

1 Gesamtzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Kompositmembranen bestehend aus geeigneten Trägermembranen und dünnen Filmen aus neu entwickelten Polymeren als trennaktive Schicht. Die speziellen Eigenschaften der verwendeten maßgeschneiderten Blockpolymere sollten das gezielte Ansteuern der Trenneigenschaften der Membran ermöglichen. Im Vordergrund stand hierbei zunächst die Charakterisierung der Ausgangsmembran, um einerseits die Eignung als Trägermembran zu prüfen und andererseits Vergleichsergebnisse zwischen Ausgangs- und Kompositmembran zu erhalten. Bei den untersuchten Ausgangsmembranen handelte es sich um ionenstrahlgeätzte Polyethylenterephthalatmembranen mit nominalen Porendurchmessern von 30, 80 und 400 nm. Die Charakterisierungen erfolgten mit mikroskopischen Methoden (Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop), Permporometrie, Kontaktwinkelmessungen und letztlich mit Diffusionsmessungen verschiedener Lösungen (Dextrane, Proteine, Farbstoff).

Parallel hierzu wurden dünne Filme der maßgeschneiderten Polymere über Spin-Casting Methoden hergestellt und charakterisiert (Stabilität, Kontaktwinkel, Dicke, Homogenität). Bei den Polymeren handelte es sich um die Triblockterpolymere Poly(butadien)-poly(vinylpyridin)-poly(*tert*-butylmetacrylat), BVT, und Poly(2-vinylpyridin)-Poly(*N*-isopropylacrylamid-co-dimethylmaleinimid). Die Filme wurden auf Si-Wafern oder auf NaCl-Wafern angefertigt und anschließend auf die Trägermembran übertragen.

Eine Übertragung der Filme erfolgte polymerspezifisch über eine Oberflächen-Absenkungsmethode und über ein neu entwickeltes Kontaktverfahren.

Die Kompositmembranen wurden analog zu den Untersuchungen der Ausgangsmembranen charakterisiert. Bei den membrantechnischen Untersuchungen konnte auf die im Arbeitskreis etablierten Methoden [44, 46, 82, 101] zurückgegriffen werden. Die Oberflächen-Absenkungsmethode findet sich auch in Arbeiten von Goedel *et al.* [57, 107] sowie bei E. Emmrich [108] und konnte hier auch für die Übertragung von Polymerfilmen auf Membranen genutzt werden. Bedingung für die Anwendung dieser Methode ist eine Lösungsbeständigkeit der Polymerfilme gegenüber Wasser und eine hohe Hydrophobie, sodass ein Aufschwimmen des Polymerfilms an der Wasseroberfläche gewährleistet werden kann.

Bei den untersuchten Supportmembranen konnte ein größerer Porendurchmesser festgestellt werden, als nominal angegeben. Mit steigendem nominalem Porendurchmesser stieg die Abweichung vom Nominalwert. Die Polymerfilme wurden in Abhängigkeit der Konzentration der Ausgangslösung und der Umdrehungsgeschwindigkeit in unterschiedlichen Dicken hergestellt. Erforderliche Parameter für die Homogenität der Filme und die Herstellung von Filmen gewünschter Schichtdicke wurden hierbei bestimmt und Standards für die Beschichtung festgelegt [34, 77]. Die Stabilität der Polymerfilme wurde über eine Nachvernetzung mittels UV – Bestrahlung erhöht. Die angefertigten Filme konnten vollständig von den Wafern auf die Supportmembran übertragen werden. Verglichen mit den Arbeiten von Yang *et al.* [76] hatte die Methode weiterhin den Vorteil, dass auf den Einsatz

von HF-Lösungen verzichtet werden konnte. Die neu entwickelten Verfahren ermöglichten die Übertragung sowohl hydrophiler als auch hydrophober Polymerfilme. Auch die Übertragung von orientierten Polymerfilmen ist hier denkbar. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Blockterpolymeren aus BVT ließ sich im Dünnsfilm jedoch über die Methode des Äquilibrierens keine weit reichende membranähnliche Struktur erzeugen, sodass hier nur die Übertragung des kompakten Polymerfilms durchgeführt werden konnte. Die Kontrolle der Eigenschaften der hier verwendeten Triblockpolymere ist deutlich komplexer als bei Diblockpolymeren. Einfachere Systeme, wie Diblockpolymere mit bekanntem Phasendiagramm, die durch Phasenseparation membranähnliche Strukturen ausbilden [76], können jedoch mit dieser Methode auf entsprechende Stützmembranen übertragen werden. Somit kann eine neue Generation von Kompositmembranen erzeugt werden.

