

Maßgeschneiderte Filtrationseigenschaften
durch funktionalisierte Oberflächen von
Hohlfasermembranen aus
Polyarylethersulfonen für den Einsatz in der
Ultrafiltration

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie
Eingereicht an der Universität Hamburg

vorgelegt von
Lara Elena Grünig

Hamburg, 2024

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich A. Handge
2. Gutachter: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Kay Grünewald

Prof. Dr. Wolfgang Maison

Prof. Dr. Ulrich A. Handge

Tag der Disputation: 22.12.2023

Tag der Druckfreigabe : 09.02.2024

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von September 2016 bis März 2021 am Institut für Membranforschung am Helmholtz-Zentrum Hereon in Geesthacht, Deutschland, durchgeführt. Die Betreuung der Dissertation übernahm Prof. Dr. Ulrich A. Handge. Die Forschungsarbeiten waren für die Dauer einer Elternzeit von Februar 2018 bis August 2019 unterbrochen.

„As a man changes his own nature, so does the attitude of the world change towards him. ...

We need not wait to see what others do.“

Mahatma Gandhi, aus: *The collected works of Mahatma Gandhi*, Vol. 12, pg. 158, 1913.

Liste der Veröffentlichungen

2021:

Grünig, L. E.; Meyer, A.; Emmler, T.; Abetz, V.; Handge, U. A. Solvent-induced crystallization of poly(phenylene sulfone). *Macromolecules*, **2021**, 54(10), 4816-4826.

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00323>,

Grünig, L.; Handge, U.A.; Koll, J.; Gronwald, O.; Weber, M.; Hankiewicz, B.; Scharnagl, N.; Abetz, V. Dual layer hollow fiber membranes with functionalized separation layer for improved hydrophilicity. *Chemie Ingenieur Technik*, **2021**, 93(9), 1451-1456.

<https://doi.org/10.1002/cite.202100034>

2020:

Grünig, L.; Handge, U.A.; Koll, J.; Gronwald, O.; Weber, M.; Hankiewicz, B.; Scharnagl, N.; Abetz, V. Hydrophilic dual layer hollow fiber membranes for ultrafiltration. *Membranes* **2020**, 10, 143. <https://doi.org/10.3390/membranes10070143>

Gronwald, O.; Frost, I.; Ulbricht, M.; Kouchaki Shalmani, A.; Panglisch, S.; **Grünig, L.**; Handge, U.A.; Abetz, V.; Heijnen, M.; Weber, M. Hydrophilic poly(phenylene sulfone) membranes for ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, 250, 117107–117117.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117107>

2019:

Panglisch, S.; Kouchaki Shalmani, A.; Weber, M.; Gronwald, O.; Berg, P.; Heijnen, M.; Krug, M.; Koti, M.; Nahrstedt, A.; Abetz, V.; Handge, U.A.; **Grünig, L.**; Ulbricht, M.; Stratmann, I. Material-Auswahlbox zur Herstellung fortgeschrittener Polymermembranen für die Wasseraufbereitung. *Chemie Ingenieur Technik*, **2019**, 91, 1162-1167.

<https://doi.org/10.1002/cite.201900038>

Grünig, L.; Handge, U.A.; Abetz, V. Entwicklung einer Material-Auswahlbox zur Herstellung von Hochleistungsmembranen für die Wasseraufbereitung (MABMEM). *Technische Informationsbibliothek (TIB)*. <https://doi.org/10.2314/KXP:1686325193>

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	2
2	Abstract	5
3	Einleitung	7
	3.1 Motivation.....	8
	3.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung	13
	3.3 Aufbau der Arbeit	16
4	Grundlagen und Stand der Technik	18
	4.1 Membranen und Membranprozesse	18
	4.1.1 Membranen: Strukturen und Charakterisierung.....	18
	4.1.2 Membranprozesse: Filtration und industrielle Anwendung.....	22
	4.1.2.1 Poröse Membranen	24
	4.1.2.2 Dichte Membranen.....	28
	4.2 Membranproduktion und Funktionalisierung	28
	4.2.1 Herstellung von Membranen	28
	4.2.1.1 Membranbildung.....	28
	4.2.1.2 Membranziehung und Membranspinnen	32
	4.2.2 Funktionalisierung von Membranen.....	35
	4.2.2.1 Hydrophilisierung Hydrophobisierung	38
	4.2.2.2 Antibakterielle Eigenschaften.....	41
5	Materialien und Methoden	43
	5.1 Materialien	44
	5.2 Methoden	47
	5.2.1 Herstellung polymerhaltiger Spinnlösungen.....	47
	5.2.2 Charakterisierung der Spinnlösungen	47
	5.2.2.1 Viskoelastisches Verhalten.....	47
	5.2.2.2 Phasenverhalten mittels Trübungspunktanalyse	48

