

**Funktionalisierung von Ultrafiltrationsmembranen  
zur Integration von spezifischen Adsorbereigenschaften**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

**Dereck Peter Kwaku Koch**

Lehrstuhl für Technische Chemie II  
der  
Universität Duisburg-Essen

**Köln, 2023**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2017 bis Oktober 2020 im Lehrstuhl für Technische Chemie II von Prof. Dr. Mathias Ulbricht der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Prof. Dr. Jochen Gutmann

Vorsitzender: Prof. Dr. Gebhard Haberhauer

Tag der Disputation: 16.04.2024

Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen angefertigt zu haben, sowie alle inhaltlich oder wörtlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht zu haben. Außerdem versichere ich, dass ich diese oder eine ähnliche Arbeit nicht bei einer anderen Universität eingereicht habe.

Köln, August 2023

---

(Dereck Peter Kwaku Koch)

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

**DOI:** 10.17185/duepublico/81952

**URN:** urn:nbn:de:hbz:465-20240515-075730-7

Alle Rechte vorbehalten.

## **Danksagung**

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Mathias Ulbricht bedanken, der es mir überhaupt erst ermöglichte dieses Projekt zu übernehmen und meinen universitären Weg nun seit vielen Jahren als Leiter des Lehrstuhls begleitet. Die regelmäßigen Anstöße und das mir entgegengebrachte Vertrauen habe ich immer sehr geschätzt.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Jochen Gutmann und bei Prof. Dr. Gebhard Haberhauer für die freundliche Übernahme des Korreferats und des Vorsitzes.

Weiterhin möchte ich mich bei all meinen ehemaligen StudentInnen und Hilfskräften Mingxue Yang, Anna Volz, Charlotte van Halteren, Senge Jeanne-Elise Ajoeh, Max Franiel, Patricia Dimitri, Didem Denizer und Ramona Wronski bedanken, welche einen wesentlichen Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit geleistet haben.

Auch meinen ehemaligen Labormitbewohnern Chen Xiong und Dr. Patrick May und meinen ArbeitskollegInnen Dr. Tanmay Netke, Philipp Jahn, Vanessa Schnecke, Sebastian Buchholz, Marcel Mathias, Sanae Gassa, Mohamed Elleithy, Duc Hoa Tran, Dr. Inga Frost und Dr. Clemens Alexowsky, welche regelmäßig mit Rat und Tat zur Seite standen und die Mittagspausen und Gespräche versüßten, spreche ich hiermit meinen Dank aus. Weiterhin möchte ich Dr. Sarah Übele und Dr. Thomas Schiestel für die gute Partnerschaft und Koordination im Zuge des Projektes danken und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Finanzierung dieses Projekts.

Weiterhin bin ich dankbar für die stete technische Unterstützung von Inge Danielzik, Tobias Kallweit, Claudia Schenk und Pascale Wünscher, die zuverlässige Durchführung der Analysen von Smail Boukercha, Jackelyn Aragón Gómez, Tobias Bochmann, Robin Meya, Beate Römer und nicht zu vergessen die organisatorische Unterstützung durch Roswitha Nordmann und Dr. Christina Kamp-Meltzer.

## **Inhaltsverzeichnis**

Abstract .....	IV
Abkürzungsverzeichnis .....	VI
Symbolverzeichnis .....	VIII
1 Einleitung .....	1
2 Zielsetzung .....	3
3 Theoretischer Hintergrund .....	5
3.1 Membrantechnik.....	5
3.1.1 Ultrafiltration.....	5
3.1.2 Membranherstellung durch Phaseninversion .....	6
3.2 „Click“-Chemie .....	11
3.3 Adsorption.....	12
3.3.1 Membranadsorber.....	13
3.4 Gelpermeationschromatographie .....	13
4 Experimenteller Teil.....	16
4.1 Synthese des Membranpolymers.....	16
4.2 Synthese von Adsorberpolymeren .....	18
4.3 Herstellung der Membranen.....	22
4.3.1 Oxidative Aufarbeitung.....	24
4.4 Charakterisierung der Membranen.....	24
4.4.1 Permeabilität.....	24
4.4.2 Bestimmung der Siebkurve .....	25
4.4.3 Membranporosität .....	26
4.5 Beladung der Membranen mit Adsorberpolymer.....	27
4.5.1 Filtration der Polymerlösung.....	27
4.5.2 Immobilisierung des Adsorberpolymers .....	27
4.5.3 Quantifizierung der Kopplungsreaktion.....	28
4.6 Adsorption und Desorption von Metallionen.....	30

4.6.1 Statisches Verfahren.....	30
4.6.2 Dynamisches Verfahren .....	31
4.7 Analysemethoden .....	31
4.7.1 NMR-Spektroskopie.....	31
4.7.2 Elementaranalyse .....	32
4.7.3 Infrarotspektroskopie .....	32
4.7.4 Rasterelektronenmikroskopie.....	32
4.7.5 Gelpermeationschromatographie .....	32
4.7.6 Bestimmung des „Total Organic Carbon“ (TOC).....	32
4.7.7 Rheologie .....	32
4.7.8 UV/Vis-Spektroskopie .....	33
4.7.9 Zeta-Potential .....	33
4.7.10 Photometrie .....	34
4.7.11 Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie.....	34
5 Ergebnisse und Diskussion.....	35
5.1 Synthese des Membranpolymers.....	35
5.2 Synthese von Adsorberpolymeren .....	47
5.2.1 Polymere auf Basis von Polyethylenimin .....	47
5.2.2 Polymere auf Basis von Polyacrylamid .....	52
5.3 Herstellung von „click“-baren Membranen .....	57
5.3.1 Membranen nach Typ I .....	57
5.3.2 Membranen nach Typ II.....	62
5.3.3 Membranen nach Typ III.....	66
5.4 Immobilisierung von Adsorberpolymeren in der Membran .....	70
5.4.1 Durchführung der Infiltration.....	70
5.4.2 Infiltration mit Adsorberpolymeren .....	72
5.5 Adsorption von Metallkationen.....	78
6 Zusammenfassung und Ausblick .....	91

7 Literatur .....	94
8 Anhang .....	99
8.1 Abbildungsverzeichnis .....	99
8.2 Tabellenverzeichnis .....	102
8.3 Schemataverzeichnis .....	104

## **Abstract**

Heavy metal pollution in aquatic systems is a serious problem rooted in the rising industrialization and urbanization observed in the world, since heavy metals like copper or lead possess the potential to disrupt ecosystems via bioaccumulation or cause diseases after chronic exposure. Membrane processes have gained a lot of attention in recent decades concerning wastewater treatment. However, in terms of heavy metal pollution membranes with high fluxes based solely on size exclusion like microfiltration or ultrafiltration are not suitable and only high pressure and therefore cost intensive processes like nanofiltration or reverse osmosis can be applied.

To achieve a type of membrane able to selectively remove heavy metals in flow-through conditions and retain high fluxes, the combination of ultrafiltration and adsorption was selected to create membrane adsorbers.

Polysulfone was chloromethylated and the newly introduced functional group was substituted with sodium azide to produce azidomethylated polysulfone which directly served as membrane polymer or was blended with unsubstituted polysulfone before usage. These membranes were cast via non-solvent induced phase separation and showed characteristics typical for ultrafiltration membranes. Different approaches for membrane casting were followed to eventually achieve finger and sponge-like pore structures.

Functional polymers able to bind heavy metals were equipped with alkyne groups which served as complimentary groups for the membrane's azide groups to react in an Azide-alkyne click reaction. The two types of functional polymers used for the reaction were polyethyleneimine and poly acrylamide. Polyethyleneimine was functionalized with glycidyl propargyl ether to introduce the alkyne group. The latter was synthesized from poly acrylic acid by forming an activated ester species and subsequently equipped with different amines to introduce alkyne groups and groups of 5-Amino-8-hydroxyquinoline to enable the click reaction and chelation of metal ions respectively.

After showing the feasibility of immobilizing propargyl alcohol and alkyne-terminated poly ethylene glycol as model molecules for low and high molecular weight components in the membrane pore structure via cycloaddition, aqueous solutions of functional polymers based on polyethyleneimine and poly acrylamide were created, and membranes made from azidomethylated polysulfone were infiltrated from the back side of the membrane to reject them inside the membrane's pore structure with subsequent reaction induced either catalysed by  $\text{Cu}^+$  or by application of heat at 60 °C. A significant loss of flux was observed; however, the parameters of the infiltration process were adjusted to minimize said loss and retain fluxes



of around  $400 \frac{\text{L}}{\text{m}^2\text{hbar}}$  for membranes loaded with polyethyleneimine finger pore structure and  $200 \frac{\text{L}}{\text{m}^2\text{hbar}}$  for membranes loaded with poly acrylamide and sponge-like pore structure.

Membrane adsorbers equipped with polyethylenimine were used to bind  $\text{Cu}^{2+}$  and membranes loaded with poly acrylamide for binding  $\text{Pb}^{2+}$  in static and dynamic experiments reaching an adsorption capacity of  $7,8 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$  for copper and  $3,4 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$  for lead under static conditions. The data suggests that the adsorption follows the Freundlich isotherm model in case of copper and membrane adsorbers based on polyethyleneimine. In addition, these membranes showed capacities of  $40 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$  for adsorption of copper, while complete loading was not reached after reaching a specific filtration volume of  $350 \frac{\text{L}}{\text{m}^2}$ .

Since it could be shown that the retained functional polymers have the potential to reach higher capacities, these membrane adsorbers represent a promising approach to small scale and potentially large-scale heavy metal removal applications.

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AAS</b>	Atomabsorptionsspektroskopie
<b>AHQ</b>	5-Amino-8-hydroxychinolin
<b>ATR</b>	„Attenuated total reflectance“
<b>DmAc</b>	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
<b>DMTMM</b>	4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholiniumchlorid
<b>EA</b>	Elementaranalyse
<b>FT</b>	Fourier-Transformation
<b>GPC</b>	Gelpermeationschromatographie
<b>IR</b>	Infrarot
<b>MF</b>	Mikrofiltration
<b>MMM</b>	Mixed-Matrix-Membran
<b>MWCO</b>	„Molecular weight cut-off“
<b>NEP</b>	<i>N</i> -Ethyl-2-pyrrolidon
<b>NF</b>	Nanofiltration
<b>NIPS</b>	„Non-solvent induced phase separation“
<b>NMP</b>	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
<b>NMR</b>	„Nuclear magnetic resonance“
<b>PAA</b>	Polyacrylsäure
<b>PAAm</b>	Polyacrylamid
<b>PAN</b>	Polyacrylnitril
<b>PDI</b>	Polydispersitätsindex
<b>PEG</b>	Polyethylenglykol
<b>PEI</b>	Polyethylenimin
<b>PES</b>	Polyethersulfon
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>PoU</b>	„Point-of-Use“
<b>ppm</b>	„Parts per million“
<b>PSU</b>	Polysulfon

<b>PSU<sub>Cl</sub></b>	Chlormethyliertes Polysulfon
<b>PSU<sub>N3</sub></b>	Azidomethyliertes Polysulfon
<b>PVP</b>	Polyvinylpyrrolidon
<b>PVDF</b>	Polyvinylidenfluorid
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>RO</b>	Umkehrosmose („Reverse osmosis“)
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>TFC</b>	Dünnschichtkomposit („Thin-film composite“)
<b>TOC</b>	„Total organic carbon“
<b>UF</b>	Ultrafiltration
<b>UV/Vis</b>	Ultravioletter und sichtbarer Bereich des Lichtspektrums

## Symbolverzeichnis

<b>[<math>\eta</math>]</b>	Grenzviskosität
<b>A</b>	Fläche
<b>c</b>	Konzentration
<b>D</b>	Polydispersitätsindex
<b>DF</b>	Funktionalisierungsgrad
<b>DP</b>	Polymerisationsgrad
<b>E</b>	Energie
<b>eq</b>	Molares Äquivalent
<b>h</b>	Höhe
<b>I</b>	Stromstärke
<b>K</b>	Mark-Houwink-Parameter
<b>K<sub>F</sub></b>	Freundlich-Koeffizient
<b>K<sub>L</sub></b>	Langmuir-Koeffizient
<b>L</b>	Länge
<b>M</b>	Molare Masse
<b>m</b>	Masse
<b>M<sub>n</sub></b>	Zahlenmittel der molaren Masse eines Polymers
<b>mol%</b>	Molprozent
<b>M<sub>v</sub></b>	Viskositätsmittel der molaren Masse eines Polymers
<b>M<sub>w</sub></b>	Gewichtsmittel der molaren Masse eines Polymers
<b>n</b>	Stoffmenge
<b>p</b>	Druck
<b>P</b>	Membranpermeabilität
<b>q</b>	Beladung
<b>r</b>	Radius
<b>t</b>	Zeit
<b>V</b>	Volumen
<b>V<sub>m</sub></b>	Molares Volumen

<b>w</b>	Massenanteil
<b>wt%</b>	Gewichtsprozent
<b>w/v%</b>	Gewicht/Volumenprozent
<b><math>\alpha</math></b>	Mark-Houwink-Parameter
<b><math>\delta</math></b>	Hansen-Löslichkeitsparameter
<b><math>\epsilon</math></b>	Dielektrizitätskonstante
<b><math>\epsilon_0</math></b>	Elektrische Feldkonstante
<b><math>\epsilon_r</math></b>	Relative Permittivität
<b><math>\zeta</math></b>	Zeta-Potential
<b><math>\eta</math></b>	Dynamische Viskosität
<b><math>\rho</math></b>	Dichte
<b><math>\Phi</math></b>	Membranporosität
<b><math>\bar{M}</math></b>	Gemittelte molare Masse

## 1 Einleitung

Wasser ist die Grundlage für jegliches Leben auf der Erde, weshalb der Schutz dieser essenziellen Ressource für die Erhaltung von Ökosystemen und die Sicherstellung des Zugangs zu sauberem Wasser wichtige Themen sind, welche trotz bereits langanhaltender Bemühungen noch immer relevant sind.<sup>[1]</sup>

Durch die verstärkte Industrialisierung und Urbanisierung der heutigen Zeit ergeben sich zunehmend Probleme durch den Eintrag von schädlichen Stoffen in Gewässer. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang neben mangelhaften sanitären Situationen<sup>[2]</sup> anorganische Spezies wie eine Reihe von Schwermetallen, welche oft in industriellen Abwässern anfallen<sup>[3,4]</sup>, oder organische Verbindungen, welche durch den zunehmenden Gebrauch von Medikamenten für Menschen und Nutztiere anfallen.<sup>[5]</sup>

Diese Situation sorgt für ökologische Probleme durch die Bioakkumulation solcher Stoffe in Organismen, die Konsequenzen für Flora und Fauna nach sich zieht und letztlich das Ökosystem und damit Nahrungsquellen<sup>[6]</sup> und Lebensräume<sup>[7]</sup> gefährdet. Auch direkte Effekte für den Menschen müssen in Betracht gezogen werden, da die wiederholte Exposition mit solchen Stoffen zu chronischen und akuten Krankheiten führen kann.<sup>[8]</sup>

Neben der ökologischen ist auch die ökonomische Problematik relevant, da viele Übergangsmetalle, welche durch den Eintrag in Gewässer verloren gehen, auch potenziell wiederverwendet werden könnten und so kosteneffizienter und ressourcenschonender produziert werden könnte.<sup>[9]</sup>

Konventionelle Verfahren zur Regenerierung von belasteten Gewässern existieren seit geraumer Zeit und verfolgten meist das Ziel einer kostengünstigen und ergebnisorientierten Entfernung von Schwermetallen. Neben diesen gab es in den letzten Dekaden einige neuartige Ansätze, welche die Schwächen älterer Methoden minimieren sollten.

Verfahren wie Koagulation, Flotation oder Fällung bestechen durch ihre simple Anwendung, da lediglich der pH-Wert eingestellt oder den Trennvorgang einleitende Mittel zum zu behandelnden Medium gegeben werden müssen.<sup>[4,10]</sup> In größeren Maßstäben sind jedoch erhebliche Mengen dieser Chemikalien von Nöten und anschließend anfallende toxische Schlämme müssen abgetrennt und weiterverarbeitet werden.

Für geladenen Spezies wie Schwermetallionen stellen Ionenaustauscher weiterhin eine gängige Methode dar, die keine Schlämme als Nebenprodukte produziert und eine hohe Effizienz besitzt, jedoch auch hohe Initialkosten mit sich bringt.<sup>[11]</sup> Auch Adsorbermaterialien, welche synthetischer und natürlicher Natur sein können, bieten eine Option zur Wasseraufbereitung. Besonders die Sorption mit Biomaterial wie Algen, Hefen, Biopolymere oder Überreste landwirtschaftlicher oder industrieller Prozesse hat in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen.<sup>[12]</sup> Limitierender Faktor in diesen Prozessen ist jedoch der Stofftransport der abzutrennenden Komponente, welcher diffusionskontrolliert ist und somit hohe Kontaktzeiten erfordert.<sup>[13]</sup>

Ein weiteres Verfahren stellt die Membrantechnik dar, welche in der Wasseraufbereitung und Entsalzung bereits etabliert ist.<sup>[14]</sup> Membranverfahren wie Mikro- und Ultrafiltration (MF und UF), welche ausschließlich auf einem Größenausschluss basieren eignen sich für die Entfernung von niedermolekularen Spezies wie Metallkationen nicht, da die Porengröße der Membran einen Siebeffekt nicht zulässt. Hierfür bedarf es zusätzlicher Behandlungsschritte der zu filtrierenden Lösung wie die Komplexierung mit Polyelektrolyten oder die Bildung von Mizellen.<sup>[15,16]</sup>

Die Verfahren der Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (RO) bieten sich für solche Anwendungen an.<sup>[17]</sup> Nanofiltrationsmembranen verschiedener unbehalteter Materialien,<sup>[18]</sup> aber auch Ansätze über Dünnschichtkompositmembranen (TFC)<sup>[19]</sup> sind in der Literatur bereits bekannt. Hierbei muss jedoch ein hoher Druck angewandt werden, um einen zufriedenstellenden Durchsatz zu erzielen, wodurch sich diese Prozesse als energie- und somit kostenintensiv darstellen.

Ein neuartiger Ansatz, der verfolgt die Vorteile von druckgetriebenen Membranprozessen und die selektive Bindung von beispielsweise Ionenaustauschern oder Adsorbermaterialien zu kombinieren, ist der Einsatz von Membranadsorbern.<sup>[20]</sup> Dabei handelt es sich um Membranen, bestehend aus oder beschichtet mit Materialien, die eine gezielte Affinität für abzutrennende Stoffe oder Stoffgruppen aufweisen, oder die Bindungsfähigkeit der Membran durch unspezifisches Bindungsvermögen erhöht. Das Problem der Diffusionskontrolle kann hierdurch umgangen werden, da der eingesetzte Druck und die somit resultierende Konvektion eine zusätzliche Triebkraft darstellt, welche den Stofftransport in die Poren der Membran verstärkt.<sup>[21]</sup>

## 2 Zielsetzung

Die Trennleistung von UF-Membranen wird lediglich durch die oben liegende Trennschicht bestimmt.<sup>[22]</sup> Um die darunter liegende Stützstruktur auch effektiv zu nutzen und das Problem der Verschmutzung von Trinkwasser durch Schwermetalle anzugehen, wurde die Entwicklung von Membranadsorbern angestrebt, welche die Fähigkeit besitzen Metallionen aus wässrigen Systemen im Durchfluss zu binden. Die hohen Volumenströme durch UF-Membranen sollten hierbei mit einer hohen Bindungskapazität gekoppelt werden, um die Vorteile beider Ansätze in einem kombinierten System zu erhalten. Weiterhin sollte eine Regenerierbarkeit der Membranadsorber gegeben sein.

Dies sollte durch den Aufbau einer Adsorberschicht in der Porenstruktur erreicht werden. Zur Erzeugung dieser wurde ein Ansatz im Sinne einer „Click“-Reaktion gewählt, um das Membranpolymer mit bindungsfähigen Funktionalpolymeren zu verknüpfen; konkret die 1,3-dipolarophile Cycloaddition zwischen Alkin- und Azidgruppen.<sup>[23]</sup> Die Entwicklung mehrerer Funktionalpolymere für den Aufbau einer Bibliothek, dessen Vertreter gezielt für unterschiedliche Probleme eingesetzt werden können, stellte einen Lösungsansatz für die Vielfältigkeit der auftretenden Kontaminationen dar.

Diese Membranadsorber sollten unter anderem Anwendung als „Point-of-Use“-Systeme (PoU) finden, welche eine direkte Aufreinigung vor Ort beispielsweise in Haushalten ermöglichen. Da konventionelle Adsorbermaterialien und Methoden aufgrund ihrer hohen Kontaktzeiten nur geringe Volumenströme erlauben und somit groß dimensioniert werden müssten, eignen sich diese nicht dafür. Durch die Konvektion innerhalb der Membran sollte dieses Problem behandelt werden.

Diese Arbeit stellte einen Teil des Projektes POLINOM (Polyvalente Trennung durch flexible Integration aktiver Oberflächen in Membranen) dar, welches im Zuge der Fördermaßnahme MachWas (Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft), gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), entwickelt wurde.<sup>[24]</sup> Dementsprechend sollten die in dieser Arbeit hergestellten Membranadsorber einen Teil eines vielfältigen Portfolios an Membranadsorbern darstellen. Die Kombination dieser mit weiteren Lösungsansätzen des Projektes sollte eine Orthogonalität erzeugen, die die Anpassung an vielfältige Probleme ermöglicht. Die Inkorporation von porösen Adsorberpartikeln und somit die



Generierung von Mixed-Matrix-Membranen (MMM)<sup>[25,26]</sup> stellt einen dieser Ansätze dar, um zusätzlich zu Schwermetallen Mikroschadstoffe wie Medikamentenreste zu entfernen.

### 3 Theoretischer Hintergrund

#### 3.1 Membrantechnik

##### 3.1.1 Ultrafiltration

Betrachtet man Membranen synthetischer Herkunft lassen sich diese in poröse und nicht poröse, dichte Membranen einteilen. Membranen, welche zumindest zu einem Teil poröser Art sind, lassen sich nun weiter kategorisieren in isotropische und anisotropische Membranen. Zur Art der anisotropischen Membranen gehören auch heutige UF-Membranen. Die Zuweisung einer Membran zu einer druckgetriebenen Prozessart findet basierend auf der Unterscheidung von Porengröße und damit zurückhaltbarer Partikelgröße statt. UF-Membranen weisen typischerweise Porengrößen zwischen 2 und 100 nm auf und werden hauptsächlich zur Filtration von Viren, Peptiden, Kolloiden oder andere Moleküle in dieser Größenordnung via Größenausschluss eingesetzt.<sup>[27]</sup> **Abbildung 1** verknüpft die Partikel- bzw. Molekülgröße der zu trennenden Spezies mit üblichen Druckdifferenzen zwischen Feed- und Permeatseite der verschiedenen Membranprozesse.

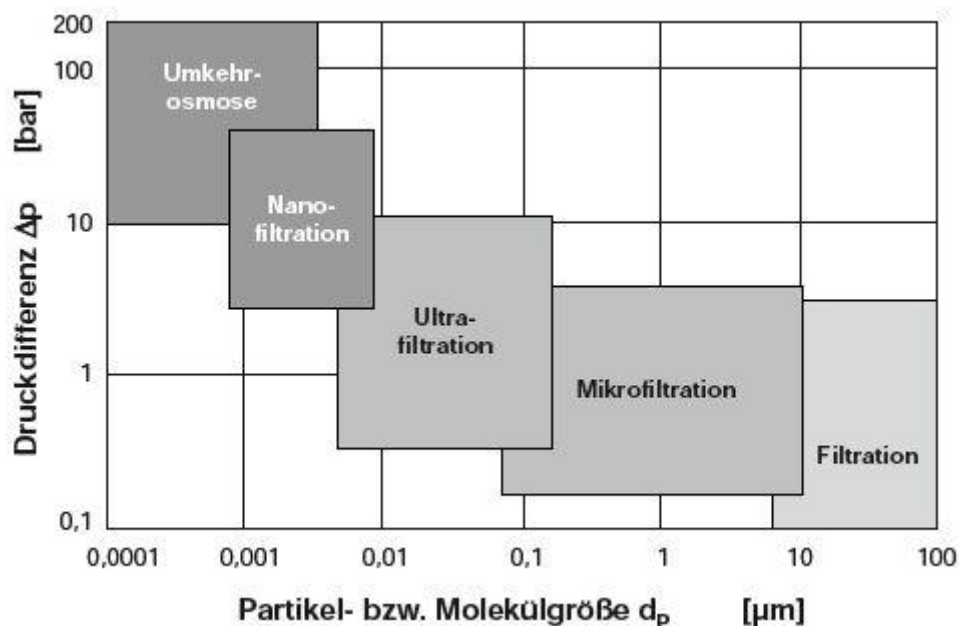


Abbildung 1 Übersicht der druckgetriebenen Membranprozesse und Einteilung nach Größe der filtrierbaren Spezies und üblicherweise verwendete Drücke.<sup>[28]</sup>

Die Geschichte von UF-Membranen geht zurück bis zum frühen 20. Jahrhundert,<sup>[29]</sup> jedoch waren erst nach 1920 UF- und MF-Membranen gefertigt aus Nitrocellulose kommerziell für den Labormaßstab verfügbar und bis zur industriellen Anwendung brauchte es weitere Dekaden bis anisotropische Membranen gefertigt aus Celluloseacetat 1963 von Loeb und Sourirajan entwickelt wurden<sup>[30]</sup> und kommerzielle Vertreter das Potenzial dieser Anwendungen erkannten. Die in diesem

Zuge für die Membranherstellung verwendeten Polymere (Polyacrylnitril (PAN), Polysulfon (PSU), Polyvinylidenfluorid (PVDF)) sind bis heute noch gängig.<sup>[31]</sup>

Um die Leistung von UF-Membranen zu verbessern, wurden bereits viele Ansätze verfolgt, welche sich für gewöhnlich in eine der folgenden Kategorien einteilen lassen:

- Prämodifizierung des Polymers vor der Membranherstellung
- Zugabe von Additiven für den Herstellungsprozess
- Postmodifizierung der Membranoberfläche<sup>[32]</sup>

Eine Methode, welche potenziell für die Prä- und Postmodifizierung in Frage kommen kann und große Fortschritte in der Materialwissenschaft mit sich brachte, soll im Abschnitt **3.2** diskutiert werden.

#### **3.1.2 Membranherstellung durch Phaseninversion**

Der von Loeb und Sourirajan verfolgte Herstellungsprozess für UF-Membranen beinhaltet das Verfahren der Phaseninversion, welcher noch heute für die Herstellung verschiedenartiger poröser und dichter Membranen herangezogen und weiterentwickelt wird.

Das Prinzip der Phaseninversion basiert auf dem Phänomen der Entmischung eines Polymers, welches sich zuvor in einer thermodynamisch stabilen Lösung, der Gießlösung, befand. Zur Beschreibung von Polymerlösungen wird dabei das Flory-Huggins-Modell herangezogen.<sup>[33]</sup> Die Affinität zwischen Lösemittel und gelöstem Polymer in dieser Lösung kann mit Hilfe der Hansen-Löslichkeitsparameter ausgedrückt werden, welche die kohäsive Energie  $E$  jeder Komponente in drei Termen ausdrückt, die die intermolekularen Wechselwirkungen repräsentieren. Die Kohäsionsenergie  $E$  in einem polymeren System bezogen auf das molare Volumen  $V_m$  ergibt sich dabei folgendermaßen (**Formel 1**).

$$\delta^2 = \frac{E}{V_m} = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Formel 1}$$

Mit:

$\delta^2$ : Kohäsive Energiedichte [ $\frac{J}{m^3}$ ]

E: Kohäsionsenergie [ $\frac{J}{mol}$ ]

$V_m$ : Molares Volumen [ $\frac{m^3}{mol}$ ]

$\delta_d^2$ : Löslichkeitsparameter aufgrund von Dispersionskräften [ $\frac{J}{m^3}$ ]

$\delta_p^2$ : Löslichkeitsparameter aufgrund von polaren Kräften [ $\frac{J}{m^3}$ ]

$\delta_h^2$ : Löslichkeitsparameter aufgrund von Wasserstoffbrückebindungen [ $\frac{J}{m^3}$ ]<sup>[34]</sup>

Komponenten mit wenig Differenz in ihren Löslichkeitsparametern haben dementsprechend eine hohe Affinität zueinander.

Ausgehend von dieser stabilen Lösung kann nun eine Entmischung auf verschiedene Wege eingeleitet werden, wobei in diesem Zusammenhang die Nicht-Lösemittelinduzierte Phasenseparation (*engl.* „non-solvent induced phase separation“ NIPS) fokussiert werden soll.

Hierfür wird die Gießlösung mit einer definierten Schichtdicke mit Hilfe eines Rakels auf ein geeignetes Substrat aufgetragen, wobei es sich meist um Glas oder Vlies handelt. Dieser Film wird nun in ein Bad, welches das Nicht-Lösemittel enthält, eingetaucht. Dabei muss die Mischbarkeit zwischen Lösemittel und Nicht-Lösemittel gegeben sein, sodass ein Lösemittelaustausch in den Film und aus dem Film heraus stattfindet und das zuvor stabile System zwei separierte Phasen bildet. Die anschließend ausgefallene Membran kann in weiterführenden Schritten gewaschen, getrocknet und verarbeitet werden.<sup>[35]</sup>

Der Vorgang der Phasenseparation kann mit Hilfe eines ternären Phasendiagramms wie in **Abbildung 2** gezeigt veranschaulicht werden.

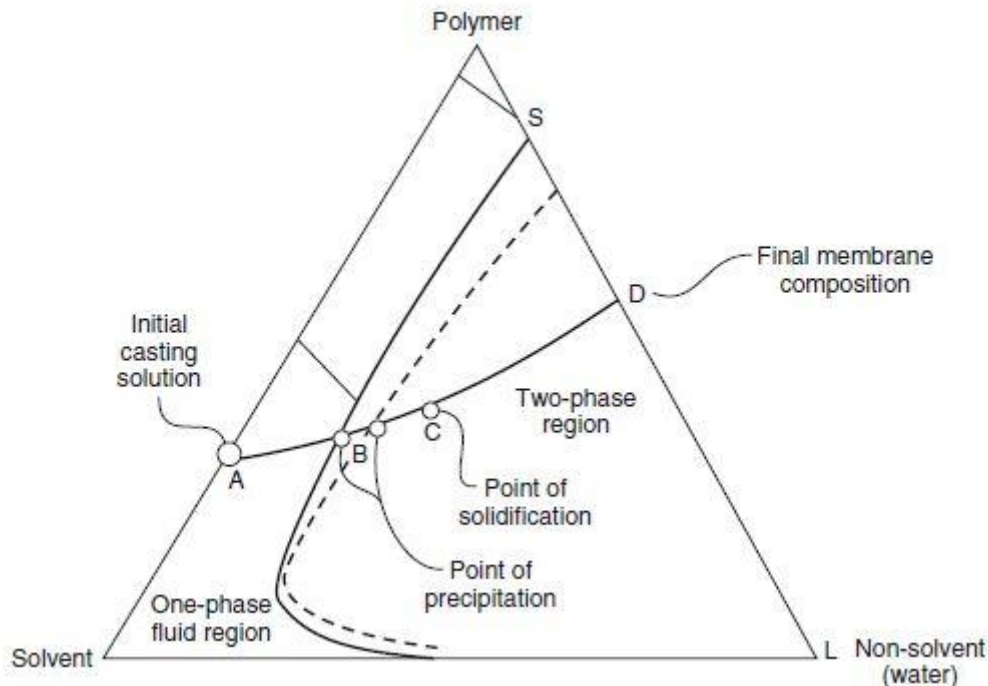


Abbildung 2 Theoretische Darstellung des NIPS-Prozesses im ternären Phasendiagramm mit Wasser als Nicht-Lösemittel. Die Linie, welche die Punkte A bis D verbindet, stellt den Prozess der Fällung mit der Zeit dar. Die durchgezogene Binodallinie trennt das Ein- und Zweiphasengebiet und umrahmt mit der gestrichelten Spinodallinie den metastabilen Bereich.<sup>[27]</sup>

Jede Ecke des Dreiecksdiagramms stellt eine Reinkomponente des Systems dar, sodass ein beliebiger Punkt im Diagramm einer Zusammensetzung zugeordnet werden kann. Die Binodale, welche den einphasigen und zweiphasigen Bereich, trennt ist als durchgezogene Linie dargestellt und wird von der gestrichelten Spinodale gefolgt, sodass der Bereich zwischen Binodale und Spinodale als metastabil identifiziert werden kann.<sup>[22]</sup>

Betrachtet man die Linie, welche durch die Punkte A bis D läuft, lässt sich der Vorgang der Membranherstellung schrittweise verfolgen. Ausgehend von Punkt A, welcher die initiale Zusammensetzung der Gießlösung darstellt, bewegt sich der Zustand der Lösung durch den beginnenden Austausch von Lösemittel und das Eindringen von Nicht-Lösemittel weiter in Richtung Zweiphasengebiet.

Beim Überschreiten von Punkt B beginnt die Fällung. Diese findet im metastabilen Zustand noch nicht durch einen geringen örtlichen Unterschied in der Zusammensetzung statt, jedoch stellen spontan gebildete Nukleationskeime, welche eine Zusammensetzung repräsentativ für die gegenüberliegende Grenze der Mischungslücke besitzen einen ausreichend großen Gradienten dar, um die Fällung zu initiieren. Letztlich bildet sich eine Art Dispersion dieser wachsenden Nukleationskeime in der Phase mit entgegengesetzter Konzentration. Welche Phase polymerreich ist hängt dabei davon ab, ob das Zweiphasengebiet links oder rechts

des kritischen Punktes (Berührungspunkt von Binodale und Spinodale) erreicht wurde. Wurde die Mischungslücke linksseitig ausgehend von einer wenig stark konzentrierten Polymerlösung erreicht, bildet die polymerreiche Phase die Nukleationskeime. Es bildet sich eine latexartige Membran mit geringer mechanischer Stabilität.<sup>[22]</sup> Ausgehend von einer konzentrierteren Gießlösung bildet die polymerarme Phase die Nukleationskeime, welche später die Poren der Membran darstellen. Man nennt diesen Vorgang Keimbildung und Wachstum (*engl.* „nucleation and growth“).<sup>[36]</sup>

Überschreitet die Zusammensetzung den ebenfalls mit B gekennzeichneten Punkt lokalisiert an der Spinodale, bevor eine Bildung von Keimen stattfand, folgt die Fällung dem Mechanismus der spinodalen Entmischung (*engl.* „spinodal decomposition“). Ein System, dessen Zusammensetzung sich innerhalb des Bereichs der Spinodale befindet, ist im Gegensatz zum System im metastabilen Bereich nicht unanfällig für geringe Konzentrationsfluktuationen. Diese Fluktuationen nehmen mit der Zeit periodisch stärkere Ausmaße an, sodass die daraus resultierenden Diffusionsprozesse dazu führen, dass die Konzentrationsgradienten an Polymer für benachbarte Regionen immer größer werden und sich letztlich eine Membran mit spitzenartiger Struktur ausbildet.<sup>[22,37]</sup> Welcher Mechanismus zum Tragen kommt hängt letztlich von kinetischen Faktoren ab, da die Bildung von Nukleationskeimen der bestimmende Schritt ist, das System sich aber lang genug im metastabilen Bereich befinden muss für deren Auftreten.

Nach weiterem Lösemittelaustausch angekommen an Punkt C beginnt das ausgefallene Polymer sich zu verfestigen und die Struktur sich zu fixieren. Punkt D stellt das vollständige Gleichgewicht der beiden Phasen nach vollendetem Lösemittelaustausch dar, wobei beachtet werden muss, dass die fertige Membran durch den Punkt S definiert wird, welcher sich im Einphasengebiet befindet und die polymerarme flüssige Phase befindlich in den Poren durch den Punkt L.<sup>[27]</sup>

Wie zuvor bereits erwähnt kommen im Hinblick auf die finale Membranstruktur neben thermodynamischen Aspekten auch kinetische Faktoren zum Tragen, da der Erklärungsansatz durch das ternäre Phasendiagramm theoretischer Natur ist und den Prozess der Fällung nicht vollständig abbilden kann. Die Fällung ist neben den bereits diskutierten Aspekten abhängig vom Ort im Membranquerschnitt. Da nach Eintauchen des Films in das Fällbad zuerst die oberste mikroporöse Schicht gebildet wird, ist eine Diffusion des Nicht-Lösemittels anschließend erschwert und die

Geschwindigkeit der Fällung nimmt mit größerer Distanz zur obersten Membranschicht ab. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist weiterhin von der Viskosität des Mediums abhängig. Dies führt dementsprechend zu erhöhter Porengröße, da die zuvor diskutierten Nukleationskeime mehr Zeit für das Wachstum haben und letztlich entsteht so eine asymmetrische Membranstruktur.<sup>[22,27]</sup>

Die Charakteristika der resultierenden Membran in einem Fällungsprozess sind von weiteren Faktoren abhängig, welche zur besseren Kontrolle der Membranmorphologie eingestellt werden können. Die Zusammensetzung der Gießlösung beeinflusst die Fällung in mehreren Aspekten, da einerseits die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösemittel eine Fällung erleichtert oder erschwert und weiterhin die Polymerkonzentration der Gießlösung wie zuvor bereits diskutiert die Porosität beeinflusst. Eine hohe Polymerkonzentration erhöht zudem die Viskosität der Lösung, was den Diffusionsprozess verlangsamt.

Ebenfalls erwähnt wurde bereits die Notwendigkeit der Mischbarkeit von Lösemittel und Nicht-Lösemittel, doch die Wahl der Kombination der beiden Mittel kann die Membranmorphologie durch den Einfluss auf die Fällgeschwindigkeit auch beeinflussen. Dies lässt sich durch die Zugabe von Lösemittel zum Fällbad einstellen.

Ein Aspekt, der in **3.1.1** erwähnt wurde, ist die Beeinflussung der Membranmorphologie durch die Zugabe von Additiven. Dabei kann es sich um ein Cosolvens oder geringe Mengen von Nicht-Lösemittel handeln, welche direkt zur Gießlösung gegeben werden und analog zur Zugabe von Lösemittel zum Fällbad die Fällgeschwindigkeit beschleunigen oder verlangsamen. Weiterhin sind auch Additive polymerer Natur gängig, welche als porenformende Mittel, aber auch zur Erhöhung der Hydrophilie dienen können.