Die Supportmembranen mit 80 nm nominalem Porendurchmesser erwiesen sich als geeignet, den 100 nm dicken BVT Film dauerhaft zu stützen. Supportmembranen mit größeren Porendurchmessern eignen sich weniger, da der Polymerfilm nicht mehr stabil genug ist, die Membranporen ausreichend zu überspannen. Der Hydrogelfilm liegt in wässriger Lösung deutlich gequollen vor [34]. Somit konnte hier auf Supportmembranen mit einem effektiven Porendurchmesser von etwa 700 nm zurückgegriffen werden. Der Hydrogelfilm zeigt in gequollenem Zustand, bei pH 2 oder pH 7 keine signifikanten Eigenschaften eines Barrierefilms auf der Membran. Erst bei pH 10 kollabiert das Hydrogel auf der Membran und reduziert die Diffusion von Dextran durch die Membran. Der Effekt ist reversibel.

Methodische Besonderheiten

Sämtliche hergestellten Kompositmembranen sind nach Fertigstellung vor einer Durchtrocknung zu schützen, da sich durch das Trocknen die Polymerfilme zusammenziehen und somit der Film, speziell über den Poren, aufreißt.

Bezüglich der Diffusionsmessungen und der effektiven Diffusionskoeffizienten hat sich die Bestimmung über mit FITC markierte Dextranlösungen mit einem mittleren Molekulargewicht der Dextrane von 4000 g/mol, sowie die Bestimmung der Konzentrationen über fluoreszenzspektroskopische Methoden als am geeignetsten erwiesen. Höhermolekulare Dextrane, wie das Dextran mit einem Molekulargewicht von 70000 g/mol, sind bei Membranen mit 30 nm und 80 nm nominalem Porendurchmesser stark in ihrer Diffusion gehindert und lassen sich auf der Permeatseite aufgrund von Konzentrationsgrößen im Bereich weniger nmol/L nur schlecht detektieren. Diffusionsmessungen mit ^{125}I markierten Proteinen bieten hier die Möglichkeit, nicht nur Konzentrationsveränderungen im Subnanomol pro Liter-Bereich zu detektieren, sie können ebenfalls Aufschluss über Adsorptions- und Absorptionseffekte geben. Da der Umgang mit radioaktiv markierten Substanzen jedoch einen erhöhten Sicherheitsaufwand bedeutet, ist von dieser Methode abzusehen.

Fazit

Die vielseitig einsetzbaren PET Membranen [46], [83] sind auch als Trägermembranen für maßgeschneiderte Blockpolymerfilme geeignet. In Wissenschaft und Forschung nehmen maßgeschneiderte Kompositmembranen einen immer bedeutenderen Stellenwert ein. Sobald geeignete Polymerfilme, ggf. auf Basis orientierter, schaltbarer Blockpolymere hergestellt werden können, kann es mit den hier beschriebenen Methoden ermöglicht werden, aus diesen Filmen eine Membran mit entsprechenden Trenneigenschaften herzustellen. Die Herstellung von Kompositmembranen, die durch einen externen Stimulus, wie beispielsweise eine pH-Wert- oder die Temperaturänderung, schaltbar sind, kann schon heute mittels der hier beschriebenen Verfahren ermöglicht werden. Innovation lässt sich aber erst dann identifizieren, wenn sie den Markt erreicht hat. Schlussendlich dürfte es daher, ausgehend von dem hier beschriebenen Projekt, noch erheblichen Forschungsaufwand bedeuten, ein anwendungsbezogenes Verfahren zu etablieren, das sich erfinderisch und innovativ zugleich den Herausforderungen der modernen Trenntechnik stellt. Diese Arbeit stellt einen wesentlichen Bestandteil dar, den Weg in diese Richtung zu ebnen.

Marcel Gawenda im September 2009