5.2.2.3	Präzipitations- und Diffusionszeiten.....	49
5.2.3	Membranproduktion	51
5.2.3.1	Flachmembranziehungen.....	51
5.2.3.2	Hohlfasermembranspinnen.....	52
5.2.3.3	Nachbehandlung der Membranen.....	54
5.2.4	Hydrophilie der Membranoberfläche	55
5.2.4.1	Kontaktwinkelanalyse	55
5.2.4.2	Elementare Zusammensetzung der Oberfläche.....	55
5.2.5	Charakterisierung der Membranzusammensetzung und - morphologie.....	56
5.2.5.1	Membranmorphologie.....	56
5.2.5.2	Membranzusammensetzung	57
5.2.6	Charakterisierung der Membranperformance.....	58
5.2.6.1	Durchfluss	58
5.2.6.2	Rückhalt	59
5.2.6.3	Fouling	59
6	Polyethersulfon (PESU)- basierte Hohlfasermembranen mit amphiphilen Additiven in der Gesamtstruktur	61
6.1	Zielsetzung	62
6.2	Experimentelles	63
6.2.1	Materialien	63
6.2.2	Untersuchung der PESU-Spinnlösungen	65
6.2.3	PESU-Hohlfaserproduktion.....	66
6.2.4	Charakterisierung der Membranen.....	67
6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	68
6.3.1	Einfluss der Additive auf PESU-basierte Spinnlösungen	68
6.3.2	Morphologie der Membranen	73
6.3.3	Filtrationseigenschaften	77
6.4	Zusammenfassung	80
7	Polyphenylsulfon (PPSU)- basierte Hohlfasermembranen mit amphiphilen Additiven in der Gesamtstruktur	82
7.1	Einleitung.....	83
7.2	Experimentelles	84
7.2.1	Materialien	84
7.2.2	PPSU-Hohlfaserproduktion.....	85

7.2.3	Charakterisierung der PPSU-Spinnlösungen und Membranen	85
7.3	Ergebnisse und Diskussion	86
7.3.1	Viskoelastische Eigenschaften und Langzeitstabilität der PPSU-Lösungen	86
7.3.2	Morphologie der Membranen	89
7.3.3	Filtrationseigenschaften der modifizierten PPSU-Membranen	94
7.4	Zusammenfassung und Ausblick	97
8	Dual-Layer Hohlfasermembranen mit amphiphilen Additiven in der Trennschicht: PESU und PPSU im Vergleich	99
8.1	Einleitung	100
8.2	Experimentelles	100
8.2.1	Materialien	100
8.2.1.1	PESU-basierte DLHF	100
8.2.1.2	PPSU-basierte DLHF	101
8.2.2	Dual-Layer-Hohlfaserproduktion	102
8.2.3	Charakterisierung	103
8.2.3.1	Spinnlösungen: Standard und Additiv	103
8.2.3.2	DLHF-Membranen	104
8.3	Ergebnisse und Diskussion	104
8.3.1	Eigenschaften der PAE – Additivlösungen	104
8.3.1.1	Viskoelastizität	104
8.3.1.2	Phasenseparation	106
8.3.2	Präzipitationsverhalten	113
8.3.3	Filtrationseigenschaften und Morphologie der PAE-DLHF-Membranen	114
8.3.3.1	Grenzflächenübergänge und morphologische Stabilität	115
8.3.3.2	Filtrationseigenschaften der <i>Dual Layer</i> -Hohlfasern	119
8.3.3.3	Hydrophilie und Fouling der Dual Layer-Hohlfasern	121
8.3.3.4	Adsorptives Fouling	125
8.4	Zusammenfassung	126
9	Lösemittelinduzierte Kristallisation von PPSU	128
9.1	Einleitung	129
9.1.1	Theoretischer Hintergrund	130
9.1.1.1	Gelierung und Kristallisation	130

