by phase inversion technique", *J. Membr. Sci.* **2003**, *217*, 207-214.

- [61] Yoshikawa, M.; Ooi, T.; Izumi, J., "Alternative molecularly imprinted membranes from a derivative of a natural polymer, cellulose acetate", *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 493-499.
- [62] Reddy, P.S.; Kobayashi, T.; Abe, M.; Fujii, N., "Molecularly imprinted nylon-6 as recognition material of amino acids", *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 521-529.
- [63] Reddy, P.S.; Kobayashi, T.; Fujii, N., "Recognition characteristics of dibenzofuran by molecularly imprinted polymers made from common polymers", *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 779-785.
- [64] Hong, J.M.; Anderson, P.E.; Qian, J.; Martin, C.R., "Selectively-permeable ultrathin film composite membranes based on molecularly imprinted polymers", *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1029-1033.
- [65] Piletsky, S.A.; Panasyuk, T.L.; Piletskaya, E.V.; Nicholls, I.A.; Ulbricht, M., "Receptor and transport properties of molecularly imprinted polymer membranes – A review", *J. Membr. Sci.* **1999**, *157*, 263-278.
- [66] Piletsky, S.A.; Panasyuk, T.L.; Piletskaya, E.V.; El'skaya, A.V.; Levi, R.; Karube, I.; Wulff, G., „Imprinted membranes for sensor technology: opposite behaviour of covalently and noncovalently imprinted membranes“, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2137-2140.
- [67] Piletsky, S.A.; Piletskaya, E.V.; Elgersma, A.V.; Yano, K.; Karube, I.; Parhometz, Y.P.; El'skaya, A.V., "Atrazine sensing by molecularly imprinted membranes", *Biosens. Bioelectron.* **1995**, *10*, 959-964.
- [68] Dzgoev, A.; Haupt, K., "Enantioselective molecularly imprinted polymer membranes", *Chirality* **1999**, *11*, 465-469.
- [69] Hattori, K.; Yoshimi, Y.; Sakai, K., "Gate effect of cellulosic dialysis membrane grafted with molecularly imprinted polymer", *J. Chem. Eng. Jpn.* **2001**, *34*, 1466-1469.
- [70] Hattori, K.; Hiwatari, M.; Iiyama, C.; Yoshimi, Y.; Kohori, F.; Sakai, K.; Piletsky, S.A., "Gate effect of theophylline-imprinted polymers grafted to the cellulose by living radical polymerization", *J. Membr. Sci.* **2004**, *233*, 169-173.
- [71] Ulbricht, M.; Belter, M.; Langenhagen, U.; Schneider, F.; Weigel, W., "Novel molecularly imprinted polymer (MIP) composite membranes via controlled surface and pore functionalizations", *Desalination* **2002**, *149*, 293-296.
- [72] Kochkodan, V.; Weigel, W.; Ulbricht, M., "Thin layer molecularly imprinted microfiltration membranes by photofunctionalization using a coated α -cleavage photoinitiator", *Analyst* **2001**, *126*, 803-809.
- [73] Piletsky, S.A.; Matuschewski, H.; Schedler, U.; Wilpert, A.; Piletskaya, E.V.; Thiele, T.A.; Ulbricht, M., "Surface functionalization of porous polypropylene membranes with molecularly imprinted polymers by photograft copolymerization in water", *Macromolecules* **2000**, *33*, 3092-3098.
- [74] Sergeyeva, T.A.; Matuschewski, H.; Piletsky, S.A.; Bendig, J.; Schedler, U.; Ulbricht, M., "Molecularly imprinted polymer membranes for substance-selective solid-phase extraction from water by surface photo-grafting polymerization", *J. Chromatogr. A* **2001**, *907*, 89-99.