Zuletzt bilden äußere Aspekte die letzte Gruppe von Einflüssen. Diese schließt die Umgebungs- und Fällbadtemperatur, die Luftfeuchtigkeit und die Zeit, die die gerakelte Gießlösung der Atmosphäre ausgesetzt ist, ein. Während die Temperatur sich hauptsächlich auf die Thermodynamik auswirkt, da die Mischbarkeit eine Funktion dieser ist, bestimmen die restlichen Faktoren wie viel Wasser bereits vor der eigentlichen Immersion in den Film eindringen kann. Dies hat Auswirkungen auf die Eigenschaften der obersten Schicht und dementsprechend auf die eigentliche Fällung und Anisotropie der Membran.<sup>[35]</sup>

### 3.2 „Click“-Chemie

Bei „Click“-Reaktionen handelt es sich um eine Reihe von Synthesemethoden, welche die folgenden Kriterien erfüllen:

- Modular
- Breites Anwendungsgebiet
- Sehr gute Ausbeuten
- Keine oder unbedenkliche Nebenprodukte, welche leicht zu entfernen sind
- Stereospezifisch (jedoch nicht zwingend enantioselektiv)
- Einfache Reaktionsbedingungen (ohne Wasser- oder Luftausschluss)
- Leicht zugängliche Edukte
- Nutzung von keinem oder harmlosen Lösemitteln
- Simple Isolierung des Produkts

Diese Klassifizierung wurde 2001 von Kolb, Finn und Sharpless eingeführt, um Reaktionstypen wie die nucleophile Öffnung von gespannten Ringsystemen, Cycloadditionen oder die Chemie der Schutzgruppen zu bündeln und so das Potenzial dieser Methoden zum Aufbau von komplexen Systemen durch simple Vorgänge zu unterstreichen.<sup>[38]</sup>

„Click“-Reaktionen sind für die Materialwissenschaft von großer Bedeutung, da diese eine gute Methode bieten, um Oberflächen zu beschichten und so die Eigenschaften des Materials nachhaltig zu beeinflussen. Spezifisch für die Polymerchemie ist zu diesem Zwecke der Vorgang des Pfropfens (*engl.* „grafting“). Besonders der Vorgang des „grafting to“, welcher die Kupplung zweier Polymerarten beschreibt. Eines der Polymere stellt hierbei die Hauptkette dar, welche mit reaktiven Gruppen ausgestattet ist. An diese reaktiven Stellen werden Polymere der anderen Art geknüpft, sodass eine Art Polymerbürste zugänglich ist (**Abbildung 3**).<sup>[39]</sup>

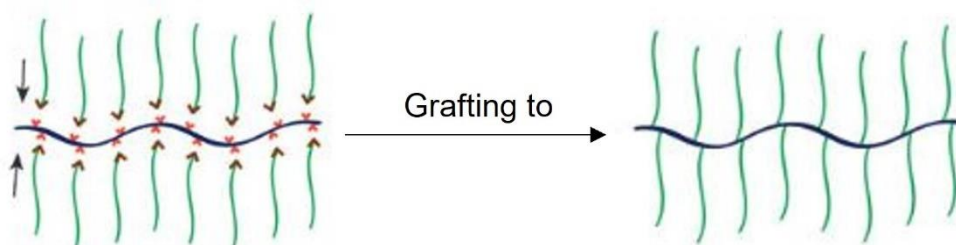


Abbildung 3 Vereinfachte Darstellung des „grafting to“-Prozesses. Die blaue Linie stellt die Hauptkette mit funktionellen Gruppen (rot) dar. Die schwarzen Gruppen stellen die Reaktionspartner für die Kupplung der grünen Seitenketten dar.<sup>[40]</sup>



Dies bietet den Vorteil, dass die Kettenlänge, Struktur und die Eigenschaften des aufgepfropften Polymers zuvor modelliert und so der gewünschte Effekt kontrolliert werden kann.<sup>[41]</sup>

Der modulare Charakter der „Click“-Chemie bietet dementsprechend Möglichkeiten für zur Kupplung kompatible, reaktive Gruppen. Beispiele hierfür sind die Thiol-Michael-Addition<sup>[42]</sup>, welche eine ungesättigte Bindung zweier Kohlenstoffe und ein Thiol benötigt. Mit dieser Methode konnten bereits Hydrogele zugänglich gemacht werden, welche „Anti-Fouling“-Beschichtungen für TFC-Membranen bildeten.<sup>[43,44]</sup> Die bereits erwähnte Huisgen-Reaktion<sup>[23]</sup> zwischen Alkin- und Azidgruppe, welche in Kombination mit einem Kupferkatalysator die Kriterien einer „Click“-Reaktion erfüllt,<sup>[45]</sup> stellt die wohl am häufigsten verwendete Reaktion ihrer Art dar und besitzt ein breites Anwendungsgebiet, das die Funktionalisierung von anorganischen Oberflächen und Partikeln<sup>[46,47]</sup> aber auch den Aufbau von Dendrimeren<sup>[48]</sup> und die Modifizierung von Membranoberflächen beinhaltet.<sup>[49]</sup>

### 3.3 Adsorption

Adsorption stellt den Prozess einer Anreicherung von Ionen, Atomen oder Molekülen aus einer Flüssigkeit oder einem Gas an einer Oberfläche dar. Man unterscheidet dabei zwischen der Physisorption, welche auf schwachen Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Kräften beruht und Chemisorption, welche sich dadurch auszeichnet, dass eine chemische Bindung zwischen Oberfläche und Adsorbat geknüpft wird. Dementsprechend ist die Chemisorption nicht ohne den Aufwand von höheren Energiebeträgen reversibel. Das Pendant zur Adsorption, also der Vorgang der Ablösung besagter Spezies von der Oberfläche wird Desorption genannt.

Um das Verhalten eines spezifischen Adsorbats mit einem Adsorbens zu charakterisieren, werden Adsorptionsisothermen herangezogen, welche die Beladung  $q$  als Funktion der Gleichgewichtskonzentration  $c$  oder im Falle von Gasen des Partialdrucks  $p$  des Adsorbats bei gleichbleibender Temperatur darstellen. Diese sind größtenteils empirischer Natur und können üblicherweise nicht universell für jedes System angewandt werden, sodass mehrere Modelle existieren.<sup>[50]</sup>

Die Langmuir-Isotherme setzt voraus, dass eine Adsorption nicht über eine Monolage auf der Oberfläche hinausgeht und alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind. Weiterhin existieren nach diesem Modell keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen oder Atomen des Adsorbats.<sup>[51]</sup>

Ein weiteres Modell, das in diesem Zusammenhang genannt werden soll, ist die Freundlich-Isotherme, die einen logarithmischen Anstieg der Adsorptionseenthalpie mit steigender Beladung voraussetzt.<sup>[52]</sup>

### 3.3.1 Membranadsorber

Membranadsorber sind eine Klasse von Membranen, welche eine Kombination von Membrantechnik und Affinität zu einer Stoffgruppe darstellen. Dies ermöglicht die Zurückhaltung von Spezies, welche die Porengröße der Membran unterschreiten und behandelt die Herausforderung einer Selektivität bei Membranprozessen, welche auf dem Siebeffekt basieren. Dementsprechend basieren Membranadsorber meist auf MF- oder UF-Membranen, sodass hohe Flüsse mit der spezifischen Abtrennung gekoppelt werden können. Diese hohe Flussrate bei erfolgreicher Adsorption wird durch die konvektive Natur von Membranprozessen ermöglicht, welche den Stofftransport verglichen mit rein diffusionskontrollierten Prozessen begünstigt.<sup>[53],[54]</sup>

Die Generierung von Membranadsorbern erfolgt entweder durch die Nachbehandlung von bereits geformten Membranen oder durch die Herstellung von Membranen aus Materialien, welche gewünschte Eigenschaften besitzen. Die Nachbehandlung von fertigen Membranen erfolgt meist durch eine chemische Reaktion mit an der Oberfläche befindlichen Gruppen. In diesem Zusammenhang ist auch die zuvor diskutierte Methode des „grafting“ relevant, welches auch photochemisch induziert erfolgen kann und beispielsweise MF-Membranen mit hoher Proteinaffinität aus Polypropylen durch die Modifizierung mit Polyacrylsäure generierte.<sup>[55]</sup>

Bei der Herstellung von Membranadsorbern aus Materialien, die eine Affinität aufweisen, lassen sich zwei Arten identifizieren. Diese können einerseits aus Material, welches die Membranmatrix darstellt und von Grund auf adsorbierende Eigenschaften besitzt, geformt sein oder es können Additive zugegeben worden sein, welche die adsorbierenden Eigenschaften mit sich bringen. Dies können beispielsweise funktionalisierte Mikropartikel oder Nanopartikel auf Basis von Zeolithen sein.<sup>[26,56,57]</sup> Betrachtet man Membranadsorber ohne Additive lassen sich allein für die Entfernung von Schwermetallen verschiedenartige Beispiele finden, wie Membranen aus dem Biopolymer Chitosan<sup>[58]</sup> oder Graphenoxid.<sup>[59]</sup>

### 3.4 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) stellt eine Analysemethode dar, mit der gelöste Moleküle aufgrund ihrer Größe voneinander getrennt werden können und

diese bestimmt werden kann. Sie ist eine Form der Flüssigchromatographie und wird für die Charakterisierung von Polymeren verwendet. Möglich ist dies durch poröses, partikuläres Säulenmaterial, welches die untersuchten Makromoleküle voneinander trennt, da kleinere Vertreter häufiger in die Poren der stationären Phase eindringen und somit länger zurückgehalten werden und später eluieren.<sup>[60,61]</sup>

Nach Fraktionierung der untersuchten Polymerprobe durchläuft das Eluat einen Detektor, welcher die Konzentration ermittelt. Dabei kommen beispielsweise Brechungsindex- oder falls anwendbar UV-Detektoren zum Einsatz. Durch die Quantifizierung der Polymerfraktionen lassen sich verschiedene gemittelte Molmassen für die Probe definieren. Zu nennen sind dabei die zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  und die gewichtsmittlere Molmasse  $M_w$ . Weiterhin lässt sich eine Verteilungsfunktion und der Polydispersitätsindex (PDI)  $D$  ermitteln, welcher das Verhältnis von  $M_n$  und  $M_w$  wiedergibt.

Auf die Molekülgröße lässt sich durch zwei Kalibrationsarten schließen. Die molekülspezifische Kalibration basiert auf der eng verteilten, bekannten Molekulargewichtsverteilung eines Polymers graphisch dargestellt als Funktion des Elutionsvolumens. Dieses Molekulargewicht lässt sich auf das unbekannte Polymer übertragen, jedoch setzt dies voraus, dass das untersuchte Polymer eine Molmassenverteilung aufweist, welche im Bereich der Kalibration liegt. Weiterhin sorgt eine Ähnlichkeit der beiden Polymere für ein genaueres Ergebnis, was den Anwendungsbereich solch einer Kalibration einengt, da nicht für jedes unbekannte Polymer auch ein passender Standard zur Verfügung steht. Die Architektur des unbekanntes Polymers spielt ebenfalls eine Rolle, da durch diese Methode kein Zusammenhang des Elutionsvolumens mit der Molmasse hergestellt wird, sondern mit dem hydrodynamischen Volumen. Für nicht-lineare Polymere kann dieses bei gleicher Molmasse jedoch abweichen.

Alternativ existiert eine „universelle Kalibration“, welche nicht substanzspezifisch ist und auf der Annahme beruht, dass das Produkt aus Grenzviskosität und Molmasse, welches als proportional zum hydrodynamischen Volumen angesehen werden kann, einen direkten Bezug zum Elutionsvolumen aufweist. Die Grenzviskosität beschreibt dabei den Beitrag des Polymers zur Viskosität der Lösung.<sup>[61]</sup> Benoit et al. fanden heraus, dass das Produkt aus Grenzviskosität und Molmasse verschiedener Standards logarithmisch aufgetragen als Funktion des Elutionsvolumens alle weitestgehend auf einer Gerade lagen, sodass bei bekannter Grenzviskosität auf die

Molmasse geschlossen werden kann.<sup>[62]</sup> Die doppelt logarithmische Auftragung der Grenzviskosität und des Molekulargewichts zeigt weiterhin einen Zusammenhang dieser beiden Größen auf, der durch die in **Formel 2** gezeigte Mark-Houwink-Gleichung beschrieben wird.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad \text{Formel 2}$$

Mit:

$[\eta]$ : Grenzviskosität  $[\frac{mL}{g}]$

M: Molmasse  $[\frac{g}{mol}]$

K,  $\alpha$ : Mark-Houwink-Parameter [ ]

Die Mark-Houwink-Parameter stellen Faktoren dar, welche das System aus Polymer und Lösemittel tiefergehend charakterisieren und können aus der Steigung der Gerade und dem Ordinatenabschnitt abgelesen werden.  $\alpha$  stellt einen Faktor dar, welcher die Form des Polymers in Lösung beschreibt. Liegt dieser bei  $\frac{1}{3}$  ist von einer nicht verformbaren Sphäre auszugehen, wohingegen ein Faktor von  $\frac{1}{2}$  ein flexibles Knäuel darstellt. Bei einem Faktor von 1 geht man von einem rigiden Stab aus. Der Faktor K gibt Auskunft über die Dimension der beschriebenen Form, die ein Polymer annimmt.<sup>[61]</sup> Die Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter kann bei experimenteller Messung über eine statistische Modellanpassung durchgeführt werden.<sup>[63]</sup> Um die universelle Kalibration anzuwenden, muss dementsprechend ein Viskositätsdetektor zusätzlich herangezogen werden, sodass in Kombination mit einem Detektor, der die Konzentration ermittelt, die Grenzviskosität bestimmt werden kann.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Synthese des Membranpolymers

Die verwendeten UF-Membranen wurden auf Basis von PSU hergestellt. Um die Membranen mit „click“-baren Gruppen auszustatten, wurde einerseits funktionalisiertes PSU mit unfunktionalisiertem PSU gemeinsam zu einer Gießlösung verarbeitet und weiterhin wurden ebenfalls Membranen hergestellt, welche nur aus funktionalisiertem PSU bestanden.

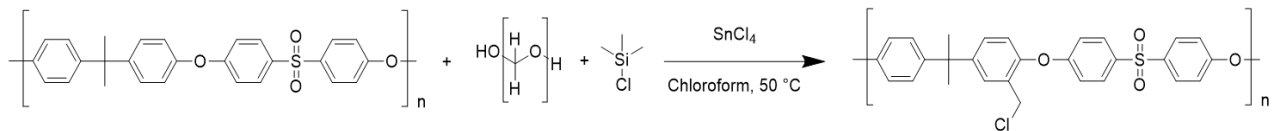
Die Herstellung solcher funktionalisierter Polymere basierte auf der Vorschrift von Xie et al.<sup>[64]</sup> In einer typischen Synthese wurden 6 g (13,55 mmol bezogen auf die Wiederholungseinheit) Polysulfon (Solvay, Udel 3500 P), welches zuvor im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C unter Luftausschluss mehrere Stunden vorgetrocknet wurde, verwendet. Das Polymer wurde im Inertgasgegenstrom zu 270 mL zuvor mit Inertgas ausgegastem Chloroform (99,8 %, Fisher Scientific) gegeben, sodass sich eine Konzentration von 1,5 wt% bezogen auf Polysulfon ergab. Die Mischung wurde gerührt und auf 50 °C geheizt, bis das Polymer vollständig gelöst war. Anschließend wurden 14,73 g (17,25 mL, 135,5 mmol) Trimethylchlorsilan ( $\geq 98$  %, Sigma-Aldrich) und 4,07 g (135,5 mmol) Paraformaldehyd (95 %, Sigma-Aldrich) unter Luftausschluss zur Lösung gegeben und die Reaktion durch die Zugabe von 0,353 g (0,158 mL, 1,35 mmol) Zinn(IV)-chlorid (98 %, Sigma-Aldrich) gestartet. In einer alternativen Versuchsreihe wurde mit Zinkchlorid (0,184 g, 1,35 mmol,  $\geq 98$  %, Sigma-Aldrich) als Katalysator gearbeitet. Die Lösung wurde für 72 h unter Rühren bei 50 °C gehalten und nach dem Abkühlen am Rotationsverdampfer auf etwa 200 mL eingengt. Anschließend wurde es über einen Faltenfilter filtriert und in Methanol (99,8 %, Fisher Scientific) unter starkem Rühren ausgefällt. Das so erhaltene Polymer wurde erneut in Chloroform gelöst und ein weiteres Mal in Methanol gefällt um zuletzt im Vakuum bei 60 °C getrocknet zu werden.

Im Zuge der Arbeit wurden weiterhin die anschließend in **Tabelle 1** gezeigten Parameter variiert.

*Tabelle 1 Variation der Reaktionsparameter bei der Chlormethylierung von Polysulfon.*

Zeit [h]	Katalysatormenge [mol%]	Polymerkonzentration [wt%]
48, 72, 96, 120	3,85, 10, 20	1,33, 1,5, 2

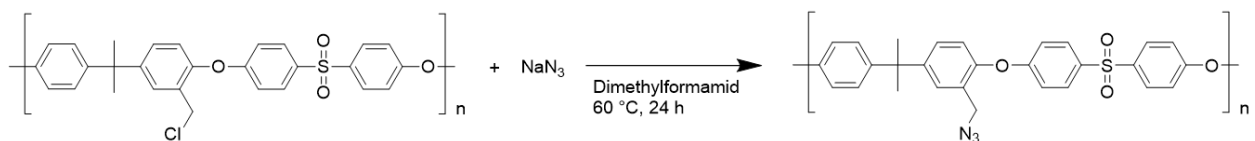
Die Reaktionsgleichung ist im nachfolgenden **Schema 1** dargestellt.



Schema 1 Chlormethylierung von Polysulfon, katalysiert mit Zinn(IV)-chlorid unter Einsatz von *p*-Formaldehyd und Trimethylsilylchlorid.

In einer weiterführenden Versuchsreihe wurde die nach vollendeter Reaktion eingeeengte Polymerlösung fraktioniert ausgefällt, um unlösliche Polymerfraktionen zu identifizieren und vom löslichen Teil des Polymers zu trennen. Nach dem Einengen der Reaktionslösung wurden 50 mL Methanol zugegeben und das daraufhin ausgefallene Polymer isoliert. Dieser Schritt wurde anschließend wiederholt, bis kein Ausfallen mehr zu beobachten war. Die so erhaltenen Fraktionen wurden im weiteren Verlauf getrennt analysiert und verarbeitet.

$^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie wurde für die Ermittlung des Funktionalisierungsgrades herangezogen (vgl. **5.1**), um stöchiometrisch notwendige Mengen an Natriumazid ( $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich) für die Substitution von Chlorid durch eine Azidgruppe zu ermitteln. Ersichtlich ist die Reaktion im **Schema 2**.



Schema 2 Substitutionsreaktion von chlormethyliertem PSU durch Azid.

Für die Azidierung wurde das chlormethylierte und im Vakuum bei  $60\text{ °C}$  vorgetrocknete Polymer unter Inertgasatmosphäre in *N,N*-Dimethylformamid ( $\geq 99,7\%$ , Fisher Scientific) gelöst. Dabei ergab sich eine finale Polymerkonzentration von  $5\text{ w/v}\%$ . Anschließend wurde basierend auf der durchschnittlichen molaren Anzahl an Chlormethylgruppen in jeder Wiederholungseinheit des Polymers Natriumazid im dreifachen Überschuss zugegeben und die Reaktion für  $24\text{ h}$  unter Rühren bei  $60\text{ °C}$  gehalten. Das durchschnittliche Molekulargewicht der chlormethylierten Polysulfons wurde nach folgender **Formel 3** bestimmt.

$$\bar{M}_{\text{PSUCl}} = M_{\text{PSU}} \left( 1 - \frac{\text{DF}_{\text{PSUCl}}}{100} \right) + M_{\text{PSUCl}} \left( \frac{\text{DF}_{\text{PSUCl}}}{100} \right) \quad \text{Formel 3}$$

Mit:

$\bar{M}_{\text{PSUCl}}$ : Gemittelte molare Masse der Wiederholungseinheit des chlormethylierten Polysulfons [ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ]

$M_{\text{PSU}}$ : Molare Masse der Wiederholungseinheit des Polysulfons [ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ]

$M_{\text{PSUCl}}$ : Molare Masse der Wiederholungseinheit des vollständig einfach chlormethylierten Polysulfons [ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ]

$\text{DF}_{\text{PSUCl}}$ : Per  $^1\text{H-NMR}$  ermittelter Funktionalisierungsgrad des chlormethylierten Polysulfons [%]

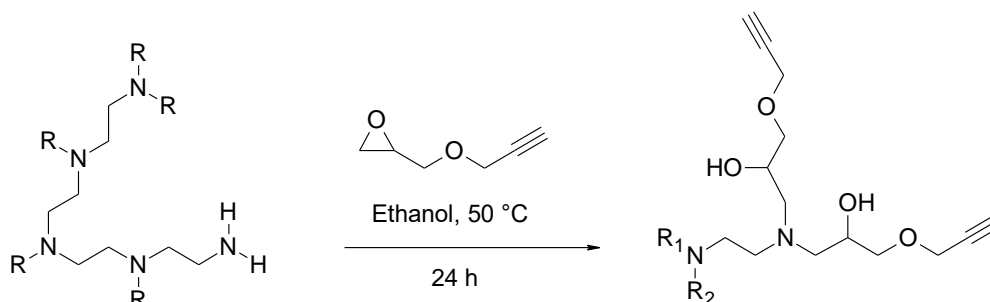
Als Beispiel soll hier eine Reaktion mit 7 g chlormethyliertem Polysulfon, welches einen Funktionalisierungsgrad von 91 % (durchschnittliches Molekulargewicht 486,7 g/mol, 13,23 mmol bezogen auf Chlormethylgruppen pro Wiederholungseinheit) aufwies, dienen. Dieses wurde zu 140 mL DMF gegeben und 2,58 g (39,69 mmol) Natriumazid wurden hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde in einer Mischung von 4:1 aus Methanol zu Wasser unter starkem Rühren ausgefällt und das Polymer anschließend mehrere Male mit Wasser nachgewaschen. Nach anschließender Filtration wurde das Polymer in Chloroform gelöst und erneut in Methanol gefällt. Das gefilterte Endprodukt wurde über Nacht bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

## 4.2 Synthese von Adsorberpolymeren

### 4.2.1 Polymere auf Basis von Polyethylenimin

Zur Bindung von Schwermetallionen wurden Adsorberpolymere hergestellt. Eine Art dieser Polymere basierte auf der Funktionalisierung von verzweigtem Polyethylenimin (PEI, Sigma Aldrich) mit Glycidylpropargylether ( $\geq 95$  %, Tokyo Chemical Industry). Hierbei wurde eine Methode publiziert von Acebo et al. verfolgt.<sup>[65]</sup> Dafür wurde eine Lösung mit 10 w/v% aus PEI in Ethanol ( $\geq 99$  %, absolut, Fisher Scientific) angesetzt und unter Argonatmosphäre wurde Glycidylpropargylether hinzu gegeben. Die benötigte Menge wurde zuvor stöchiometrisch ermittelt, wofür das Ausgangspolymer zuvor mittels  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie charakterisiert wurde (vgl. 5.2.1). Ausgehend von den ermittelten Signalen wurde der im Polymer vorhandene Anteil an primären und sekundären Aminogruppen ermittelt und die Menge an Alkinierungsreagenz daran angepasst und unter Luftausschluss

hinzugegeben.<sup>[66]</sup> Die Lösung wurde anschließend für 24 h bei 50 °C gehalten und durch Trocknen im Vakuum bei 60 °C isoliert. Ein allgemeines Reaktionsschema ist im folgenden **Schema 3** aufgezeigt.



Schema 3 Funktionalisierung von PEI mit Glycidyl-propargylether zur Einbringung von Alkylgruppen.

Es wurden Polyethylenimine mit verschiedenen Molekulargewichten mit unterschiedlichen Mengen an Alkylgruppen versehen. Eine Übersicht ist in der folgenden **Tabelle 2** aufgeführt.

Tabelle 2 Übersicht der modifizierten Polyethylenimine.

<b>M<sub>n</sub> (PEI) [kDa]</b>	<b>Glycidylpropargylether [eq%]</b>	<b>Kürzel</b>
0,8	5	PEI 8/5
0,8	15	PEI 8/15
0,8	30	PEI 8/30
10	5	PEI 10/5
10	10	PEI 10/10
10	15	PEI 10/15
60	5	PEI 60/5
60	15	PEI 60/15

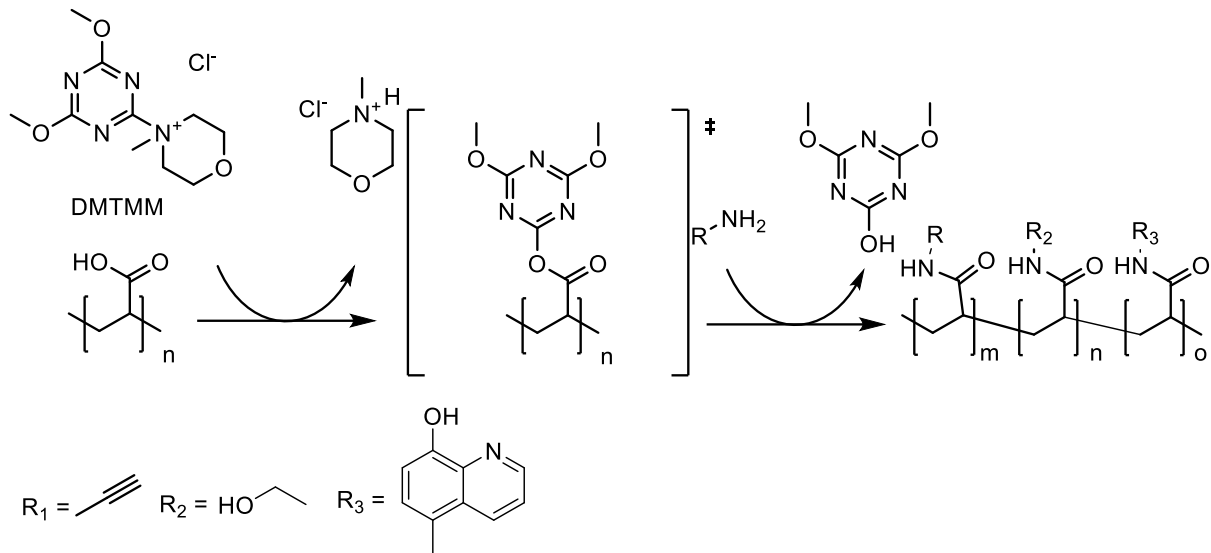
#### 4.2.2 Polymere auf Basis von Polyacrylamiden

Alternativ zu den Adsorberpolymeren auf Basis von PEI wurde Polyacrylsäure (Sigma-Aldrich) mit Ethanolamin ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), Propargylamin (98%, Sigma-Aldrich) und 5-Amino-8-hydroxychinolin ( $> 98\%$ , Tokyo Chemical Industry) funktionalisiert. Polyacrylsäure wurde hierfür in Wasser (Kupplung von Ethanolamin und Propargylamin) bzw. Methanol (Kupplung von 5-Amino-8-hydroxychinolin) gelöst, sodass sich eine Konzentration von  $3 \frac{\text{g}}{\text{L}}$  ergab. Anschließend wurden Amine zur Lösung gegeben. Da alle der genannten Amine im fertigen Polymer vertreten sein sollten, wurde die Funktionalisierung in zwei Stufen



durchgeführt. Einerseits mit der Knüpfung von 5-Amino-8-hydroxychinolin als ersten Schritt (Methode A) und die Reaktion von Ethanolamin und Propargylamin anschließend und andererseits in umgekehrter Reihenfolge (Methode B). Polymere, welche alle funktionellen Gruppen beinhalteten, sind im Folgenden mit „End“ betitelt. Ein typischer Ansatz wurde mit 0,5 g Polyacrylsäure (6,94 mmol der Wiederholungseinheit) in 167 mL Lösemittel durchgeführt. Es wurden drei verschiedene Polyacrylsäuren verwendet ( $M_v = 450$  kDa,  $M_n = 130$  kDa und  $M_n = 30$  kDa). Typischerweise wurde eine Funktionalisierung von 50 % der Carboxylgruppen mit 5-Amino-8-hydroxychinolin angestrebt, sodass 0,56 g (3,47 mmol) zugegeben wurden. 4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholiniumchlorid (DMTMM,  $\geq 95$  %, Tokyo Chemical Industry) wurde als Kupplungsreagenz mit einer Menge von 0,96 g (3,47 mmol) zur Lösung gegeben und der Ansatz für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Somit ergab sich ein Verhältnis von Carboxylgruppen zu Amin zu Kupplungsreagenz von 1:1:1. Die Lösung wurde anschließend für drei Tage gegen Wasser bzw. Methanol dialysiert (Medicell Membranes Ltd., 12-14 kDa Cut-Off) und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.<sup>[67]</sup>

Eine Kupplung mit Ethanolamin und Propargylamin wurde identisch durchgeführt, lediglich die Stöchiometrie wurde angepasst. Eine Funktionalisierung von 10 % der Carboxylgruppen mit Propargylamin (0,038 g, 0,044 mL, 0,69 mmol) und 40 % mit Ethanolamin (0,169 g, 0,168 mL, 2,77 mmol) wurde dabei angestrebt. Da auch hier 50 % der Carboxylgruppen funktionalisiert werden sollten, blieb die Menge an Kupplungsreagenz identisch. Für eine Folgereaktion nach erfolgreicher erster Kupplung wurde das durchschnittliche Molekulargewicht des Polymers und damit die Stöchiometrie analog zum chlormethylierten Polysulfon nach **Formel 3** berechnet. Der Reaktionsverlauf ist im folgenden **Schema 4** dargestellt.



Schema 4 Reaktionsweg zwischen Polyacrylsäure mit gewünschten Aminen mit Hilfe von DMTMM.

**Tabelle 3** gibt eine Übersicht aller verwendeten Polymere und der durchgeführten Funktionalisierungen und Syntheserouten.

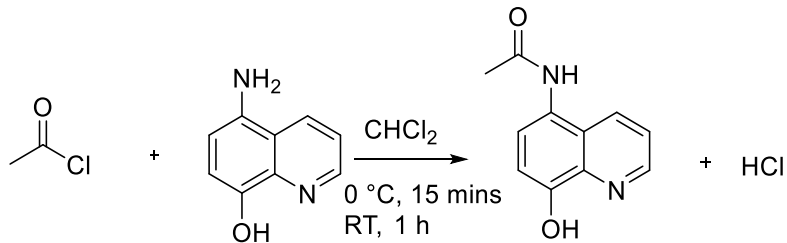
Tabelle 3 Verwendete Polyacrylsäuren und durchgeführte Funktionalisierungen.

Polymer	Funktionalisierung	Kürzel
30 kDa	-	PAA 30
30 kDa	Route B, 1. Stufe	PAAm 30 B*
30 kDa	Route B, Endfunktionalisiert	PAAm 30 B End*
30 kDa	Route A, 1. Stufe	PAAm 30 A
30 kDa	Route A, Endfunktionalisiert	PAAm 30 A End
130 kDa	-	PAA 130
130 kDa	Route A, 1. Stufe	PAAm 130 A
130 kDa	Route A, Endfunktionalisiert	PAAm 130 A End
130 kDa	Route B, 1. Stufe	PAAm 130 B
450 kDa	-	PAA 450
450 kDa	Route A, 1. Stufe	PAAm 450 A
450 kDa	Route B, 1. Stufe	PAAm 450 B

\*Zwei Versuchsreihen wurden parallel durchgeführt (nachfolgend mit 1 und 2 nummeriert)

Die fertigen Polymere wurden anschließend mit Elementaranalyse (EA) und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert.

Die Kalibration für die Analyse der Polymere im UV/Vis-Spektrometer wurden mit 5-Acetamido-8-Hydroxychinolin in Wasser bei Konzentrationen von 0,005, 0,01, 0,025, 0,05 und 0,1  $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$  durchgeführt. Der Analyt wurde zuvor in einer Reaktion zwischen 5-Amino-8-hydroxychinolin mit Acetylchlorid synthetisiert (**Schema 5**).



*Schema 5 Derivatisierung von 5-Amino-8-hydroxychinolin für den Einsatz als Analysemolekül in der UV/Vis-Spektroskopie.*

Die Kalibrationsgerade wurde mit dem bei 330 nm auftretenden Maximum angefertigt.

### 4.3 Herstellung der Membranen

Im Verlauf der Arbeit wurden verschiedene Ansätze verfolgt, um die hergestellten Polymere über Nicht-Lösemittel induzierte Phasenseparation zu Flachmembranen weiter zu verarbeiten. Dabei lassen sich drei Membrantypen unterscheiden, die im Folgenden mit Typ I<sup>[64]</sup>, II<sup>[68]</sup> und III betitelt werden und in **Tabelle 4** veranschaulicht werden.

Tabelle 4 Übersicht der für die Membranherstellung verwendeten Parameter.

**Typ I**

Membranpolymer	Azidomethyliertes Polysulfon
Polymergehalt [wt%]	18, 15 und 12
Lösemittel	N-Methylpyrrolidon
Fällungsmittel	Wasser
Porogen	-

**Typ II**

Membranpolymer	Azidomethyliertes Polysulfon
Polymergehalt [wt%]	16
Lösemittel	Dimethylacetamid
Fällungsmittel	Wasser/Dimethylacetamid 1:1
Porogen	Polyvinylpyrrolidon 1400 kDa
Porogengehalt [wt%]	4

**Typ III**

Membranpolymer	Azidomethyliertes Polysulfon/Polyethersulfon Azidomethyliertes Polysulfon/Polysulfon
Polymergehalt [wt%]	16
Lösemittel	N-Ethyl-2-pyrrolidon
Fällungsmittel	Wasser/N-Ethyl-2-pyrrolidon 1:1
Porogen	Polyethylenglykol (PEG) 0,4 kDa
Porogengehalt [wt%]	41

Die Gießlösungen wurden vorbereitet und anschließend für 24 h bei 60 °C gerührt, bis eine vollständige Lösung der Feststoffe beobachtbar war. Die Lösungen wurden anschließend noch für 24 h entgast.

Die Herstellung der Membranen erfolgte in einer im Hinblick auf Luftfeuchtigkeit kontrollierbaren Atmosphäre, wobei diese für jeden Versuch bei unter 30 % gehalten wurde. Die Gießlösungen wurden mit Hilfe eines Rakelmessers auf Glasplatten ausgestrichen. Die Höhe des Spalts betrug dabei 200 µm und es wurde mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit von  $25 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$  über die Platte bewegt, um den Film zu verteilen. Anschließend wurde die Glasplatte gleichmäßig in das Fällbad getaucht.

Der sich daraufhin ablösende Membranfilm wurde abschließend in ein Wasserbad überführt und der Lösemittelaustausch wurde für 24 h vollendet.

Da Polymere mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden und ebenfalls verdünnt mit unfunktionalisiertem Polymer für die Membranherstellung verwendet wurden soll in der folgenden **Tabelle 5** eine Nomenklatur an einem Beispiel definiert werden.

*Tabelle 5 Membrannomenklatur am Beispiel einer Membran nach Typ I ausschließlich aus azidiertem Polysulfon mit Funktionalisierungsgrad von 34 % und aus einer Gießlösung mit 12 wt% Polymerkonzentration. Die Membran wurde mit PEI 60/5 beladen.*

Membrantyp	$C_{\text{Polymer}}$ [wt% in der Gießlösung]	Fraktion des azidierten Polymers [wt% des Membranpolymers]	DF der Azidierung	Adsorberpoly mer
I	12	100	34	PEI 60/5

#### 4.3.1 Oxidative Aufarbeitung

Membranen des Typ II wurden nach ihrer Herstellung mit oxidativen Mitteln behandelt, um in der Membran verbliebenes Polyvinylpyrrolidon, welches als Porogen verwendet wurde, zu entfernen. Die Membranen wurden hierfür zwei Stunden bei 60 °C in einem beheizten Schüttelinkubator der Firma Heidolph des Modells Titramax 1000 einer gepufferten Lösung von Natriumhypochlorit ausgesetzt.

Der Puffer besaß eine Konzentration von jeweils  $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  bezogen auf Natriumcarbonat ( $\geq 99,5 \%$ , Sigma Aldrich) und Natriumhydrogencarbonat ( $\geq 99 \%$ , Sigma-Aldrich). 100 mL dieses Puffers wurde 1,1 mL einer wässrigen Natriumhypochloritlösung (12 % aktives Chlor, Carl Roth) zugegeben.

Anschließend wurden die Membranen für zwei Stunden ebenfalls bei 60 °C in Reinstwasser gewaschen und über Nacht in einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat mit einer Konzentration von  $5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  bei Raumtemperatur geschüttelt.

#### 4.4 Charakterisierung der Membranen

##### 4.4.1 Permeabilität

Die Permeabilitäten der Flachmembranen wurden mit einer druckbetriebenen Ultrafiltrationsanlage im „Dead-End“-Modus bestimmt. Dafür wurden Membranproben mit einem Durchmesser von 25 mm ausgestanzt und in gerührte Ultrafiltrationszellen mit einem Volumen von 25 mL eingebaut. Bei den Amicon Zellen handelte es sich

um die Modelle 8010 der Firma Millipore. Letztlich ergab sich so eine aktive Filtrationsfläche von 4,1 cm<sup>2</sup>.

Zur Kompaktierung der Membranen wurden diese zuvor einem Druck von 2 bar ausgesetzt. Zur Verifizierung eines gleichbleibenden Wasserflusses wurde das Permeat aufgefangen und nach 10 Minuten für insgesamt 30 Minuten gravimetrisch die durchflossene Wassermenge bestimmt.

Die eigentliche Bestimmung der Permeabilität erfolgt anschließend bei einem Druck von 1 bar durch die Bestimmung der Permeatmenge nach jeweils 5 Minuten für 30 Minuten. Die Permeabilität der Membranen wurde zuletzt mit der folgenden **Formel 4** berechnet.<sup>[27]</sup>

$$P = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t \cdot p \cdot a} \quad \text{Formel 4}$$

Mit:

P: Permeabilität [ $\frac{\text{L}}{\text{m}^2 \text{hbar}}$ ]

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ : Masse Permeat [g]

t: Zeit [h]

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ : Dichte Permeat [ $\frac{\text{g}}{\text{mL}}$ ]

p: Druck [bar]

a: aktive Membranfläche [m<sup>2</sup>]

#### 4.4.2 Bestimmung der Siebkurve

Um die Trenneigenschaften der Membranen zu bestimmen, wurde eine 10 mM Natriumazid-Lösung hergestellt. In dieser Lösung wurden anschließend zu gleichen Anteilen Dextrane unterschiedlicher mittlerer Molekulargewichte gelöst. Die Molekulargewichtsverteilungen wurden so gewählt, dass ein fließender Übergang zwischen den Polymeren gegeben ist und so die Membran möglichst auf jede Kettenlänge im gewählten Bereich untersucht werden kann.

Typischerweise wurde für die Ermittlung der Siebkurve jeweils eine Lösung basierend auf der bereits erwähnten Natriumazid-Lösung und fünf Dextranen mit einer Konzentration von jeweils 0,2  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  verwendet. Diese Dextrane besaßen mittlere Molekulargewichte von 15, 35, 70, 100 und 200 kDa.

Die Membranen wurden anschließend druckgetrieben der beschriebenen Lösung unter Rühren im „Dead-End“-Modus bei 0,1 bar ausgesetzt und die Permeate wurden

aufgefangen. Abschließend wurden die Permeate via Gelpermeationschromatographie hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilung analysiert.

#### 4.4.3 Membranporosität

Die Porosität der hergestellten Membranen wurde gravimetrisch bestimmt. Für diesen Zweck wurden Membranen einer Fläche von 4,2 cm<sup>2</sup> mit dem Benetzungsmittel „Galwick“ (PMI Inc.) beladen. Das Gewicht der Membranen wurde vor und nach der Benetzung ermittelt, weiterhin wurde die Dicke der Membranen mit einer elektronischen Schieblehre ermittelt, sodass das Volumen der Membran berechnet werden konnte. Das Volumen des eingedrungenen Benetzungsmittels wurde anhand der vom Hersteller angegebenen Dichte (1,82  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) berechnet. Die Porosität wurde anschließend nach folgender **Formel 5** bestimmt.

$$\Phi = \left(1 - \frac{V_{Mem}}{V_{Gal}}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{\pi \cdot r_{Mem}^2 \cdot h_{Mem} \cdot \rho_{Gal}}{m_{Gal}}\right) \quad \text{Formel 5}$$

Mit:

$\Phi$ : Membranporosität [%]

$V_{Mem}$ : Volumen der Membran [cm<sup>3</sup>]

$V_{Gal}$ : Volumen des eingedrungenen Benetzungsmittels [cm<sup>3</sup>]

$r_{Mem}$ : Membranradius [cm]

$h_{Mem}$ : Membranhöhe

$\rho_{Gal}$ : Dichte des Benetzungsmittels [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ]

$m_{Gal}$ : Masse des eingedrungenen Benetzungsmittels [g]

## 4.5 Beladung der Membranen mit Adsorberpolymer

### 4.5.1 Filtration der Polymerlösung

Aus den zuvor beschriebenen Adsorberpolymeren wurden wässrige Lösungen hergestellt, welche durch die Membranen geleitet wurden. Die Membranen wurden hierfür mit der Trennschicht nach unten in Filtrationszellen eingebaut, damit das Adsorberpolymer möglichst von der inneren Porenstruktur zurückgehalten wird und dort verbleibt. Die Lösung wurde im Vorratsbehälter der Filtrationsanlage vorgelegt und durch die gerührte Filtrationszelle geleitet. Das Permeat wurde aufgefangen und anschließend hinsichtlich des Rückhalts analysiert.

Die Rahmenbedingungen dieses Prozesses wurden variiert, woraus sich die in **Tabelle 6** gezeigten Parameterkombinationen ergaben.