9.2	Experimentelles	133
9.2.1	Materialien	133
9.2.2	Methoden.....	134
9.2.2.1	Lösemittelinduzierte Kristallisation	134
9.2.2.2	Strukturaufklärung	135
9.3	Ergebnisse und Diskussion	139
9.3.1	Eigenschaften der Lösungen.....	139
9.3.2	Morphologie und Eigenschaften der Kristalle.....	142
9.3.2.1	Chemische Zusammensetzung der Strukturen	146
9.3.2.2	Kristallstrukturanalyse	147
9.3.2.3	Zeitaufgelöste Kristallinität	150
9.3.2.4	Morphologie der Kristalle	153
9.4	Zusammenfassung	157
10	Ausblick	159
11	Literatur	161
12	Anhang	179
12.1	Sicherheitshinweise der verwendeten chemischen Substanzen	179
12.2	Peakidentifikation FTIR	180
12.3	Peakidentifikation NMR	182
13	Danksagung	183

Abkürzungsverzeichnis

AFM.....	Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
AS.....	<i>Additive Solution</i>
ATR.....	<i>attenuated total reflectance</i>
AuS.....	Außenseite
BSA.....	<i>bovine serum albumin</i>
DCDPS.....	Dichlorodiphenylsulfon
DHDP.....	Dihydroxybiphenyl
DHDPS.....	Dihydroxydiphenylsulfon
DLHF.....	<i>Dual-Layer-Hohlfasermembran</i>
DLS.....	Dynamische Lichtstreuung
DMAc.....	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid
DMF.....	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DSC.....	<i>differential scanning calorimetry</i>
ED.....	Elektrodialyse
EIPS.....	<i>evaporation-induced phase separation</i>
FT-IR.....	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
G.....	Gaspermeation
Gew. %.....	Gewichtsprozent
GF.....	Grenzfläche
GPC.....	Gelpermeationschromatographie
HEMA.....	1-Hydroxyethylmetacrylat
HSP.....	Hansen-Löslichkeitsparameter
IS.....	Innenseite
LVE.....	linear-viskoelastisch
MAA.....	Methacrylatsäuren
MF.....	Mikrofiltration
M _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
MWCO.....	<i>Molecular-Weight-Cut-Off</i>
NF.....	Nanofiltration
NIPS.....	<i>non-solvent-induced phase separation</i>
NMP.....	<i>N-Methyl-2-pyrrolidon</i>
NMR.....	Kernspinresonanzspektroskopie
P.....	Pervaporation
PAA.....	Polyacrylatsäuren
PAE.....	Polyarylethersulfon

PAN	Polyacrylnitril
PBS	<i>phosphate buffer solution</i>
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PESU	Polyethersulfon
PLM	Polarisationsmikroskopie
PPSU	Polyphenylsulfon
PS	Polysulfon
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PWP	<i>Pure Water Permeability</i>
QS	Querschnitt
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	<i>refractive index</i>
rpm	<i>rounds per minute</i>
SNIPS	<i>self assembled non-solvent-induced phase separation</i>
TCF	<i>time-dependent correlation function</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIPS	<i>temperature-induced phase separation</i>
TMP	<i>transmembrane pressure</i> (Transmembrandruck)
TOC	<i>total organic carbon</i>
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosiose
UV	Ultraviolett
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser
VIPS	<i>vapor-induced phase separation</i>
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung
WGA	Wassergewinnungsanlage
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1:** Grafische Darstellung der öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen (ABA) die mithilfe von Filtrationsverfahren reinigen (b), sowie der Anlagenanzahl membranbasierter Wassergewinnung aus See-, Talsperren- und Flusswasser (a) in Deutschland, sortiert nach Bundesländern im Jahr 2019. Bundesländer ohne Daten betreiben keine membranbasierten Verfahren zur Wassergewinnung oder -aufbereitung für die öffentliche Versorgung. Die Daten für die Darstellungen wurden der Fachserie 19 Reihe 2.1 zur öffentlichen Wasserversorgung 2019 entnommen⁶.....10
- Abb. 2:** Struktureller Aufbau verschiedener Membrantypen. Symmetrische Membranen mit gleichmäßig verteilter Porenstruktur über den gesamten Querschnitt (a), sowie asymmetrische Membranen mit Porengradienten oder Kompositstrukturen (b), eigene Darstellung nach R. Baker²⁴.....19
- Abb. 3:** Darstellung der membranbasierten Filtrationsprozesse mit zugehörigen Porengrößen der Membranen, typische Betriebsdrücke und beispielhafter rückhaltbarer Spezies.....24
- Abb. 4:** Aufbau einer membranbetriebenen *Cross-Flow*-Filtration. Das Herzstück der Filtration bildet die Membran, die mit Druck beaufschlagt, das jeweilige Feedmedium in einen aufkonzentrierten Retentatstrom und einen gereinigten Permeatstrom aufteilt. Über ein Druckventil wird der zur Filtration notwendige Druck als externe Triebkraft auf die Membran aufgebracht.....26
- Abb. 5:** Darstellung einer Filtration mit Deckschichtbildung und wirkenden Triebkräften im *Dead End*-Modus (a) und einer Filtration im *Cross-Flow*-Modus (b).27
- Abb. 6:** Ein typisches ternäres Phasendiagramm, welches das Phasenverhalten einer Mischung aus Löse- und Nichtlösemittel für ein Polymer darstellt. Die Binodale stellt die phasenseparierende Grenzfläche dar. Das homogene Einphasengebiet wird durch die Binodale von dem Koexistenzgebiet separiert.....32
- Abb. 7:** Flachmembranziehung mittels Rakel auf einem Support (b) und anschließender Präzipitation in Fällbadmedium (b).....33