- [75] Wang, H.Y.; Kobayashi, T.; Fuji, N., "Surface molecular imprinting on photosensitive dithio-carbamoyl polyacrylnitrile membrane using photo graft polymerization", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *70*, 355-362.
- [76] Roper, D.K.; Lightfoot, E.N., "Separation of biomolecules using adsorptive membranes", *J. Chromatogr. A* **1995**, *702*, 3-26.
- [77] Wulff, G., "Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates - A way towards artificial antibodies", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1812-1832.
- [78] Wijmans, J.G.; Baker, R.W., "The solution-diffusion model: a review", *J. Membr. Sci.* **1995**, *107*, 1-21.
- [79] Noble, R.D., "Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes", *J. Membr. Sci.* **1992**, *75*, 121-129.
- [80] Svec, F.; Frechet, J.M.J., "New designs of macroporous polymers and supports: From separation to biocatalysis", *Science* **1996**, *273*, 205-210.
- [81] Piletsky, S.A.; Alcock, S.; Turner, A.P.F., "Molecular imprinting: At the edge of the third millenium", *Trends in Biotechnology* **2001**, *19*, 9-12.
- [82] Wang, P.C.; DeVoe, D.L.; Lee, C.S., "Integration of polymeric membranes with microfluidic networks for bioanalytical applications", *Electrophoresis* **2001**, *22*, 3857-3867.
- [83] Rösler, H.W., „Membrantechnologie in der Prozessindustrie – Polymere Membranwerkstoffe“, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 487-503.
- [84] Preconference Course: Fundamentals of molecular imprinted, 3rd International Workshop on Molecular Imprinting, Cardiff, **2004**.
- [85] O'Shannessy, D.J.; Ekberg, B.; Mosbach, K., "Molecular imprinting of amino acid derivatives at low temperature (0°C) using photolytic homolysis of azobisnitriles", *Anal. Biochem.* **1989**, *177*, 144-149.
- [86] Chen, Y.; Kele, M.; Sajonz, P.; Sellergren, B.; Guiochon, G., "Influence of thermal annealing on the thermodynamic and mass-transfer kinetic properties of D- and L-phenylalanine anilide on imprinted polymeric stationary phases", *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 928-938.
- [87] Cunliffe, D.; Alexander, C., "Surface imprinting", in *Molecularly imprinted materials – Science and Technology*, (Eds.: Yan, M.; Ramström, O.), Marcel Dekker, New York, **2005**, 249-283.
- [88] Uyama, Y.; Kato, K.; Ikada, Y., "Surface modification of polymers by grafting", *Adv. Polym. Sci.* **1998**, *137*, 1-39.
- [89] Bandermann, F., *Vorlesungsskript Makromolekulare Chemie*, Universität GH Essen, **1995**.
- [90] Lechner, M.D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E.H., *Makromolekulare Chemie*, 2. Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel, **1996**.

- [91] Elias, H.G., *Makromoleküle – Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*, 6. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **1999**.
- [92] Mayes, A.G.; Mosbach, K., “Molecularly imprinted polymer beads: suspension polymerization using a liquid perfluorocarbon as the dispersing phase“, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3769-3774.
- [93] Kempe, H.; Kempe, M., “Novel method for the synthesis of molecularly imprinted polymer bead libraries“, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 315-320.
- [94] Vaihinger, D.; Landfester, K.; Kräuter, I.; Brunner, H.; Tovar, G.E.M., “Molecularly imprinted polymer nanospheres as synthetic affinity receptors obtained by miniemulsion polymerisation“, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1965-1973.
- [95] Weber, A.; Dettling, M.; Brunner, H.; Tovar, G.E.M. Isothermal titration calorimetry of molecularly imprinted polymer nanospheres“, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 824-828.
- [96] Ye, L.; Weiss, R.; Mosbach, K., “Synthesis and characterization of molecularly imprinted microspheres“, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8239-8245.
- [97] Ye, L.; Cormack, P.A.G.; Mosbach, K., “Molecularly imprinted monodisperse microspheres for competitive radioassay“, *Anal. Commun.* **1999**, *36*, 35-38.
- [98] Wang, J.; Cormack, P.A.G.; Sherrington, D.C.; Khoshdel, E., “Monodisperse, molecularly imprinted polymer microspheres prepared by precipitation polymerization for affinity separation applications“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5336-5338.
- [99] Haupt, K.; Mosbach, K., “Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors“, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2495-2504.
- [100] Jena, A.; Gupta, K., “Liquid extrusion techniques for pore structure evaluation of nonwovens“, *International Nonwovens Journal* **2003**, 45-53.
- [101] Jena, A.; Gupta, K., “Characterization of pore structure of filtration media“, *Fluid Particle Separation Journal* **2002**, *4*, 227-241.
- [102] Jena, A.; Gupta, K., “Flow porometry: What can flow porometry do for us?“, *China Filtration* **2002**.
- [103] Jena, A.; Gupta, K., „Analyse der Porendurchmesser von Mehrschichtfiltermitteln“, *Filtrieren & Separieren* **2002**, *16*, 13-17.
- [104] Jena, A.; Gupta, K., “Design of composite filtration media using flow porometry“, *INTC* **2000**, 10.0-10.11.
- [105] Jena, A.; Gupta, K., “Pore structure characterization of ceramic hot gas filters“, *Cocoa Beach, Conference*, **2001**.
- [106] Jena, A.; Gupta, K., “Pore volume of nanofiber nonwovens“, *International Nonwovens Journal* **2005**, 26-30.
- [107] Jena, A.; Gupta, K., “Use of multiple test techniques for evaluation of complex pore structure“, *AFS 15th Annual Technical Meeting*, **2002**.