*Tabelle 6 Übersicht der variierten Parameter im Infiltrationsprozess.*

Druck variiert	Konzentration variiert	Volumen variiert
0,5 bar, 0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ , 10 mL	1 bar, 0,1 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ , 10 mL	1 bar, 0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ , 5 mL
1 bar, 0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ , 10 mL	1 bar, 0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ , 10 mL	1 bar, 0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ , 10 mL
2 bar, 0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ , 10 mL	1 bar, 0,3 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ , 10 mL	1 bar, 0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ , 20 mL

Variierter Parameter

Nach Ermittlung der optimalen Parameter im Infiltrationsprozess hinsichtlich der Flusseigenschaften und Adsorptionskapazitäten der Membranadsorber (vgl. **5.4.2** und **5.5**) werden für alle nachfolgenden Infiltrationsvorgänge, welche keine analytischen Zwecke verfolgten (vgl. **4.5.2**, **4.5.3** und **5.4.1**) die in **Tabelle 7** dargestellten Bedingungen vorausgesetzt.

*Tabelle 7 Festgelegte Parameter im Infiltrationsprozess.*

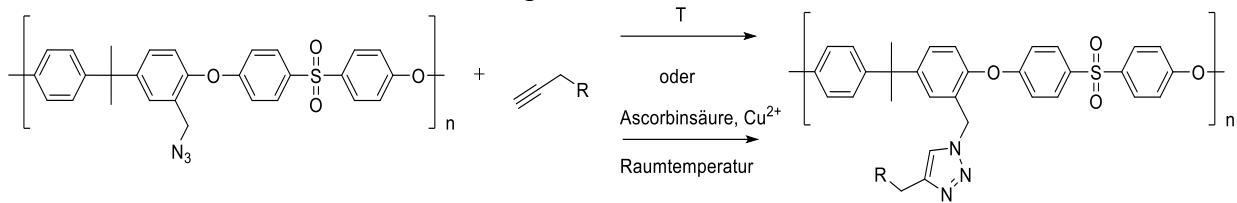
Druck [bar]	Konzentration der Polymerlösung [ $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ ]	Volumen der Polymerlösung [mL]
1	0,2	10

### 4.5.2 Immobilisierung des Adsorberpolymers

Das Adsorberpolymer wurde mit Hilfe der 1,3-Dipolaren Cycloaddition zwischen Alkingruppen und Azidgruppen (Huisgen-Reaktion) kovalent an das Membranpolymer gekoppelt. Diese wurde hitzeinduziert und katalysiert durchgeführt. Für die katalysierte Version wurde  $\text{Cu}^+$  als Katalysator verwendet, welches in situ



durch die Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  mit Ascorbinsäure hergestellt wurde.<sup>[38]</sup> Der Reaktionsverlauf ist in **Schema 6** abgebildet.



Schema 6 Reaktionsgleichung der wärmeinduzierten und katalysierten Huisgen-Reaktion.

Die Membranen wurden nach vollständiger Permeation in verschlossene Behälter überführt, welche ein definiertes Volumen von 10 mL Wasser enthielten. Diese zu erhaltenden Proben wurden für 24 h einer Temperatur von 60 °C ausgesetzt, wohingegen die katalysierten Proben bei Raumtemperatur belassen wurden.

Die nun fertig ausgerüsteten Membranen wurden anschließend mit dem Tausendfachen Membranvolumen an Reinstwasser rückgespült, um nicht anhaftende Reaktanden auszuspülen. Das erhaltene Permeat sowie die bei der Kupplung eingesetzten 10 mL Wasser wurden anschließend hinsichtlich ihres „Total Organic Carbon“ analysiert und eine Massenbilanz zur Ermittlung des immobilisierten Polymers angefertigt.

#### 4.5.3 Quantifizierung der Kopplungsreaktion

Es wurden verschiedene Experimente für die Quantifizierung der kovalenten Knüpfung an die Membranoberfläche durchgeführt. Propargylalkohol (99 %, Sigma-Aldrich) wurde als Modellmolekül zur Knüpfung verwendet und in einer wässrigen Lösung in die Membran eingeleitet (vgl. **4.5.1**). Dieses Verfahren wurde unkatalysiert und katalysiert durchgeführt.

In einem typischen Experiment wurden 300  $\mu\text{L}$  einer Ascorbinsäure-Lösung (99 %, Sigma-Aldrich) mit einer Konzentration von  $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  (0,3 mmol), 100  $\mu\text{L}$  einer  $0,3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  konzentrierten wässrigen Lösung aus Kupfersulfat-Pentahydrat (0,03 mmol,  $\geq 98 \%$ , Sigma-Aldrich) und 1,73 mL (30 mmol) Propargylalkohol zu 12 mL Wasser gegeben. Im unkatalysierten Fall wurden die 400  $\mu\text{L}$ , welche durch Zugabe von Katalysator und Reduktionsmittel anfielen, durch Wasser ersetzt und für 24 h bei 60 °C im Schüttelinkubator erhitzt. Die katalysierten Membranen wurden lediglich geschüttelt.

Ein weiteres Experiment wurde mit alkinterminiertem Polyethylenglykol (98 %,  $188,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , Broadpharm) durchgeführt. Dieses wurde angelehnt an die Vorlage von Yuan et al.<sup>[69]</sup>

Ein beispielhaftes Experiment involvierte Membranen gefertigt aus unverdünntem azidiertem Polysulfon. Bei einem Funktionalisierungsgrad von 121 % betrug das mittlere Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit dementsprechend  $510,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Ausgehen davon wurde die Stoffmenge  $n$  bei einer Membran mit einem Gewicht von 0,015 g bei  $2,94 \cdot 10^{-5}$  mol bestimmt. Die Stoffmenge der Azidgruppen wurde nach folgender **Formel 6** berechnet.

$$n_{\text{Azid}} = n_{\text{PSUN}_3} \cdot \frac{1,21 \text{ mol Azid}}{1 \text{ mol PSUN}_3} \quad \text{Formel 6}$$

Mit:

$n_{\text{Azid}}$ : Stoffmenge der Azidgruppen in der Membran [mol]

$n_{\text{PSUN}_3}$ : Durchschnittliche Stoffmenge des verwendeten azidierten Polysulfons [mol]

Daraus ergab sich eine Stoffmenge der Azidgruppen von 0,0356 mmol, sodass bei einem zehnfachen Überschuss an alkinterminiertem PEG 6,69 mg zum Einsatz kamen. Die Reaktion wurde in 10 mL eines Gemischs aus Methanol und Wasser im Volumenverhältnis von 1:2 durchgeführt. Zuvor wurde das Lösemittel mit der zu funktionalisierenden Membran für 20 Minuten mit Inertgas durchspült und die unkatalysierte Reaktion nach Zugabe des alkinterminiertem PEG unter Rühren bei 50 °C für 5 h durchgeführt. Im Falle der katalysierten Reaktion wurde nach dem Ausgasen 1,136 mg (0,00712 mmol) Kupfersulfat und zuletzt 1,254 mg (0,00712 mmol) Ascorbinsäure zugegeben. Die Reaktion wurde ohne die Zufuhr von Wärme ebenfalls für 5 h Stunden gerührt. Das Verhältnis zwischen Katalysator, Reduktionsmittel, Azidgruppen und Kupplungsreagenz betrug 1:1:5:50.

Diese Membranen und Vertreter von Membranen mit Propargylalkohol wurden hinsichtlich des Kupplungserfolgs analysiert. Die Membranen wurden hierfür schrittweise getrocknet, indem sie mit einem Gemisch aus Wasser/Ethanol im Verhältnis von 9:1, 1:1, 1:9 und letztlich mit reinem Ethanol für 30 Minuten jeweils auf einem Schüttler eingelegt wurden. Anschließend wurden die Membranen an der Luft getrocknet und in deuteriertem Chloroform gelöst. Die Proben wurden via  $^1\text{H-NMR}$  analysiert und der Umsatz abgeschätzt durch die Abschwächung des für die Azidgruppe charakteristischen Signals.

## 4.6 Adsorption und Desorption von Metallionen

### 4.6.1 Statisches Verfahren

Die statische Adsorption von Metallionen wurde mit einem definierten Volumen von 10 mL der jeweiligen metallhaltigen wässrigen Lösung durchgeführt. Hierbei kamen  $\text{Cu}^{2+}$  aus Kupfersulfat und  $\text{Pb}^{2+}$  aus Bleinitrat ( $\geq 99\%$ , Fisher Scientific) zum Einsatz. In generellen Adsorptionsexperimenten wurden Konzentrationen von  $10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  eingesetzt. Für die Anfertigung von Adsorptionsisothermen wurden Konzentrationen von 1, 2, 5, 10, 20 und  $50 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  eingesetzt. Der pH-Wert wurde bei der Adsorption von Kupfer zuvor auf 5 eingestellt und für die Adsorption von Blei neutral gehalten. Es wurden Modelle von Adsorptionsisothermen nach Langmuir<sup>[51]</sup> und Freundlich<sup>[52]</sup> in einem nicht-linearen Regressionsverfahren verwendet, um die experimentellen Daten auszuwerten. **Formel 7** und **8** geben die Gleichungen an, welche den beiden Modellen von Isothermen zugrunde liegen.

$$q_{\text{eq}} = q_{\text{max}} \frac{(K_L c_{\text{eq}})}{(1 + K_L c_{\text{eq}})} \quad \text{Formel 7}$$

Mit:

$q_{\text{eq}}$ : Beladung des Adsorbens nach Einstellung des Gleichgewichts [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ]

$q_{\text{max}}$ : Theoretische maximale Beladung bei Bildung einer Monolage [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ]

$K_L$ : Langmuir-Sorptionskoeffizient [ $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ]

$c_{\text{eq}}$ : Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in Lösung [ $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ]

$$q_{\text{eq}} = K_F c_{\text{eq}}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Formel 8}$$

Mit:

$q_{\text{eq}}$ : Beladung des Adsorbens nach Einstellung des Gleichgewichts [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ]

$K_F$ : Freundlich-Sorptionskoeffizient [ $\frac{\frac{\text{mg}}{\text{g}}}{\frac{\text{mg}}{\text{L}}}$ ]

$c_{\text{eq}}$ : Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats in Lösung [ $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ]

$n$ : Freundlich-Exponent [ ]

Zuvor mit Adsorberpolymer versehene Membranausschnitte mit einem Durchmesser von 25 mm wurden für die Adsorption verwendet. Die Membranen wurden für den

Versuch bei Raumtemperatur zusammen mit der metallhaltigen Lösung in einen Behälter gegeben, welcher anschließend versiegelt und für 24 h geschüttelt wurde. Anschließend wurden die Membranen entnommen und die abgereicherte Lösung für die Analyse verwendet.

Die Desorption der Metallionen wurde mit 10 mL einer 3 M Salzsäure durchgeführt. Die Membranen wurden analog zur Adsorption in die Salzsäure eingetaucht und in versiegelten Behältern für 24 h geschüttelt. Die Desorptionslösung wurde zuletzt hinsichtlich ihres Metallgehalts analysiert.

Die Analysen wurden über ein photometrisches Verfahren im Falle von Kupfer und über Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie im Falle von Blei durchgeführt.

#### **4.6.2 Dynamisches Verfahren**

Die Adsorptionseigenschaften der beladenen Membranen wurden auch unter Durchflussbedingungen getestet. Für dieses Vorhaben wurden ebenfalls Membranen mit 25 mm Durchmesser verwendet, welche in Ultrafiltrationszellen eingebaut wurden, sodass sich eine effektive Filtrationsfläche von 4,1 mm<sup>2</sup> ergab. Die Adsorption wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und die Metalllösung, deren pH-Wert zuvor auf 5 eingestellt wurde, bei einem Druck von 1 bar hindurchgeleitet. Es wurden jeweils 5 mL Proben des Permeats entnommen und anschließend hinsichtlich ihres Metallgehalts geprüft. Dies erfolgte im Fall von Kupfer photometrisch und im Fall von Blei via Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie. Das Experiment wurde nach einem Volumen von 150 mL beendet, was einem spezifischen Filtrationsvolumen von  $35,7 \frac{\text{mL}}{\text{cm}^2}$  entspricht.

Die Desorption wurde mit 1 M Salzsäure durchgeführt. Es wurden Proben des Permeats im Volumen von 5 mL entnommen und das Experiment wurde nach einer Durchflussmenge von 55 mL, was einem spezifischen Filtrationsvolumen von  $13,1 \frac{\text{mL}}{\text{cm}^2}$  entspricht, beendet. Die Proben wurden anschließend ebenfalls photometrisch bzw. über Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie analysiert.

### **4.7 Analysemethoden**

#### **4.7.1 NMR-Spektroskopie**

Die Syntheserfolge und die Bestimmung von Parametern wie des Funktionalisierungsgrades und die Quantität an primären, sekundären und tertiären Amingruppen in Polyethylenimin wurde mit <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ermittelt. Es wurde ein Gerät der Firma Bruker des Typs IV NEO 400 verwendet.

#### **4.7.2 Elementaranalyse**

Analysen zur Elementzusammensetzung von Polymeren wurden mit dem von Euro Vector stammenden Gerät der Reihe Ea3000 durchgeführt.

#### **4.7.3 Infrarotspektroskopie**

Die Infrarotspektroskopie wurde mit einem ALPHA-Platinum FT-IR der Firma Bruker mit ATR-Probenmodul durchgeführt. Das Gerät enthielt einen monolithischen Diamantkristall (Brechungsindex 2,4), woraus sich bei der Analyse eines polyacrylsäureartigen Polymers (Brechungsindex 1,508) und einem Einfallswinkel von 45 ° des Lichts mit Wellenlänge von 10 µm eine Eindringtiefe von 2,77 µm ergibt.

#### **4.7.4 Rasterelektronenmikroskopie**

Für die Ermittlung von morphologischen Eigenschaften der Membranen wurde ein ESEM Quanta 400 FEG, FEI Rasterelektronenmikroskop verwendet.

#### **4.7.5 Gelpermeationschromatographie**

Zur Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren und der Bestimmung des MWCO wurde Gelpermeationschromatographie verwendet.

Hierfür kam ein Gerät der Firma Shimadzu des Typs GC-2010 zum Einsatz. Eine Säule der Firma PSS vom Modell GRAM linear mit einer Länge von 300 mm und einem Durchmesser von 8 mm kam zum Einsatz. Die Säule ist mit Partikeln aus einem Polyester Copolymer mit einer Größe von 10 µm versehen und weist durch eine PMMA-Kalibration einen Trennbereich von 0,5 bis 1000 kDa auf. Die Temperatur des Säulenofens betrug 60 °C und Dimethylacetamid mit Lithiumbromid in einer Konzentration von 0,01 M wurde als Laufmittel bei einer Flussgeschwindigkeit von  $1 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  verwendet.

Die Detektion wurde durch ein gekoppeltes System aus Brechungsindex und differentieller Viskosimetrie der Firma WEG Dr. Bures durchgeführt.

#### **4.7.6 Bestimmung des „Total Organic Carbon“ (TOC)**

Die Massenbilanzen nach Infiltration von Adsorberpolymer und der Rückhalt von Dextran wurden mit der Bestimmung des TOC ermittelt.

Ein System von Shimadzu des Typ TOC-V CPN mit einem Autosampler namens ASI-V ebenfalls von der Firma Shimadzu wurde verwendet.

#### **4.7.7 Rheologie**

Zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Gießlösungen wurde ein Rheometer der Firma Anton Paar des Typs Physica MCR301 benutzt. Es wurde eine konische Messgeometrie mit 50 mm Durchmesser welcher ein Winkel von 1 ° zugrunde liegt

verwendet. Die Messung belief sich auf einen Bereich der Scherrate zwischen 10 und 500 s<sup>-1</sup>.

#### **4.7.8 UV/Vis-Spektroskopie**

Die Analyse wurde mit dem Modell Cary 50 Probe der Firma Varian durchgeführt.

#### **4.7.9 Zeta-Potential**

Für die Bestimmung des Oberflächenpotentials der Membranen wurde das Messgerät SurPASS I der Firma Anton Paar verwendet.

Der Berechnung des Zeta-Potentials liegt die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (**Formel 9**) zugrunde.<sup>[70]</sup>

$$\zeta = \frac{\Delta I \eta L}{\Delta p \epsilon_r \epsilon_0 A} \quad \text{Formel 9}$$

Mit:

$\zeta$ : Zeta-Potential [V]

I: Strömungsstrom [A]

p: Druck [Pa]

$\eta$ : Dynamische Viskosität der durchströmten Flüssigkeit [Pas]

$\epsilon_r$ : Relative Permittivität der Elektrolytlösung [ ]

$\epsilon_0$ : Elektrische Feldkonstante [ $\frac{As}{Vm}$ ]

L: Länge des Strömungskanals [m]

A: Fläche des Querschnitts des Strömungskanals [m<sup>2</sup>]

Es wurde eine Messzelle verwendet, welche mit jeweils zwei Stempel bestückt wurde, welche die Außenwände des Strömungskanals bildeten. Auf diesen Stempeln wurden zu messende Membranen mit einem Durchmesser von 1,4 cm befestigt und die Spaltbreite zwischen den Stempeln wurde auf  $100 \pm 5 \mu\text{m}$  eingestellt. Eine 1 mmol/L konzentrierte Kaliumchlorid-Lösung wurde als Elektrolyt verwendet und der pH-Bereich zwischen 3 und 10 variiert. Weiterhin wurde ein Druck von 300 mbar angelegt.

#### **4.7.10 Photometrie**

Die Wasserproben wurden mit einem Filterphotometer des Modells Nanocolor 500 D der Firma Macherey Nagel analysiert.

#### **4.7.11 Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie**

Flammen-Absorptionsspektroskopie wurde herangezogen, um abgereicherte Lösungen nach der Adsorption und Desorption mit Membranadsorbentien zu analysieren.

Es wurde das Gerät iCE 3500 von Thermo Fisher verwendet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Synthese des Membranpolymers

Die in **4.1** beschriebene Funktionalisierung von Polysulfon für die spätere Verwendung als Membranpolymer wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie hinsichtlich ihres Gelingens überprüft. Da im gesamten Reaktionsverlauf lediglich eine Methylenechlorid- bzw. eine Methylenazidgruppe in das Polymer eingeführt wird, lässt sich der Erfolg der Reaktion anhand des Signals der Protonen befindlich in der Methylengruppe beobachten. Im in der nachfolgenden **Abbildung 4** oben dargestellten Spektrum kann man dieses Signal bei einer chemischen Verschiebung von 4,53 ppm vorfinden, wohingegen das Signal nach Substitution des Chlorids im nachfolgenden Reaktionsschritt durch die Azidgruppe zu 4,28 ppm verschoben wird. Die relevanten Signale sind in den Abbildungen jeweils mit der Ziffer **6** den entsprechenden Protonen in der Strukturformel zugeordnet. Weiterhin lässt sich der erzielte Funktionalisierungsgrad aus dem Spektrum ablesen. Wird Signal **5**, welches sich auf die Protonen direkt benachbart zur Sulfongruppe am Aromaten bezieht, auf eine Intensität von 4 kalibriert, sollte sich bei einer Funktionalisierung jeder Wiederholungseinheit mit genau einer Chlormethylengruppe eine Intensität von 2 für das zuvor beschriebene Signal **6** ergeben. Da jede eingeführte Gruppe zwei Protonen repräsentiert ergibt sich der errechnete prozentuale Funktionalisierungsgrad  $DF$  nach folgender **Formel 10**.

$$DF_{PSU_{Cl}} = \frac{\int \text{Signal 6}}{2} \quad \text{Formel 10}$$

Da bei der betrachteten Reaktion eine Einführung von zwei Chlormethylengruppen in die Wiederholungseinheit möglich ist, ist anhand dieser Definition ein Funktionalisierungsgrad zwischen 0 und 2 (zwei funktionelle Gruppen pro Wiederholungseinheit) möglich.

Für das in **Abbildung 4** gezeigte Beispiel ergibt sich somit ein Funktionalisierungsgrad von 0,31.



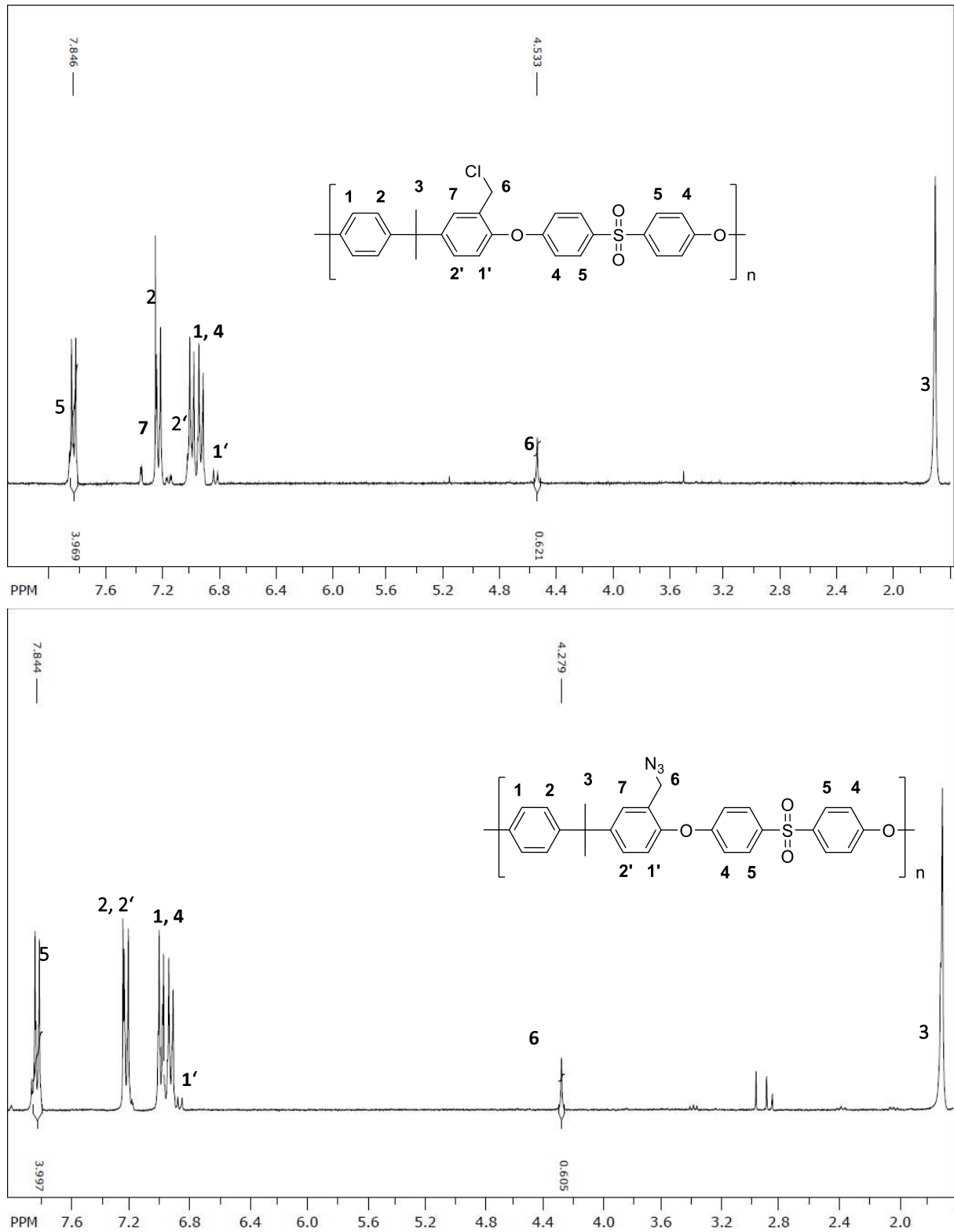
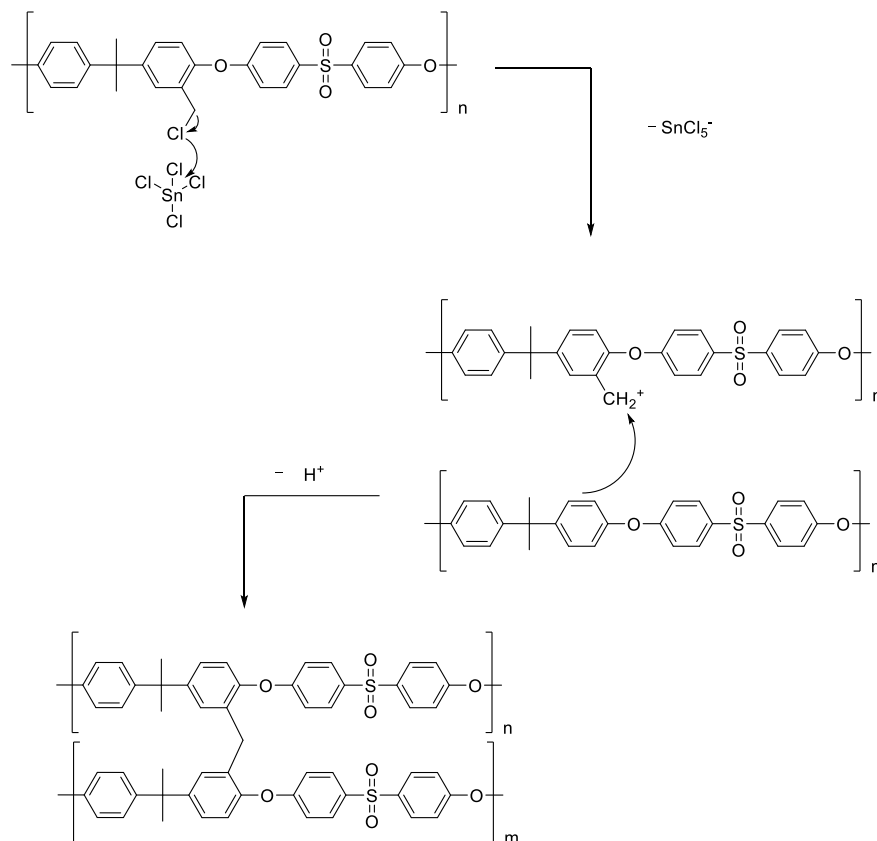


Abbildung 4  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum eines chlormethylierten Polysulfons (oben) und des entsprechenden azidierten Polymers (unten).

Der erzielte Funktionalisierungsgrad stellte sich dabei als schwierig zu kontrollieren heraus und hängt weiterhin mit dem Auftreten einer unerwünschten Nebenreaktion zusammen, welche zu einer Unlöslichkeit des Polymers führt. Avram et al. beschrieben bereits das Auftreten von Quervernetzungen bei der Chlormethylierung

von Polysulfon mit der hier verfolgten Methode.<sup>[71,72]</sup> Demnach kann der Grad der Quervernetzung im Polymer eingedämmt werden, wenn der Gehalt des Katalysators gering gehalten wird und Faktoren wie die Verdünnung und die Stöchiometrie beeinflussen das Auftreten der Nebenreaktionen nicht. Betrachtet man den von Dizman et al. vorgeschlagenen Mechanismus (**Schema 7**), der dieser Nebenreaktion zugrunde liegt<sup>[73]</sup>, ist der Grund für diese Beobachtung erkennbar.



*Schema 7 Zu Quervernetzungen führende Nebenreaktion im Zuge der Chlormethylierung von Polysulfon. Die Bildung einer dativen Bindung des abgängigen Chloridions mit dem Lewis-aciden Katalysator sorgt für die Bildung eines Carbokations, welches inter- oder intramolekular elektrophil am Aromaten einer anderen Wiederholungseinheit des Polymers angreifen kann.*

Da der Katalysator der entscheidende Faktor für die Bildung von unlöslichen Komponenten ist, lässt sich daran leicht erklären, dass eine Verringerung des Katalysators eine Verringerung des Auftretens der Nebenreaktion hervorruft. Avram et al. konnten weiterhin eine Erhöhung des Funktionalisierungsgrades bei einer Verringerung der Katalysatormenge beobachten. Dieser Effekt ist ebenfalls durch die Verringerung der Wahrscheinlichkeit von Quervernetzungen erklärbar. Jede Quervernetzung reduziert den Funktionalisierungsgrad, wodurch dieses Phänomen zustande kommt.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die eben beschriebene Reaktion mehrfach durchgeführt, wobei auf Basis der verfügbaren Literatur mehrere Parameter variiert wurden. Das

Ziel war dabei das Erzielen eines möglichst hohen Funktionalisierungsgrades bei möglichst wenig auftretender Quervernetzung. Betrachtet man die zusammengetragenen Daten in der nachfolgenden **Tabelle 8** lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung der Katalysatormenge auch hier zu einer erhöhten Quervernetzung führte. Die angegebene Ausbeute bezieht sich hierbei auf den isolierten löslichen Teil des Polymers und stellt dementsprechend auch ein Maß für das Auftreten der Nebenreaktion dar.

Tabelle 8 Übersicht einiger Reaktionsansätze für die Chlormethylierung von Polysulfon.

Reaktionsnummer	Reaktionszeit [h]	Verdünnung [wt% PSU]	Katalysatormenge [mol%]	DF <sub>PSUCl</sub> [%]	Ausbeute [%]
1	48	1,5	3,85	55	72,1
2	48	1,5	3,85	0	89
3	72	1,5	3,85	11	100
4	72	1,5	3,85	3	96
5	72	1,33	3,85	6	86,6
6	72	1,33	3,85	31	90,4
7	72	1,33	3,85	47	82,5
8	48	1,5	10	0	100
9	48	1,5	10	15	82,3
10	72	1,5	10	91	98,1
11	72	1,5	10	3	100
12	48	1,5	20	60	52,8
13	48	1,5	20	22	75,1
14	48	1,5	20	130	92,8
15	72	1,5	20	25	95,9
16	72	1,5	20	78	91,7
17	72	1,5	20	121	46,3
18	96	1,5	20	67	75,2
19	120	1,5	20	34	45,8
20	72	2	3,85	-	-
21	72	2	20	50	7,5
22	72	1,5	3,85	0	91,2
23	72	1,5	10	0	100

Mit Zink(II)-chlorid als Katalysator

Durchschnittlich wurden erhöhte Funktionalisierungsgrade nach Reaktionen mit hohen Katalysatormengen von 20 mol% beobachtet, sodass dort auch zum Teil einzelne Wiederholungseinheiten mit mehreren funktionellen Gruppen versehen wurden. Tendenziell sinkt bei diesen Reaktionen auch gleichzeitig die isolierbare Ausbeute an Polymer, was mit dem zuvor gezeigten Mechanismus im Einklang steht. Die Reaktionszeit scheint dabei einen geringen Einfluss zu haben, da sowohl bei Reaktionszeiten von 48 h und 72 h und bei dieser Katalysatormenge wenig und hoch funktionalisierte Endprodukte isoliert wurden. Die Reaktionen 17, 18 und 19 legen die

Vermutung nahe, dass eine erhöhte Reaktionszeit Freiraum für ein vermehrtes Aufkommen von Nebenreaktionen gibt. Mit höherer Reaktionszeit trat hier eine stetige Verminderung des Funktionalisierungsgrades auf. Eine Katalysatormenge von 10 mol% verringerte den Funktionalisierungsgrad, jedoch konnten gelegentlich hohe Funktionalisierungsgrade bei hohen Ausbeuten erzielt werden (vgl. Reaktion Nummer 10). Auch bei geringen Katalysatormengen konnten teilweise erfolgreiche und weniger gelungene Reaktionsverläufe verzeichnet werden, sodass sich bisher kein eindeutiges Ergebnis abzeichnet, welches eine grundlegende Richtung der verschiedenen Parameter vorgibt. Lediglich die Ausbeute scheint bei geringen Katalysatormengen höher zu sein, was wieder an einer geringeren Wahrscheinlichkeit der Nebenreaktion liegen könnte. Erst bei hohen Katalysatormengen von 20 mol% wurden Ausbeuten von unter 70 % beobachtet.

Eine geringere Verdünnung führte zu eindeutigen Schwierigkeiten im Prozess. Zumindest bei einer Menge von 2 wt% Polymer in der Gesamtlösung konnte weder bei geringen Katalysatormengen (3,85 mol%) noch bei hohen Mengen von 20 mol% effektiv Polymer isoliert werden. Die Ausbeuten bewegten sich in sehr geringen Bereichen bis hin zur vollständigen Vernetzung, wo kein brauchbares Polymer gewonnen wurde.

Die in rot markierten Ansätze verfolgten die von Dizman et al. vorgeschlagene Methode zur Verringerung des Auftretens der Nebenreaktion.<sup>[73]</sup> Hier wurde statt Zinn(IV)-chlorid das weniger Lewis-azide Zink(II)-chlorid verwendet. Schnell wird jedoch erkennbar, dass der alternative Katalysator zumindest unter den hier herrschenden Bedingungen zu keiner erfolgreichen Reaktion geführt hat und die Ausbeute an chlormethyliertem Polymer vollständig ausblieb. Dies scheint weiterhin auch unabhängig von der verwendeten Katalysatorkonzentration zu sein.

**Tabelle 9** betrachtet einige chlormethylierte Polymere näher, wobei diese hinsichtlich ihrer Funktionalisierungsgrade ausgewählt und mit Gelpermeationschromatographie untersucht wurden.

*Tabelle 9 Molekulargewichtsverteilungen verschieden hoch funktionalisierter Polysulfone.*

Probe	Mn [kDa]	Mw [kDa]	D [ ]
PSU	59,2	93,3	1,6
PSU <sub>Cl</sub> 46 %	62,2	173	2,8
PSU <sub>Cl</sub> 57 %	61,6	161	2,6
PSU <sub>Cl</sub> 68 %	58,9	187	3,2
PSU <sub>Cl</sub> 111 %	69,5	526	7,6

Deutlich zeigt sich, dass mit steigender Funktionalisierung die Polydispersität ansteigt. Dies ergibt sich durch das weitestgehend gleichbleibende Zahlenmittel  $M_n$  und dem mit erhöhter Chlormethylierung steigendem Gewichtsmittel  $M_w$ . Dies ist gemäß der Erwartung, da eine funktionelle Gruppe eingeführt wird, jedoch überschreitet der beobachtete Anstieg das erwartete Ausmaß, was auf eine Quervernetzung hinweist. Diese führt zu einer drastischen Erhöhung des Gewichtsmittels, da sich mit zunehmender Vernetzung und damit einhergehender Verknüpfung mehrerer langkettiger Moleküle eine Schulter im hochmolekularen Bereich bildet und zu einer bimodalen und letztlich sogar trimodalen Verteilung führt.

**Abbildung 5** und **Abbildung 6** zeigen diesen Sachverhalt auf:

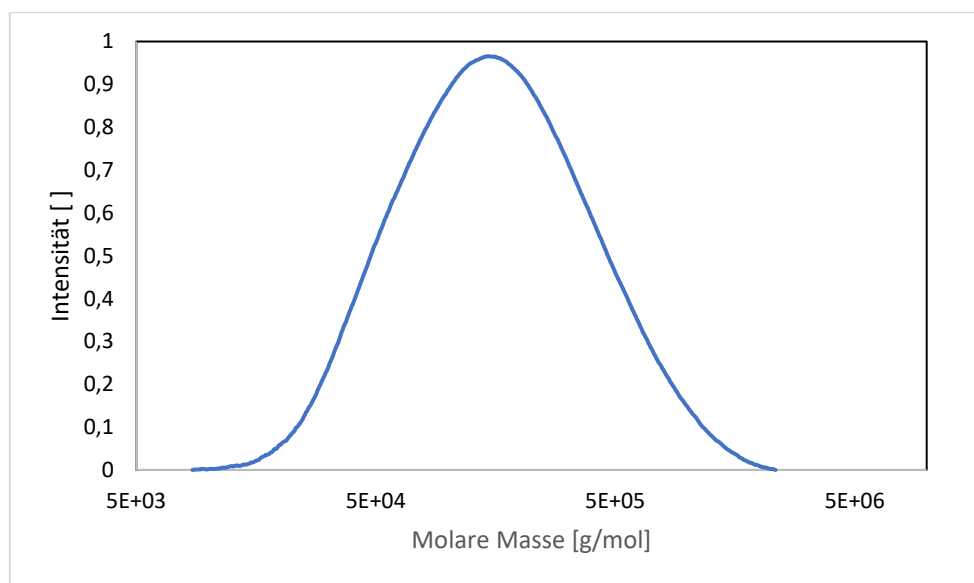


Abbildung 5 Durch Gelpermeationschromatografie mit unverseller Kalibration ermittelte Molekulargewichtsverteilung von unfunktionalisiertem Polysulfon.

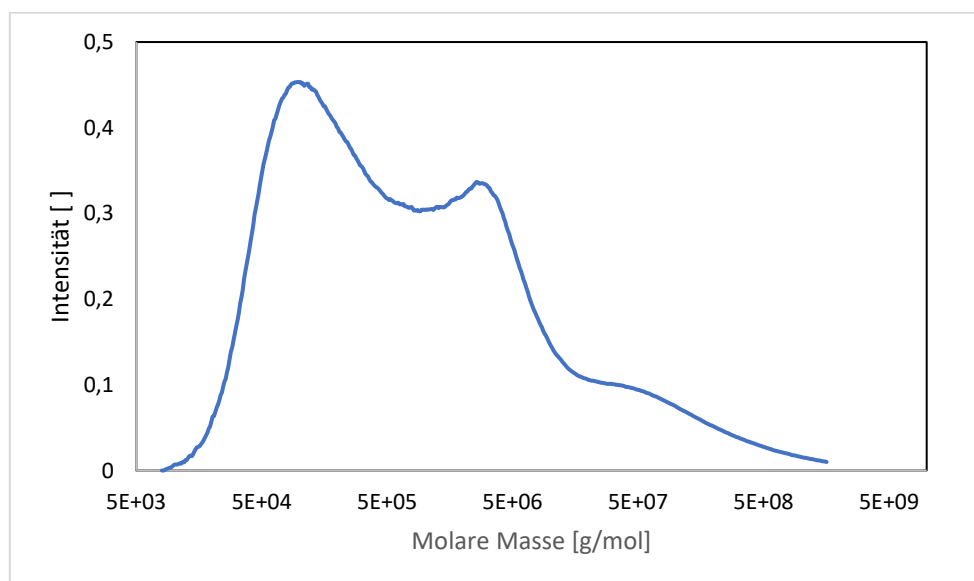


Abbildung 6 Durch Gelpermeationschromatografie mit unverseller Kalibration ermittelte Molekulargewichtsverteilung von chlormethyliertem Polysulfon mit DF von 111 %.

Verschiedene Polymere wurden in verschiedenen Lösemitteln rheologisch untersucht und die ermittelten Viskositäten bei einer einheitlichen Scherrate sind in der unten gezeigten **Abbildung 7** dargestellt.

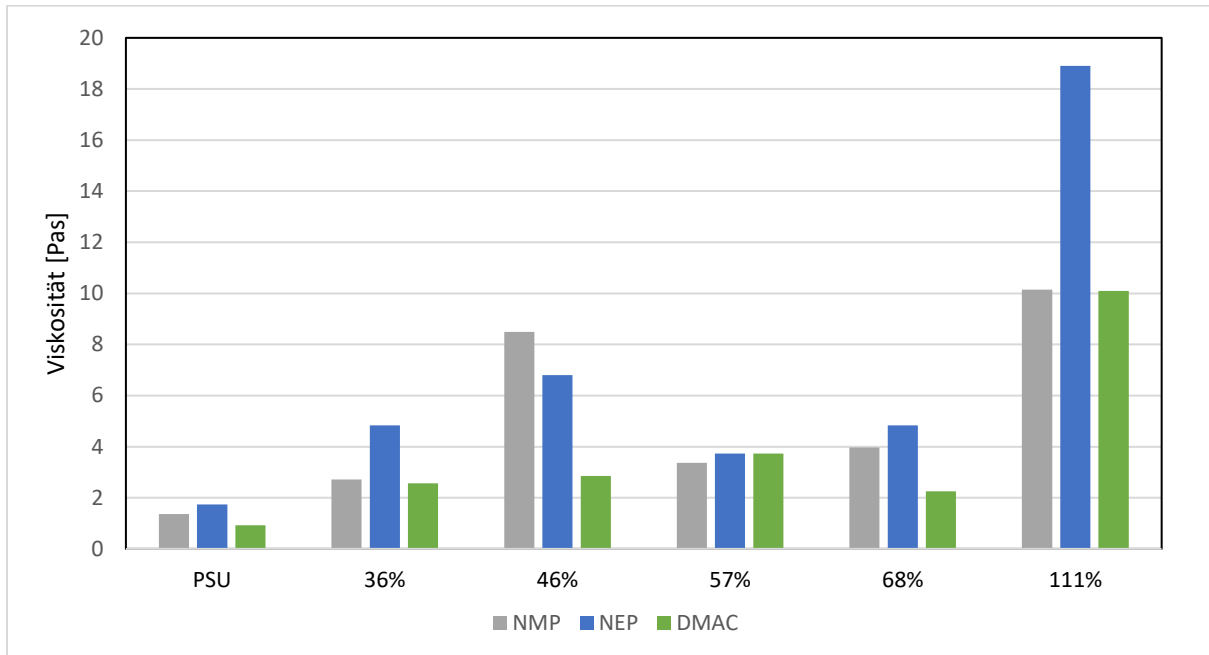


Abbildung 7 Viskositäten bei einer Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  und einer Polymerkonzentration von 19 wt% verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierter Polysulfone und unmodifiziertes PSU im Vergleich.