Abb. 8: Schematischer Aufbau eines Hohlfaserspinnprozesses.	34
Abb. 9: Oberflächennahe, reversible Porenverblockung durch Feedsbstanzen (a). Tiefes, irreversibles Fouling durch Eindringen von Proteinen/Zuckern o.ä. in die Stützstruktur der Membran (b)....	36
Abb. 10: Typischer Verlauf des Transmembrandrucks (TMP) über die Filtrationszeit. Die Membran wird bis zu einem festgelegten Grenzwert betrieben, daraufhin folgt der Rückspülsprozess, um die Membran wiederzubeleben.	36
Abb. 11: Experimenteller Aufbau einer Transmissionsmessung zur Ermittlung der Präzipitationszeit von Polymerlösungen.	49
Abb. 12: Schematischer Aufbau einer Hohlkernschlitzdüse mit einem Ringspalt.	52
Abb. 13: Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Hohlfaserspinnanlage: CAD- Darstellung (a) und Fotografie (b).	53
Abb. 14: <i>Sessile Drop</i> Technik bei der Kontaktwinkelmessung mit Wassertropfen auf einer Oberfläche.	55
Abb. 15: Beispielhafte Probenvorbereitung an REM-Probenhaltern.....	57
Abb. 16: Aufbau des Probenmessstands zur Untersuchung der Permeanz mit automatisierter Datenaufnahme.....	58
Abb. 17: Schema der Syntheseroute und der Kombinationsmöglichkeiten aus hydrophilen und hydrophoben Einheiten der Additive zu Tri- und Multiblockcopolymeren.	63
Abb. 18: Schema der Bausteine für die Synthese der Additive.....	64
Abb. 19: a) Frequenzabhängige dynamische Moduln $G' \omega$ und $G'' \omega$ und b) Betrag der komplexen Viskosität η^* der PESU-Referenzspinnlösung in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei einer Temperatur von 60 °C.	68
Abb. 20: Schernullviskosität in Abhängigkeit von der PVP-Konzentration in der Spinnlösung.....	70
Abb. 21: Einfluss der PESU-Additive auf die Strukturviskosität der PESU- basierten Spinnlösungen.	71
Abb. 22: Langzeitmessung der Moduln in einem Oszillationsversuch über 3 Stunden an der PESU-Spinnlösung.	72
Abb. 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie der unmodifizierten PESU-Standardmembran. Dargestellt ist der Querschnitt (QS), Innenseite (IS) und Außenseite (AuS).	73
Abb. 24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte (QS) der mit den verschiedenen Copolymeradditiven funktionalisierten PESU-Membranen.	74
Abb. 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Innenseite (IS) der mit den verschiedenen Copolymeradditiven funktionalisierten PESU-Membranen.	75