- [108] Jena, A.; Gupta, K., "Advanced technology for evaluation of pore structure characteristics of filtration media to optimize their design and performance", Short Course Filtration, **2002**.
- [109] Bandermann, F.; Staude, E., *Vorlesungsskript Mehrphasensysteme*, Universität GH Essen, **1997**, 18-29.
- [110] *Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik*; Verlag Moderne Industrie, München, **1979**.
- [111] Fraunhofer Institut Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik. Grenzflächentechnik: Kontaktwinkel und Oberflächeneigenschaften; Stand: Februar 2008.
<http://www.igb.fraunhofer.de/WWW/GF/GrenzflMem/gf-physik/dt/GFphys-KontWinkel-Obfl.html>
- [112] Oxyphen GmbH, Dresden; Stand: Februar 2008.
<http://www.oxyphen.com/>
- [113] Schneider, F., *Synthese und Charakterisierung von molekular geprägten Polymeren für die Festphasenextraktion*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2005**.
- [114] *Capillary Flow Porometer 7.0 – Manuel*, Porous Materials, Inc. (PMI), Ithaca (USA), **2004**.
- [115] Rzepka, S., *Reagenzfreisetzung durch Kernspurfilter – Transportmechanismen und Anwendungsmöglichkeiten*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1999**.
- [116] Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1987**.
- [117] *Das Temperaturverhalten von Solarzellen*, Stand: Februar 2008.
<http://emsolar.ee.tu-berlin.de/~ilse/solar/solar5.html>
- [118] radotronic solarsysteme; Thematik: Sonnenstrom; Stand: Februar 2008.
<http://www.radotronic.de/sonnenstrom/antworten/wp.shtml>
- [119] *Bedienungsanleitung UV-Messgerät*, Dr. K. Hönle GmbH, Planegg, **1995**.
- [120] *Handbuch UVAPRINT / UVATEC*, Dr. Hönle AG, Planegg/München, **1995**.
- [121] *Bedienungsanleitung CL-1000L Ultraviolet Crosslinker*, Ultra-Violet Products Ltd (UVP), Cambridge.
- [122] Persönliche Mitteilung: Wedell, G., Oxyphen GmbH, Dresden, Januar 2007.
- [123] Geismann, C.; Yaroshuk, A.; Ulbricht, M., "Permeability and electrokinetic characterization of poly(ethylene terephthalate) capillary pore membranes with grafted temperature-responsive polymers", *Langmuir* **2007**, *23*, 76-83.
- [124] Wöhrle, D.; Tausch, M.W.; Stohrer, W.-D., *Photochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1992**, 316.
- [125] Ulbricht, M.; Matuschewski, H.; Oechel, A.; Hicke, H. G., "Photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low-protein-adsorbing ultrafiltration membranes", *J. Membr. Sci.* **1996**, *115*, 31-47.
- [126] Salam, A.; Ulbricht, M., "Effect of surface modification on the synthesis of pore-filling polymeric monoliths in microfiltration membranes made from poly(propylene) and poly(ethylene terephthalate)", *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 310-318.