Schnell fällt auf, dass mit einem hohen Funktionalisierungsgrad eine erhöhte Viskosität einhergeht. Dies scheint weitestgehend einem linearen Zusammenhang zu folgen. Das Ausgangspolymer weist geringe Viskositäten von unter 2 Pas in allen Lösemitteln auf, wohingegen eine stark erhöhte Viskosität beim Polymer mit 111 % beobachtet wird. Diese erhöhte Viskosität wird bei Betrachtung der Polymere mit 36 und 46 % stufenweise mit Erhöhung der Funktionalisierung erreicht, jedoch fallen die Polymere mit 57 und 68 % aus der Reihe, was vermuten lässt, dass der Funktionalisierungsgrad, welcher zu einer erhöhten Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösemittel führen könnte, dabei nicht die hauptsächliche Rolle spielt. Da die untersuchten Lösemittel sich in ihren strukturellen Eigenschaften als polare aprotische Lösemittel recht ähnlich sind, ist die Tatsache, dass die Viskositäten in allen Lösemitteln dem gleichen Trend folgen, erwartungsgemäß. Dies wird auch durch die Hansen-Löslichkeitsparameter dargestellt in **Tabelle 10** untermauert.<sup>[74]</sup>

Tabelle 10 Hansen-Löslichkeitsparameter der für die Rheologie und Membranherstellung genutzten Lösemittel.

Lösemittel	$\delta_D [(\frac{J}{m^3})^{\frac{1}{2}}]$	$\delta_P [(\frac{J}{m^3})^{\frac{1}{2}}]$	$\delta_H [(\frac{J}{m^3})^{\frac{1}{2}}]$
NMP	18	12,3	7,2
NEP	18	12	7
DMAc	16,8	11,5	10,2

Aufgrund dessen lässt sich vermuten, dass die erhöhte Viskosität an einer Starrheit der Polymere liegt. Diese wird hervorgerufen durch eine Quervernetzung von Polymerketten, weshalb der erhöhte Funktionalisierungsgrad zwar als ein Maß zur Abschätzung des Grades der Quervernetzung herangezogen werden kann, jedoch nicht immer proportional zu dieser Größe wächst. Nachfolgend in **Tabelle 11** sind die Funde der Gelpermeationschromatographie der soeben diskutierten Polymere aufgeführt.

Tabelle 11 Molekulargewichtsverteilungen der ersten Polymerfraktion verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierter Polysulfone und unbehandeltem Polysulfon bestimmt mittels PMMA-Kalibration.

Probe	Mn [kDa]	Mw [kDa]	D [ ]	Bemerkung
PSU	59,2	93,3	1,57	
PSU <sub>Cl</sub> (36 %)	61,6	161	2,61	
PSU <sub>Cl</sub> (111 %)	69,5	526	7,57	Unlöslich und erneut filtriert. Schulter sichtbar
PSU <sub>Cl</sub> (46 %)	62,2	173	2,78	
PSU <sub>Cl</sub> (68 %) 1	58,9	187	3,18	
PSU <sub>Cl</sub> (68 %) 2	44,6	81,2	1,82	
PSU <sub>Cl</sub> (0 %)	48,8	99,3	2,03	
PSU <sub>Cl</sub> (57 %) 1	68,9	389	5,65	
PSU <sub>Cl</sub> (57 %) 2	61,2	201	3,28	
PSU <sub>Cl</sub> (57 %) 3	70,2	259	3,69	Leichte Schulter

Verglichen mit der Ausgangsverteilung des unfunktionalisierten Polysulfons nehmen die Zahlenmittel der Polymere nach vollendeter Reaktion meistens zu. Dieser Effekt ist jedoch recht klein und zu erwarten, da Wiederholungseinheiten bei der Chlormethylierung eine funktionelle Gruppe hinzugefügt und somit das Gewicht dieser erhöht wird. Beobachtbar ist auch, dass manche Polymere nach Reaktion im Zahlenmittel kleiner werden, was sich durch eine Quervernetzung und somit Ausfällen von Polymer erklären lässt. Die quervernetzten Polymere stehen

dementsprechend nicht mehr für die Messung zur Verfügung, womit das Zahlenmittel sinkt.

Betrachtet man nun das Gewichtsmittel wird deutlich, dass eine Quervernetzung hier deutlicher im Messwert sichtbar wird. Die Werte des Massenmittels sind alle verglichen mit unfunktionalisiertem PSU um eine Zehnerpotenz gestiegen und tendenziell höher bei erhöhtem Funktionalisierungsgrad. Die einzigen Ausnahmen bilden die Polymere, welche nach der Reaktion ein verglichen mit PSU geringeres Zahlenmittel aufwiesen. Hier sind die Gewichtsmittel nur geringfügig gestiegen oder ebenfalls gesunken. Die Daten legen nahe, dass in manchen Fällen die Quervernetzung der Polymere drastischer ist als in anderen, sodass die quervernetzten Polymere vollständig ausfallen und die Gewichtsverteilung nicht sonderlich beeinflussen oder sogar verringern. In anderen Fällen bleiben die quervernetzten Polymere löslich und bilden eine bimodale Verteilung.

Die folgende **Tabelle 12** behandelt die soeben diskutierten Polymere analysiert über eine universelle Kalibration mittels Einsatzes der Mark-Houwink-Gleichung.

*Tabelle 12 Molekulargewichtsverteilungen der ersten Polymerfraktion verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierter Polysulfone und unbehandeltem Polysulfon bestimmt mittels universeller Kalibration.*

Probe	Mn [kDa]	Mw [kDa]	D [ ]	$\alpha$ [ ]	K [ ]	$[\eta]$ [ $\frac{\text{mL}}{\text{g}}$ ]
PSU	105	233	2,20	0,366	0,442	35,9
PSU <sub>Cl</sub> (36 %)	109	563	5,16	0,343	0,612	46
PSU <sub>Cl</sub> (111 %)	167	73700	(441)	0,238	1,50	44,5
PSU <sub>Cl</sub> (46 %)	115	672	5,86	0,341	0,59	45
PSU <sub>Cl</sub> (68 %) 1	162	1110	6,87	0,343	0,352	31,8
PSU <sub>Cl</sub> (68 %) 2	74,7	176	2,35	0,409	0,304	36,6
PSU <sub>Cl</sub> (0 %)	79,1	257	3,25	0,354	0,568	39,4
PSU <sub>Cl</sub> (57 %) 1	153	4820	31,5	0,303	0,776	50,5
PSU <sub>Cl</sub> (57 %) 2	132	1000	7,61	0,351	0,42	41
PSU <sub>Cl</sub> (57 %) 3	149	1550	10,4	0,358	0,428	49,1

Grundlegend liefert diese Methode tendenziell um mindestens eine Zehnerpotenz höhere Molekulargewichtsverteilungen als die PMMA-Kalibration.

Die zuvor beschriebene Beobachtung des verringerten Zahlenmittels bei den Polymeren mit 68 und 0 % ist auch hier erneut zu sehen. Weiterhin folgen auch die Gewichtsmittel dieser beiden Ansätze dem gleichen Trend das Gewichtsmittel des



Ausgangspolymeren im ersten Fall leicht zu unterschreiten und im Letzteren leicht erhöht zu sein.

Die Gewichtsmittel der weiteren untersuchten Polymere zeigen deutlich größere Abweichungen vom Ausgangspolymer als dies bei der vorherigen Kalibration der Fall war. Besonders deutlich wird dies beim Polymer mit einem Funktionalisierungsgrad von 111 %, welches im Gewichtsmittel um zwei Zehnerpotenzen erhöht ist und so zu einem stark erhöhten Polydispersitätsindex von 441 führt. Da das stark erhöhte Gewichtsmittel jedoch eine trimodale Verteilung andeutet, ist ein Heranziehen des Polydispersitätsindex aufgrund der stark verbreiterten Kurve nicht mehr sinnvoll. Auch die letzten drei Polymere weisen hohe Gewichtsmittel auf und pendeln sich bei PDIs von 31,5, 7,61 und 10,4 ein.

Auffällig ist dabei das Absinken des Parameters  $\alpha$  mit steigendem DF (**Abbildung 8**).

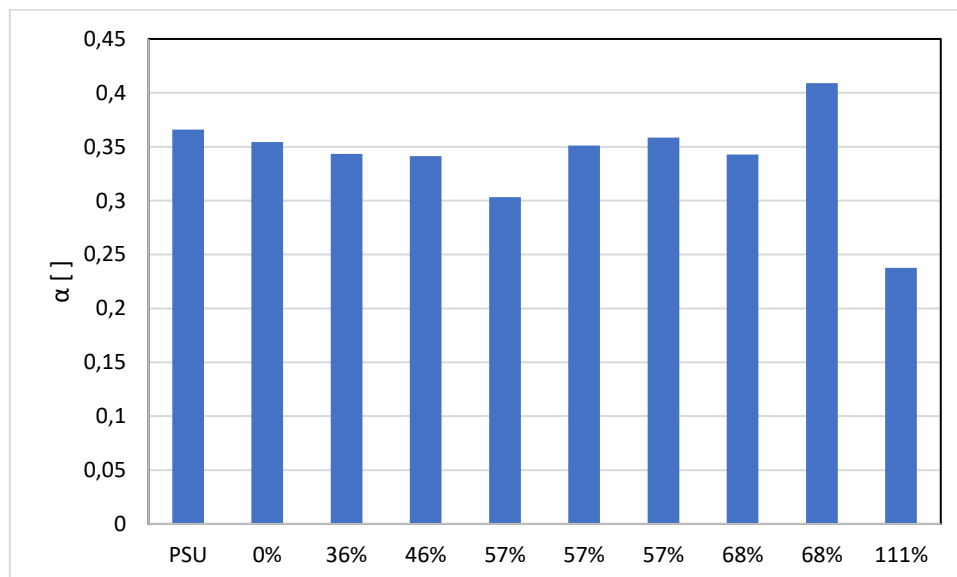


Abbildung 8 Mark-Houwink-Parameter  $\alpha$  des betrachteten Systems in Abhängigkeit verschiedener Ansätze, verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierter Polysulfone.

Der bereits im Ausgangspolymer recht geringe Wert von 0,366 deutet auf eine schlechte Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösemittel hin, welche zu geringeren Viskositäten führen sollte. Dieser Wert verringert sich bei allen gezeigten Fällen auch mit einer Chlormethylierung der Polymere. Lediglich das zweite Polymer mit 68 % DF folgt diesem Trend nicht und steigt leicht verglichen mit dem Ausgangspolymer. Das Polymer, welches ohne Funktionalisierung isoliert wurde, weist einen weitestgehend gleichbleibenden Parameter  $\alpha$  auf. Zwar lässt sich schließen, dass bei einer starken Erhöhung der Funktionalisierung wie im Falle von 111 % eine deutliche Absenkung zu beobachten ist, jedoch kann anhand der Daten kein vollständig eindeutiger Zusammenhang herausgearbeitet werden.

Der Parameter  $K$ , welcher in der folgenden **Abbildung 9** ebenfalls in Abhängigkeit vom erzielten Funktionalisierungsgrad dargestellt ist, stellt eine weitere Größe dar, welche vom Polymer-Lösemittel-Paar abhängig ist.

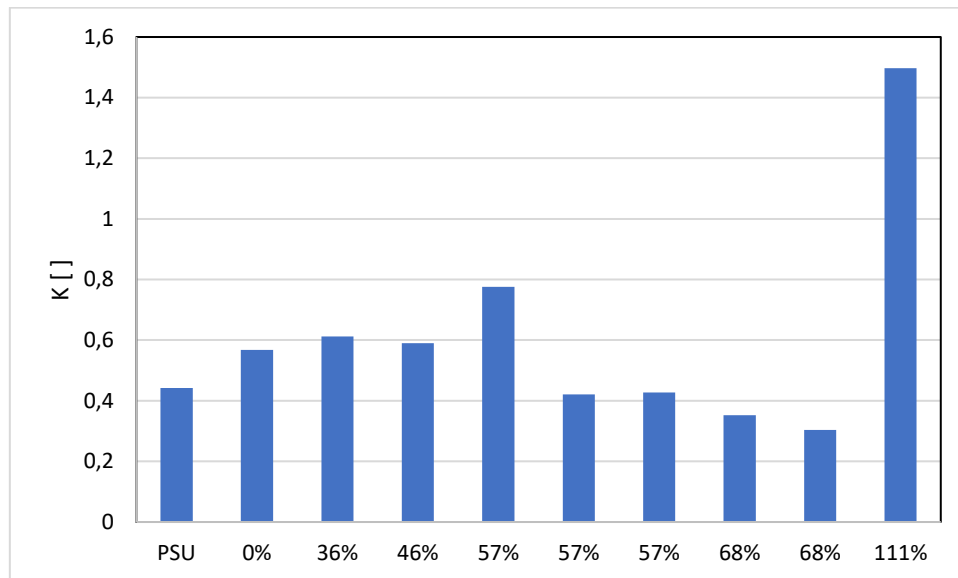


Abbildung 9 Mark-Houwink-Parameter  $K$  des betrachteten Systems in Abhängigkeit verschiedener Ansätze, verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierter Polysulfone.

Dieser steigt tendenziell nach einer Funktionalisierung an, hängt jedoch nicht direkt mit dem Funktionalisierungsgrad zusammen. Zwar kann auch hier ein starker Anstieg bei dem Polymer mit 111 % beobachtet werden, jedoch wurde auch beim Polymer ohne Funktionalisierung ein erhöhter Faktor  $K$  ermittelt und ein erniedrigter Faktor bei den Polymeren mit 68 % und den letzten beiden Ansätzen mit 57 %. Dieser hängt nach der Mark-Houwink-Gleichung direkt mit der Grenzviskosität des Polymers zusammen, was auch in den gefundenen Ergebnissen ersichtlich ist. Der stark erhöhte Parameter  $K$  erzeugt dementsprechend eine erhöhte Grenzviskosität beim Polymer mit 111 % Funktionalisierung. Da jedoch auch ein Einfluss der Molekulargewichtsverteilung besteht, sollte eine erhöhte Grenzviskosität durch das erhöhte Gewichtsmittel nicht vernachlässigt werden. Die Grenzviskosität in diesem Falle wird weiterhin durch den verringerten Parameter  $\alpha$  verringert, da eine schlechte Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösemittel zu geknäuelten Polymeren führt und somit die Viskosität nicht so stark beeinflusst wird. Somit ergibt sich für das Polymer  $\text{PSU}_{\text{Cl}}$  (57 %) 1 eine höhere Grenzviskosität als für den eben diskutierten Fall trotz deutlich geringerem  $K$  und geringerem Gewichtsmittel. Diese Zusammenhänge sind nachfolgend in **Abbildung 10** gezeigt.

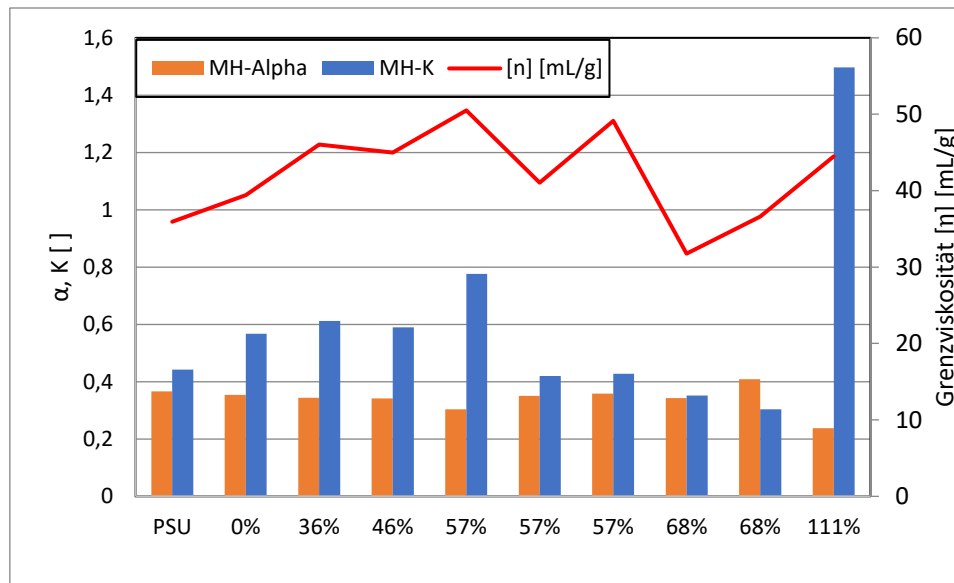


Abbildung 10 Auftragung der durch universelle Kalibration ermittelten Parameter.

Zuletzt ist erkennbar, dass die universelle Kalibration keine eindeutige Aussage darüber gibt, ob eine Quervernetzung stattfindet, jedoch lassen sich Tendenzen ableiten, die bei einer starken Quervernetzung beobachtet werden können. Der Faktor  $\alpha$  scheint mit starker Quervernetzung tendenziell zu sinken, sodass in diesem Fall nicht von einer schlechteren Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösemittel ausgegangen werden kann, sondern eine Quervernetzung das Entfalten des Polymers verhindert. Weiterhin scheint  $K$  ebenfalls zu steigen bei starken Quervernetzungen. Da  $K$  ein Maß für die Dimension der Polymerknäuel darstellt, lässt sich dadurch erklären, dass das vermehrte Aufkommen der Nebenreaktion mehrere Polymerstränge miteinander verknüpft und so die Knäuel, welche sich entsprechend des Faktor  $\alpha$  wie Sphären verhalten, vergrößert werden. Das Gewichtsmittel scheint jedoch den deutlichsten Faktor zur Beurteilung der Nebenreaktionen auszumachen, da hierdurch und durch die graphische Auftragung des Elugramms (vgl. **Abbildung 5** & **Abbildung 6**) in der Gelpermeationschromatographie schnell die Bildung einer bzw. mehrerer höhermolekularen Polymerfraktionen gezeigt wird.

Anhand der in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse lässt sich schließen, dass eine Funktionalisierung von Polysulfon zur Verwendung als „click“-bares Polymer möglich ist und für die „Click“-Reaktion benötigte Azidgruppen eingebaut und nachgewiesen werden konnten. Die vollständige Kontrolle über den ersten Funktionalisierungsschritt der Chlormethylierung von Polysulfon konnte mit der verwendeten Methode nicht vollständig erlangt werden, sodass der Funktionalisierungsgrad Schwankungen unterlag und unlösliche Polymerfraktionen durch Nebenreaktionen auftraten. Die

Ausmaße dieser Nebenreaktion wurden tiefergehend untersucht und das Auftreten von Quervernetzungen konnte verifiziert und mit der eingeführten funktionellen Gruppe verknüpft werden.

## 5.2 Synthese von Adsorberpolymeren

### 5.2.1 Polymere auf Basis von Polyethylenimin

Verzweigtes Polyethylenimin wurde verwendet, um zu den im Membranpolymer befindlichen Azidgruppen für die „Click“-Reaktion komplementäre Alkingruppen einzubauen. Wie in **Abschnitt 4.2.1** beschrieben wurde für diesen Zweck Glycidylpropargylether verwendet, dessen Epoxid durch einen nucleophilen Angriff des Polyethylenimins geöffnet wird und so Alkingruppen in das Polymer bringt. Für diesen Prozess eignen sich primäre, sowie sekundäre Amine. Die erhöhte Nucleophilie der sekundären Amine begünstigen eine Reaktion mit dieser Spezies, jedoch kommt auch der sterische Effekt der Verzweigung zum Tragen.

Um eine kalkulierte Stöchiometrie einzuhalten und somit den Funktionalisierungsgrad des Produktes zu kontrollieren, muss die Menge dieser reaktiven Gruppen zuvor ermittelt werden, weshalb die verschiedenen Polyethylenimine mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden (**Abbildung 11**).<sup>[75]</sup>

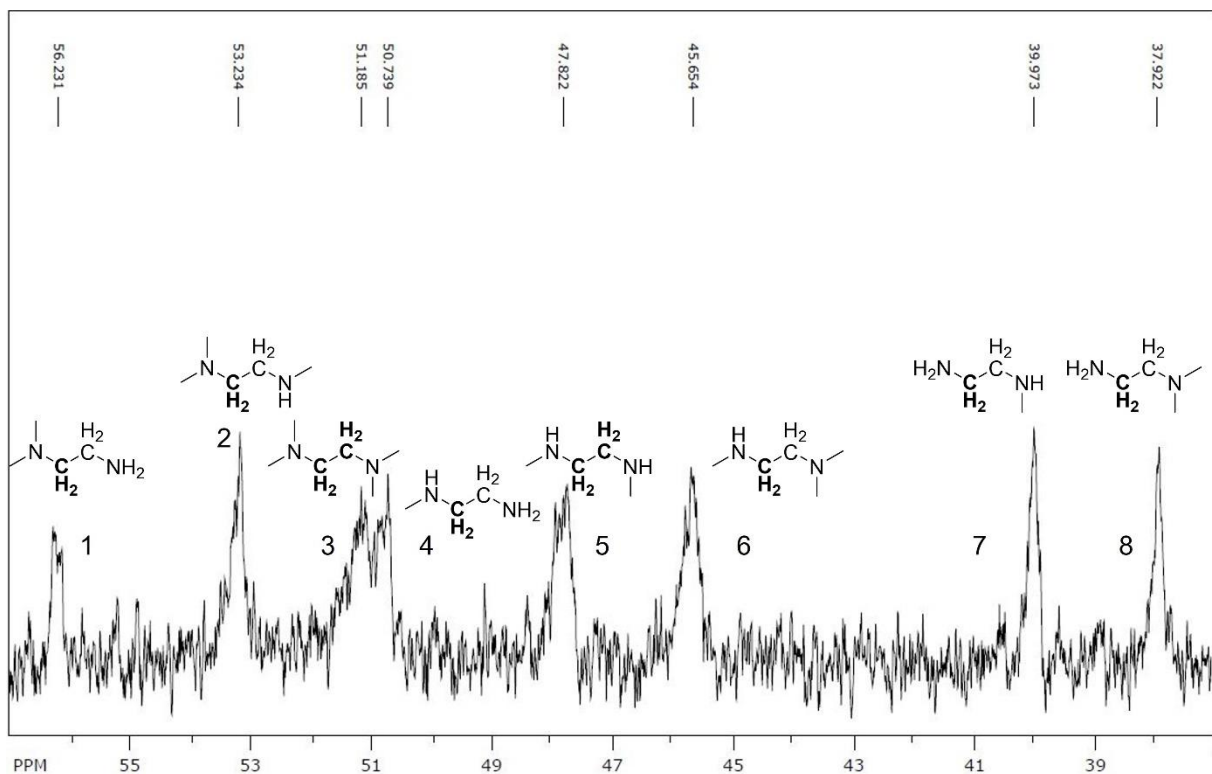


Abbildung 11  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit Zuordnung der Signale am Beispiel von verzweigtem Polyethylenimin mit 10 kDa mittlerem Molekulargewicht.

Diese Analyse gab Auskunft über die Verhältnisse zwischen primären, sekundären und tertiären Aminogruppen im Polymer, indem die Integrale der Signale der den jeweiligen Aminen benachbarten Kohlenstoffe addiert und ins Verhältnis zueinander gesetzt wurden. Da sekundäre und tertiäre Amine dabei aufgrund von mehreren benachbarten Kohlenstoffen die doppelten bzw. dreifachen Intensitäten aufweisen, müssen diese jeweils normiert werden. Es ergibt sich somit folgende **Formel 11**.<sup>[75]</sup>

$$1^\circ : 2^\circ : 3^\circ = \frac{(\int \text{Signal 7} + \int \text{Signal 8})}{3} : \frac{(\int \text{Signal 4} + \int \text{Signal 5} + \int \text{Signal 6})}{2} :$$

**Formel 11**

Für jedes untersuchte PEI ergaben sich damit die in **Tabelle 13** gelisteten Verhältnisse.

Tabelle 13 Verhältnisse der Amine in den verwendeten Polyethyleniminen.

Mittlere Molmasse [ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ]	Verhältnis der Amine 1° : 2° : 3°
800	1 : 0,77 : 0,5
10000	1 : 0,96 : 0,62
60000	1 : 0,93 : 0,57

Liegt dieses Verhältnis der verschieden substituierten Aminogruppen im Polymer vor, lassen sich weitergehend mit Hilfe des Polymerisationsgrades weitere Größen bestimmen.

Da Polyethylenimin aus Wiederholungseinheiten des Moleküls Aziridin zusammengesetzt ist, steht der Polymerisationsgrad für die durchschnittliche Anzahl an Stickstoff in einer Polymerkette. Der Polymerisationsgrad ergibt sich durch **Formel 12**.

$$DP = \frac{M(\text{Polymer})}{M(\text{Wiederholungseinheit})} \quad \text{Formel 12}$$

Für die im Zuge der Arbeit verwendeten Polymere ergeben sich somit bei einer molaren Masse der Wiederholungseinheit  $M_{(\text{Aziridin})} = 43,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  folgende in **Tabelle 14** gezeigten Werte.

Tabelle 14 Polymerisationsgrade der verwendeten Polyethylenimine.

Mittlere Molmasse [ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ]	DP <sub>(PEI)</sub> [ ]
800	18,6
10000	232,3
60000	1395,4

Wird nun der Polymerisationsgrad auf die Stoffmenge eines Gramms des Polymers nach **Formel 13** bezogen, ergeben sich die molaren Äquivalente an Amin.

$$\frac{1 \text{ g Polymer}}{M(\text{polymer})} DP = eq \text{ Amin} \quad \text{Formel 13}$$

Durch die Anwendung folgender **Formel 14** lassen sich die Äquivalente der einzelnen Amine bestimmen.

$$eq \text{ Amin} = (1^\circ) x + (2^\circ) x + (3^\circ) x \quad \text{Formel 14}$$

Nach Vereinfachung ergibt sich **Formel 15**.

$$x = \frac{1}{\frac{eq \text{ Amin}}{(1^\circ)} + \frac{eq \text{ Amin}}{(2^\circ)} + \frac{eq \text{ Amin}}{(3^\circ)}} \quad \text{Formel 15}$$

Multipliziert man nun die einzelnen Verhältnisse der Amine aus Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. jedes Polymers, mit dem aus **Formel 15** errechneten Faktor x ergeben sich die molaren Äquivalente der einzelnen Amine im Polymer wie in **Tabelle 15** gezeigt.

Tabelle 15 Molare Äquivalente in den verwendeten Polyethyleniminen.

Mittlere Molmasse [ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ]	Molare Aminäquivalente		
	primär	sekundär	tertiär
800	0,01	0,0078	0,0051
10000	0,0089	0,0086	0,0055
60000	0,0093	0,0087	0,0053

Anhand dieser Werte war es nun möglich die Stöchiometrie für die Funktionalisierung mit Glycidyl-propargylether genau zu bestimmen. Zu beachten ist lediglich, dass die

Äquivalente der primären Amine durch die Fähigkeit mit zwei Äquivalenten des Funktionalisierungsreagenzes zu reagieren auch doppelt in diese Rechnung einfließen müssen. Tertiäre Amine werden dabei aus den zuvor genannten Gründen vernachlässigt.

Die erzielten Funktionalisierungsgrade wurden über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt, indem die Struktur des Endproduktes zuerst aufgeklärt wurde. Ein beispielhaftes Spektrum ist in der folgenden **Abbildung 12** gezeigt.

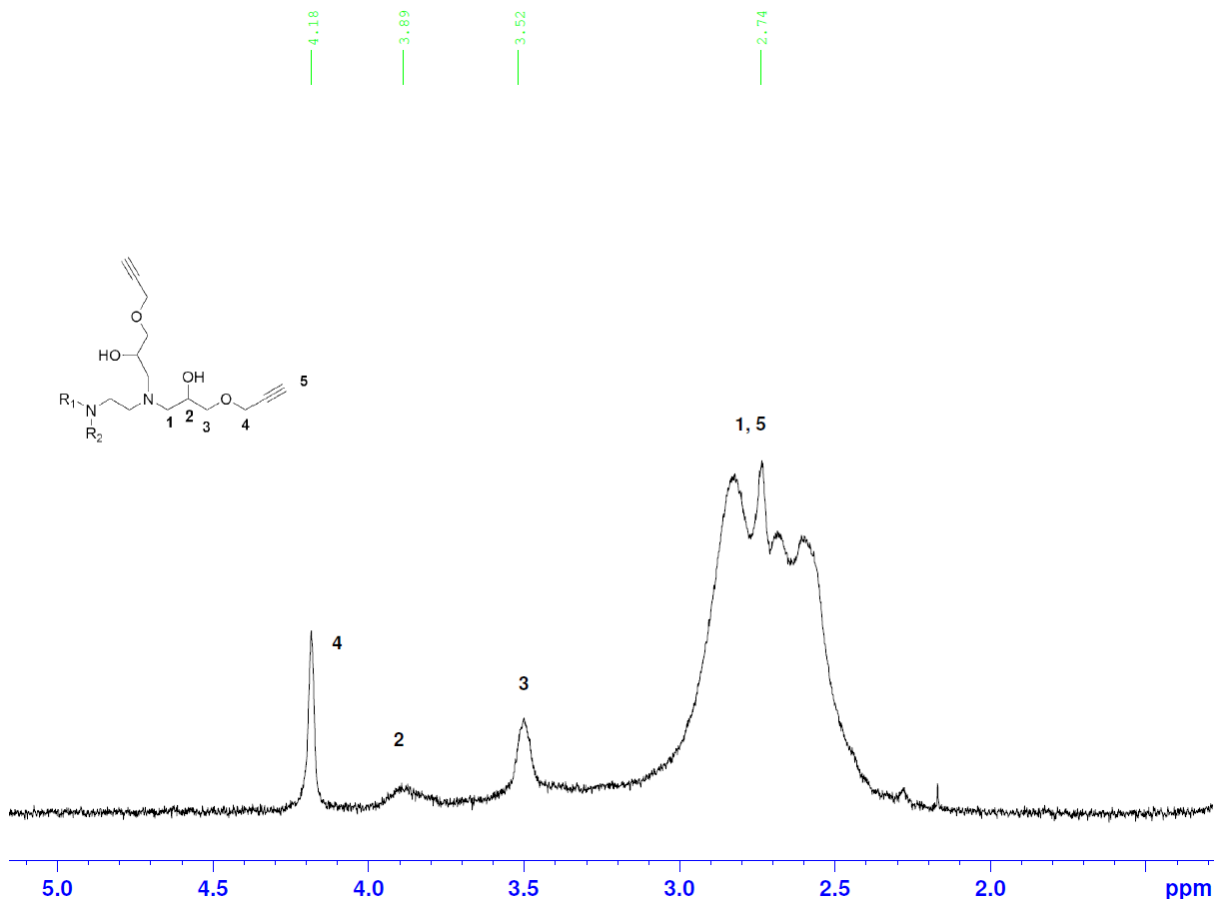


Abbildung 12 Beispielhaftes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines alkinterminierten Polyethylenimins.

Um nun den Funktionalisierungsgrad zu berechnen, wird das für das eingeführte Molekül spezifische Signal **2** ins Verhältnis zum Signal spezifisch für Polyethylenimin gesetzt. Dieses spezifische Signal, welches die vier Protonen der sich wiederholenden Ethylenbrücken im Kern repräsentiert, wird jedoch von den Signalen **1** und **5** überlagert, sodass diese in der Rechnung zuerst subtrahiert werden müssen. Hierbei können stattdessen die Integrale der Signale **2** und **4** subtrahiert werden, da dessen Intensitäten identisch zu denen der Signale **1** und **5** sind. Es lässt sich folgende Gleichung aufstellen (**Formel 16**).<sup>[76]</sup>

$$x = \frac{\int \text{Signal } 2}{\frac{\int \text{Signal (PEI+1+5)} - \int (\text{Signal } 2) - \int (\text{Signal } 4)}{4}}$$

**Formel 16**

Somit sollte das Signal des PEIs von der Überlagerung bereinigt sein und lediglich die Protonen im Kern des Polymers widerspiegeln.

Das daraus abgeleitete Verhältnis zwischen Funktionalisierung und Polyethylenimin  $x$  lässt sich nun in die **Formel 15** einsetzen und liefert somit den Funktionalisierungsgrad DF.<sup>[76]</sup>

$$DF_{PEI} = \frac{x(2^\circ + 2(1^\circ) + 3^\circ)}{2^\circ + 2(1^\circ)} \cdot 100 \quad \text{Formel 17}$$

Ausgehend von dieser Rechnung wurden die Funktionalisierungsgrade berechnet und können nun in **Tabelle 16** mit den angestrebten Funktionalisierungsgraden verglichen werden.

Tabelle 16 Übersicht von für die "Click"-Reaktion funktionalisierte Polyethylenimine.

$M_n$ (PEI) [kDa]	Glycidyl-propargylether [eq%]	DF ( $^1\text{H-NMR}$ ) [%]
0,8	5	7,8
0,8	15	19,4
0,8	30	47,1
10	5	5,8
10	15	16,7
60	5	6,3
60	15	31

Bei Betrachtung der angestrebten und gefundenen Funktionalisierungsgrade wird deutlich, dass eine Unsicherheit in dieser Methode besteht. Nach der Reaktion gefundene Funktionalisierungsgrade liegen stellenweise deutlich über den Angestrebten. Unter der Annahme, dass die vorherige Bestimmung der Verhältnisse von Aminen im Polymer korrekt ist, würde sich ein Fehler bei der Dosierung des Alkinierungsreagenzes ausschließen lassen. Da die Bestimmung der korrekten Stöchiometrie jedoch auf einer Kombination mehrerer Verfahren der NMR-Spektroskopie beruht, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Verhältnisse der Amine als Folge dessen inkorrekt bestimmt wurden.



Es lässt sich schließen, dass keines der Polymere zu gering funktionalisiert wurde und weiterhin eine generelle Funktionalisierung mit dieser Methode nachgewiesen werden konnte.

### 5.2.2 Polymere auf Basis von Polyacrylamid

Für die Verwendung von 8-Hydroxychinolin als metallbindendes Element wurde dieses als Seitengruppe in ein Polymer eingebaut. Hierfür wurde der Ansatz einer Aktivierung von Carbonsäuren und einer anschließenden Reaktion mit einem Amin zum entsprechenden Amid gewählt (vgl. **4.2.2, Schema 4**).

Die nachfolgende **Tabelle 17** gibt Auskunft über die via Elementaranalyse ermittelten Funktionalisierungsgrade.

*Tabelle 17 Verhältnisse von Stickstoff zu Kohlenstoff ermittelt durch Elementaranalysen der funktionalisierten Polymere mit beiden Synthesewegen.*

	N/C (theo.)	Amidfraktion (theo.)	N/C (exp.)	Amidfraktion (exp.)	Ausbeute der Funktionalisierung [%]
<b>PAAm 130 A<sup>1</sup></b>	0,16	0,5	0,09	0,3	60
<b>PAAm 450 A</b>	0,16	0,5	0,07	0,22	44
<b>PAAm 130 B<sup>2</sup></b>	0,14	0,5	0,12	0,42	84
<b>PAAm 450 B</b>	0,14	0,5	0,11	0,4	80

<sup>1</sup>Knüpfung von 5-Amino-8-hydroxychinolin als ersten Schritt und die Reaktion von Ethanolamin und Propargylamin anschließend.

<sup>2</sup>Knüpfung von Ethanolamin und Propargylamin als ersten Schritt und die Reaktion von 5-Amino-8-hydroxychinolin anschließend.

Ersichtlich wird ein deutlich besseres Ergebnis bei einer Funktionalisierung des Polymers mit Propargylamin und Ethanolamin (Methode B). Hier konnten Ausbeuten von 80 % und höher erzielt werden, wohingegen bei der Funktionalisierung mit 5-Amino-8-hydroxychinolin geringere Ausbeuten von 44 bis maximal 60 % erzielt wurden. Weiterhin lässt sich erkennen, dass die Reaktion beim Polymer mit der geringeren Molekulargewichtsverteilung besser funktioniert. Dies weist darauf hin, dass es sich um einen Effekt der sterischen Hinderung handelt, der den Erfolg der Reaktion beeinflusst.

Weiterhin sollte ein mesomerer Effekt, welcher vom aromatischen System im Hydroxychinolin herrührt, einbezogen werden. Dieser bewirkt, dass Elektronendichte desamins in das aromatische System delokalisiert werden kann und folglich für eine verringerte Nucleophilie am Amin sorgt. Diese fehlende Nucleophilie erschwert den Angriff des Stickstoffs am Kohlenstoff der Carboxylgruppe und somit die Bildung des Amids.

Dieser Effekt lässt sich auch beobachten, wenn wie in **Tabelle 18** dargestellt, das Polymer nach einer ersten Reaktion mit Propargylamin und Ethanolamin isoliert wird und anschließend ein weiterer Schritt mit 5-Amino-8-hydroxychinolin durchgeführt wird.

Tabelle 18 Ergebnisse der Elementaranalysen verschiedener Polyacrylamide.

	N/C (theo.)	N/C (exp.)	Angestrebte Funktionalisierung [%]	Erzielte Funktionalisierung [%]
<b>PAAm 30 B 1</b>	0,17	0,16	65	62
<b>PAAm 30 B End 1</b>	0,26	0,17	100	66
<b>PAAm 30 B 2</b>	0,14	0,12	50	41
<b>PAAm 30 B End 2</b>	0,29	0,15	100	53
<b>PAAm 130 B</b>	0,16	0,09	50	30

Zu beobachten ist weiterhin auch, dass eine Funktionalisierung mit AHQ scheinbar besser funktioniert, wenn diese als erster Reaktionsschritt durchgeführt wird. Dies untermauert den sterischen Effekt, der besonders im Falle einer Folgereaktion nach erster Isolierung zum Tragen kommt. Die Wahrscheinlichkeit des Kontakts des Reaktanden mit einer nicht bereits funktionalisierten Seitenkette wird geringer und durch die Verschlaufungen des Polymers weiter erschwert.

Zur eindeutigen Verifizierung des Reaktionserfolgs mit AHQ wurde eine Charakterisierung des Polymers mit UV/Vis-Spektroskopie herangezogen und in **Tabelle 19** mit den Ergebnissen der Elementaranalyse verglichen.

Tabelle 19 Vergleich der gefundenen Fraktion metallbindender Gruppen (EA versus UV/Vis).