Abb. 26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Außenseite (AS) der mit den verschiedenen Copolymeradditiven funktionalisierten PESU-Membranen.	76
Abb. 27: Porenverteilung der Innenseiten (A) und Außenseiten (B) von Referenzmembran ohne PESU-Block im Additiv und Additiven der Reihenfolge nach mit aufsteigendem Molekulargewicht des PESU-Ankers.	77
Abb. 28: Filtrationseigenschaften der modifizierten PESU-Membranen im Vergleich zur PESU-Standardmembran.	78
Abb. 29: Mittels XPS-Analyse und ¹ H-NMR ermittelter Anteil des Polyethylenoxids auf der Membranoberfläche im Vergleich zur Membranmatrix der modifizierten PESU-Hohlfasermembranen.	79
Abb. 30: a) Frequenzabhängige dynamische Moduln $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ und b) Betrag der komplexen Viskosität η^* der Referenzspinnlösungen im Vergleich bei einer Temperatur von 60 °C.	86
Abb. 31: Einfluss der Additive auf den Betrag der komplexen Viskosität über die Kreisfrequenz. Schwarz dargestellt ist die PPSU-Standardlösung, die keine Additive enthält. A) zeigt alle Lutensol®AT80-basierten Additive, B) alle Pluronic®F127-basierten Additive und C) die Pluriol®E8000 Referenz im Vergleich zum Copolymer mit 7,5 kDa PPSU-Block.	87
Abb. 32: Zusammenfassung der komplexen Viskositäten über die Kreisfrequenz von Lösungen mit 7,5 kDa PPSU/Hydrophile Einheit im Vergleich zur Referenz-PPSU Lösung.	88
Abb. 33: Stabilitätstest von 25 %igen PPSU-Lösungen mit Propandiol als Nichtlöser (obere Reihe) und ohne Propandiol (untere Reihe) bei 60 °C.	89
Abb. 34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie der unmodifizierten PPSU-Standardmembran. Dargestellt ist der Querschnitt (QS), die Innenseite (IS) und die Außenseite (AuS).	90
Abb. 35: Querschnitte der Hohlfasermembranen aus PPSU und den jeweiligen Triblockcopolymeren. Links sind die Molekulargewichte der PPSU-Anker in den Additiven angegeben.	91
Abb. 36: Innenseiten der Hohlfasermembranen aus PPSU und den jeweiligen Triblockcopolymeren. Links sind die Molekulargewichte der PPSU-Anker in den Additiven angegeben.	92
Abb. 37: Außenseiten der Hohlfasermembranen aus PPSU und den jeweiligen Triblockcopolymeren. Links sind die Molekulargewichte der PPSU-Anker in den Additiven angegeben.	93

- Abb. 38:** Porenverteilung der Innen- und Außenseiten der modifizierten PPSU-Membran im Vergleich zu der unmodifizierten PPSU-Standardmembran.....94
- Abb. 39:** Filtrationseigenschaften der modifizierten PPSU-Membranen (A: Lutensol®, B: Pluronic®, C: Pluriol®) im Vergleich zur unmodifizierten Standardmembran.95
- Abb. 40:** Mittels XPS-Analyse und ¹H-NMR ermittelter Anteil des Polyethylenoxids auf der Membranoberfläche im Vergleich zur Membranmatrix der modifizierten PPSU-Hohlfasermembranen mit Lutensol® und Pluronic®.....96
- Abb. 41:** Düsengeometrie zur Produktion der Dual-Layer Hohlfasern (DLHF)...103
- Abb. 42:** Verlauf des Betrags der komplexen Viskosität der Additivlösungen in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz.105
- Abb. 43:** Verlustmodul (a, b) und Speichermodul (c, d) der PAE-Additivlösungen, aufgetragen über die Kreisfrequenz. Links sind die Ergebnisse der PESU-haltigen und rechts die der PPSU-haltigen Additivlösungen dargestellt.106
- Abb. 44:** *Cloud Points* der PAE-basierten Additivlösungen. Links (a, c) sind die PESU-basierten, rechts (b) die PPSU-basierten Lösungen dargestellt.107
- Abb. 45:** Aufnahmen der PESU-Lösungen bei 25 °C vor (a) und nach Erreichen des Trübungspunktes (b).....108
- Abb. 46:** Schematische Darstellung des Prinzips der Verdrängungsflockung durch nichtionische Tenside in Kombination mit hochmolekularen Polymeren in Lösung.109
- Abb. 47:** ¹H-NMR-Spektren der oberen und unteren Phase der phasenseparierten Additivlösung AS 9, die für PESU eindeutige Bereich ist in a) rot eingerahmt. Die Obere b) und untere c) Phase der phasenseparierten Additivlösung PESU-AS 9 sind den vorhergesagten Spektren von Glycerin, NMP, PVP und PESU gegenübergestellt und in d) sind die beiden Phasen im Fingerabdruck-Frequenzbereich vom PVP gezeigt, analog dazu ist in e) der Bereich für PESU dargestellt.110
- Abb. 48:** a) Normalisierte Intensitätsautokorrelationsfunktionen der Additivlösungen PESU AS 0 bis AS 12 in Abhängigkeit von der Zeit, bei einem konstanten Streuvektor von 24,3 μm⁻². b) Fit an den Relaxationsraten jeder Additivlösung, aufgetragen über das Quadrat des Streuvektors für den schnellen Relaxationsprozess. Die Datenaufnahme erfolgte bei einer Probertemperatur von 60 °C.....111
- Abb. 49:** Relaxationszeitspektren der Additivlösungen AS 0 (a), AS 9 (b) und AS 12 (c), gemessen bei verschiedenen Streuvektoren. Die