9 Anhang

9.1 Charakteristische Daten aus Porengrößenverteilungen

Tab. 9-1. Übersicht über charakteristische Porendurchmesser für Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen Typ 30 / 8. – In Klammern VK in %.

Versuchs-Nr.	$d_{\text{Poren,Mittel}}$ in nm	$d_{\text{Poren,kleinster}}$ in nm	$d_{\text{Poren,größter}}$ in nm	$d_{\text{Poren,häufigster}}$ in nm
UL125	31,2 ± 1,3 (4,3)	24,5 ± 0,7 (2,9)	39,0 ± 1,4 (3,6)	31,5 ± 2,1 (6,5)
UL128	35,4 ± 1,5 (4,1)	25,0 ± 1,4 (5,7)	40,7 ± 1,2 (2,8)	35,4 ± 1,4 (4,0)
UL130	33,0 ± 1,3 (3,9)	23,5 ± 0,7 (3,0)	43,5 ± 2,1 (4,9)	33,3 ± 2,1 (6,2)
UL131	28,4 ± 1,0 (3,4)	19,7 ± 1,2 (5,9)	34,7 ± 0,6 (1,7)	28,3 ± 1,2 (4,3)
UL132	30,0 ± 0,8 (2,6)	21,0 ± 1,4 (6,7)	41,0 ± 8,5 (20,7)	29,4
UL368		kleiner 18	109,0	
UL466	26,5 ± 0,6 (2,4)	20,0 ± 0,0 (0,0)	43,5 ± 3,5 (8,1)	28,4 ± 1,8 (6,5)
UL476	26,5	20,0	35,0	26,3
UL525	32,5	23,0	39,0	32,7
UL560	24,2 ± 0,5 (2,1)	18,7 ± 0,6 (3,1)	28,0 ± 1,0 (3,6)	25,0 ± 0,7 (2,8)
UL625	32,1	29,0	39,0	31,2
UL627		kleiner 18	34,5 ± 0,7 (2,0)	
UL679	24,1 ± 1,1 (4,4)	18,5 ± 0,7 (3,8)	39,5 ± 0,7 (1,8)	23,6 ± 1,4 (6,0)
UL680	26,6	18,0	38,0	27,3
UL681	31,7 ± 0,6 (2,0)	23,0 ± 1,4 (6,1)	40,0 ± 1,4 (3,5)	33,6 ± 0,1 (0,2)

Die Mittelwerte sind aus 1 bis 3 Messungen derselben Probe berechnet worden.

Tab. 9-2. Übersicht über charakteristische Porendurchmesser für Oxyphen RoTrac[®]-Kernspurmembranen Typ 80 / 8. – In Klammern VK in %.

Versuchs-Nr.	$d_{\text{Poren,Mittel}}$ in nm	$d_{\text{Poren,kleinster}}$ in nm	$d_{\text{Poren,größter}}$ in nm	$d_{\text{Poren,häufigster}}$ in nm
UL370	127,4	120,0	131,0	128,3
UL467	117,0	112,0	143,0	117,0
UL477	121,5	115,0	126,0	122,2
UL682	110,4 ± 1,1 (1,0)	75,5 ± 36,1 (47,8)	131,0 ± 1,4 (1,1)	110,5 ± 0,3 (0,3)
UL683	123,5	112,0	127,0	124,2
UL684	123,1	117,0	128,0	123,1

Die Mittelwerte sind aus 1 oder 2 Messungen derselben Probe berechnet worden.

Tab. 9-3. Übersicht über charakteristische Porendurchmesser für Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 100 / 8. – In Klammern VK in %.