	<b>PAAm 30 B End 1</b>	<b>PAAm 30 B End 2</b>	<b>PAAm 130 A</b>
<b>Fraktion AHQ UV/Vis [%]</b>	2	11	29
<b>Fraktion AHQ Elementaranalyse [%]</b>	4	12	30

Die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie der Polymere liefert weitere qualitative Informationen zur Struktur des Polymers und den Reaktionserfolg. In **Abbildung 13** wird der Erfolg der Funktionalisierung mit Propargylamin und Ethanolamin deutlich. Dort lässt sich für beide Polymere die für das eingeführte Alkin charakteristische Bande bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Diese spiegelt die Vibrationsschwingung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff am Alkin wider.<sup>[77]</sup>

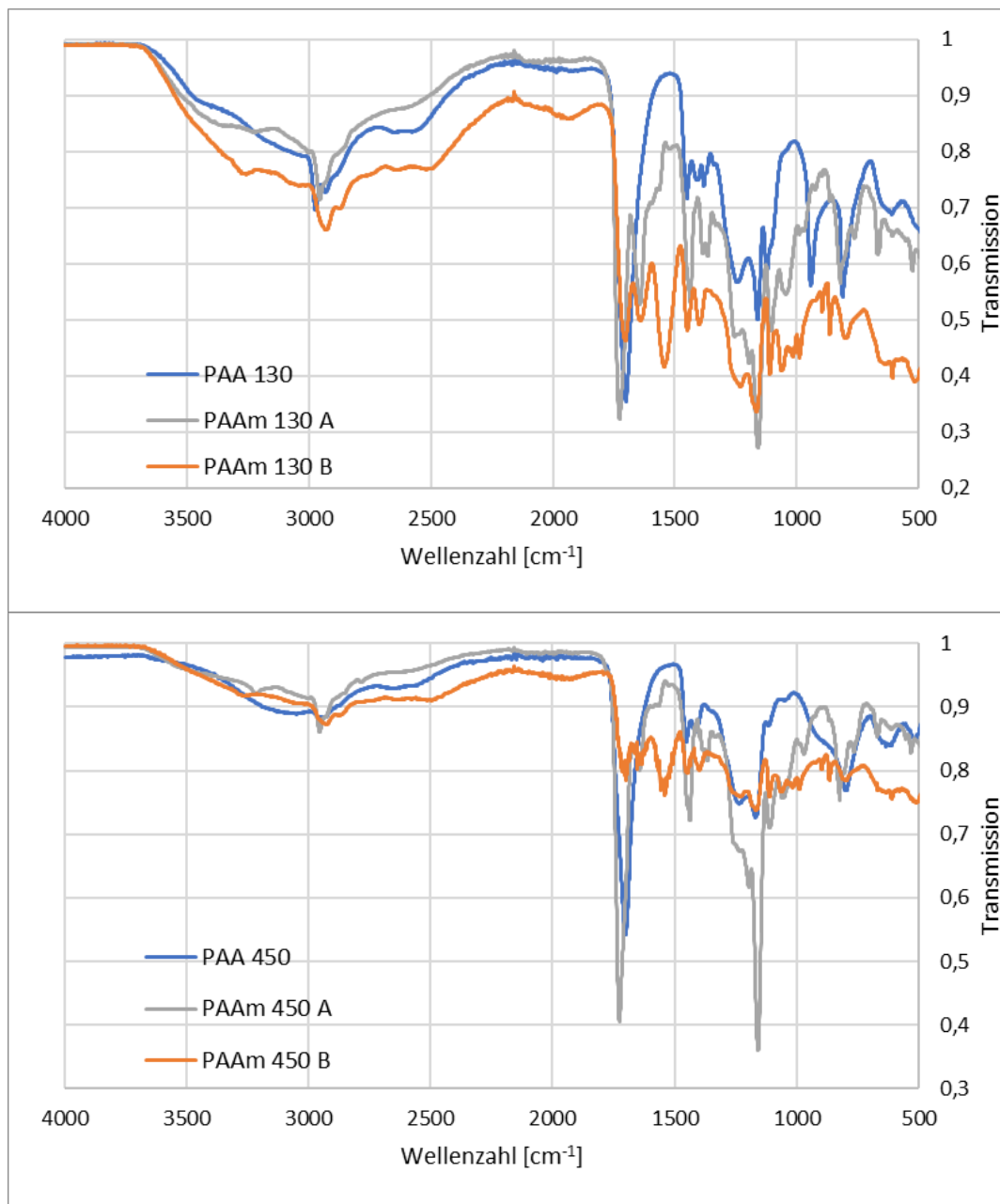


Abbildung 13 Infrarotspektren der funktionalisierten Polymere und der Ausgangspolymere.

Zur Verifizierung weiterer Gruppen bietet sich der Bereich bei niedrigen Wellenzahlen an, welcher in **Abbildung 14** vergrößert dargestellt ist. Dort zeigt sich verglichen mit dem Ausgangspolymer eine neue Bande kurz vor  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande lässt sich der Valenzschwingung der Carbonylgruppe zuordnen und taucht lediglich bei

*N*-monosubstituierten Amiden im festen Aggregatzustand auf. Im Falle des mit Alkin und Ethanolamin funktionalisierten Polymers lässt sich weiterhin eine ebenfalls dieser Schwingung zuzuordnende Bande bei knapp über  $1500\text{ cm}^{-1}$  erkennen, welche es ermöglicht einen Unterschied der beiden Synthesewege kenntlich zu machen.<sup>[77]</sup>

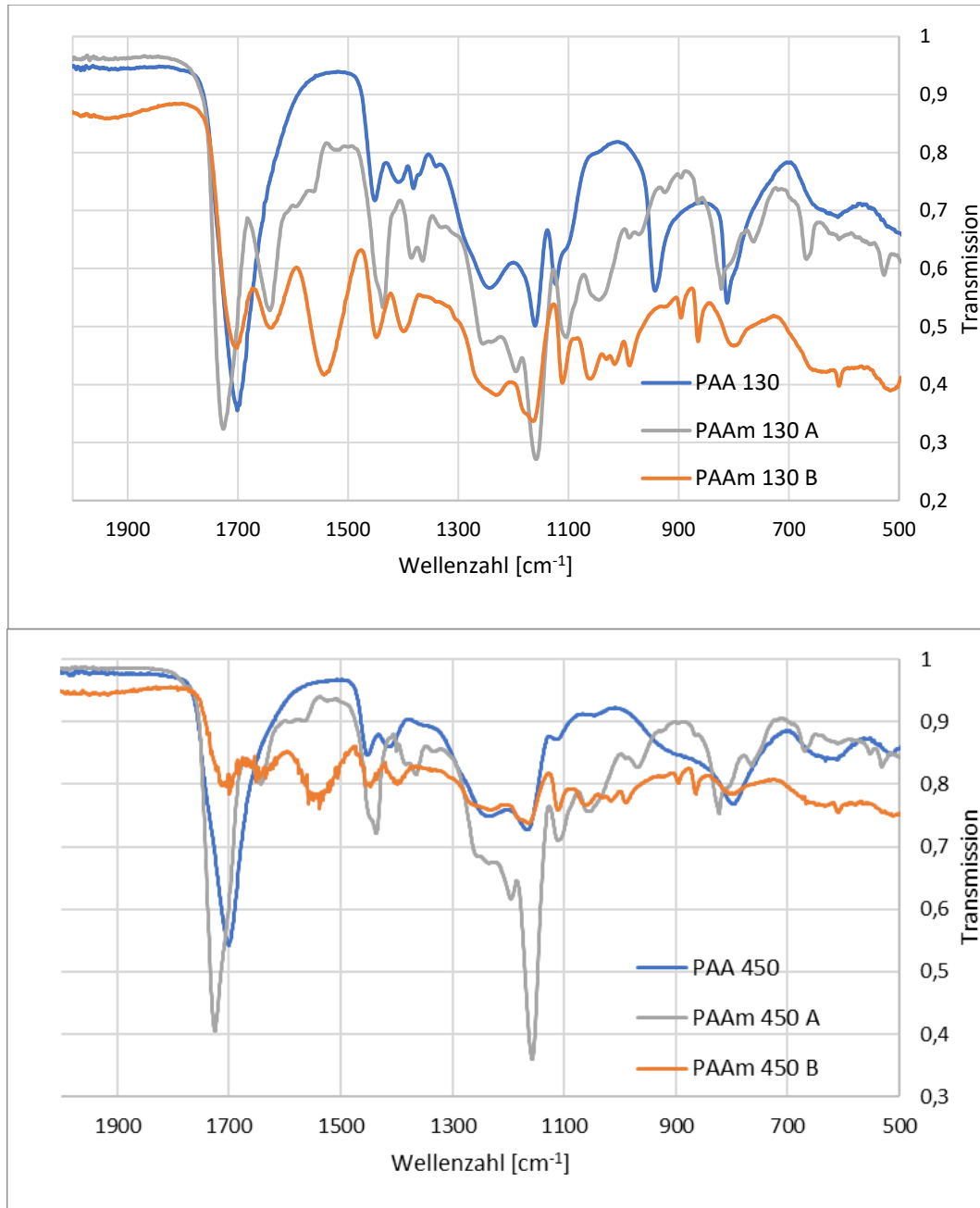


Abbildung 14 Infrarotspektren der zu Amiden umgesetzten Polymere und der Ausgangspolymere im Fingerprint Bereich.

Ausgehend von dieser Erkenntnis lässt sich auch nach einer Endfunktionalisierung des Polymers mit den entsprechend fehlenden Komponenten via Infrarotspektroskopie identifizieren. In **Abbildung 15** wird neben dem eben beschriebenen Signal kurz nach  $1500\text{ cm}^{-1}$  weiterhin die Einführung von

Hydroxygruppen durch die Erhöhung der Intensität des Signals im Bereich zwischen 3300 und 3500  $\text{cm}^{-1}$  deutlich.<sup>[77]</sup>

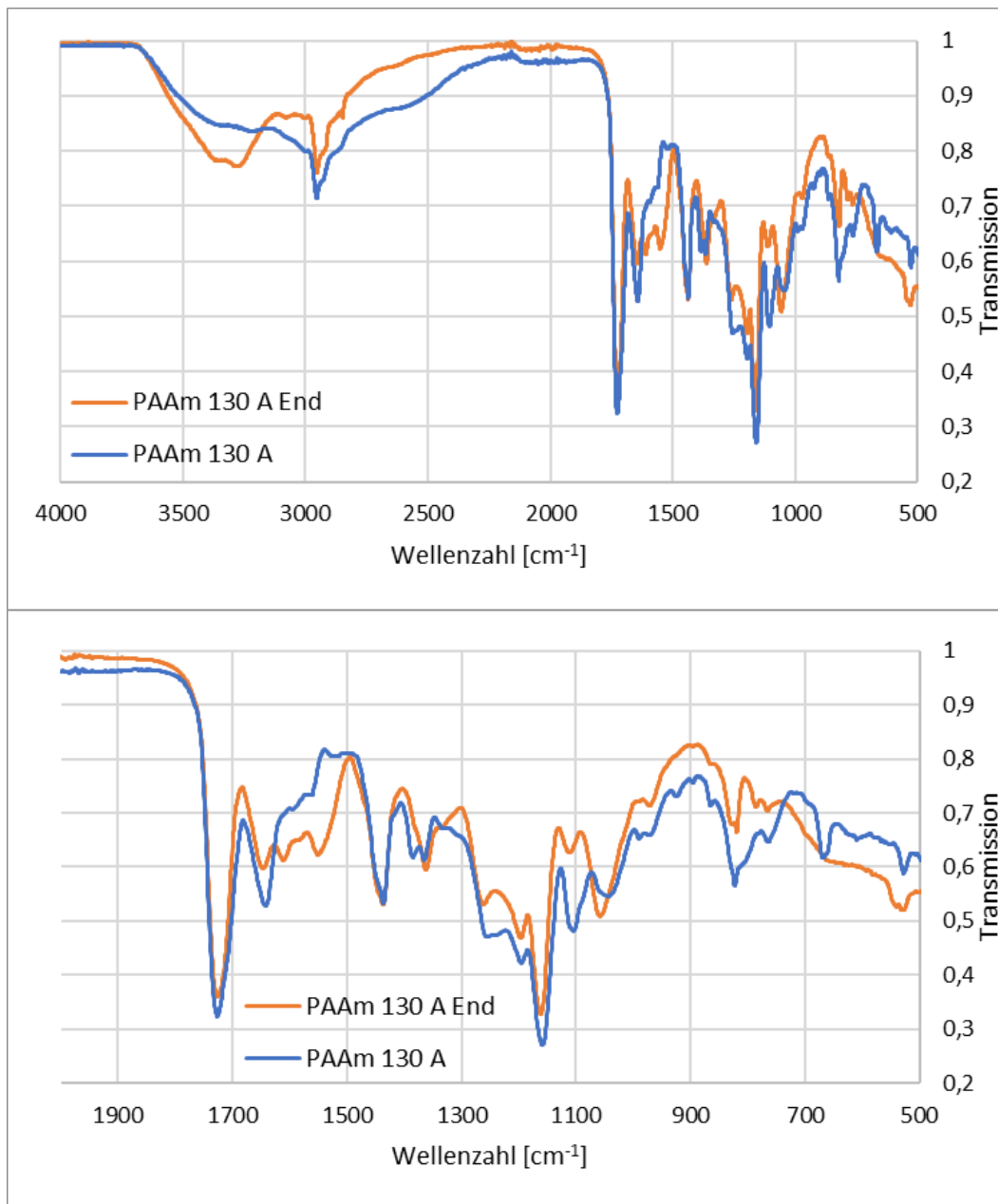


Abbildung 15 Gesamtspektrum und Fingerprint Bereich des nach Methode A funktionalisierten Polymers mit 130 kDa mittlerer Molmasse und dem mit Ethanolamin und Propargylamin endfunktionalisiertem Polymer.

Über die Funktionalpolymere lässt sich resümieren, dass auch diese für die Zielsetzung angepasst werden konnten. Die benötigte Alkingruppe ließ sich nach dem Funktionalisierungsprozess im Falle von Polyethylenimin und Polyacrylamid nachweisen. Zusätzlich konnten polyacrylamidartige Funktionalpolymere mit für die Metalladsorption relevanten Gruppen ausgestattet werden, dessen Quantität spektrometrisch verifiziert werden konnte.

### 5.3 Herstellung von „click“-baren Membranen

#### 5.3.1 Membranen nach Typ I

Die in 5.1 beschriebenen Membranpolymere wurden mit Hilfe des NIPS-Verfahrens zu Ultrafiltrationsmembranen weiterverarbeitet. Diese wurden in ersten Versuchen ohne eine Verdünnung mit unfunktionalisiertem Membranpolymer eingesetzt (vgl. 4.3, Typ I).

Die daraus resultierenden Membrancharakteristika sind wie in **Abbildung 16** aufgezeigt erwartungsgemäß abhängig von den Rahmenbedingungen des Herstellungsprozesses.

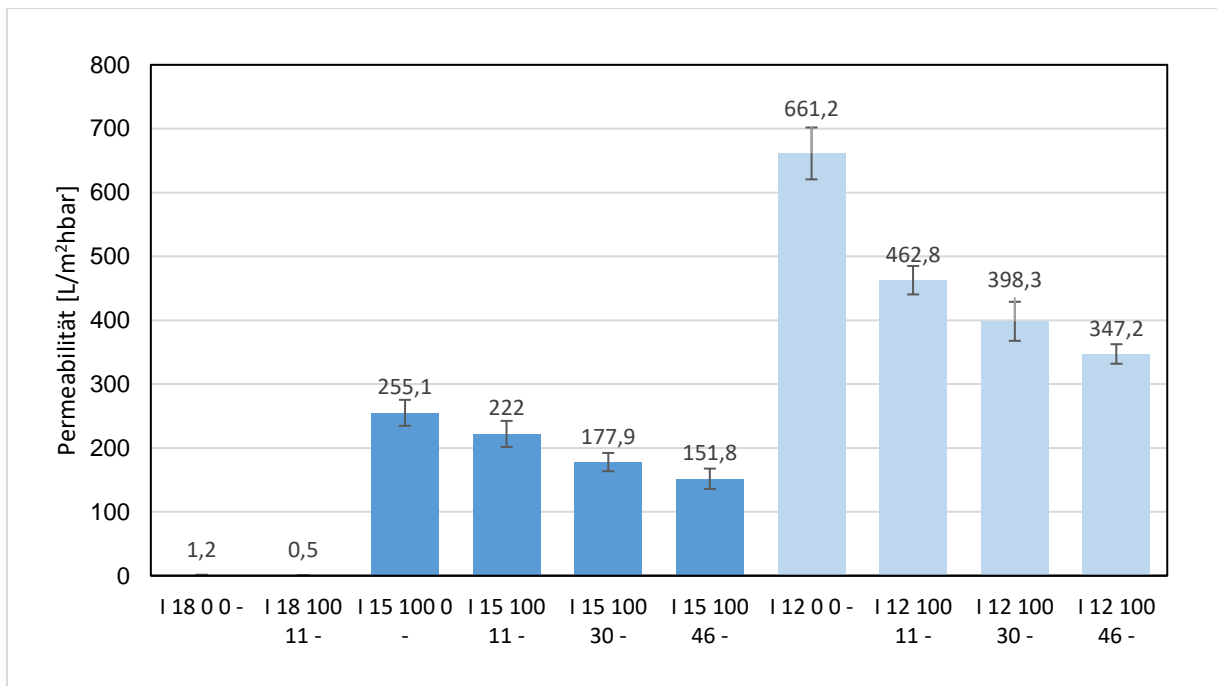
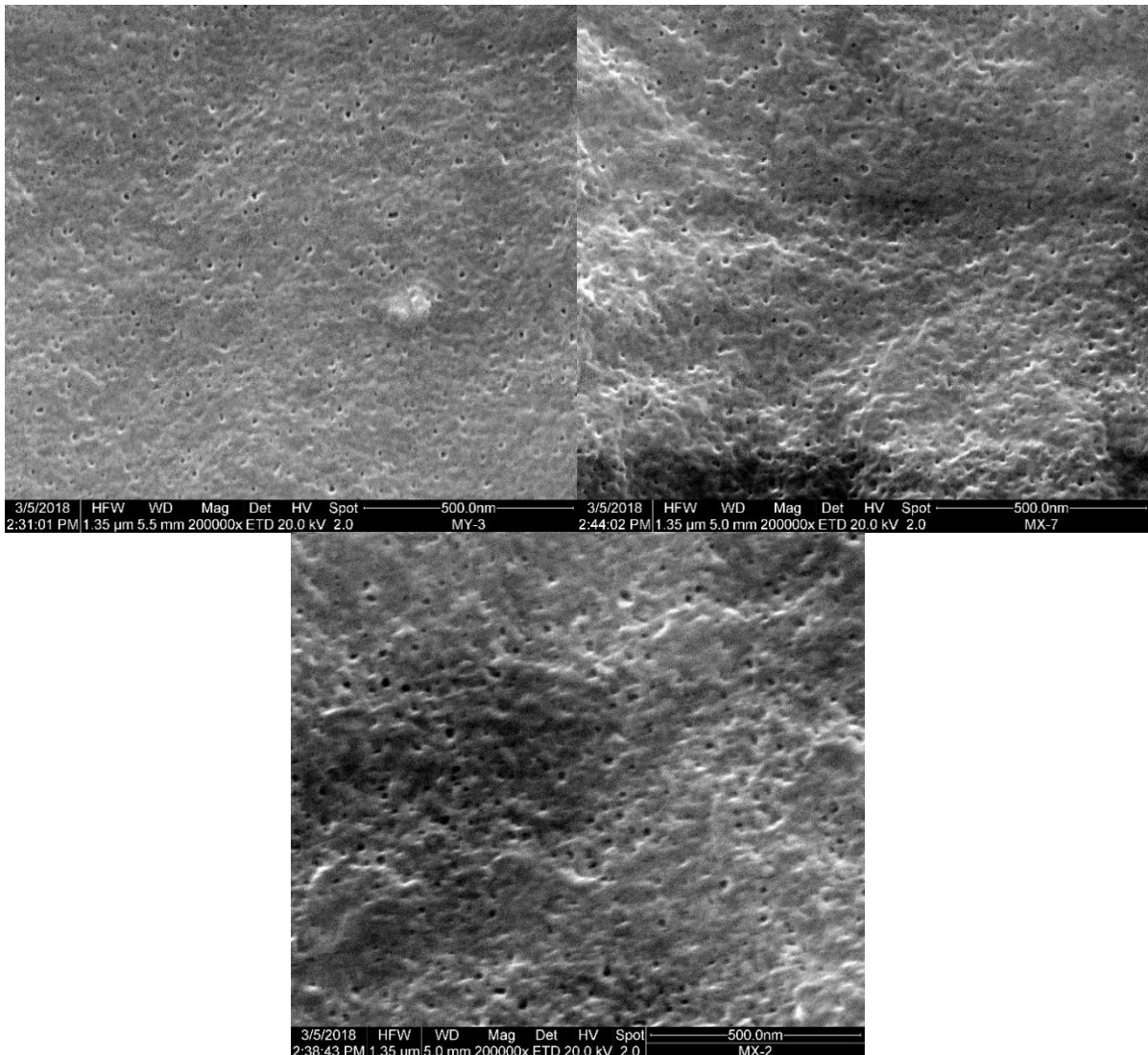


Abbildung 16 Nach Typ I hergestellte Membranen auf reinem Polysulfon und azidierten Polysulfonen mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden.

Eine verdünnte Gießlösung erzeugt dabei Membranen, welche eine deutlich höhere Permeabilität aufweisen als eine Gießlösung mit höherer Konzentration des verwendeten Polymers. Diese Beobachtung entspricht der Erwartung, da die Position auf dem ternären Phasendiagramm durch eine erhöhte Polymerkonzentration verschoben wird. Dies beeinflusst den Bildungsprozess der Membran insofern, dass bei Zugabe von Nicht-Lösungsmittel die lokale Polymerkonzentration an der Grenzfläche erhöht ist und somit eine weniger poröse Trennschicht entsteht.

Ein weiterer Trend, der hier beobachtet werden kann, ist, dass ein erhöhter Funktionalisierungsgrad des Membranpolymers für eine verringerte Permeabilität sorgen. Diese Beobachtung deckt sich mit allen untersuchten Membranen über verschieden konzentrierte Gießlösungen.

Betrachtet man die Morphologie der Membranen via Rasterelektronenmikroskopie zeigen sich beim Vergleich der Oberflächen gewisse Unterschiede, die auf die unterschiedlichen Permeabilitäten schließen lassen (**Abbildung 17**).



*Abbildung 17 REM-Bilder der Membranen aus funktionalisiertem Polysulfon (11 % Funktionalisierungsgrad) hergestellt aus verschiedenen konzentrierten Gießlösungen (oben links 18 wt%, oben rechts 15 wt%, unten 12 wt%).*

Zu erkennen ist, dass bei gleicher Vergrößerung aller Bilder die Porengröße auf der Membran größer wird und somit eine erhöhte Permeabilität untermauert. Da es sich dabei um die aktive Trennschicht der Membranen handelt, sollte sich dieser Sachverhalt auch in den MWCO bemerkbar machen. **Abbildung 18** stellt die Trennleistung ausgedrückt durch den „cut-off“ verknüpft mit der Wasserpermeabilität der Membranen dar.

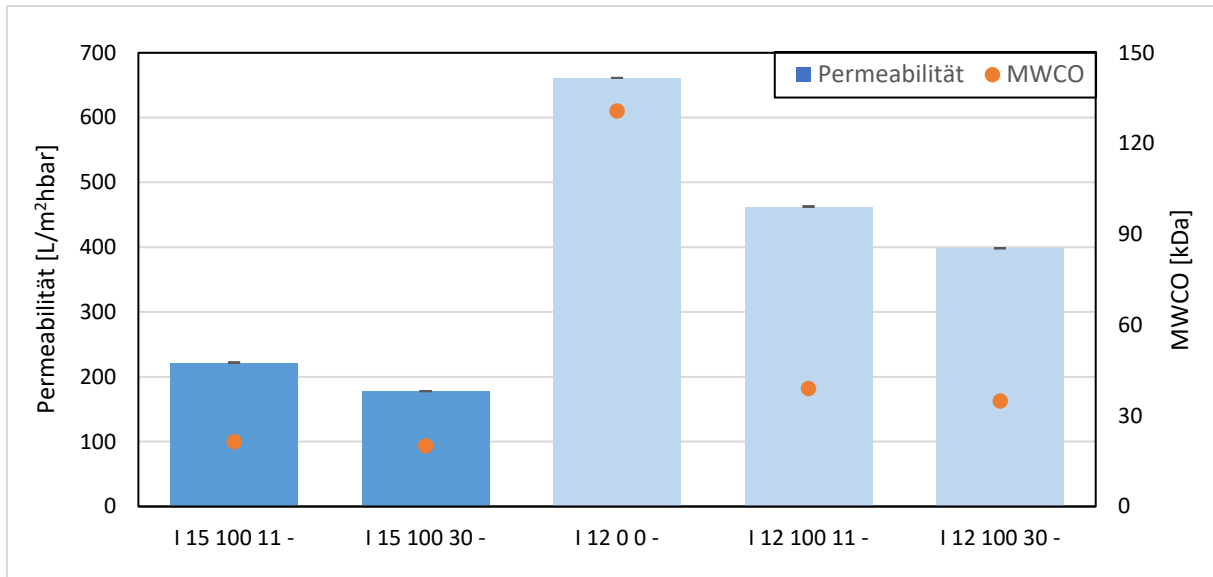


Abbildung 18 Permeabilitäten und MWCO von Membranen nach Typ I hergestellt.

Die Trennleistung der Membranen sinkt erwartungsgemäß mit sinkender Permeabilität, sodass der Zusammenhang des verminderten Flusses mit der Porenstruktur vereinbart werden kann.

Zu beobachten ist auch ein deutlicher Unterschied der Trennleistungen und Permeabilitäten zwischen Membranen aus unfunktionalisiertem PSU und den azidomethylierten Varianten (vgl. **Abbildung 16**). Diese Entwicklung ist bei höheren Funktionalisierungsgraden ebenfalls sichtbar, jedoch viel geringer ausgeprägt. Am stärksten ist dieser Effekt bei Membranen aus verdünnteren Gießlösungen, welche im Folgenden (**Tabelle 19**) hinsichtlich ihrer Morphologie betrachtet werden.



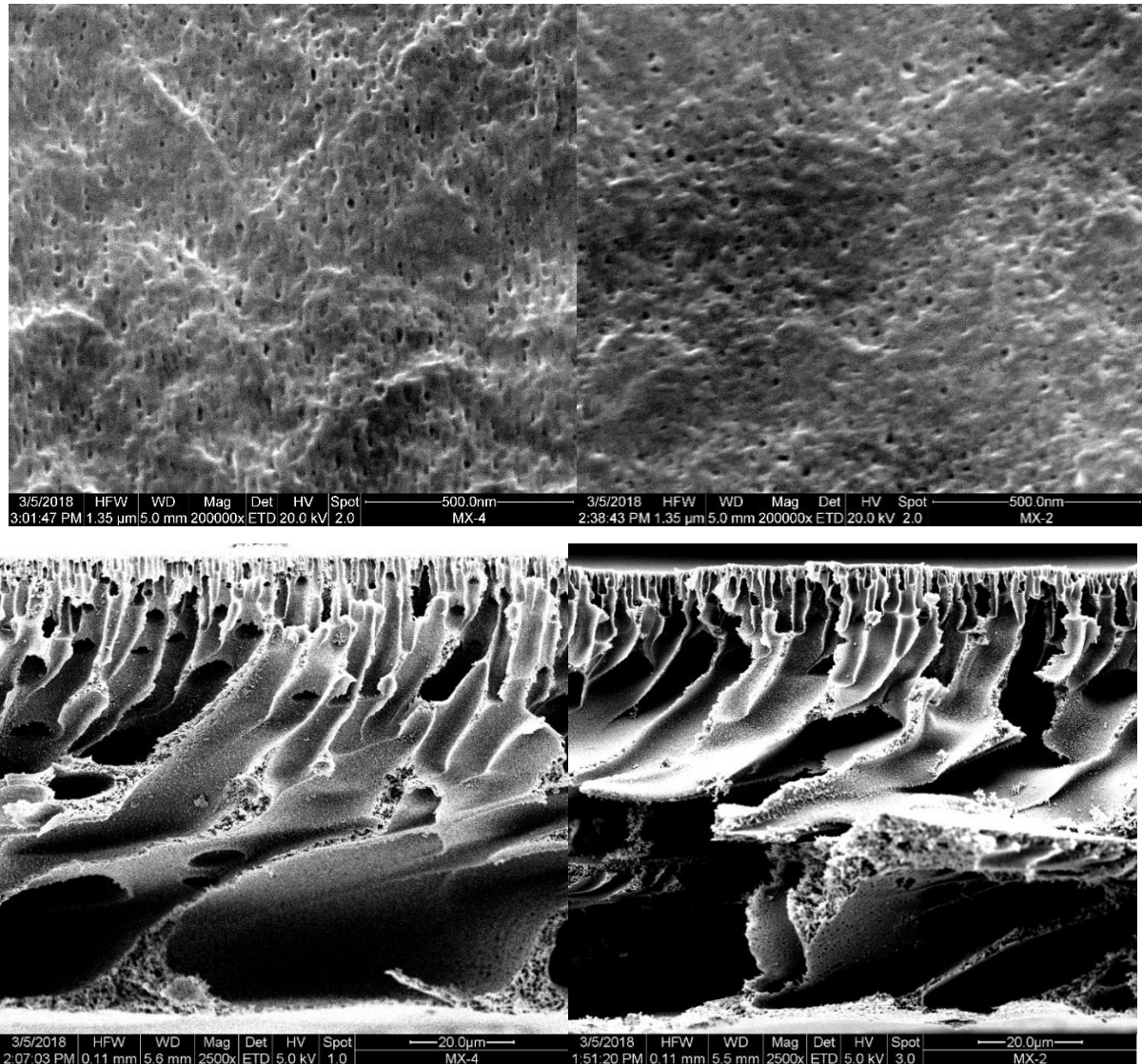


Abbildung 19 Oberfläche der Trennschicht und Querschnitt von Membranen aus 12 wt% Gießlösungen. (links unfunctionalisiertes PSU, rechts PSU mit 11 % Funktionalisierungsgrad)

Basierend auf diesen Aufnahmen lässt sich kein eindeutiger Grund für die verminderte Permeabilität herausarbeiten. Einen tieferen Einblick liefern die für die Membranen ermittelten Porositäten (**Abbildung 20**), welche die zuvor beobachtbaren Phänomene gut widerspiegeln.

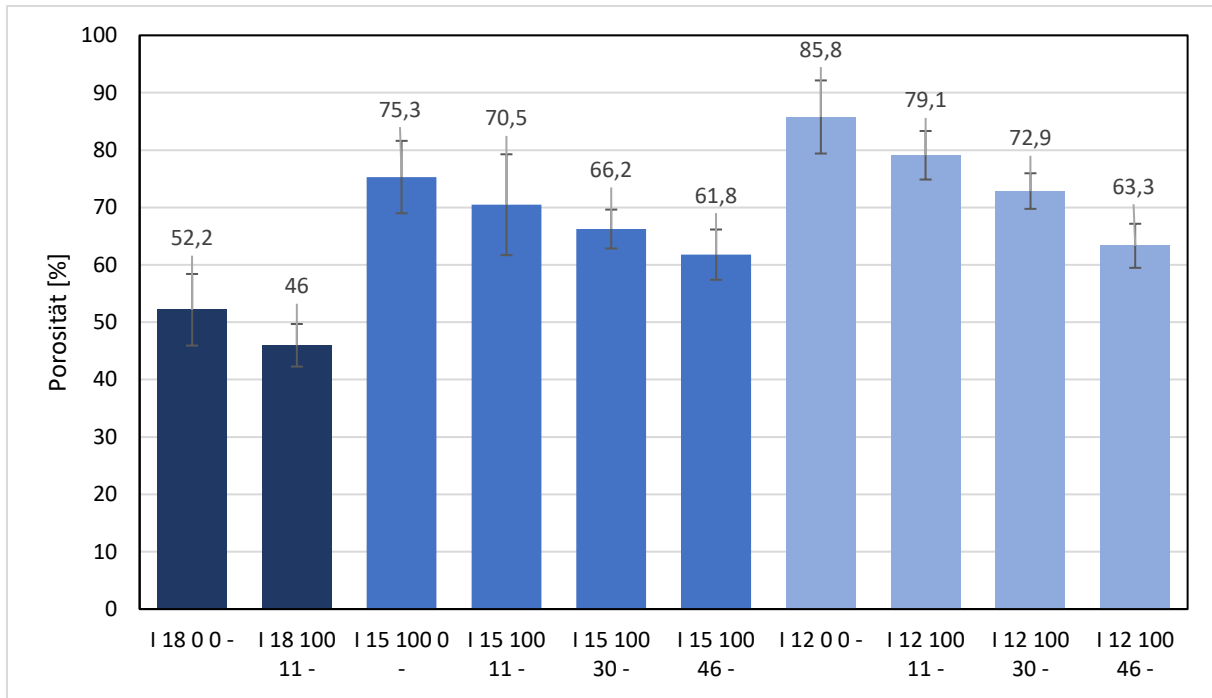


Abbildung 20 Porositäten der nach Typ I hergestellten Membranen.

Die Porosität steigt eindeutig mit steigender Verdünnung der Gießlösung und sinkt innerhalb einer Reihe mit steigendem Funktionalisierungsgrad. Da die Porositäten der Membranen die gefundenen Permeabilitäten und MWCOs untermauern, dieser Effekt aber nur im Vergleich der unterschiedlich stark konzentrierten Gießlösungen morphologisch beobachtbar ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Porenstruktur lediglich nicht eindeutig genug über die bildgebende Methode analysierbar ist. Die Unterschiede in den diskutierten Größen lassen sich durch eine verringerte Porosität der Membranen erklären, welche auch durch die molekulare Struktur der Polymere beeinflusst wird.

Die Ursache für diese dichtere Porenstruktur mit steigendem Gehalt an Azidgruppen lässt sich durch einen verlangsamten Entmischungsprozess erklären, welcher durch verschiedene Faktoren induziert werden kann. Da keine weitere Komponente wie beispielsweise ein Porogen der Gießlösung hinzugefügt wurde und auch hinsichtlich des Fällbads und der Polymerkonzentration nichts variiert wurde, lässt sich dieser Effekt nur durch die Veränderung des Polymers selbst erklären. Der Einbau von Azidgruppen beeinflusst die Polarität des Polymers, da die zwar nach außen ungeladene Azidgruppe einerseits negative, sowie positiv geladene Stickstoffatome beinhaltet und weiterhin Stickstoff eine verglichen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom höhere Elektronegativität aufweist. Diese so erzeugten Dipole in den Polymerketten beeinflussen nach dem Hansen Löslichkeitsmodell die polaren

Kräfte, welche zwischen Polymer und Lösemittel auftreten und verändern somit die Affinitäten dieser zueinander (vgl. **Tabelle 10**).

Zu erwarten ist in diesem Fall, dass die polaren Kräfte des nun azidierten Polysulfons erhöht werden, was zu einer erhöhten Affinität mit NMP führt. Da diese Wechselwirkungen einen Beitrag zur freien Mischungsenthalpie leisten, ist dementsprechend auch zu erwarten, dass die Lage der Binodalkurve im ternären Phasendiagramm verschoben wird und im Falle einer größeren Affinität zwischen Polymer und Lösemittel die Mischungslücke kleiner wird. So wird ein nun unter identischen Bedingungen durchgeführter Fällungsprozess zu einem unterschiedlichen Ergebnis in der Membranmorphologie führen.<sup>[22]</sup>

### 5.3.2 Membranen nach Typ II

Mit der Absicht Membranen herzustellen, welche eine schwammartige Stützstruktur aufweisen, wurde die Methode verfolgt, die Membranen nach Typ II hervorbrachte. Vergleicht man diese mit vorherigen Membranen zeigt sich schnell, dass ein Unterschied in der Leistung der Membranen erkennbar ist. Dieser schlägt sich wie in der im Folgenden dargestellten **Abbildung 21** im Unterschied der Permeabilität nieder.

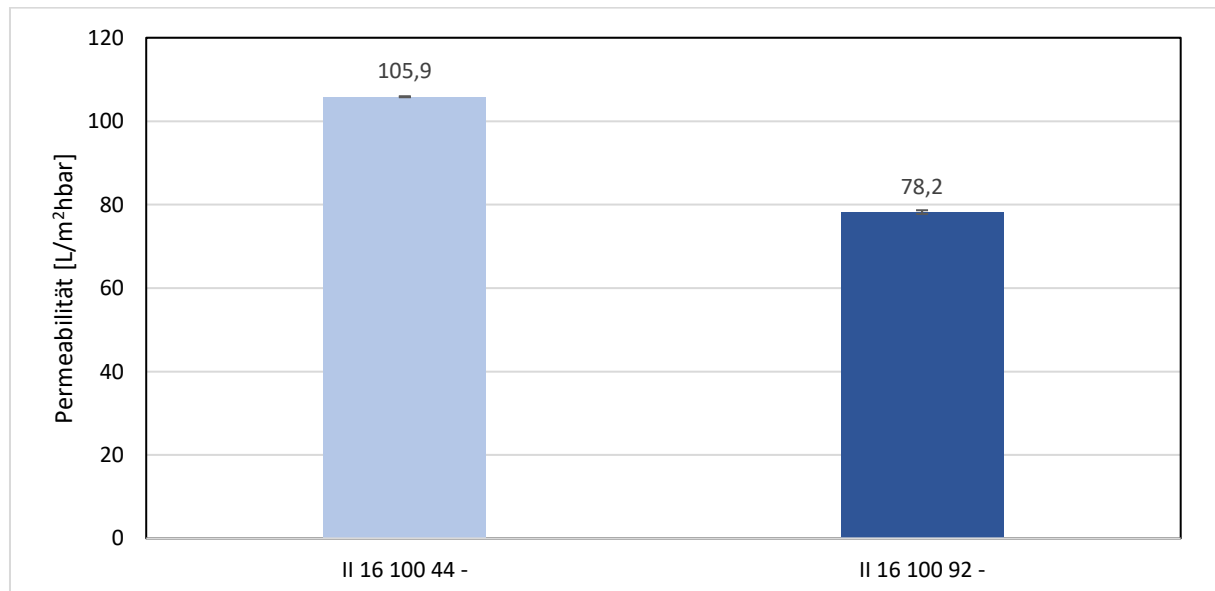


Abbildung 21 Wasserpermeabilitäten von Membranen nach Typ II hergestellt.

Die Permeabilität der Membranen des Typ II fällt deutlich geringer aus und verringert sich bei höheren Azidierungsgraden noch weiter wie bereits zuvor für Membranen des Typ I diskutiert wurde.

Diese Beobachtung entspricht der Erwartung, da die Herstellung einer weniger offenporigen Struktur der Membran zwangsweise eine weniger poröse Trennschicht

erzeugt. Dies ist durch den verlangsamten Entmischungsprozess erklärbar, welcher mit einem verringerten Diffusionsstrom von Lösemittel aus dem Film der Gießlösung in das Nicht-Lösemittel und umgekehrt einhergeht.

Die hier soeben gezeigten Membranen wurden weiterhin im Rasterelektronenmikroskop untersucht, der Querschnitt der Membran mit einem Azidierungsgrad von 44 % ist in der folgenden **Abbildung 22** dargestellt.

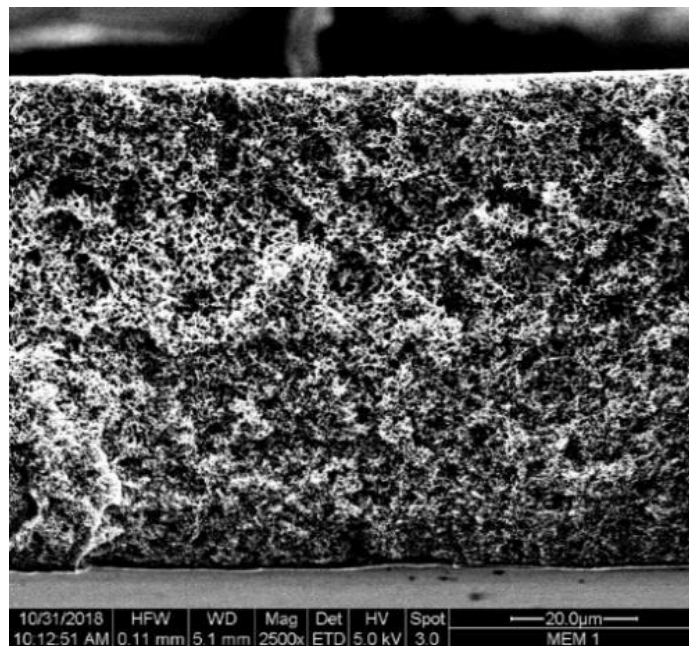


Abbildung 22 Querschnitt der Membran mit 44 % Azidierung nach Typ II hergestellt.

Die bildgebende Methode verifiziert eindeutig, dass eine schwammartige Porenstruktur mit der verfolgten Methode erzeugt wurde. Größere Defektstellen sind dabei nicht zu beobachten.

Die soeben diskutierten Membranen wurden in weiteren Versuchen mit der gleichen Methode, jedoch mit reinem Polysulfon verdünnt reproduziert. Die zuvor gefundenen Flüsse konnten unter diesen Bedingungen nicht erneut gefunden werden. Wie in **Abbildung 23** ersichtlich lag die Permeabilität der erneut nach Methode II hergestellten Membranen lediglich bei Werten unter  $2 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \text{hbar}}$ .