Spektren wurden mithilfe des CONTIN Algorithmus ermittelt.	112
Abb. 50: Zeitaufgelöste Transmissionsprofile der PESU-basierten Additivlösungen im Vergleich mit der PESU-Standardlösung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.....	114
Abb. 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von delaminierten Dual-Layer-Hohlfasermembranen.....	115
Abb. 52: Kleinskalige Verklebung mit Pipettenspitze für den Modulbau von DLHF.	116
Abb. 53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte (QS), Grenzflächen (GF) zwischen Additiv- und Stützstruktur und Oberflächen (IS: Innenseite und AuS: Außenseite) von PESU-basierten DLHF.	117
Abb. 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte (QS), Grenzflächen (GF) zwischen Additiv- und Stützstruktur und Oberflächen (IS: Innenseite und AuS: Außenseite) von PPSU-basierten DLHF.	118
Abb. 55: Ultrafiltrationsleistung der modifizierten PAE-Membranen (a) PESU und b) PPSU) im Vergleich zu den unmodifizierten <i>Single Layer</i> Standardmembranen.....	119
Abb. 56: Kontaktwinkel der Trennschicht nach der Nachbehandlung mit Natriumhypochlorit von (a) PESU-Membran und (b) PPSU-Membranen.....	121
Abb. 57: Sauerstoff zu Schwefel Verhältnisse der DLHF-Membranen, berechnet aus der Elementaranalyse mittels XPS. Die O/S Verhältnisse, sowie die gesamte Elementzusammensetzung von PESU sind in a) und c) gezeigt, die von PPSU in b) und d). Ein beispielhaftes Übersichtspektrum von PESU AS 9 ist in e) und die zugehörigen hochaufgelösten O1s, C1s N1s und S2p-Spektren sind in d) dargestellt.	124
Abb. 58: Adsorptives Fouling der modifizierten Dual-Layer Hohlfasern, a) PESU- und b) PPSU-basiert.	125
Abb. 59: Darstellung der Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP) von NMP, DMAc und DMF in der HSP-Sphäre von PESU (a) und PPSU (b).	129
Abb. 60: Anordnung einer Polymerkette in amorphen (a) und kristallinen (b) Bereichen.....	132
Abb. 61: Strukturformeln der verwendeten Chemikalien: PPSU, NMP, DMAc und DMF.	134
Abb. 62: Fotografien der 25 %igen PPSU-Lösungen in NMP (A-C), DMAc (D-F) und DMF (G-I) nach der Herstellung (0 h), einem Tag (24 h) und vier Tagen (96 h).	139
Abb. 63: Fotografien der 7 %ige PPSU-Lösungen in DMAc (a) und DMF (b) nach zweiwöchiger (DMAc), bzw. viertägiger (DMF) Alterung.	140