Versuchs-Nr.	$d_{\text{Poren,Mittel}}$ in nm	$d_{\text{Poren,kleinster}}$ in nm	$d_{\text{Poren,größter}}$ in nm	$d_{\text{Poren,häufigster}}$ in nm
UL371	156,1 ± 2,1 (1,3)	148,0 ± 7,2 (4,9)	163,0 ± 3,6 (2,2)	156,0 ± 2,2 (1,4)
UL469	116,3 ± 2,0 (1,7)	88,7 ± 10,5 (11,8)	132,3 ± 2,9 (2,2)	124,7 ± 1,0 (0,8)
UL470	150,3 ± 0,6 (0,4)	118,5 ± 3,5 (3,0)	166,7 ± 3,1 (1,8)	150,4 ± 0,9 (0,6)
UL479	150,2 ± 3,7 (2,5)	122,5 ± 0,7 (0,6)	185,0 ± 1,4 (0,8)	158,6
UL563	148,9	130,0	151,0	150,3
UL656	143,1 ± 0,6 (0,4)	131,5 ± 0,7 (0,5)	152,5 ± 0,7 (0,5)	150,0 ± 0,2 (0,1)
UL657	152,3 ± 1,3 (0,9)	122,3 ± 13,0 (10,6)	157,3 ± 2,9 (1,8)	152,9 ± 1,5 (1,0)
UL685	114,4 ± 0,6 (0,5)	70,5 ± 10,6 (15,0)	126,0 ± 4,2 (3,4)	120,9 ± 4,8 (4,0)
UL686	149,4 ± 1,6 (1,1)	134,5 ± 6,4 (4,7)	155,0 ± 2,8 (1,8)	149,9 ± 1,6 (1,1)
UL687	139,0	128,0	151,0	141,4
UL688	142,4 ± 2,7 (1,9)	106,5 ± 4,9 (4,6)	159,7 ± 6,1 (3,8)	142,6 ± 3,1 (2,2)

Die Mittelwerte sind aus 1 bis 3 Messungen derselben Probe berechnet worden.

Tab. 9-4. Übersicht über charakteristische Porendurchmesser für Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 100 / 23. – In Klammern VK in %.

Versuchs-Nr.	$d_{\text{Poren,Mittel}}$ in nm	$d_{\text{Poren,kleinster}}$ in nm	$d_{\text{Poren,größter}}$ in nm	$d_{\text{Poren,häufigster}}$ in nm
UL472	114,3	96,0	119,0	114,9
UL481	128,4 ± 1,6 (1,2)	110,5 ± 3,5 (3,2)	138,5 ± 3,5 (2,6)	129,4 ± 1,1 (0,9)
UL482	125,4	117,0	128,0	124,3
UL689	116,6 ± 4,4 (3,8)	88,5 ± 24,7 (28,0)	132,5 ± 2,1 (1,6)	118,2 ± 3,1 (2,6)
UL690	114,2	109,0	120,0	114,7
UL691	115,1	104,0	127,0	119,1
UL692	123,4 ± 0,8 (0,6)	111,0 ± 3,6 (3,2)	137,3 ± 2,5 (1,8)	128,0 ± 1,2 (0,9)

Die Mittelwerte sind aus 1 bis 3 Messungen derselben Probe berechnet worden.

Tab. 9-5 Übersicht über charakteristische Porendurchmesser für Oxyphen RoTrac®-Kernspurmembranen Typ 200 / 23. – In Klammern VK in %. – Gestrichelte Linie trennt die zwei Chargen.

Versuchs-Nr.	$d_{\text{Poren,Mittel}}$ in nm	$d_{\text{Poren,kleinster}}$ in nm	$d_{\text{Poren,größter}}$ in nm	$d_{\text{Poren,häufigster}}$ in nm
UL474	217,7 ± 2,2 (1,0)	190,7 ± 5,1 (2,7)	247,0 ± 2,0 (0,8)	220,5 ± 3,6 (1,6)
UL483	251,0 ± 3,8 (1,5)	183,0 ± 13,1 (7,1)	300,0 ± 8,7 (2,9)	251,7 ± 3,5 (1,4)
UL484	264,5 ± 0,5 (0,2)	238,5 ± 3,5 (1,5)	296,0 ± 2,8 (1,0)	265,7 ± 2,5 (0,9)
UL695	239,2 ± 0,6 (0,3)	207,0 ± 8,5 (4,1)	285,0 ± 5,7 (2,0)	240,2 ± 2,1 (0,9)
UL693	362,9 ± 2,8 (0,8)	313,8 ± 15,6 (5,0)	368,3 ± 1,5 (0,4)	363,2 ± 2,8 (0,8)
UL694	350,0	307,0	375,0	350,7
UL696	378,1 ± 2,4 (0,6)	316,5 ± 3,5 (1,1)	405,5 ± 10,6 (2,6)	381,8 ± 0,6 (0,2)

Die Mittelwerte sind aus 1 bis 4 Messungen derselben Probe berechnet worden.