Wie in **5.3.1** bereits diskutiert wurde ändert die Struktur des verwendeten Polymers die Differenz der chemischen Potentiale von diesem zum Lösemittel und bewirkt eine Veränderung der Mischungslücke im Phasendiagramm, was zu einer geänderten Membranstruktur führen kann. In diesem Fall wurde *N,N*-Dimethylacetamid verwendet, welches sich zwar nicht drastisch hinsichtlich der Hansen-Löslichkeitsparameter von *N*-Methylpyrrolidon unterscheidet, jedoch einerseits eine geringere Polarität aufweist und weiterhin einen stärkeren Beitrag der

Wasserstoffbrückebindungen mit sich bringt (vgl. **Tabelle 10**). Dies würde zu einem verlangsamten Entmischungsprozess bei höherem Anteil an azidiertem Polysulfon führen und somit zu einer weniger porösen Membran, welche eine geringere Permeabilität aufweist. Zu beobachten ist jedoch, dass eine Zugabe von unfunktionalisiertem Polysulfon die Membranleistung drastisch senkt (**Abbildung 23**), sodass diese Erklärung für dieses Phänomen nicht herangezogen werden kann. Ein weiterer Anhaltspunkt ist die durch die Funktionalisierung auftretende Vernetzung im Polymer. Sofern die Vernetzung der Polymere nicht so stark fortgeschritten ist, dass das Polymer unlöslich wird, ist ein Einfluss der Quervernetzung auf die Leistung der fertigen Membranen wahrscheinlich.

Um die Permeabilität der dargestellten Membranen zu erhöhen, wurde basierend auf der Vermutung eines störenden Einflusses des verwendeten Porogens eine oxidative Aufarbeitung der Membranen durchgeführt.

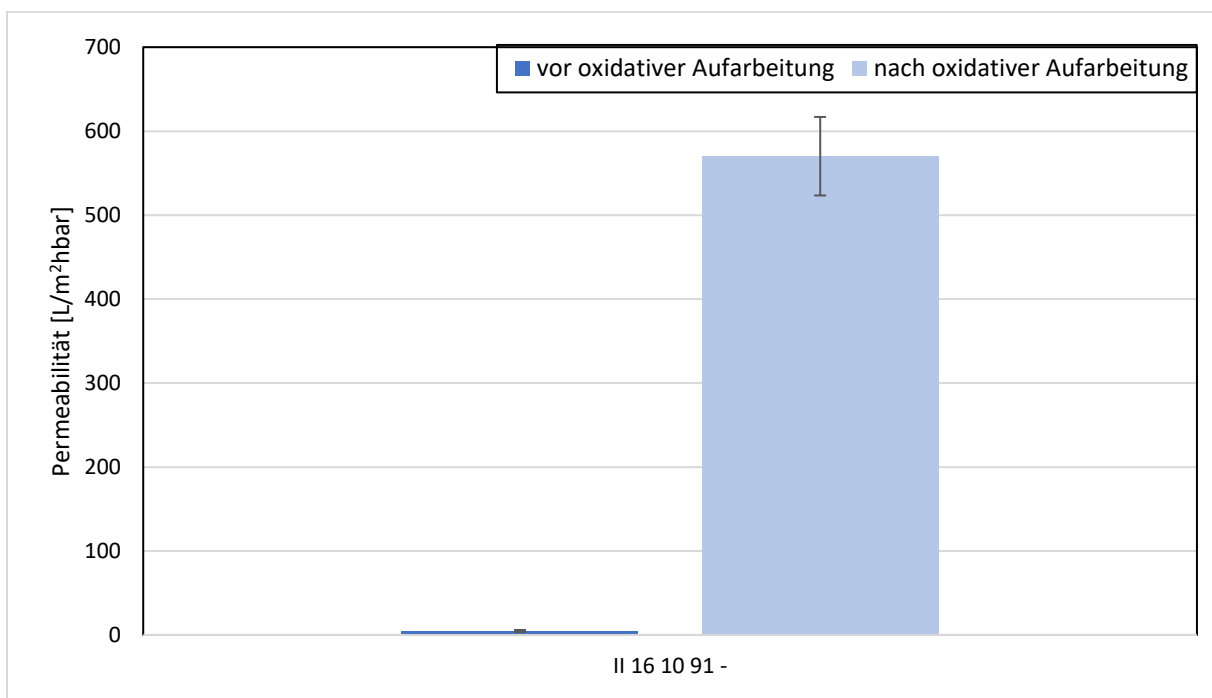


Abbildung 23 Permeabilitäten vor und nach einer oxidativen Aufarbeitung der Membranen, welche mit 90 % reinem Polysulfon und 10 % azidiertem Polysulfon hergestellt wurden. Der Funktionalisierungsgrad betrug 91 %.

Die anschließend gefundene Permeabilität pendelte sich bei Werten ein, welche in etwa zwei Zehnerpotenzen höher liegen. Die zuvor gefundene Leistung konnte also nur nach einer zusätzlichen Behandlung erreicht werden.

Dieses Verfahren erzeugt weiterhin einen signifikanten Nachteil, welcher sich offenbart, sobald das Zeta-Potential der Membranoberflächen betrachtet wird (vgl. **Abbildung 24**).

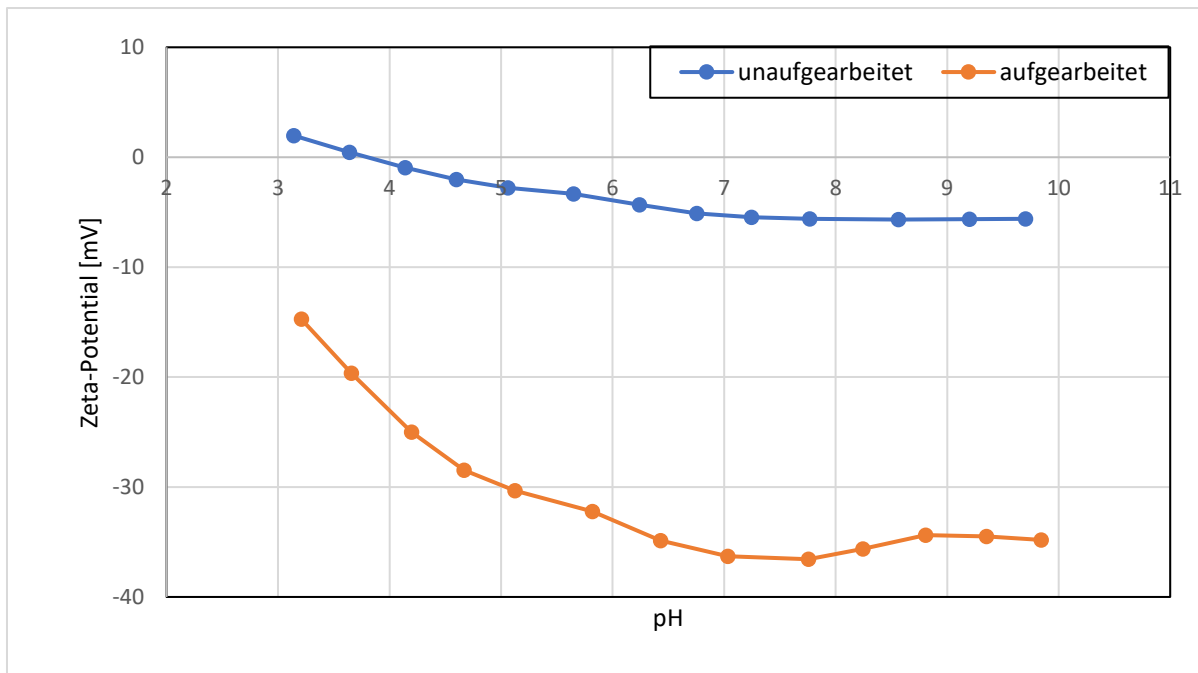


Abbildung 24 Oberflächenpotentiale vor und nach der oxidativen Aufarbeitung der nach Typ II hergestellten Membran, welche mit reinem PSU verdünnt wurde.

Das Oberflächenpotential un behandelter Membranen beträgt bei einem neutralen pH-Wert rund -10 mV und bewegt sich auch bei leicht aziden pH-Werten noch im negativen Bereich. Dieses Phänomen entsteht durch die Adsorption von Anionen auf der Oberfläche der Membran,<sup>[78]</sup> wohingegen das Potential mit oxidativer Aufarbeitung behandelter Membranen deutlich negativer ausfällt. Dieses liegt bei etwa -45 mV und deutet auf eine erhöhte Anzahl an negativ geladenen Endgruppen hin, welche auf die oxidative Aufarbeitung mit Natriumhypochlorid zurückzuführen sind. Bei diesen Endgruppen handelt es sich hauptsächlich um Sulfonatgruppen, welche durch die Spaltung von Polysulfon entstehen.<sup>[79]</sup> Diese so entstandenen Sulfonatgruppen führen eine stark azide Gruppe ein, welche somit für ein deutlich negativeres Oberflächenpotential sorgt.

Ein negatives Oberflächenpotential wirkt sich auf die Zielsetzung dieser Arbeit möglicherweise positiv aus, jedoch verfehlt eine Bindung von Metallkationen über elektrostatische Wechselwirkungen den eigentlich angestrebten Mechanismus. Weiterhin stellt dieser Sachverhalt potenziell eine Hürde für die Einarbeitung von weiteren Adsorbentien im Zuge der Herstellung von „Mixed-Matrix-Membranes“ und die Bindung von Medikamentenresten, welche ebenfalls teilweise negative Ladungen aufweisen können, dar.

### 5.3.3 Membranen nach Typ III

Den Kompetenzen involvierter Projektpartner entsprechend wurde das modifizierte Membranpolymer, welches auf Polysulfon basiert, mit Polyethersulfon (PES) zu einem Blend nach der Methode des Typs III verarbeitet. Nach vollendeter Membranherstellung wurde der Wasserfluss dieser Membranen bestimmt und basierend darauf die Permeabilität ermittelt. Diese ist für eine Membran beispielhaft in der folgenden **Abbildung 25** gezeigt.

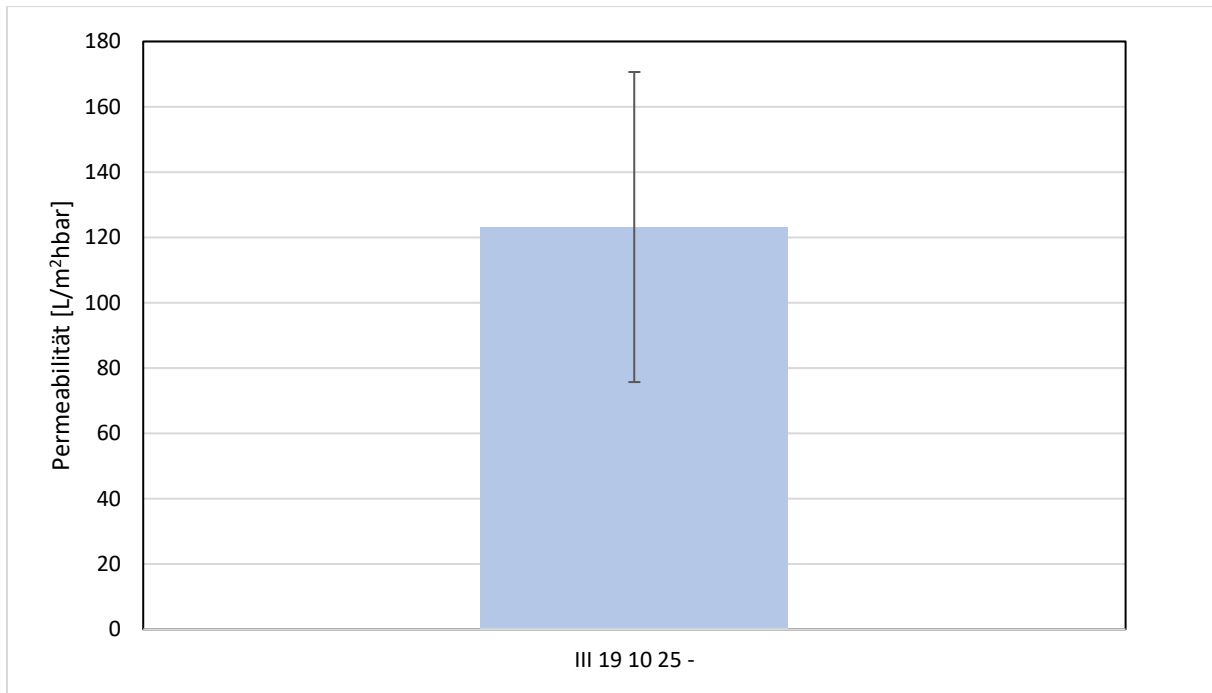


Abbildung 25 Permeabilität der Membran hergestellt nach Typ III.

Ersichtlich wird, dass sich für diese Art von Membran ein mit Membranen der zuvor gezeigten Typen vergleichbarer Wert ergibt, jedoch wird bei Betrachtung des sich ergebenden Fehlerbalkens ebenfalls klar, dass eine schlechte Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses vorliegt.

Zur weiterführenden Klärung dieses Problems wurden bildgebende Methoden herangezogen (**Abbildung 26**).

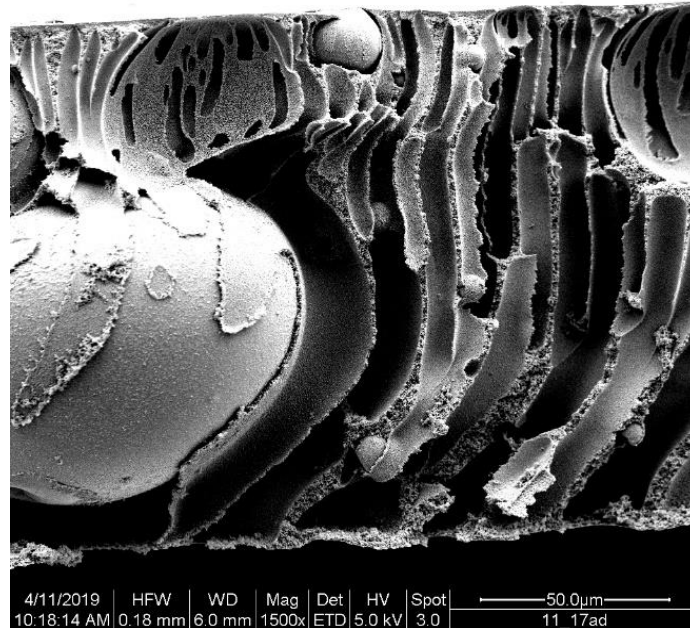
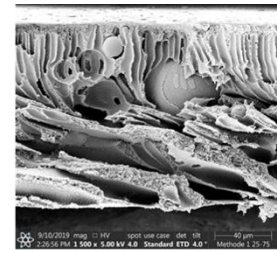
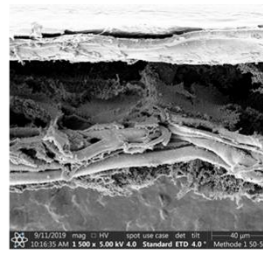
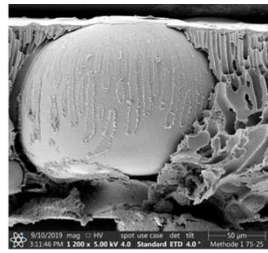
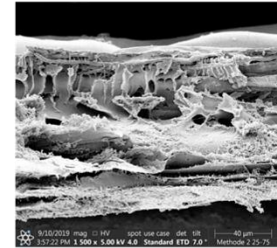
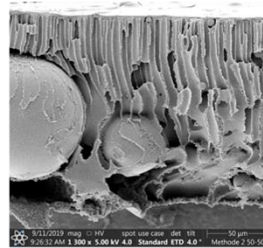
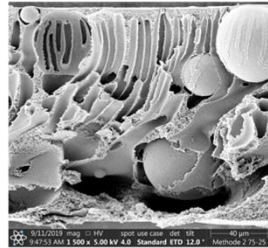


Abbildung 26 REM-Aufnahme einer nach Typ III mit Polyethersulfon und azidiertem Polysulfon hergestellten Membran.

Die Abbildung lässt schnell erkennen, dass die Herstellung der Membranen nicht einwandfrei ablief. Neben einer eindeutig fingerartigen Porenstruktur zeigen sich große kugelförmige Agglomerate in der Membranmatrix. Diese könnten für die ungleichmäßige Leistung der Membranen verantwortlich sein, da über einen Batch hinweg von keiner Uniformität verschiedener Membranen ausgegangen werden kann.

Da nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob die gezeigten Effekte durch die Herstellung der Membranen nach neuer Methode oder durch den Einsatz von Polyethersulfon erzeugt wurden, wurden neue Membranen des Typs II und des Typs III hergestellt. Die zuvor nur PSU enthaltene Membran nach Typ II wurden nun auch mit Polyethersulfon zu einem Blend vermischt. Weiterhin wurden die Verhältnisse der beiden Polymere variiert. **Abbildung 27** zeigt die Querschnitte der so hergestellten Membranen.



Typ IITyp III

PES:PSU  
3:1

PES:PSU  
1:1

PES:PSU  
1:3

Abbildung 27 REM-Bilder der nach Typ II und C unter Einsatz von Polyethersulfon hergestellten Membranen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen.

Sichtbar wird, dass eine Bildung von Agglomeraten in allen Fällen erkennbar ist. Lediglich die Membranen nach Typ II mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 und nach Typ III mit einem Mischungsverhältnis von 1:3 zeigen diesen Effekt nicht. Bei diesen beiden Fällen kann jedoch nicht von funktionalen Membranen ausgegangen werden. Basierend darauf lässt sich so schließen, dass der beobachtete Störeffekt nicht durch die unterschiedliche Herstellungsmethode und weiterhin nicht durch die Verwendung von azidiertem Polysulfon erzeugt wird, da unbehandeltes Polysulfon für dieses Experiment eingesetzt wurde. Li et al. beschrieben bereits die Kompatibilität des Systems aus Polysulfon und Polyethersulfon bei unterschiedlichen Massenverhältnissen der Polymere anhand von theoretischen Berechnungen nach Schneier, wonach die Stabilität einer Mischung mehrerer Polymere aufgrund ihrer geringen Mischungsentropie anhand der Mischungsenthalpie abgeschätzt werden kann.<sup>[80]</sup> Es wurde ermittelt, dass solch ein System instabil ist, wenn der Massenanteil  $w$  im Bereich  $95\% > w > 22\%$  liegt, sodass die hier gefundenen Morphologien diesen Berechnungen entsprechen. Die Wechselwirkungen des Polymers mit dem größeren Massenanteil überwiegt dabei und bildet eine Matrix, welche die aus Polymer mit geringerem Massenanteil geformten Cluster umzingelt.<sup>[81,82]</sup>

Membranen nach Typ III wurden anschließend mit einem Blend aus Polysulfon und azidiertem Polysulfon hergestellt. Die Permeabilität dieser erzeugten Membranen ist in der nachfolgenden **Abbildung 28** gezeigt.

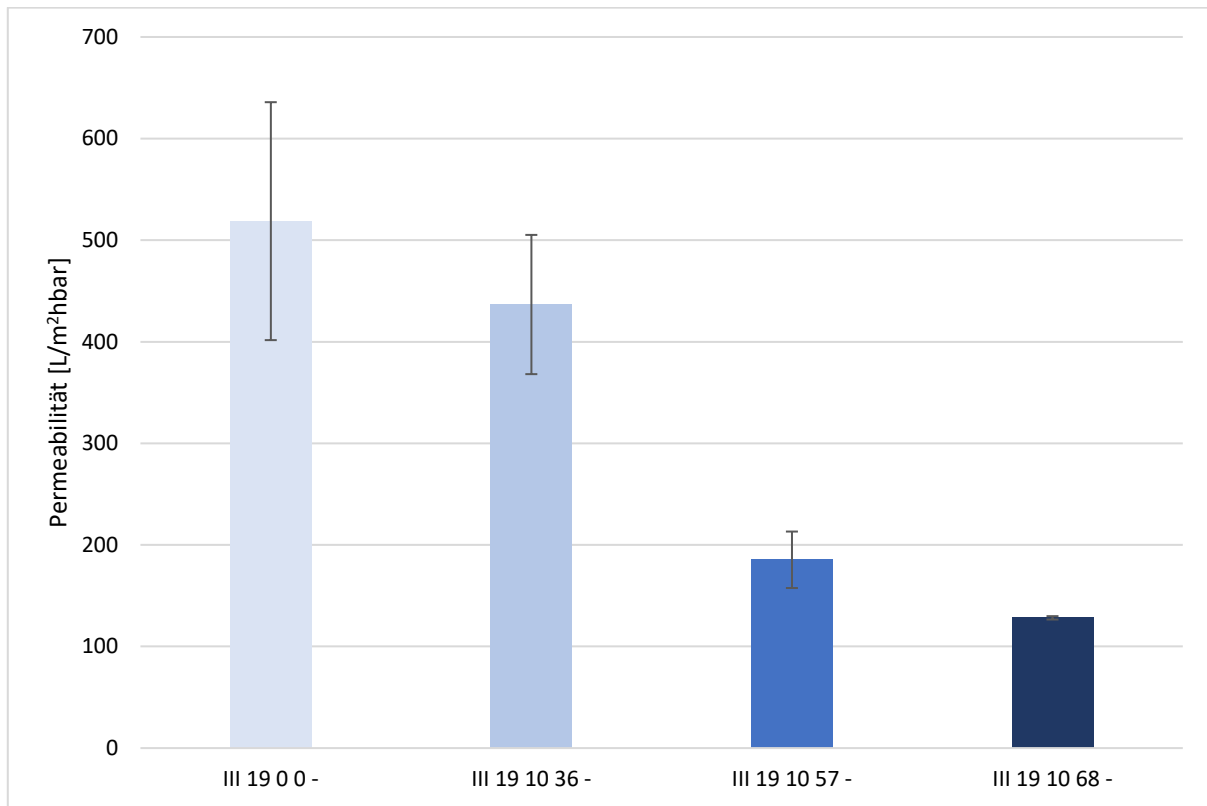


Abbildung 28 Membranen des Typ III mit Polysulfon hergestellt.

Die Wasserflüsse liegen bei deutlich höheren Werten als zuvor bei Membranen nach Typ III ermittelt und weisen weiterhin deutlich geringere Schwankungen in ihren Leistungen auf. Auch die Morphologie der Membranen nach dieser Methode (**Abbildung 29**) ist gleichmäßig und weist die zuvor identifizierte Problematik nicht mehr auf.

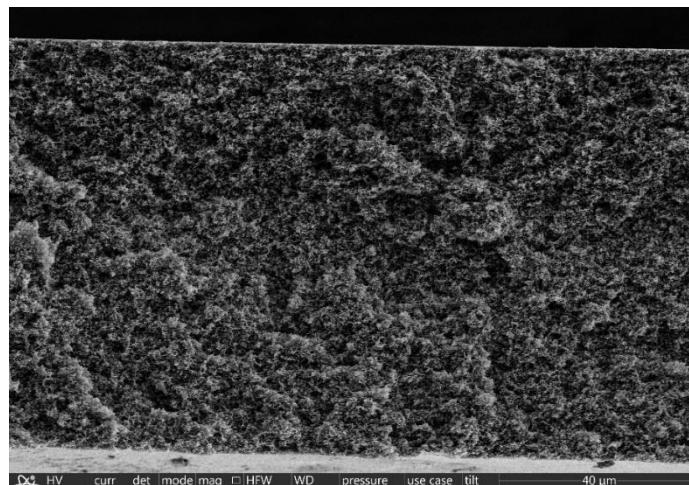


Abbildung 29 REM-Aufnahme einer nach Typ III mit Polysulfon und azidiertem Polysulfon hergestellten Membran.

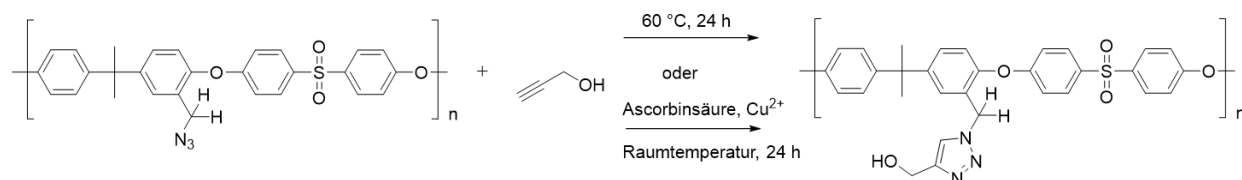
Übergreifend stellen die Membranen des Typ III unter Verwendung von PSU Vertreter dar, welche die positiven Eigenschaften der zuvor entwickelten Membrantypen vereint. Der erzielte Fluss ist vergleichbar mit dem der Membranen des Typ I und ermöglicht damit einen hohen Durchsatz in der Anwendung. Weiterhin zeigen Membranen des Typ III eine schwammartige Porenstruktur, welche viel Oberfläche für die Immobilisierung von Adsorberpolymer bietet und dadurch Potential für eine hohe Adsorptionskapazität.

## 5.4 Immobilisierung von Adsorberpolymeren in der Membran

### 5.4.1 Durchführung der Infiltration

Die Knüpfung des Adsorberpolymers mit den funktionellen Gruppen innerhalb der Porenstruktur der Membranen wurde mit der 1,3-dipolaren Cycloaddition durchgeführt, welche einerseits lediglich durch Zufuhr von Wärme induziert (Huisgen-Reaktion) und mit Kupfer katalysiert als sogenannte „Click“-Reaktion zum Einsatz kam.

Die Effektivität der Reaktion wurde zunächst mit Modellverbindungen (Propargylalkohol **Schema 8**, Alkinterminiertes PEG **Schema 9**) untersucht. Nachfolgend (**Tabelle 20**) dargestellt sind die mit  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie quantifizierten Umsätze der Cycloaddition durchgeführt im unkatalysierten und katalysierten Zustand.



Schema 8 Kupplungsreaktion mit Propargylalkohol.

Tabelle 20 Umsätze der Immobilisierung von Propargylalkohol in verschiedenen Membranen.

Membran	Umsatz hitzeinduziert [%]	Umsatz katalysiert [%]
II 16 0 0	0	0
II 16 10 25	19,3 ± 2,2	8,6 ± 2,3
II 16 10 41	32,3 ± 4,2	11,8 ± 3,2
II 16 30 64	54,1 ± 5,3	8,7 ± 0,8

Vergleicht man die Ergebnisse der hitzeinduzierten und katalysierten Reaktion zeigt sich, dass die durch Zufuhr von Wärme aktivierte Reaktion einen besseren Erfolg verspricht. Die Umsätze sind alle mindestens doppelt so hoch und im Falle der

letzten Membran, welche eine Fraktion an azidiertem Polymer von 30 % enthält, sogar um mehr als das fünffache erhöht.

Ebenfalls interessant ist die Beobachtung, dass eine Erhöhung der Anzahl an Azidgruppen in der Fraktion des azidierten Polymers für eine Erhöhung des Umsatzes sorgt. Dieser Sachverhalt ist bei einer Erhöhung des Funktionalisierungsgrades bei einer gleichbleibenden Menge an azidiertem Polymer in der Membran beobachtbar, sowie auch bei einer Erhöhung der Menge an azidiertem Polymer in der Gesamtformulierung. Diese Beobachtung folgt ausgehend von den hier beobachteten Ergebnissen einem exponentiellen Verlauf. Für eine aussagekräftigere Einschätzung bedarf es einer größeren Datenmenge, sodass dies kritisch betrachtet werden muss.

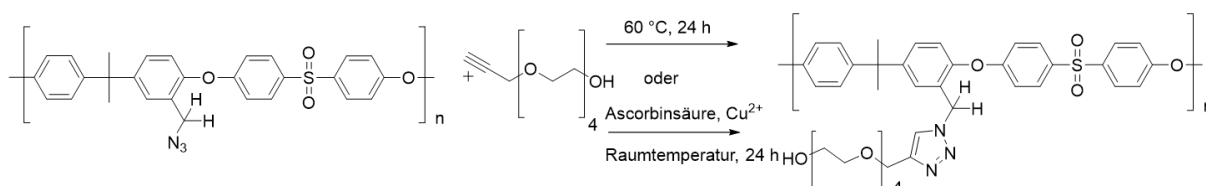
Für den Fall der katalysierten Reaktion ist dies nicht der Fall. Die Membranen, welche einen Anteil von 30 % azidiertem Polymer enthielten, zeigten ein mit Membranen, welche 10 % azidiertes Polymer enthielten und einen Funktionalisierungsgrad von 25 % hatten, vergleichbares Ergebnis.

Erklärbar ist dieser Unterschied im Umsatz im Vergleich der Methoden dadurch, dass für eine kupferkatalysierte Reaktion die Kupferionen sich örtlich an der richtigen Stelle in der Membran befinden müssen. Für das Gelingen der hitzeinduzierten Reaktion ist lediglich das Vorhandensein der Reaktionspartner von Nöten.

Ein Einfluss der funktionellen Gruppen auf den Mechanismus der Porenbildung kann ausgeschlossen werden, da die Porosität mit erhöhtem Azidgehalt verringert wird (vgl. **Abbildung 20**) und somit weniger Oberfläche für die Knüpfungsreaktion zur Verfügung steht. Die Erhöhung des Umsatzes in der unkatalysierten Reaktion mit erhöhter Anzahl an funktionellen Gruppen in der Membran lässt sich dadurch erklären, dass eine erhöhte Anzahl an funktionellen Gruppen für die Reaktion zur Verfügung steht. Denkbar ist, dass ein Anteil der Azidgruppen sich in der Membranmatrix befindet und für die Cycloaddition so nicht für den Reaktionspartner zugänglich ist. Eine erhöhte Menge an funktionellen Gruppen im gesamten Blend sorgt für eine Porenstruktur, welche eine erhöhte Menge an Azidgruppen in den Hohlräumen der Poren aufweist.

Bei der Membran ohne azidiertes Polysulfon konnte kein Umsatz festgestellt werden. Die Knüpfung mittels Cycloaddition wurde im nächsten Experiment mit einem anderen Reaktanden durchgeführt. Diesem Sachverhalt liegt zugrunde, dass es sich beim geknüpften Reaktanden um ein Polymer handelt, welches sich deutlich in

seiner Mobilität und Zugänglichkeit zu reaktiven Gruppen von dem zuvor verwendeten Propargylalkohol mit kleiner Molmasse unterscheiden sollte. **Schema 9** zeigt die Cycloaddition mit alkinterminierte Polyethylenglykol als Modellverbindung.



Schema 9 Kupplungsreaktion mit alkinterminierte Polyethylenglykol.

Um dem funktionalisierten Polyethylenimin näher zu kommen, wurde die „Click“-Reaktion mit einem alkinterminierte Polyethylenglykol durchgeführt. In der nachfolgenden

**Tabelle 21** sind die Ergebnisse dieses Versuchs dargestellt.

Tabelle 21 Ergebnisse der "Click"-Reaktion unter Einsatz des alkinterminierte Polyethylenglykols.

Membran	Umsatz hitzeinduziert [%]	Umsatz katalysiert [%]
II 16 10 91	26,3	11,6
II 16 20 91	40,1	(100)

Auch hier lässt sich eine Verbesserung des Umsatzes bei hitzeinduzierter Reaktion beobachten. Weiterhin konnte der zuvor beobachtete Trend der Erfolgserhöhung mit höherer Anzahl an Ankergruppen in der Membranmatrix erneut reproduziert werden. Das Ergebnis der zweiten katalysierten Reaktion muss kritisch betrachtet werden, da ein vollständiger Umsatz den zuvor beschriebenen Beobachtungen für die Reaktion mit Propargylalkohol widerspricht. Weiterhin ist zu erwarten, dass die hier betrachtete Reaktion einen geringeren Umsatz hervorruft, da für die Kupplung statt eines niedermolekularen Reaktionspartners ein Polymer verwendet wurde. Dieses erschwert das Eindringen des Reaktanden in die Poren und die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion stattfindet, wird zusätzlich zum Kriterium des benötigten Katalysators noch weiter gesenkt. Zudem ist nicht zu erwarten, dass alle Azidgruppen der Membran erreichbar sind.

#### 5.4.2 Infiltration mit Adsorberpolymeren

Da die Immobilisierung des Adsorberpolymers zwangsläufig in den Poren der Membran stattfinden muss, ist mit einem Verlust an Membranleistung zu rechnen, welcher sich hauptsächlich in der Permeabilität der fertigen Membranadsorber niederschlägt. In der folgenden

**Tabelle 22** sind prozentuale Permeabilitätsverluste von Membranen dargestellt, welche nach Typ I hergestellt wurden und mit einem 60 kDa PEI Adsorberpolymer modifiziert wurden. Dabei wurden Membranen geprüft, welche nur aus unfunktionalisiertem Polysulfon und Membranen, welche nur aus azidiertem Polysulfon hergestellt wurden, die Funktionalisierungsgrade von 15 und 34 % aufwiesen. Variiert wurden dabei zur Ermittlung der optimalen Beschichtungseigenschaften der Druck, welcher bei der Einleitung des Adsorberpolymers appliziert wurde, die Konzentration des Adsorberpolymers in der eingeleiteten Lösung und das eingeleitete Volumen der Lösung, welche das Polymer enthielt.

*Tabelle 22 Permeabilitätsverlust nach der Beschichtung in Abhängigkeit von der Variation verschiedener Beschichtungsparameter.*

		Permeabilitätsverlust [%]		
Konstanten	Variablen	I 12 0 0 PEI 60/5	I 12 100 15 PEI 60/5	I 12 100 34 PEI 60/5
<b>10 mL Lösung</b>	0,5 bar	75	50	42
<b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math></b>	1 bar	87	54	46
<b>Konzentration</b>	1,5 bar	84	56	49
<b>0,5 bar Druck</b>	5 mL	72	48	38
<b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math></b>	10 mL	75	50	42
<b>Konzentration</b>	20 mL	75	56	49
<b>10 mL Lösung</b>	0,1 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	75	48	38
<b>0,5 bar Druck</b>	0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	70	50	42
	0,3 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	75	57	50

Membranen, welche lediglich aus Polysulfon bestehen weisen einen deutlich höheren Verlust an Leistung auf. Dieser liegt in allen Fällen bei mindestens 70 % und nimmt sogar Werte bis 87 % an, wohingegen die modifizierten Membranen im drastischsten Fall einen Verlust von 57 % aufweisen. Erkennbar wird auch, dass ein höherer Funktionalisierungsgrad scheinbar den Verlust minimiert, da Membranen mit 34 % Azidgruppen niedrigere Verluste von bis zu 38 % zeigen. Membranen mit 15 % azidiert verlieren alle in etwa die Hälfte ihrer Permeabilität. Dieser Sachverhalt ist in **Abbildung 30** mit absoluten Zahlen grafisch dargestellt. Die dort gewählten Parameter stellen die für die im weiteren Verlauf der Arbeit durchgeführten Experimente festgelegten Infiltrationsbedingungen dar (vgl. **4.5.1**). Diese ergeben

sich aus einem Kompromiss zwischen Permeabilitätsverlust und Adsorptionskapazität (vgl. 5.5) der vollendeten Membranadsorber.

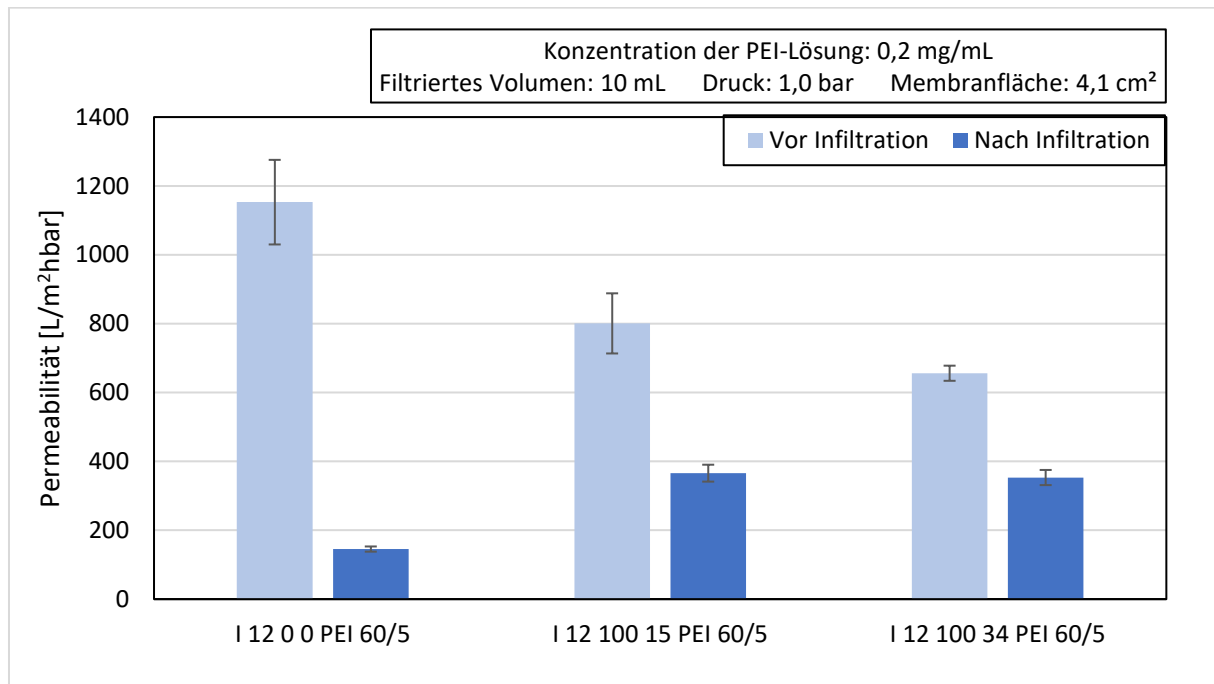


Abbildung 30 Permeabilitäten von Membranen nach Typ I vor und nach der Infiltration von Adsorberpolymer.

Ein Erklärungsansatz für die Varianz im Permeabilitätsverlust könnte darin liegen, dass bei einem erhöhten Anteil an Azidgruppen das eingeleitete Polymer nach der durchgeführten Kupplungsreaktion eine definierte Schicht in der Porenstruktur einnimmt. Dies wird durch die kovalenten Bindungen an den Wänden der Membranmatrix hervorgerufen. Eine Membran, welche keine knüpfbaren Ankergruppen aufweist, erfährt in diesem Prozess eine Zusammenlagerung von Polymer, welche spätestens bei der Komprimierung im Zuge der Bestimmung der Permeabilität auftritt. Die Leistung solcher Membranen sind dadurch um ein Vielfaches mehr beeinträchtigt, als dies für das funktionalisierte Gegenstück der Fall ist. **Abbildung 31** stellt diese Beobachtung in einem vereinfachten Schaubild dar.



Abbildung 31 Vermutete Verteilung des Adsorberpolymers in unbehandelten Membranen (links) und mit Azidgruppen ausgestatteten Membranen (rechts).

Auch Membranen nach Typ II und Typ III wurden hinsichtlich ihres Permeabilitätsverlustes geprüft (**Abbildung 32**). Wie zuvor beobachtet, zeigt sich,

dass eine funktionalisierte Membran einen geringeren Permeabilitätsverlust erleidet. Dies scheint von der Herstellungsmethode der Membran, von der Porenstruktur und auch von der Art des Adsorberpolymers unabhängig zu sein, da dieser Effekt auch bei Membranen des Typ III, welche mit Polymer auf Basis von Polyacrylamid beladen wurden, beobachtet wurde (**Abbildung 33**).