- Abb. 64:** Zeitliche Veränderung der komplexen Viskosität und dynamischen Moduli von 25 %igen PPSU-Lösung in NMP, DMF und DMAc. A und B) zeigen die komplexen Viskositäten nach 0 (A) und 13 (B) Tagen, in C) und D) ist das Speichermodul und in E) und F) das Verlustmodul dargestellt. Die linke Spalte zeigt alle viskoelastischen Untersuchungen des initialen Zustands der Lösungen, die rechte Spalte alle Untersuchungen nach 13 Tagen.141
- Abb. 65:** *Cloud-Point* Kurven der Lösemittelsysteme PPSU/NMP, PPSU/DMF und PPSU/DMAc. Die Konzentrationen sind in normierten Masseanteilen von 0 – 1 angegeben.142
- Abb. 66:** Schematischer Aufbau eines Sphärolithen (a) mit helikal verdrehten Fibrillen (b), die aus Kristalliten mit kristallinen (schwarz) und amorphen (rot) Einheiten aufgebaut sind(c). Die kristallinen Einheiten werden durch die Elementarzelle der beteiligten Atome aufgespannt (d).142
- Abb. 67:** Ausgewählte PLM-Aufnahmen der kristallisierten PPSU-Strukturen aus DMAc (oben) und DMF (unten) Die Schmelztemperaturen der Strukturen wurden durch schrittweise Erhöhung der Temperatur für PPSU/DMAc zwischen 100 und 110 °C erreicht und für PPSU/DMF bei 270 °C.144
- Abb. 68:** Die thermogravimetrische Analyse der kristallinen Strukturen zeigt einen Masseverlust von 20 % und 3,7 % bei 109 und 275 °C für PPSU/DMAc, bzw. für PPSU/DMF. Ab 500 °C beginnt die Zersetzung des Polymers (a). Thermogramme aus den DSC-Messungen zeigen alle Phasenübergänge der kristallinen Strukturen mit zugehörigen Enthalpien. Für bessere Übersichtlichkeit sind die Wärmeflussdaten vertikal zueinander verschoben dargestellt (b).145
- Abb. 69:** FTIR-Spektrum der sogenannten Fingerabdruck-Region der reinen Komponenten im Vergleich mit den kristallinen Hybriden. Farblich gekennzeichnet sind die funktionellen Gruppen, die durch Vibrations-/Rotations-/Dehnungsschwingungen im Spektrum sichtbar sind.146
- Abb. 70:** (a) Diffraktogramm der kristallinen Strukturen auf DMF und DMAc im Vergleich zu nativem PPSU. Die Beugungsmuster der Proben in DMAc (b) und DMF (c) zeigen die Einzelreflexe als radiale Intensitätsverteilung.148
- Abb. 71:** Zeitaufgelöstes Diffraktogramm von PPSU/DMF(a) mit berechneter Kristallinität nach zeitlich definierten Messabständen (b).150
- Abb. 72:** Vergleich des berechneten NMR-Spektrums von PPSU, basierend auf einer Wiederholungseinheit (oben), mit dem gemessenen Spektrum (unten).151

-
- Abb. 73:** Vergrößerte aromatische Region des zeitaufgelösten ^1H -NMR-Spektrums von PPSU in DMF, gemessen über 64 h. Klein gezeigt ist das vollständige Spektrum der Probe in überlagerter Darstellung. 152
- Abb. 74:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des Wachstums der Sphärolithe aus PPSU und DMAc über die Zeit. Rechts ist der Durchmesser der Sphärolithe über die Wachstumszeit aufgetragen.....153
- Abb. 75:** Höhenprofile (II) der sesselförmigen Kristallstrukturen von PPSU/DMF, detektiert mittels AFM (I) aus drei unterschiedlichen Vergrößerungen.....154
- Abb. 76:** Morphologie der kristallisierten PPSU-Lösungen in DMAc (I) und DMF (II). Spalte (a) stellt die Bilder, aufgenommen mit dem Polarisationslichtmikroskop dar, (b) zeigt die REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen und topografische Analyse mittels AFM zeigt in (c) Höhenprofile von 0 bis 165 nm von dunkel zu hell. Das Inset in II c) stellt den Amplitudenfehler der AFM-Spitze dar, weil hier besonders gut die sesselförmige Ausbildung der Kristallstruktur erkennbar ist. Die roten Pfeile verdeutlichen die Orientierung der Fibrillen entlang des Kristalls.155
- Abb. 77:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie der kristallisierten PPSU-Lösungen in DMF (a, c, e, g) und DMAc (b, d, f, h).....156