9.2 Chemiekalienliste

Chemikalie	Hersteller
Aceton, $\geq 99,5\%$.	Acros Organics
Acetonitril, $\geq 99,9\%$	Fluka
Ammoniumacetat $> 98\%$	Acros Organics
Benzoinethylether, $\geq 99\%$	Aldrich Chemical Company
Benzophenon, $\geq 99\%$	Fluka
Dichlormethan, $\geq 99,5\%$	AppliChem
Dinatriumhydrogenphosphat $> 99\%$	Fluka
D-tert.-Butoxycarbonyl-Phenylalanin $> 99\%$ (D-Boc-Phenylalanin)	Acros Organics
Ethanol, $\geq 99,5\%$	VWRInternational
Ethylendimethacrylat, $\geq 98\%$	Acros Organics
Hexafluorpropen („Galwick“)	Porous Materials, Inc. (PMI)
Isopropanol, $\geq 99,5\%$	J.T. Baker
Kaliumdihydrogenphosphat $> 99\%$	Fluka
L-tert.-Butoxycarbonyl-Phenylalanin $> 99\%$ (L-Boc-Phenylalanin)	Acros Organics
Methacrylsäure, $\geq 99\%$	Aldrich Chemical Company
Methanol, $\geq 99,5\%$	VWRInternational
Phenylalanin $> 99\%$	Acros Organics
Poly(ethylenglycol) _{MW=400} -monomethacrylat	Polysciences
Wasser, diverse Qualitäten	

9.3 Geräte- & Materialienliste

- Durchströmungsoporometer der Firma Porous Materials, Inc. (PMI)
- HPLC-System der Firma Dionex, bestehend aus:
 - Pumpe Dionex P580,
 - autom. Probeneinspritzung Gilson 235,
 - Säulenofen Dionex STH 585,
 - Detektor Dionex UVD340S,
 - Universal Chromatography Interface Dionex UCI-100.
- HPLC-Trennsäulen:
 - Kromasil 100 RP C18-Säule der Firma MZ Analysentechnik
 - Sumichiral OA3300-Säule der Firma Varian
- Kontaktwinkelmessgerät OCA 15 plus der Firma DataPhysics Instruments GmbH
- Magnetrührer MST Mini yellow line der Firma IKA-Werke GmbH & Co KG
- Membranhaltersystem der Firma hws Mainz
- neoLab-Micro-Siebsatz
- Polyethylenterephthalat-Folie (*PET*-Folie)
- Promax 2020-Rütteltisch der Firma Heidolph
- Rasterelektronenmikroskope:
 - DSM 962 (an der Universität Duisburg-Essen)
 - LEO S420 (an der Universität Duisburg-Essen)
 - LEO Gemini 1550 VP (am GKSS Forschungszentrum Geesthacht)
- RoTrac[®]-Kernspurmembranen der Firma Oxyphen, Dresden:

Porendurchmesser	Membrandicke	Artikelnummer
30 nm	8 μm	01A4003
80 nm	8 μm	01A4008
100 nm	8 μm	01A4010
100 nm	23 μm	03A4020
200 nm	23 μm	03A4020
- Rundfilter 593, 594, 595 und 589/3 der Firma Schleicher & Schüll
- Surface Area Analyzer SA 3100 der Firma Beckman Coulter
- UV-Belichtungsanlagen:
 - CL-1000L Ultraviolet Crosslinker der Firma UVP
 - UVAPRINT 100 – Anlage der Firma Dr. K. Hönle AG
- UV-Messgerät der Firma Dr. K. Hönle GmbH

9.4 Publikationsliste

Fachzeitschriften

- 2002 Ulbricht, M.; Belter, M.; Langenhagen, U.; Schneider, F.; Weigel, W., „Novel molecularly imprinted polymer (MIP) composite membranes via controlled surface and pore functionalizations”, *Desalination* **2002**, *149*, 293-296.