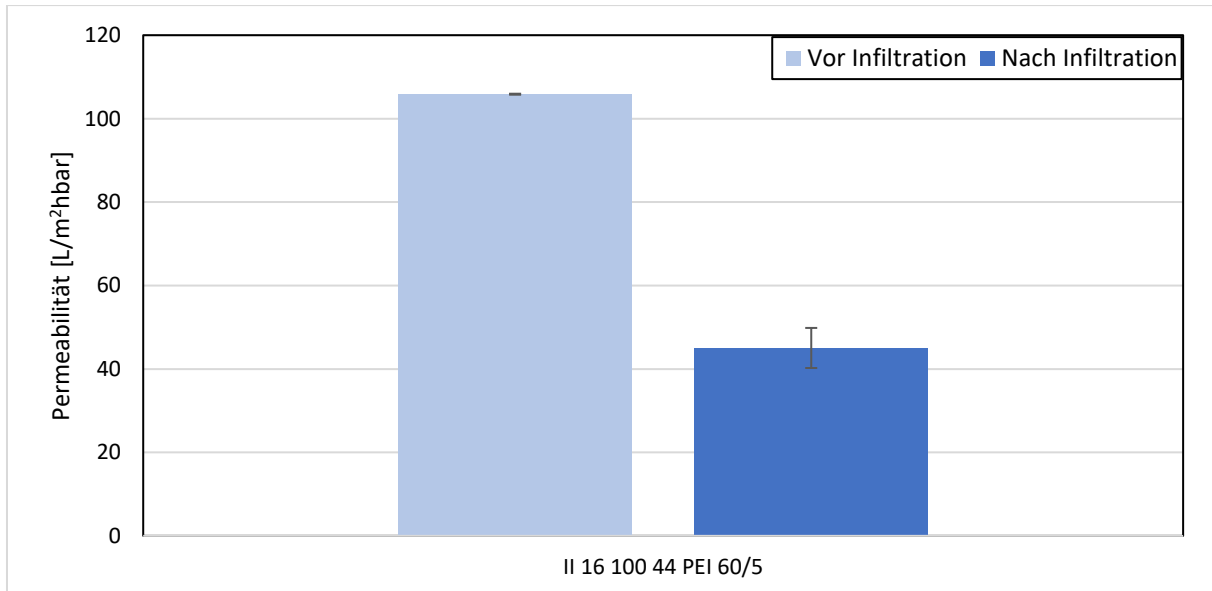


Abbildung 32 Permeabilitäten einer Membran nach Typ II vor und nach Infiltration von Adsorberpolymer.

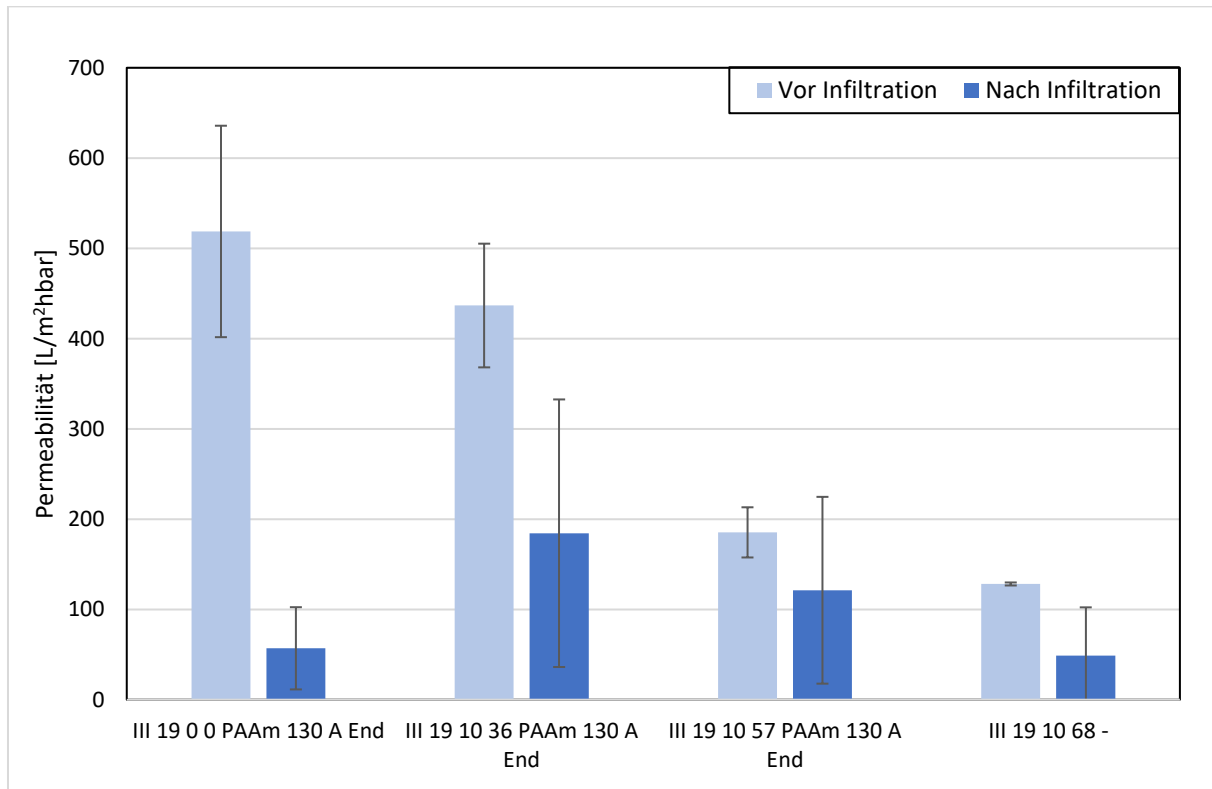


Abbildung 33 Permeabilitäten von Membranen nach Typ III vor und nach der Infiltration von Adsorberpolymer.

Der Verlust an Wasserfluss nach Infiltration bewegt sich auch bei diesen Membranen um ähnliche Werte. Die Membranen nach Typ II erleiden einen Permeabilitätsverlust



von etwa 60. Bei den Membranen nach Typ III pendelt sich der Verlust für unfunktionalisierte Membranen sehr hoch ein und liegt bei etwa 89 %, wohingegen sich die Minderung bei den funktionalisierten Membranen bei 39 % befindet.

Die nach Rückspülen der Membranen infiltrierte Menge Adsorberpolymer wurde experimentell ermittelt und ist für alle verwendeten Parameter in **Tabelle 23** gezeigt:

*Tabelle 23 Experimentell ermittelte Beladungen mit Adsorberpolymer unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter.*

		Beladung PEI [ $\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$ ]		
Konstanten	Variablen	I 12 0 0 PEI	I 12 100 15 PEI	I 12 100 34 PEI
		60/5	60/5	60/5
<b>10 mL Lösung</b>	0,5 bar	71,3	85,6	97,8
<b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math> Konzentration</b>	1 bar	65,2	112,1	108
	1,5 bar	95,8	110	116,1
<b>0,5 bar Druck</b>	5 mL	42,8	65,2	75,4
<b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math> Konzentration</b>	10 mL	71,3	85,6	97,8
	20 mL	130,4	140,6	138,6
<b>10 mL Lösung</b>	0,1 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	36,7	46,9	50,9
<b>0,5 bar Druck</b>	0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	71,3	85,6	97,8
	0,3 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	83,5	89,7	106

Trotz der am deutlichsten verringerten Permeabilität der unfunktionalisierten Membranen konnte über alle Parameter bei dieser Art von Membranen die geringste Menge PEI zurückgehalten werden. Genau umgekehrt verhalten sich Membranen mit dem höchsten Funktionalisierungsgrad, welche durchschnittlich die größten Mengen an PEI zurückhielten und den geringsten Permeabilitätsverlust erlitten.

Die immobilisierten Mengen PEI wurden umgewandelt, woraus sich die Anzahl der Aminogruppen bezogen auf die Membranfläche in **Tabelle 24** ergibt.

Tabelle 24 Durchschnittliche Anzahl Aminogruppen pro Membranfläche unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter.

		Aminogruppen pro Membranfläche [cm <sup>-2</sup> ]		
Konstanten	Variablen	I 12 0 0 PEI 60/5	I 12 100 15 PEI 60/5	I 12 100 34 PEI 60/5
<b>10 mL Lösung</b> <b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math> Konzentration</b>	0,5 bar	$9,93 \cdot 10^{17}$	$1,19 \cdot 10^{18}$	$1,36 \cdot 10^{18}$
	1 bar	$9,08 \cdot 10^{17}$	$1,56 \cdot 10^{18}$	$1,50 \cdot 10^{18}$
	1,5 bar	$1,33 \cdot 10^{18}$	$1,53 \cdot 10^{18}$	$1,62 \cdot 10^{18}$
<b>0,5 bar Druck</b> <b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math> Konzentration</b>	5 mL	$5,96 \cdot 10^{17}$	$9,08 \cdot 10^{17}$	$1,05 \cdot 10^{18}$
	10 mL	$9,93 \cdot 10^{17}$	$1,19 \cdot 10^{18}$	$1,36 \cdot 10^{18}$
	20 mL	$1,82 \cdot 10^{18}$	$1,96 \cdot 10^{18}$	$1,93 \cdot 10^{18}$
<b>10 mL Lösung</b> <b>0,5 bar Druck</b>	0,1 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	$5,11 \cdot 10^{17}$	$6,53 \cdot 10^{17}$	$7,10 \cdot 10^{17}$
	0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	$9,93 \cdot 10^{17}$	$1,19 \cdot 10^{18}$	$1,36 \cdot 10^{18}$
	0,3 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	$1,16 \cdot 10^{18}$	$1,25 \cdot 10^{18}$	$1,48 \cdot 10^{18}$

Membranen nach Typ II konnten unter den gleichen Bedingungen eine deutlich größere Menge PEI zurückhalten (**Tabelle 25**), was durch die hier vorgefundene schwammartige Porenstruktur (vgl. **Abbildung 22**) erwartungsgemäß ist.

Tabelle 25 Experimentell ermittelte Beladungen mit Adsorberpolymer der Membranen des Typ II.

Membran	Beladung PEI [ $\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$ ]	Aminogruppen pro Membranfläche [cm <sup>-2</sup> ]
II 16 100 44 PEI 60/5	$413,6 \pm 25,3$	$4,76 \cdot 10^{18}$

Die Machbarkeit der „Click“-Reaktion innerhalb der Membranmatrix konnte anhand von Modellmolekülen im niedrig- und höhermolekularen Größenbereich gezeigt werden. Diese funktionierte hitzeinduziert besser als katalysiert, da die Membran eine Reaktion mit mehreren Reaktanden erschwert, sodass sich die unkatalysierte Version für die letzte Herstellung unter den hier betrachteten Bedingungen besser eignet.

Bei der Verwendung von Polyethylenimin konnte dieser Erfolg unter Verringerung der Membranpermeabilität bei allen untersuchten Membrantypen fortgeführt werden. Es konnten durch Variation der Infiltrationsbedingungen unter Schluss eines Kompromisses zwischen Permeabilitätsverlust und der letztlich erzielten Adsorberleistung der Membranen Rahmenbedingungen für die Beladung der Membranen herausgearbeitet werden.

## 5.5 Adsorption von Metallkationen

Auch die Adsorptionskapazität der vollendeten Adsorber wurde in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern getestet, um die Bedingungen bei der Infiltration möglichst zu optimieren. Wie in **Tabelle 26** gezeigt lassen sich die besten Ergebnisse erzielen bei der Wahl von mittig liegenden Werten. Am deutlichsten wird dies bei dem Volumen der infiltrierten Lösung, da ein zu hohes Lösungsvolumen zu einer Erniedrigung der Adsorptionskapazität führte, wohingegen die Kapazität bei einer Erhöhung von 5 auf 10 mL verbessert wurde. Bei Variation des Drucks und der Polymerkonzentration ist dieser Effekt nicht sichtbar, jedoch steigt die Kapazität beim Wechsel vom niedrigen zum mittleren Wert signifikant.

Tabelle 26 Adsorptionskapazität von Kupferionen bezogen auf die Membranfläche unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter.

		Adsorptionskapazität [ $\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$ ]		
Konstanten	Variablen	I 12 0 0 PEI	I 12 100 15 PEI	I 12 100 34 PEI
		60/5	60/5	60/5
<b>10 mL Lösung</b> <b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math> Konzentration</b>	0,5 bar	6,8	11,7	12,7
	1 bar	7,8	12,2	13,7
	1,5 bar	6,8	11,7	13,7
<b>0,5 bar Druck</b> <b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math> Konzentration</b>	5 mL	5,9	9,8	10,4
	10 mL	6,8	11,7	12,7
	20 mL	6,2	8,8	9,4
<b>10 mL Lösung</b> <b>0,5 bar Druck</b>	0,1 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	4,9	7,8	7,8
	0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	6,8	11,7	12,7
	0,3 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	7,8	11,2	12,7

Aufgrund der hier gezeigten Werte wurden die Parameter von 10 mL Volumen, 0,2  $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$  Konzentration und 1 bar Druck für weitere Experimente festgelegt. Zwar zeigten Membranadsorber unter diesen Bedingungen mit lediglich auf 1,5 bar erhöhten Druck die gleiche Adsorptionskapazität, verringerten aber ihre Permeabilität nach der Infiltration stärker (vgl. **Tabelle 22**).

Wie zuvor für den Permeabilitätsverlust beschrieben, bewegt sich die Adsorptionskapazität unfunktionalisierter Membranen bei niedrigeren Werten und ist zum Teil auch nur geringfügig abhängig von den variierten Parametern. Zu beachten ist jedoch, dass die Adsorptionskapazität nicht bei null liegt, da auch für ungeladene und in diesem Fall unfunktionalisierte Oberflächen ein schwaches

Adsorptionspotential vorliegt und Adsorberpolymer wie zuvor beschrieben auch bei der Infiltration von unfunktionalisierten Membranen zurückgehalten wird. Die Menge an Kupferionen, welche von den Membranadsorbern bezogen auf die Menge Adsorberpolymer in einem statischen Adsorptionsexperiment gebunden wird ist in der **Tabelle 27** gezeigt.

*Tabelle 27 Adsorptionskapazität von Kupferionen bezogen auf die Menge an Adsorberpolymer unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter.*

		Adsorptionskapazität Cu pro PEI [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ]		
Konstanten	Variablen	I 12 0 0 PEI 60/5	I 12 100 15 PEI 60/5	I 12 100 34 PEI 60/5
10 mL Lösung 0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ Konzentration	0,5 bar	80	114,3	108,3
	1 bar	100	90,9	105,7
	1,5 bar	59,6	88,9	98,2
0,5 bar Druck 0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ Konzentration	5 mL	114,3	125	115,7
	10 mL	80	114,3	108,3
	20 mL	39,7	52,2	56,8
10 mL Lösung 0,5 bar Druck	0,1 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	111,1	139,1	128
	0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	80	114,3	108,3
	0,3 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	78	104,5	100

Erkennbar ist, dass die Parameter, welche für die fortlaufenden Experimente verwendet wurden, nicht die besten Beladungen von PEI mit Kupferionen zeigen. Der Membranadsorber des Typ I 12 100 15 PEI 60/5 (10 mL Volumen, 0,1  $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$  Konzentration, 0,5 bar Druck) beispielsweise zeigt eine Kapazität von 139,1  $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$  Kupferionen pro PEI. Bei Betrachtung der zuvor gezeigten **Tabelle 23** wird schnell klar, dass dieses Ergebnis durch die geringe Beladung mit PEI und trotzdem signifikante Adsorptionskapazität des Membranadsorbers (vgl. **Tabelle 26**) zustande kommt. Die zurückgehaltene Menge PEI scheint sich bei verschiedenen Infiltrationsbedingungen hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften zu unterscheiden. Bei Betrachtung der nachfolgend gezeigten **Abbildung 34** wird schnell deutlich, dass eine Erhöhung der Parameter und jedem Fall bis auf den der unfunktionalisierten Membran eine Erniedrigung der Beladung von PEI mit Kupfer hervorrief.

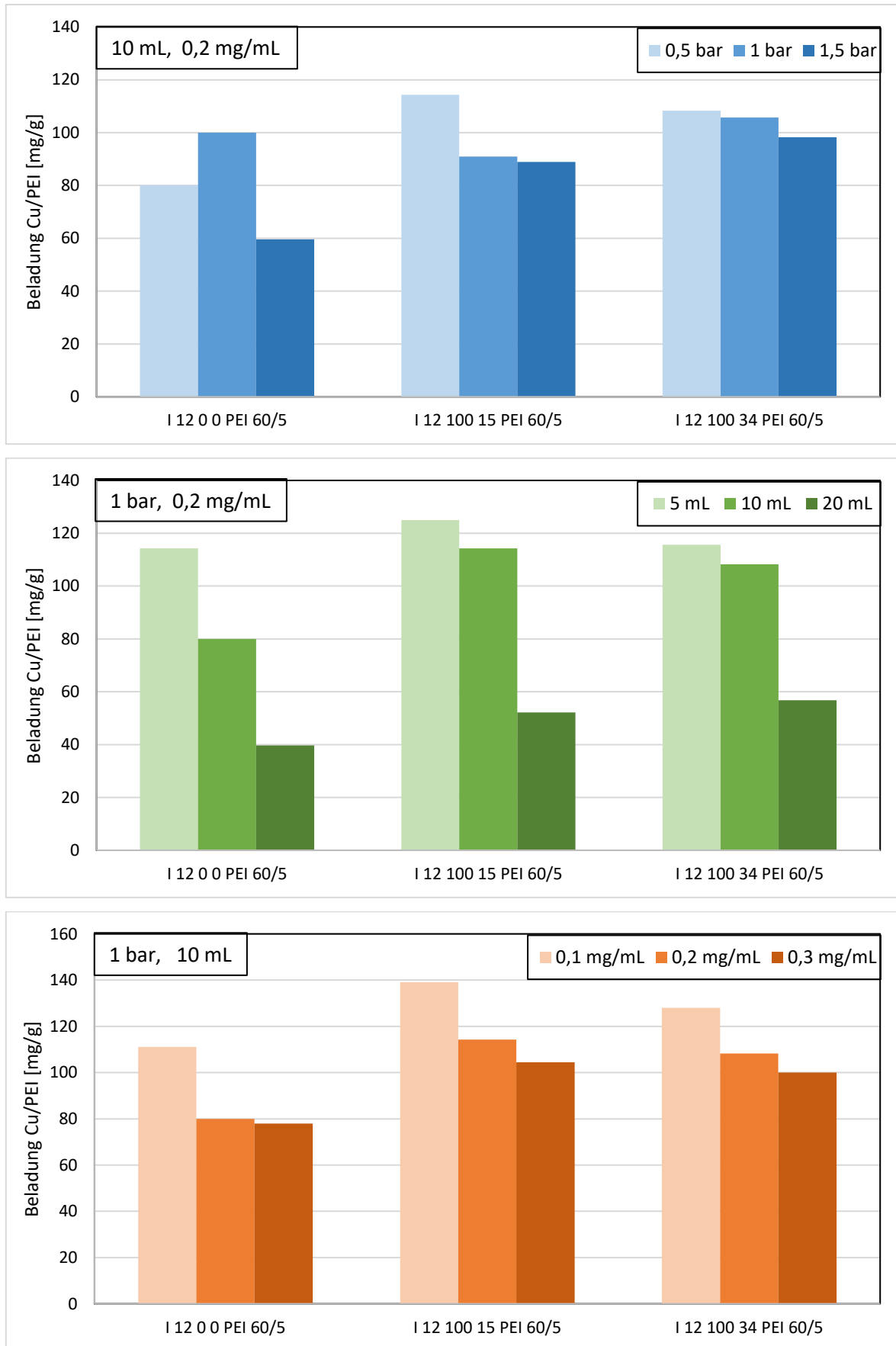


Abbildung 34 Graphische Darstellung der Kupferbeladung von PEI bei Parametervariation während der Infiltration.

Bei Betrachtung der Absolutwerte erzeugte eine Erhöhung des Volumens die niedrigsten Werte; am deutlichsten wird dies bei der Änderung von 10 zu 20 mL. Eine Erhöhung des Drucks sorgte vor Allem bei unfunktionalisierten Membranen für starke Änderungen und die höchsten Adsorptionskapazitäten dieser Reihe lagen unter denen aller anderen. Die höchsten Beladungen konnten bei einer geringen Polymerkonzentration erzielt werden, jedoch erzielten Membranadsorber dieser Reihe weniger gute Ergebnisse hinsichtlich der Beladung mit Kupfer pro Membranfläche (vgl. **Tabelle 26**).

Setzt man die Anzahl der Aminogruppen, welche sich in der Membran befinden nun in Beziehung zu der adsorbierten Kupfermenge ergibt sich für jeden Membrantyp ein Bindungsverhältnis (**Tabelle 28**).

*Tabelle 28 Durchschnittliche für die Bindung von Kupfer benötigte Anzahl Aminogruppen unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter.*

		<b>Aminogruppen pro gebundenes Kupfer [ ]</b>		
<b>Konstanten</b>	<b>Variablen</b>	I 12 0 0 PEI 60/5	I 12 100 15 PEI 60/5	I 12 100 34 PEI 60/5
<b>10 mL Lösung</b> <b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math> Konzentration</b>	0,5 bar	18	13	14
	1 bar	15	16	14
	1,5 bar	25	17	15
<b>0,5 bar Druck</b> <b>0,2 <math>\frac{\text{mg}}{\text{mL}}</math> Konzentration</b>	5 mL	13	12	13
	10 mL	18	13	14
	20 mL	37	28	26
<b>10 mL Lösung</b> <b>0,5 bar Druck</b>	0,1 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	13	11	12
	0,2 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	18	13	14
	0,3 $\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$	19	14	15

Die geringste Anzahl an Aminogruppen, die nach dieser Bestimmung für die Bindung zum Einsatz kommt, kann mit 11 identifiziert werden und die höchste mit 37. Eine ionische Bindung zwischen Kupferkation und deprotoniertem Amin ist unter den verwendeten experimentellen Bedingungen auszuschließen, sodass von einer Bindung des Kupfers über eine Komplexbildung auszugehen ist. In diesem Zusammenhang ist eine Koordinationszahl von 12 zwar generell möglich, jedoch entgegen des bisher vorgeschlagenem Komplexierungsmechanismus für freies PEI mit einer Koordinationszahl von 4 nach Rivas et al.<sup>[83]</sup> Es ist anzunehmen, dass diese Ergebnisse unrealistisch sind, da alle Aminogruppen einschließlich solcher, die nicht

für die Bindung von Metallkationen zum Einsatz kamen in der Rechnung berücksichtigt werden und somit eine scheinbar weitaus höhere Koordinationszahl zustande kommt.

Verknüpft man Funde bezüglich der Adsorptionskapazität von freiem PEI für Kupfer hiermit, welche sich auf 333 mg/g Kupfer pro PEI belaufen,<sup>[84]</sup> zeigt sich, dass PEI immobilisiert in den Membranen eine Leistung aufweist, die in etwa einem Drittel des maximalen Werts entspricht. Dies steht im Einklang mit der gefundenen Koordinationszahl von etwa 12, welche dementsprechend um das Dreifache erhöht ist. Somit lässt sich schließen, dass maximal ein Drittel der Aminogruppen für die Bindung von Kupfer zum Einsatz kam.

Membranadsorber des Typ I (I 12 100 34 PEI 60/5) wurden in mehreren statischen Adsorptionsexperimenten verwendet und die Ermittlung einer passenden Adsorptionsisotherme für den beobachteten Prozess sollte ermittelt werden (**Abbildung 35**).

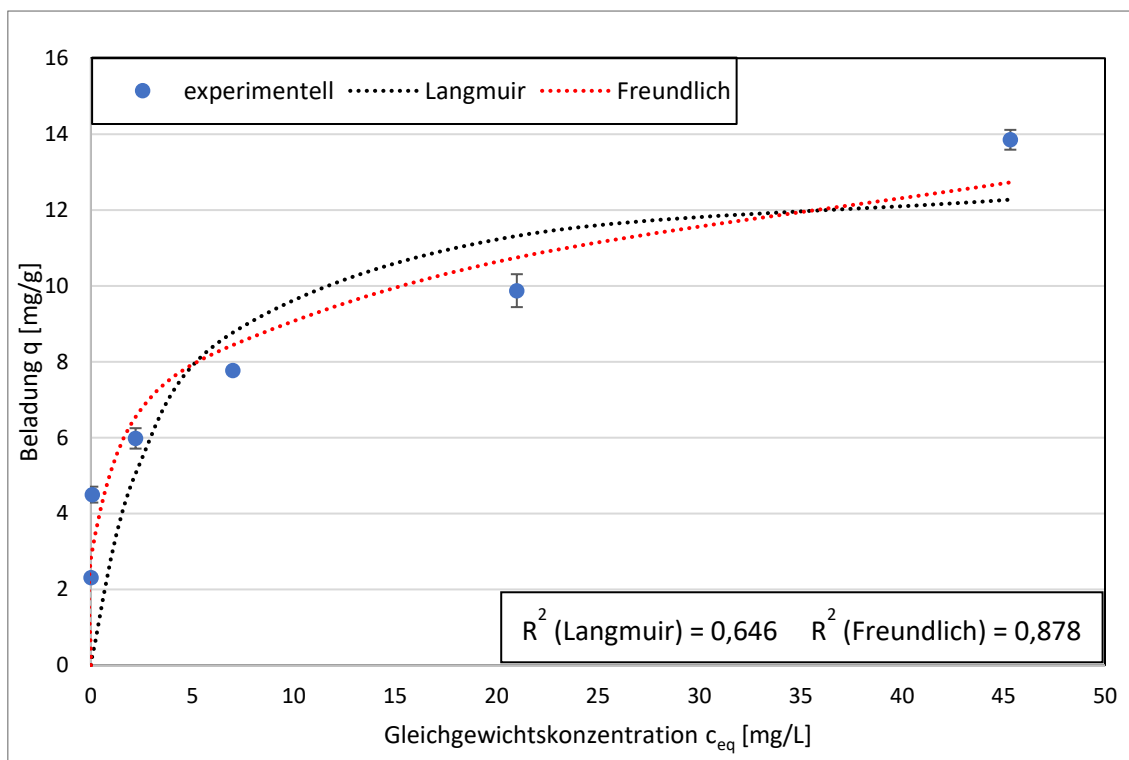


Abbildung 35 Graphische Darstellung der Adsorptionskapazitäten von Typ I 12 100 34 PEI 60/5 Membranen bei verschiedenen Konzentrationen und Regression möglicher Adsorptionsisothermen.

Ersichtlich wird, dass mit den verwendeten Konzentrationen noch kein Plateau erreicht werden konnte, welche für eine Sättigung des Systems sprechen würde. Die Beladung der Membranen mit Metallkationen scheint im beobachteten Bereich mit einer höheren Ausgangskonzentration lediglich zu steigen.

Vergleicht man die angewendeten Regressionen von etablierten Adsorptionsisothermen ergibt sich auch leicht ersichtlich am Bestimmtheitsmaß in **Tabelle 29** eine wesentlich bessere Beschreibung des Adsorptionsverhaltens durch die Freundlich-Isotherme.

Tabelle 29 Koeffizienten der ermittelten Adsorptionsisothermen und Bestimmtheitsmaß.

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}$ [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ]	$K_L$ [ $\frac{\text{L}}{\text{mg}}$ ]	$R^2$	n	$K_F$ [ $\frac{\frac{\text{mg}}{\text{g}}}{\frac{\text{g}}{\text{L}}}$ ]	$R^2$
<b>Adsorption</b>	13,2	0,28	0,646	4,6	5,5	0,878

Der in der Langmuir-Isotherme auftretende Wert  $q_{\max}$ , welcher eine vollständige Beladung des Materials in Form einer Monolage beschreibt, unterstreicht weiterhin, dass es sich dabei um ein unpassendes Modell handelt. Wäre ein größerer Konzentrationsbereich abgedeckt, sodass ein Erreichen dieser vollständigen Beladung absehbar ist, könnte es sich jedoch um ein besser passenderes Modell handeln. Ein Adsorptionsverhalten wie in der Freundlich-Isotherme impliziert stellt sich ebenfalls als unrealistisch dar, da diese Isotherme auf einem potenziellen Anstieg basiert und beim betrachteten System ein unendlicher Anstieg auszuschließen ist. Für den beobachteten Bereich bietet es sich an, da die ermittelten Werte wie zuvor erwähnt eine hohe Sättigungskonzentration nahelegen. Das Desorptionsverhalten der Membranen des Typ I sind in **Abbildung 36** gezeigt.

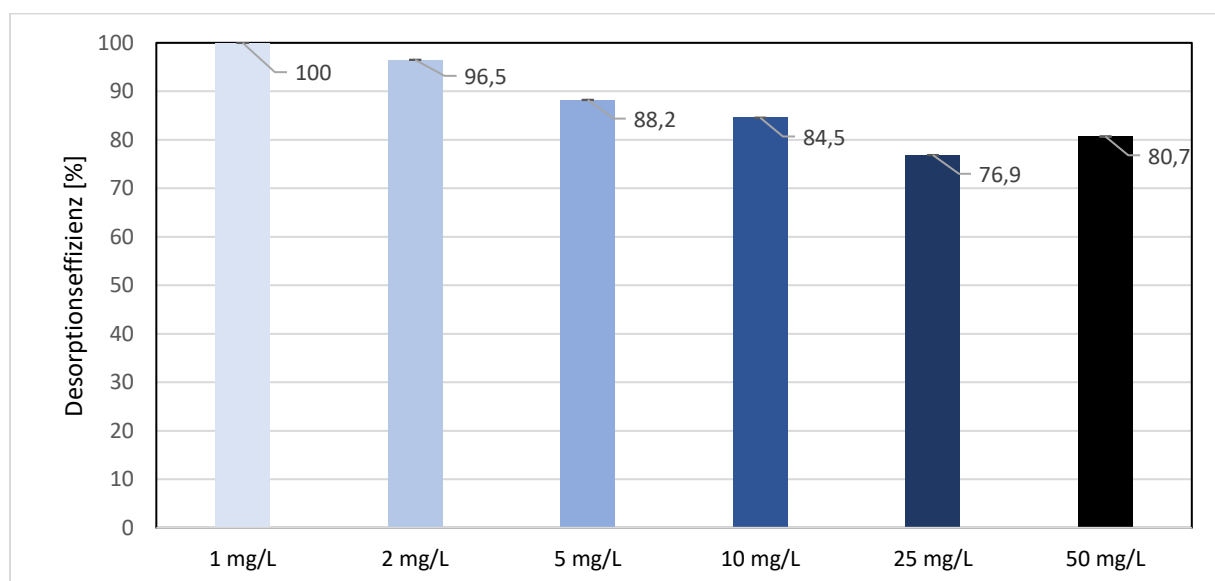


Abbildung 36 Desorption von vollständig aus funktionalisiertem Polymer bestehenden Membranen des Typ I 12 100 34 PEI 60/5.



Bei geringen Metallkonzentrationen in der ursprünglichen Adsorption ergibt sich keine Problematik bei der anschließenden Desorption der Metallkationen, jedoch sinkt die erzielte Desorptionseffizienz mit steigender Konzentration immer weiter. Lediglich bei einer Konzentration von  $50 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  konnte wieder ein leichter Anstieg beobachtet werden. Die Effizienz unterschritt dabei in keinem Fall 75 %. Die beobachteten Ergebnisse legen nahe, dass Metallkationen über eine herkömmliche Desorption dieser Art und Weise bei hohen Konzentrationen nicht entfernt werden können. Die verbleibende Menge steigt dabei stetig an mit höherer Konzentration. Experimente, welche die Adsorptionsleistung der Membranadsorber in einem anwendungsnahen Umfeld auf die Probe stellen wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen **Abbildung 37** und **Abbildung 38** gezeigt.

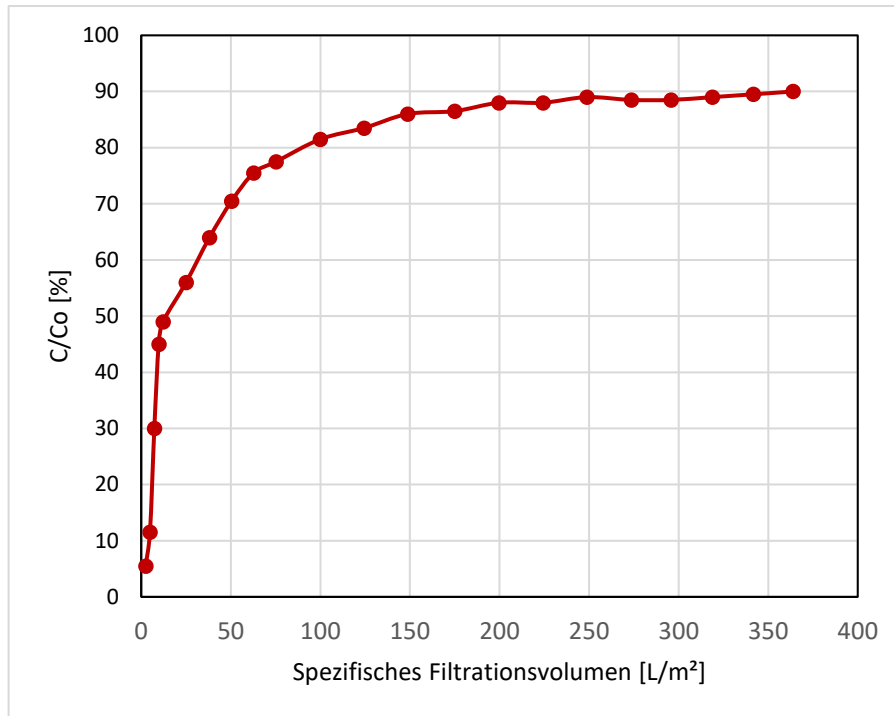


Abbildung 37 Verhältnis der Kupferkonzentrationen von Permeat zum Feed bei dynamischer Adsorption mit Typ I 12 100 34 PEI 60/5.

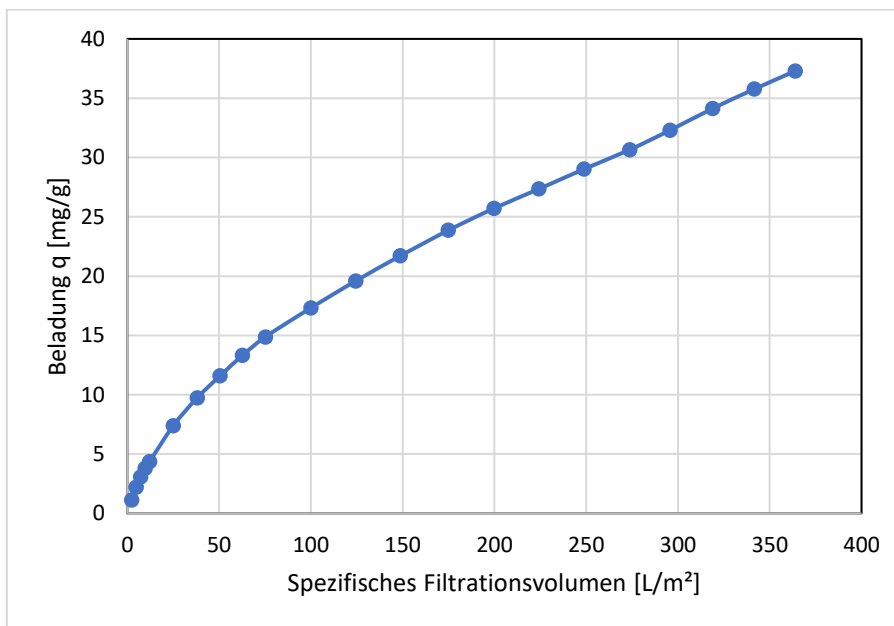


Abbildung 38 Beladung eines Membranadsorbers des Typ I 12 100 34 PEI 60/5 im dynamischen Experiment mit  $\text{Cu}^{2+}$  als zu adsorbierende Spezies.

Auch hier zeigt sich, wie schon zuvor beschrieben, dass ein Erreichen der Sättigungskonzentration bei den gewählten experimentellen Bedingungen noch nicht erreicht wurde. Die Zunahme der Beladung besitzt zum Beginn des Experimentes einen steileren Anstieg und flacht bei einem spezifischen Volumen von etwa  $100 \frac{\text{L}}{\text{m}^2}$  ein wenig ab. Anschließend ist eine nahezu lineare Steigung zu erkennen, die bis zum Beenden des Experiments bei kurz vor  $400 \frac{\text{L}}{\text{m}^2}$  auch noch nicht zum Erliegen

kam. Betrachtet man das Verhältnis der Kupferkonzentrationen des Permeats und des Feeds zeigt sich ein zügiger Durchbruch der Kationen nach bereits kleinen permeierten Volumina. In Anbetracht der graphischen Darstellung der Konzentrationsverhältnisse lässt sich schließen, dass leicht zugängliche Adsorptionsplätze in der Membran rasch durch Kupferionen besetzt werden, was für ein zu Beginn niedriges Verhältnis von Kupferionen im Permeat zum Feed sorgt. Sind diese Plätze besetzt stellt sich schnell ein Gleichgewicht ein, was sich in **Abbildung 37** durch den asymptotischen Verlauf um 90 % zeigt. Hier kommt wie in **Abbildung 38** sichtbar die Adsorption nicht zum Erliegen, sondern eine geringe Menge an Kationen verbleibt in der Membran. Dies legt einen verlangsamen Adsorptionsprozess nahe, der möglicherweise noch immer diffusionsbedingt ist. Tiefer in der Porenstruktur vorliegende Adsorptionsplätze, werden nicht so effektiv umspült wie die naheliegenden Stellen. Da die konvektiven Effekte in Bereichen dieser schwer zugänglichen Plätze nicht so stark zum Tragen kommen, findet die Adsorption dort auch nur langsam und lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen kontrolliert statt. Unarska et al. legten im Hinblick auf Proteinadsorption bereits nahe, dass trotz konvektivem Fluss eine diffusions- oder durch Aktivierungsenergie bedingte Limitierung vorherrschen könnte.<sup>[85]</sup>

Die untersuchte Membran wurde anschließend ebenfalls in einem dynamisch angelegten Experiment desorbiert und dessen Erfolg aufgezeichnet. Dies ist in **Abbildung 39** mit der prozentualen Fraktion der auf der Membran verbliebenen Kupferionen grafisch gezeigt.

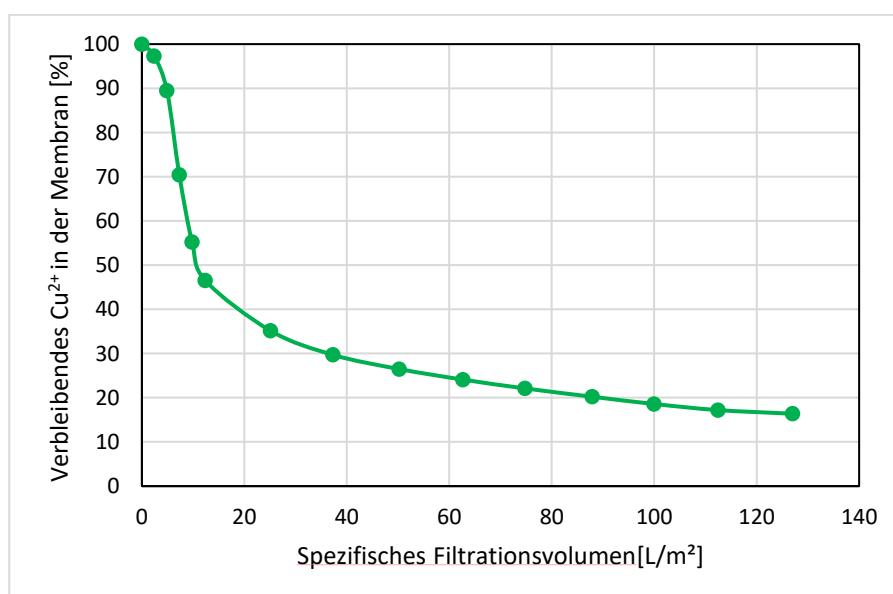


Abbildung 39 In der Membran nach Typ I 12 100 34 PEI 60/5 verbleibende Fraktion an adsorbierten Kupferkationen bei dynamischem Desorptionsexperiment.

Auch hier ist der im statischen Experiment beobachtete Trend zu sehen, dass einige Kupferionen potenziell in der Membran verbleiben. Die abflachende Kurve suggeriert zumindest eine deutlich langsamere Desorption im späteren Verlauf des Experiments, wobei eine vollständige Stagnation noch nicht erreicht wurde.