Konferenzbeiträge

- 09/2001 „Third Network Young Membrains“, Delft / Niederlande,
„Molecularly imprinted polymers (MIPs) for transport-selective membranes“.
- 10/2003 „First MIP-Symposium“, Dortmund,
„Towards pore-filled MIP composite membranes for selective transport“.
- 12/2004 „Second MIP-Symposium“, Dortmund,
“Molecularly imprinted polymer (MIP) composite membranes for selective transport“.

Posterbeiträge

- 10/2002 “Elan 21“, Fachhochschule Gelsenkirchen, Abteilung Recklinghausen.
- 09/2002 „Polydays 2002“, Berlin,
Langenhagen, U.; Ulbricht, M., „Molecularly imprinted polymer composite membranes for facilitated template transport via pore functionalization“.
- 03/2004 Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe „Molekulare Chemie“, Düsseldorf,
Langenhagen, U.; Ulbricht, M., „Molekular geprägte Polymer-Kompositmembranen für „Fixed Carrier“-Transport durch kontrollierte Oberflächen- und Porenfunktionalisierung“.
- 03/2004 Informationstag der DECHEMA: “Membranmaterialien – Anforderungen und Eigenschaften in den verschiedenen Anwendungen“, Frankfurt am Main,
Langenhagen, U.; Ulbricht, M., „Molekular geprägte Polymer-Kompositmembranen für „Fixed Carrier“-Transport durch kontrollierte Oberflächen- und Porenfunktionalisierung“.
- 09/2004 „Third International Workshop on Molecularly Imprinted Polymers“,
Cardiff / Wales,
Langenhagen, U.; Ulbricht, M., „Molecularly imprinted polymer composite membranes for selective transport via controlled surface and pore functionalizations“.

9.5 Lebenslauf

Persönliche Daten

Uwe Langenhagen, geboren am 10. Juli 1971 in Essen,
ledig, keine Kinder

Schulbildung

08/1978 – 06/1982 Gemeinschaftsgrundschule in Hattingen - Niederwenigern
08/1982 – 06/1988 Realschule Grünstraße in Hattingen,
08/1988 – 06/1991 Städt. Gymnasium im Schulzentrum Holthausen in Hattingen,
Abschluss: Abitur

Hochschulausbildung

10/1994 – 02/2001 Universität GH Essen,
Studium der Chemie, Fachrichtung Technische Chemie
06/2000 – 02/2001 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie I,
Arbeitsgruppe Prof. Dr. F. Bandermann,
„Herstellung von Polymerblends durch „in-situ“-Polymerisation von
Methylmethacrylat in Gegenwart von Poly(n-butylacrylat)“
28.02.2001 Diplom-Chemiker
05/2001 – 12/2004 Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Technische Chemie II,
wissenschaftlicher Mitarbeiter
05/2001 – 03/2008 Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Technische Chemie II,
Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Ulbricht,
Anfertigung der Dissertation „Synthese und Charakterisierung von
porengefüllten Kompositmembranen aus Kernspurmembranen“

Berufsausbildung und berufliche Tätigkeiten

09/1991 – 06/1994 Th. Goldschmidt AG, Essen, Ausbildung zum Chemielaboranten,
Abschluss: Chemielaborant
06/1994 – 08/1994 Th. Goldschmidt AG, Essen, Chemielaborant
08/1994 – 09/1994 Th. Goldschmidt AG, Essen, Chemielaborant
07/1995 – 09/1995 Th. Goldschmidt AG, Essen, Chemielaborant
03/1996 – 04/1996 Th. Goldschmidt AG, Essen, Chemielaborant
02/1997 – 04/1997 Elektro-Thermit GmbH, Essen, Chemielaborant

Ehrenamtliches Engagement und Ersatzdienst

02/1994 – 02/2001 Ersatzdienst beim Deutschen Roten Kreuz in Essen
seit 02/1994 ehrenamtliche Tätigkeit beim Deutschen Roten Kreuz in Essen

Uwe Langenhagen