Membranen des Typ II wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer Adsorptionskapazität von Kupferkationen getestet. In **Tabelle 30** werden mehrere Dinge deutlich. Die Adsorptionskapazität steigt signifikant an nach der Durchführung der Infiltration von Adsorberpolymer. Dieser Effekt beläuft sich auf eine Vervielfachung der erzielten Kupferbeladung um den Faktor 30. Jedoch ist die Kapazität um eine Größenordnung kleiner als die Adsorptionskapazitäten der Membranen nach Typ I hergestellt. Bei Betrachtung der Kupferadsorption bezogen auf die infiltrierte Menge PEI zeigt sich weiterhin, dass dieses in Membranen des Typ II deutlich weniger Effizienz zeigt. Auch in der durchschnittlich für die Komplexierung benötigten Aminogruppen wird dies deutlich. Zieht man in Betracht, dass es sich bei den Membranen nach Typ II ebenfalls um Membranen handelt, welche vollständig aus funktionalisiertem Polymer bestehen, wird diese Schwäche der Membranen des Typ II noch deutlicher.

*Tabelle 30 Adsorptionskapazität von Membranadsorbentien des Typ II 16 100 44 PEI 60/5 im statischen Experiment.*

Membran	Beladung $q_{Cu} [\frac{mg}{g}]$	Beladung $q_{Cu}$ $[\frac{\mu g}{cm^2}]$	Beladung $q_{Cu}$ pro g PEI $[\frac{mg}{g}]$	Aminogruppen pro gebundenes Kupfer [ ]
<b>Vor Infiltration</b>	0,11	0,4	-	-
<b>Nach Infiltration</b>	3	6,1	17,9	83

Diese Ineffizienz wird weiterhin bei Betrachtung der durchschnittlich benötigten Aminogruppen zur Komplexierung deutlich. Analog zu den bereits in **Tabelle 28** diskutierten Ergebnissen für Membranen des Typ I wird hier sichtbar, dass eine Vielzahl an Aminogruppen nicht für die Bindung von Kupfer zum Einsatz kommt. Diese Anzahl an inaktiven Gruppen ist im Fall von Typ II Membranen noch größer. Auch Membranen des Typ III legen erwartungsgemäß ein Verhalten an den Tag, welches aufzeigt, dass eine Infiltration mit Adsorberpolymer eindeutig eine erhöhte Tendenz zur Adsorption von Metallkationen erzeugt. Zwar scheinen funktionalisierte Membranen vor der Infiltration eine schlechtere Adsorption aufzuweisen, jedoch ist

das Ergebnis der unfunktionalisierten Membranen durch die beobachtete Abweichung so stark beeinflusst sein, dass dies nicht ganz sicher ausgedrückt werden kann.

**Abbildung 40** zeigt jedoch, dass dieser Trend nicht für die Membranen nach der Infiltration gilt, hier schneiden funktionalisierte Membranen eindeutig besser hinsichtlich ihrer Adsorptionsfähigkeit ab.

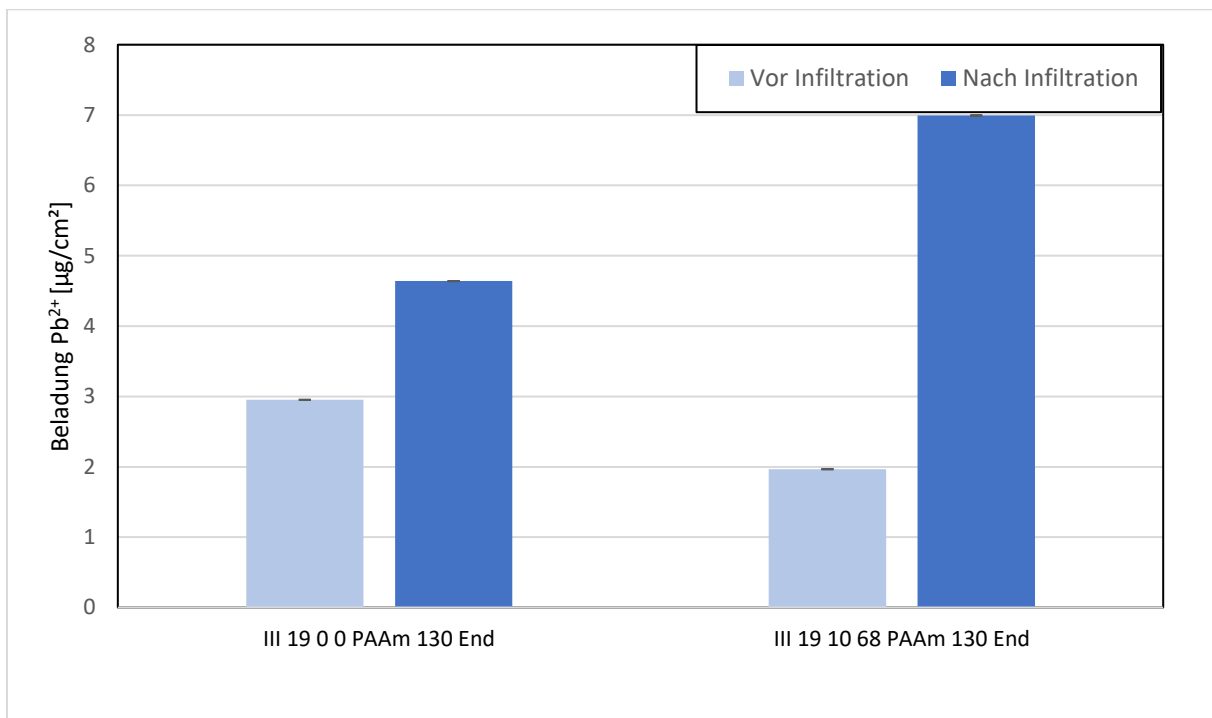


Abbildung 40 Adsorptionskapazität vor und nach Infiltration von Membranen nach Typ III mit und ohne Azidgruppen funktionalisiert.

Zusammenfassend stellen **Tabelle 31** und **Tabelle 32** die wichtigsten Ergebnisse der verschiedenen Membrantypen dar.

Tabelle 31 Übersicht aller Membrantypen im Hinblick auf Permeabilitätsverlust und statischer Adsorptionskapazität.

Adsorbiertes Metallion	Membran	Permeabilitätsverlust [%]	Adsorptionskapazität [ $\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$ ]	Adsorptionskapazität [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ]
Cu <sup>2+</sup>	I 12 0 0 PEI 60/5	87	7,8	4,6
	I 12 100 15 PEI 60/5	54	12,2	6,9
	I 12 100 34 PEI 60/5	46	13,7	7,8
	II 16 100 44 PEI 60/5	57	6,1	3
Pb <sup>2+</sup>	III 19 0 0 PAAm 130 End	89	4,6	2,3
	III 19 10 57 PAAm 130 End	36	7	3,4

Tabelle 32 Übersicht der mit PEI infiltrierte Membranen im Hinblick auf Permeabilitätsverlust und statischer Adsorptionskapazität von PEI.

	Permeabilitätsverlust [%]	Adsorptionskapazität PEI [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ]
<b>I 12 0 0 PEI 60/5</b>	87	100
<b>I 12 100 15 PEI 60/5</b>	54	90,9
<b>I 12 100 34 PEI 60/5</b>	46	105,7
<b>II 16 100 44 PEI 60/5</b>	57	17,9

Membranen des Typ I weisen die höchste Adsorptionskapazität auf, Vertreter der schwammartigen Membranen legen nur halb so hohe Werte an den Tag. Weiterhin scheint der Einfluss der Funktionalisierung im Falle von MembranTyp III nicht so schwer zu wiegen. Der große Unterschied im Verlust der Permeabilität stellt jedoch einen ausschlaggebenden Vorteil dar. Der Permeabilitätsverlust bewegt sich bei allen Membranen etwa auf der gleichen Ebene von etwa 50 %, lediglich die Membran nach Typ III mit Funktionalisierung schneidet hier mit 36 % am besten ab. Unfunktionalisierte Vertreter zeigen bei Typ I und III in etwa die gleichen Werte von knapp unter 90 %.

**Tabelle 33** und **Tabelle 34** stellen die Metalladsorptionen, welche hier erzielt wurden, in Relation mit bereits publizierten Vertretern ähnlicher Art.

*Tabelle 33 Adsorptionskapazitäten für Kupfer literaturbekannter Membranen verglichen mit der hier erzielten Leistung.*

Membranmaterial	Adsorptionskapazität	
	$\text{Cu}^{2+}$ [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ]	Referenz
<b>PVDF TFC mit aminfunktionalisierten Silika-Nanopartikeln</b>	3,7	[86]
<b>Vanillinmodifiziertes Chitosan</b>	18,2	[87]
<b>PAN-Polyvinylnitrazol</b>	44,2	[88]
<b>Mit Ethylendiamintetraessigsäure funktionalisierte PAN-Membranen</b>	47,6	[89]
<b>PSU gefropft mit PEI</b>	7,8	Diese Arbeit

*Tabelle 34 Adsorptionskapazitäten für Blei literaturbekannter Membranen verglichen mit der hier erzielten Leistung.*

Membranmaterial	Adsorptionskapazität	
	$\text{Pb}^{2+}$ [ $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ ]	Referenz
<b>MMM aus PSU und Eisenoxid-Nanopartikeln</b>	13,2	[90]
<b>Chitosan/Silika-Komposit</b>	57,6	[91]
<b>PSU gefropft mit funktionellem PAAm</b>	3,4	Diese Arbeit

Die Adsorption der in dieser Arbeit hergestellten Systeme reiht sich dabei für die Adsorption von Kupfer mit PEI mittelmäßig ein und für die Adsorption mit funktionalisiertem PAAm weiter unten. Für PEI lassen sich Beispiele finden, welche schlechtere Adsorptionen aufweisen, jedoch sind aktuelle Membranadsorber bisher effizienter. Die Kapazität für die Adsorption von Blei pendelt sich beim besten Vertreter sogar eine Zehnerpotenz höher ein.

Beim Vergleich dieser Daten muss in Betracht gezogen werden, dass die Propfungsdichte, sowie die Aktivität der Bindungsgruppen im Falle von PEI und der Funktionalisierungsgrad im Falle von Polyacrylamiden noch viel Potenzial aufweisen, sodass ein Erreichen der Vergleichswerte bei optimierten Voraussetzungen sich als durchaus denkbar darstellt.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Funktionalisierung von PSU, um eine „Click“-Reaktion zu ermöglichen, konnte im Zuge der Arbeit erfolgreich durchgeführt werden. Die dabei auftretende Nebenreaktion beim ersten Reaktionsschritt, welche gehäuft zu schwierig verarbeitbaren Polymeren, verringerten Ausbeuten und geringeren Funktionalisierungsgraden führte, konnte gewissermaßen durch die Variation der Katalysatormenge kontrolliert, aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. Ein Auftreten dieser Reaktion wurde durch die Analyse der Polymere durch GPC und Rheologie bestätigt, wobei die universelle Kalibration weitere Auskunft über die durch die Quervernetzung entstehenden Effekte geben konnte. Da die Nebenreaktion jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte, bietet sich für einen zuverlässigeren Reaktionsweg die Chlormethylierung mit (Chlormethyl)methylether an.<sup>[92]</sup> Dabei müssen jedoch größere Gefahrenpotentiale in Kauf genommen werden, was die Anwendbarkeit in großen Maßstäben erschwert.

Auch die Herstellung von Funktionalpolymeren für die Metalladsorption war erfolgreich. Eine Reihe von Polymeren auf Basis von PEI verschiedener Molekulargewichte wurden hierbei mit „click“-baren Gruppen ausgestattet und mit einer Kombination aus  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die verfolgte Charakterisierungsmethode wies stellenweise Unsicherheiten auf, welche jedoch die Funktionalisierung über- statt unterschätzten, sodass vom Erfolg der Funktionalisierung ausgegangen werden kann.

Die Machbarkeit polyamidbasierter Funktionalpolymere und die Analyse über verschiedene Methoden konnte ebenfalls gezeigt werden, jedoch besteht hinsichtlich des Funktionalisierungserfolgs noch Verbesserungspotenzial. 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid dient für gewöhnlich als Mittel der Wahl für die Kupplung von Carbonsäuren und Aminen in wässriger Umgebung. Dieses weist jedoch Schwachstellen auf wie einen optimalen pH-Wert von 4 bis 5, wobei das beteiligte Amin protoniert und weniger reaktiv ist oder die höheren Kosten dieses Kupplungsreagenz.<sup>[67]</sup> Im Hinblick auf die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sollte solch ein alternativer Syntheseweg jedoch in Betracht gezogen werden.

Über drei verschiedene Methoden wurden UF-Membranen hergestellt, welche Azidgruppen beinhalteten und anschließend hinsichtlich ihrer Membranleistung charakterisiert. Der Einfluss von azidiertem PSU auf die Flüsse und Trennleistungen wurde anschließend ermittelt und ausgehend von fingerartigen Porenstrukturen



wurde die Morphologie der anfänglichen Membranen des Typ I zu einer schwammartigen Porenstruktur für eine erhöhte Oberfläche in der Stützstruktur weiterentwickelt.

Die Inkompatibilität der Polymere PSU und PES bei Membranen des Typ III stellte bezüglich des Ziels des übergeordneten POLINOM-Projektes eine Hürde dar, jedoch konnte diese Methode problemlos auf ein System, welches ohne PES funktionierte, übertragen werden.

Die zwar in vielerlei Hinsicht vorteilhafte katalysierte Version der Huisgen-Reaktion stellte sich für eine heterogene Reaktion in der Membranmatrix als weniger erfolgreich heraus, was auf die erhöhte Anzahl an Reaktionspartnern zurückzuführen ist. Dies zog nach sich, dass die thermisch induzierte Reaktion bessere Ausbeuten erzielte und für den weiteren Verlauf der Reaktion gewählt wurde. Trotz allem konnte die Machbarkeit beider Reaktionen für nieder- und höhermolekulare Reaktionspartner gezeigt werden und der Permeabilitätsverlust der fertigen Membranen durch Variation mehrerer Parameter während der Infiltration minimiert werden. Hinsichtlich der Minimierung von Leistungsverlusten und der Beladung von Funktionalpolymer bei der Infiltration bieten weiterführende Experimente mit einer größeren Varianz an Parametern noch Spielraum für eine Prozessoptimierung.

Die gefertigten Membranadsorber wurden zuletzt für die Adsorption von Metallionen genutzt und die zuvor aus den Infiltrationsdaten ermittelte Beladung, welche durch die Ermittlung einer Massenbalance bestimmt wurde, konnte für PEI auf eine Dichte an Aminogruppen und verknüpft mit der adsorbierten Menge an Metallionen eine theoretische Koordinationszahl des Chelatisierungsprozesses übertragen werden. Daraus ergab sich, dass nur ein Teil des zur Verfügung stehenden PEI für die Bindung von Kationen zum Einsatz kommt und somit das volle Potential dieses Funktionalpolymers noch nicht ausgeschöpft wurde. Da jedoch eine eindeutige Bestimmung der Beschichtungsstabilität über einen längeren Zeitraum aussteht, kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die Menge an PEI in der Membran überschätzt wurde.

Zwar konnte aufgrund der erhöhten Membranoberfläche der Membranen nach Typ II deutlich mehr PEI immobilisiert werden, jedoch konnten die Ergebnisse der Adsorption dieser Membranen nicht mit denen nach Typ I mithalten, da die Aktivität sich hier als sehr viel geringer herausstellte.

Die Desorption der Membranadsorber konnte bisher nur bei geringen Konzentrationen als vollständig bezeichnet werden. Hier bieten sich weitere Experimente mit wiederholten Regenerationszyklen an, um eine Eignung der Systeme für die Praxis zu gewährleisten.

Systeme nach Typ III mit Funktionalpolymer auf Basis von Polyacrylamid zeigten eine Erhöhung der Adsorptionskapazität verglichen mit unfunktionalisierten Membranen, konnten aber vermutlich durch die geringe Anzahl an metallbindenden Gruppen im Polymer keine herausragende Leistung vorweisen.

Zuletzt wurden dynamische Experimente mit Membranen nach Typ I, welche die besten Leistungen aufwiesen, durchgeführt. Diese zeigten ein erwartungsgemäß besseres Ad- und Desorptionsverhalten als in statischen Experimenten. Es wurden Adsorptionsisothermen ermittelt, wobei das Modell nach Freundlich eine passendere Beschreibung darstellte. Es konnte jedoch mit den verfolgten Bedingungen und Membranadsorbern noch kein System entwickelt werden, welches ein zufriedenstellendes Durchbruchverhalten an den Tag legte und sich so für die Anwendung in PoU-Systemen eignen würde.

Faktoren, welche in dieser Arbeit noch nicht berücksichtigt wurden, aber große Relevanz haben, sind die Einflüsse von Störfaktoren wie beispielsweise Huminsäuren. Diese stellen natürlich vorkommende und für die Adsorption konkurrierende Spezies dar und erschweren somit den Adsorptionsprozess.<sup>[93]</sup> Weiterhin sollte für weiterführende Adsorptionsexperimente eine Problematik herangezogen werden, die die Abtrennung von mehreren Metallkationen oder die selektive Abtrennung einer Spezies in einer gemischten und somit realitätsnäheren Wasserprobe erfordert.

## 7 Literatur

- [1] World Health Organization, *State of the world's drinking water: an urgent call to action to accelerate progress on ensuring safe drinking water for all*, Geneva, **2022**.
- [2] M. A. Montgomery, M. Elimelech, *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 17.
- [3] J. W. Moore, S. Ramamoorthy, *Heavy Metals in Natural Waters. Applied Monitoring and Impact Assessment*, Springer New York, New York, NY, **1984**.
- [4] M. A. Barakat, *Arabian Journal of Chemistry* **2011**, *4*, 361.
- [5] T. Heberer, *Journal of Hydrology* **2002**, *266*, 175.
- [6] A. Singh, R. K. Sharma, M. Agrawal, F. M. Marshall, *Food and Chemical Toxicology : an International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association* **2010**, *48*, 611.
- [7] R. Vinodhini, M. Narayanan, *International Journal of Environmental Science and Technology* **2008**, *5*, 179.
- [8] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, *Heliyon* **2020**, *6*, e04691.
- [9] J. R. Dodson, A. J. Hunt, H. L. Parker, Y. Yang, J. H. Clark, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2012**, *51*, 69.
- [10] R. Shrestha, S. Ban, S. Devkota, S. Sharma, R. Joshi, A. P. Tiwari, H. Y. Kim, M. K. Joshi, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 105688.
- [11] T. A. Kurniawan, G. Y. Chan, W.-H. Lo, S. Babel, *Chemical Engineering Journal* **2006**, *118*, 83.
- [12] F. Costa, *Biosorption of Multicomponent Solutions. A State of The Art of The Understudy Case*, IntechOpen, London, **2018**.
- [13] K. E. Geckeler, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 129.
- [14] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, A. M. Mayes, *Nature* **2008**, *452*, 301.
- [15] R. Molinari, T. Poerio, P. Argurio, *Chemosphere* **2008**, *70*, 341.
- [16] L. Yurlova, A. Kryvoruchko, B. Kornilovich, *Desalination* **2002**, *144*, 255.
- [17] H. A. Qdais, H. Moussa, *Desalination* **2004**, *164*, 105.
- [18] G. Basaran, D. Kavak, N. Dizge, Y. Asci, M. Solener, B. Ozbey, *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57*, 21870.
- [19] X. Wei, X. Kong, S. Wang, H. Xiang, J. Wang, J. Chen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 17583.
- [20] F. Farjadian, S. Schwark, M. Ulbricht, *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 1584.
- [21] C. Boi, *Journal of Chromatography B* **2007**, *848*, 19.

- [22] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2. Aufl., Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, **1996**.
- [23] R. Huisgen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1963**, 2, 565.
- [24] "POLINOM: Polyvalente Trennungen durch flexible Integration aktiver Oberflächen in Membranen", zu finden unter <https://machwas-material.de/Verbundprojekte/Materialien+f%C3%BCr+Membranverfahren/POLINOM.html>, **2017**.
- [25] K. Niedergall, D. Kopp, S. Besch, T. Schiestel, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, 88, 437.
- [26] S. Uebele, T. Goetz, M. Ulbricht, T. Schiestel, *ACS Applied Polymer Materials* **2022**, 4, 1705.
- [27] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2. Aufl., J. Wiley, Chichester, New York, **2010**.
- [28] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [29] H. Bechhold, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1907**, 60U, 257.
- [30] S. Loeb, S. Sourirajan in *Advances in Chemistry Series*, v. 38, American Chemical Society, Washington, D.C., **1963**, S. 117–132.
- [31] A. S. Michaels, *High Flow Membrane*, US Patent 3615024, **1971**.
- [32] H. Susanto, M. Ulbricht in *Membrane operations. Innovative Separations and Transformations* (Hrsg.: E. Drioli), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 19–43.
- [33] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, 1. Aufl., Cornell Univ. Press, Ithaca, **1953**.
- [34] C. M. Hansen, *Product R&D* **1969**, 8, 2.
- [35] S. Kobayashi, K. Müllen (Hrsg.) *SpringerLink Bücher*, Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [36] C. A. Smolders, J. J. Aartsen, A. Steenbergen, *Kolloid - Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere* **1971**, 243, 14.
- [37] J. W. Cahn, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 42, 93.
- [38] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition in English* **2001**, 40, 2004.
- [39] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, P. Driva, M. Chatzichristidi, G. Sakellariou, D. Lohse in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (Hrsg.: H. F. Mark), Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2011**.

- [40] C. Feng, Y. Li, D. Yang, J. Hu, X. Zhang, X. Huang, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 1282.
- [41] M. Ulbricht, *Polymer* **2006**, *47*, 2217.
- [42] D. P. Nair, M. Podgórski, S. Chatani, T. Gong, W. Xi, C. R. Fenoli, C. N. Bowman, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 724.
- [43] S. Laghmari, P. May, M. Ulbricht, *Journal of Membrane Science* **2021**, *629*, 119274.
- [44] P. May, S. Laghmari, M. Ulbricht, *Membranes* **2021**, *11*, 187.
- [45] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 2708.
- [46] J. K. Lee, Y. S. Chi, I. S. Choi, *Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids* **2004**, *20*, 3844.
- [47] J. L. Brennan, N. S. Hatzakis, T. R. Tshikhudo, N. Dirvianskyte, V. Razumas, S. Patkar, J. Vind, A. Svendsen, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan et al., *Bioconjugate Chemistry* **2006**, *17*, 1373.
- [48] I. Dijkgraaf, A. Y. Rijnders, A. Soede, A. C. Dechesne, G. W. van Esse, A. J. Brouwer, F. H. M. Corstens, O. C. Boerman, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007**, *5*, 935.
- [49] T. Xiang, R. Wang, W.-F. Zhao, S.-D. Sun, C.-S. Zhao, *Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids* **2014**, *30*, 5115.
- [50] P. W. Atkins, J. de Paula, J. J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, **2023**.
- [51] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361.
- [52] H. Freundlich, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1907**, *57U*, 385.
- [53] E. Klein, *Journal of Membrane Science* **2000**, *179*, 1.
- [54] S. Brandt, R. A. Goffe, S. B. Kessler, J. L. O'Connor, S. E. Zale, *Nature Biotechnology* **1988**, *6*, 779.
- [55] A. H. M. Yusof, M. Ulbricht, *Desalination* **2009**, *236*, 16.
- [56] A. R. Ladhe, P. Frailie, D. Hua, M. Darsillo, D. Bhattacharyya, *Journal of Membrane Science* **2009**, *326*, 460.
- [57] Y. Yurekli, M. Yildirim, L. Aydin, M. Savran, *Journal of Hazardous Materials* **2017**, *332*, 33.
- [58] X. Wang, Y. Li, H. Li, C. Yang, *Carbohydrate Polymers* **2016**, *146*, 274.
- [59] P. Tan, J. Sun, Y. Hu, Z. Fang, Q. Bi, Y. Chen, J. Cheng, *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *297*, 251.

- [60] J. C. Moore, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1964**, 2, 835.
- [61] T. Lodge, P. C. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, Florida, London, New York, **2021**.
- [62] Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *Rubber Chemistry and Technology* **1969**, 42, 636.
- [63] M. L. Coote, T. P. Davis, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, 37, 2557.
- [64] Y. Xie, R. Tayouo, S. P. Nunes, *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 41549.
- [65] C. Acebo, X. Fernández-Francos, X. Ramis, À. Serra, *RSC Advances* **2016**, 6, 61576.
- [66] D. Appelhans, H. Komber, M. A. Quadir, S. Richter, S. Schwarz, J. van der Vlist, A. Aigner, M. Müller, K. Loos, J. Seidel et al., *Biomacromolecules* **2009**, 10, 1114.
- [67] K. Thompson, S. Michielsen, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, 126.
- [68] C. Emin, E. Kurnia, I. Katalia, M. Ulbricht, *Separation and Purification Technology* **2018**, 193, 127.
- [69] J.-Q. Meng, T. Yuan, C. J. Kurth, Q. Shi, Y.-F. Zhang, *Journal of Membrane Science* **2012**, 401, 109.
- [70] F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Pure and Applied Chemistry* **2005**, 77 (10), 1753.
- [71] E. Avram, E. Butuc, C. Luca, I. Druta, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1997**, 34, 1701.
- [72] E. Avram, M. A. Brebu, A. Warshawsky, C. Vasile, *Polymer Degradation and Stability* **2000**, 69, 175.
- [73] C. Dizman, M. A. Tasdelen, Y. Yagci, *Polymer International* **2013**, 62, 991.
- [74] *Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook*, 2. Aufl., Taylor & Francis, Boca Raton, **2007**.
- [75] A. von Harpe, H. Petersen, Y. Li, T. Kissel, *Journal of Controlled Release* **2000**, 69, 309.
- [76] C. Acebo, X. Fernández-Francos, X. Ramis, À. Serra, *Reactive and Functional Polymers* **2016**, 99, 17.
- [77] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2012**.
- [78] D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich, M. Guiver, *Journal of Membrane Science* **1998**, 145, 211.
- [79] E. Gaudichet-Maurin, F. Thominet, *Journal of Membrane Science* **2006**, 282, 198.

- [80] B. Schneier, *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, *17*, 3175.
- [81] S. Li, Z. Cui, L. Zhang, B. He, J. Li, *Journal of Membrane Science* **2016**, *513*, 1.
- [82] C. Manea, M. Mulder, *Journal of Membrane Science* **2002**, *206*, 443.
- [83] B. L. Rivas, K. E. Geckeler in *Polymer Synthesis Oxidation Processes*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1992**, S. 171–188.
- [84] R. Molinari, S. Gallo, P. Argurio, *Water Research* **2004**, *38*, 593.
- [85] M. Unarska, P. A. Davies, M. P. Esnouf, B. J. Bellhouse, *Journal of Chromatography* **1990**, *519*, 53.
- [86] Y. Bao, X. Yan, W. Du, X. Xie, Z. Pan, J. Zhou, L. Li, *Chemical Engineering Journal* **2015**, *281*, 460.
- [87] A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, J. D. S. Matos, D. S. C. dos Anjos, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *285*, 288.
- [88] M. Kumar, R. Shevate, R. Hilke, K.-V. Peinemann, *Chemical Engineering Journal* **2016**, *301*, 306.
- [89] X. Zhang, S. Yang, B. Yu, Q. Tan, X. Zhang, H. Cong, *Scientific reports* **2018**, *8*, 1260.
- [90] N. Abdullah, R. J. Gohari, N. Yusof, A. F. Ismail, J. Juhana, W. J. Lau, T. Matsuura, *Chemical Engineering Journal* **2016**, *289*, 28.
- [91] N. Rosdi, M. N. M. Sokri, N. M. Rashid, M. S. Che Chik, M. S. Musa, *Journal of Applied Membrane Science & Technology* **2018**, *23*.
- [92] E. J. Park, W.-H. Lee, C. Bae, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, *54*, 3237.
- [93] A. Liu, R. D. Gonzalez, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *218*, 225.

## 8 Anhang

### 8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Übersicht der druckgetriebenen Membranprozesse und Einteilung nach Größe der filtrierbaren Spezies und üblicherweise verwendete Drücke. <sup>[28]</sup> .....	5
Abbildung 2 Theoretische Darstellung des NIPS-Prozesses im ternären Phasendiagramm mit Wasser als Nicht-Lösemittel. Die Linie, welche die Punkte A bis D verbindet, stellt den Prozess der Fällung mit der Zeit dar. Die durchgezogene Binodallinie trennt das Ein- und Zweiphasengebiet und umrahmt mit der gestrichelten Spinodallinie den metastabilen Bereich. <sup>[27]</sup> .....	8
Abbildung 3 Vereinfachte Darstellung des „grafting to“-Prozesses. Die blaue Linie stellt die Hauptkette mit funktionellen Gruppen (rot) dar. Die schwarzen Gruppen stellen die Reaktionspartner für die Kupplung der grünen Seitenketten dar. <sup>[40]</sup> .....	11
Abbildung 4 <sup>1</sup> H-NMR Spektrum eines chlormethylierten Polysulfons (oben) und des entsprechenden azidierten Polymers (unten).....	36
Abbildung 5 Durch Gelpermeationschromatografie mit unverseller Kalibration ermittelte Molekulargewichtsverteilung von unfunktionalisiertem Polysulfon. ....	40
Abbildung 6 Durch Gelpermeationschromatografie mit unverseller Kalibration ermittelte Molekulargewichtsverteilung von chlormethyliertem Polysulfon mit DF von 111 %.....	40
Abbildung 7 Viskositäten bei einer Scherrate von 100 s <sup>-1</sup> und einer Polymerkonzentration von 19 wt% verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierter Polysulfone und unmodifiziertes PSU im Vergleich. ....	41
Abbildung 8 Mark-Houwink-Parameter $\alpha$ des betrachteten Systems in Abhängigkeit verschiedener Ansätze, verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierter Polysulfone..	44
Abbildung 9 Mark-Houwink-Parameter K des betrachteten Systems in Abhängigkeit verschiedener Ansätze, verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierter Polysulfone..	45
Abbildung 10 Auftragung der durch universelle Kalibration ermittelten Parameter.....	46
Abbildung 11 <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum mit Zuordnung der Signale am Beispiel von verzweigtem Polyethylenimin mit 10 kDa mittlerem Molekulargewicht.....	47
Abbildung 12 Beispielhaftes <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum eines alkinterminierten Polyethylenimins.	50
Abbildung 13 Infrarotspektren der funktionalisierten Polymere und der Ausgangspolymere.	54
Abbildung 14 Infrarotspektren der zu Amiden umgesetzten Polymere und der Ausgangspolymere im Fingerprint Bereich. ....	55



Abbildung 15 Gesamtspektrum und Fingerprint Bereich des nach Methode A funktionalisierten Polymers mit 130 kDa mittlerer Molmasse und dem mit Ethanolamin und Propargylamin endfunktionalisiertem Polymer. ....	56
Abbildung 16 Nach Typ I hergestellte Membranen auf reinem Polysulfon und azidierten Polysulfonen mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden. ....	57
Abbildung 17 REM-Bilder der Membranen aus funktionalisiertem Polysulfon (11 % Funktionalisierungsgrad) hergestellt aus verschiedenen konzentrierten Gießlösungen (oben links 18 wt%, oben rechts 15 wt%, unten 12 wt%). ....	58
Abbildung 18 Permeabilitäten und MWCO von Membranen nach Typ I hergestellt. ....	59
Abbildung 19 Oberfläche der Trennschicht und Querschnitt von Membranen aus 12 wt% Gießlösungen. (links unfunktionalisiertes PSU, rechts PSU mit 11 % Funktionalisierungsgrad).....	60
Abbildung 20 Porositäten der nach Typ I hergestellten Membranen.....	61
Abbildung 21 Wasserpermeabilitäten von Membranen nach Typ II hergestellt. ....	62
Abbildung 22 Querschnitt der Membran mit 44 % Azidierung nach Typ II hergestellt. ....	63
Abbildung 23 Permeabilitäten vor und nach einer oxidativen Aufarbeitung der Membranen, welche mit 90 % reinem Polysulfon und 10 % azidiertem Polysulfon hergestellt wurden. Der Funktionalisierungsgrad betrug 91 %. ....	64
Abbildung 24 Oberflächenpotentiale vor und nach der oxidativen Aufarbeitung der nach Typ II hergestellten Membran, welche mit reinem PSU verdünnt wurde. ....	65
Abbildung 25 Permeabilität der Membran hergestellt nach Typ III. ....	66
Abbildung 26 REM-Aufnahme einer nach Typ III mit Polyethersulfon und azidiertem Polysulfon hergestellten Membran.....	67
Abbildung 27 REM-Bilder der nach Typ II und C unter Einsatz von Polyethersulfon hergestellten Membranen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen. ....	68
Abbildung 28 Membranen des Typ III mit Polysulfon hergestellt. ....	69
Abbildung 29 REM-Aufnahme einer nach Typ III mit Polysulfon und azidiertem Polysulfon hergestellten Membran. ....	69
Abbildung 30 Permeabilitäten von Membranen nach Typ I vor und nach der Infiltration von Adsorberpolymer.....	74
Abbildung 31 Vermutete Verteilung des Adsorberpolymers in unbehandelten Membranen (links) und mit Azidgruppen ausgestatteten Membranen (rechts). ....	74
Abbildung 32 Permeabilitäten einer Membran nach Typ II vor und nach Infiltration von Adsorberpolymer.....	75

---

Abbildung 33 Permeabilitäten von Membranen nach Typ III vor und nach der Infiltration von Adsorberpolymer.....	75
Abbildung 34 Graphische Darstellung der Kupferbeladung von PEI bei Parametervariation während der Infiltration.....	80
Abbildung 35 Graphische Darstellung der Adsorptionskapazitäten von Typ I 12 100 34 PEI 60/5 Membranen bei verschiedenen Konzentrationen und Regression möglicher Adsorptionsisothermen.....	82
Abbildung 36 Desorption von vollständig aus funktionalisiertem Polymer bestehenden Membranen des Typ I 12 100 34 PEI 60/5. ....	83
Abbildung 37 Verhältnis der Kupferkonzentrationen von Permeat zum Feed bei dynamischer Adsorption mit Typ I 12 100 34 PEI 60/5.....	85
Abbildung 38 Beladung eines Membranadsorbers des Typ I 12 100 34 PEI 60/5 im dynamischen Experiment mit $\text{Cu}^{2+}$ als zu adsorbierende Spezies. ....	85
Abbildung 39 In der Membran nach Typ I 12 100 34 PEI 60/5 verbleibende Fraktion an adsorbierten Kupferkationen bei dynamischem Desorptionsexperiment.....	86
Abbildung 40 Adsorptionskapazität vor und nach Infiltration von Membranen nach Typ III mit und ohne Azidgruppen funktionalisiert.....	88

## 8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Variation der Reaktionsparameter bei der Chlormethylierung von Polysulfon. ....	16
Tabelle 2 Übersicht der modifizierten Polyethylenimine.....	19
Tabelle 3 Verwendete Polyacrylsäuren und durchgeführte Funktionalisierungen. ....	21
Tabelle 4 Übersicht der für die Membranherstellung verwendeten Parameter.....	23
Tabelle 5 Membrannomenklatur am Beispiel einer Membran nach Typ I ausschließlich aus azidiertem Polysulfon mit Funktionalisierungsgrad von 34 % und aus einer Gießlösung mit 12 wt% Polymerkonzentration. Die Membran wurde mit PEI 60/5 beladen.....	24
Tabelle 6 Übersicht der variierten Parameter im Infiltrationsprozess.....	27
Tabelle 7 Festgelegte Parameter im Infiltrationsprozess. ....	27
Tabelle 8 Übersicht einiger Reaktionsansätze für die Chlormethylierung von Polysulfon. ....	38
Tabelle 9 Molekulargewichtsverteilungen verschieden hoch funktionalisierter Polysulfone. ....	39
Tabelle 10 Hansen-Löslichkeitsparameter der für die Rheologie und Membranherstellung genutzten Lösemittel. ....	42
Tabelle 11 Molekulargewichtsverteilungen der ersten Polymerfraktion verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierten Polysulfone und unbehandeltem Polysulfon bestimmt mittels PMMA-Kalibration. ....	42
Tabelle 12 Molekulargewichtsverteilungen der ersten Polymerfraktion verschieden hoch funktionalisierter chlormethylierten Polysulfone und unbehandeltem Polysulfon bestimmt mittels universeller Kalibration. ....	43
Tabelle 13 Verhältnisse der Amine in den verwendeten Polyethyleniminen. ....	48
Tabelle 14 Polymerisationsgrade der verwendeten Polyethylenimine. ....	49
Tabelle 15 Molare Äquivalente in den verwendeten Polyethyleniminen. ....	49
Tabelle 16 Übersicht von für die "Click"-Reaktion funktionalisierte Polyethylenimine.....	51
Tabelle 17 Verhältnisse von Stickstoff zu Kohlenstoff ermittelt durch Elementaranalysen der funktionalisierten Polymere mit beiden Synthesewegen. ....	52
Tabelle 18 Ergebnisse der Elementaranalysen verschiedener Polyacrylamide.....	53
Tabelle 19 Vergleich der gefundenen Fraktion metallbindender Gruppen (EA versus UV/Vis). .....	53
Tabelle 20 Umsätze der Immobilisierung von Propargylalkohol in verschiedenen Membranen. .....	70
Tabelle 21 Ergebnisse der "Click"-Reaktion unter Einsatz des alkinterminierten Polyethylenglykols. ....	72

---

Tabelle 22 Permeabilitätsverlust nach der Beschichtung in Abhängigkeit von der Variation verschiedener Beschichtungsparameter. ....	73
Tabelle 23 Experimentell ermittelte Beladungen mit Adsorberpolymer unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter. ....	76
Tabelle 24 Durchschnittliche Anzahl Aminogruppen pro Membranfläche unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter. ....	77
Tabelle 25 Experimentell ermittelte Beladungen mit Adsorberpolymer der Membranen des Typ II.....	77
Tabelle 26 Adsorptionskapazität von Kupferionen bezogen auf die Membranfläche unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter.....	78
Tabelle 27 Adsorptionskapazität von Kupferionen bezogen auf die Menge an Adsorberpolymer unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter. ....	79
Tabelle 28 Durchschnittliche für die Bindung von Kupfer benötigte Anzahl Aminogruppen unter Betrachtung verschiedener Beschichtungsparameter.....	81
Tabelle 29 Koeffizienten der ermittelten Adsorptionsisothermen und Bestimmtheitsmaß. ....	83
Tabelle 30 Adsorptionskapazität von Membranadsorbern des Typ II 16 100 44 PEI 60/5 im statischen Experiment. ....	87
Tabelle 31 Übersicht aller Membrantypen im Hinblick auf Permeabilitätsverlust und statischer Adsorptionskapazität.....	89
Tabelle 32 Übersicht der mit PEI infiltrierten Membranen im Hinblick auf Permeabilitätsverlust und statischer Adsorptionskapazität von PEI.....	89
Tabelle 33 Adsorptionskapazitäten für Kupfer literaturbekannter Membranen verglichen mit der hier erzielten Leistung.....	90
Tabelle 34 Adsorptionskapazitäten für Blei literaturbekannter Membranen verglichen mit der hier erzielten Leistung.....	90

### 8.3 Schemataverzeichnis

Schema 1 Chlormethylierung von Polysulfon, katalysiert mit Zinn(IV)-chlorid unter Einsatz von p-Formaldehyd und Trimethylsilylchlorid. ....	17
Schema 2 Substitutionsreaktion von chlormethyliertem PSU durch Azid. ....	17
Schema 3 Funktionalisierung von PEI mit Glycidyl-propargylether zur Einbringung von Alkylgruppen. ....	19
Schema 4 Reaktionsweg zwischen Polyacrylsäure mit gewünschten Aminen mit Hilfe von DMTMM. ....	21
Schema 5 Derivatisierung von 5-Amino-8-hydroxychinolin für den Einsatz als Analysemolekül in der UV/Vis-Spektroskopie. ....	22
Schema 6 Reaktionsgleichung der wärmeinduzierten und katalysierten Huisgen-Reaktion. ..	28
Schema 7 Zu Quervernetzungen führende Nebenreaktion im Zuge der Chlormethylierung von Polysulfon. Die Bildung einer dativen Bindung des abgängigen Chloridions mit dem Lewis-aciden Katalysator sorgt für die Bildung eines Carbokations, welches inter- oder intramolekular elektrophil am Aromaten einer anderen Wiederholungseinheit des Polymers angreifen kann. ....	37
Schema 8 Kupplungsreaktion mit Propargylalkohol. ....	70
Schema 9 Kupplungsreaktion mit alkinterminiertem Polyethylenglykol. ....	72