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht gängiger Membranverfahren. Berücksichtigt sind Triebkraft, der Aggregatzustand der Eingangssubstanz, beispielhafte Anwendungen und die zugehörigen Membranstruktur ²⁵	23
Tabelle 2: Alle in dieser Arbeit untersuchten amphiphilen Additive auf Basis von einem hydrophoben Anker aus PESU oder PPSU mit den variablen hydrophilen Einheiten aus Lutensol®, Pluriol® und Pluronic® F175. Die Molekulargewichte der Polyarylethersulfon-basierten Einheiten sind in 1000 Dalton (kDa) dargestellt.	45
Tabelle 3: Strukturformeln der Spinnlösungsbestandteile mit Spezifizierung der hydrophilen Einheiten der amphiphilen Blockcopolymeren zur Funktionalisierung der Membran.	46
Tabelle 4: Auflistung der in Kombination mit PESU eingesetzten Copolymeren, als funktionalisierende Additive in der Matrix der Membran.	64
Tabelle 5: Spinnlösungsrezeptur mit PESU als Matrixpolymer.	66
Tabelle 6: Spinnparameter zur Herstellung PESU-basierter Hohlfasermembranen.	67
Tabelle 7: Die in Kombination mit PPSU eingesetzten Copolymeren, als funktionalisierende Additive in der Matrix.	84
Tabelle 8: Spinnlösungsrezeptur mit PPSU als Matrixpolymer.	85
Tabelle 9: Rezeptur der Standardlösung für die äußere PESU-Struktur der Hohlfasermembran. Masseangaben in Gew. %.	100
Tabelle 10: Rezepturen der PESU-Additivlösungen in Gewichtsprozent, verwendet für den inneren, additivreichen Ring in der Hohlfasermembran. Als Additiv dient PESU(2,5)/Lutensol®AT80.	101
Tabelle 11: Rezeptur der Standardlösung in Gewichtsprozent für die äußere PPSU-Struktur der Hohlfasermembran.	102
Tabelle 12: Rezepturen der PPSU-Additivlösungen in Gewichtsprozent, verwendet für den inneren, additivreichen Ring in der Hohlfasermembran. Als Additiv dient PPSU(2,5)/Lutensol®.	102
Tabelle 13: Konstante Spinnparameter zur Herstellung von DLHF-Membranen.	103
Tabelle 14: Fitparameter der berechneten Fitfunktionen an den Ergebnissen aus Transmissionsexperimenten.	114

Tabelle 15: Morphologische Daten zur Geometrie der PESU-basierten DLHF. ...	118
Tabelle 16: Morphologische Daten zur Geometrie der PPSU-basierten DLHF. ...	119
Tabelle 17: Hansen-Löslichkeitsparameter ^{185, 186}	130
Tabelle 18: Glanzwinkel der kristallinen Reflexe der Systeme PPSU/DMAc und PPSU/DMF.....	148
Tabelle 19: Netzebenenabstände d der ersten drei Ordnungen n für die Kristallsysteme aus PPSU/DMAc und PPSU/DMF.	149

1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die erfolgreiche Verbesserung der Filtrationseigenschaften von Polyethersulfon (PESU)-basierten Hohlfasermembranen durch Modifizierung der Membranen mit copolymeren Additiven. Die Additive stellen eine Kombination aus Polyethylenglykoleinheiten (PEG) und Polyarylethersulfoneinheiten (PAE) dar, wobei die PAE-Einheiten der Verankerung der Additive in die Membranmatrix dienen. In den Kapiteln 6 und 7 werden diverse Tri- und Multiblockpolymere in Kombination mit PESU und in Polyphenylensulfon (PPSU) getestet, PPSU wird als alternatives Polymer für höhere chemische Stabilität und engere Trenngrenze eingesetzt. Für beide Systeme können Additive des Typs PAE(2,5)/Lutensol®AT80 als besonders permeanzfördernd und hydrophilisierend identifiziert werden. Da die Verfügbarkeit der Additive zwar in der Trennschicht erhöht wird, jedoch mit einem Additivgesamtanteil von nur 8 Gew.% in der Membran verbesserungsfähig ist, werden in einem ergänzenden Ansatz *Dual-Layer*-Hohlfasermembranen entwickelt. Diese enthalten eine additivreiche Trennschicht, die, während des Spinnprozesses auf die Membran aufgetragen wird. Die Vermeidung einer Delamination, also der Ablösung des inneren Ringes, vom äußeren Ring der Membran, kann durch geeignete Spinnlösungsrezepturen und Spinnparameter gewährleistet werden. Auch hier zeigen die PESU-basierten Systeme mit zunehmender Additivkonzentration in den Labortests erhöhte Permeanz bei nur leicht verringerter Retention, erhöhte Hydrophilie und verbessertes adsorptives Foulingverhalten in dem Testsystem mit Rinderserumalbumin (BSA). Die Ergebnisse aus der PESU-Testreihe zeigen eine besonders gute Performancesschleigerung mit dem Additivsystem PESU AS 9.

Für die PPSU-basierten Systeme lässt sich durch Integration der Additive insbesondere die Permeanz bei geringem Verlust an Rückhalt auf bis zu 1400 L/(m²h bar) steigern. Hinsichtlich Hydrophilie, Fouling und additiver Anreicherung zeigen die modifizierten PPSU-Membranen, verglichen mit den unmodifizierten jedoch keinerlei Leistungsverbesserung. Weil die PPSU-Lösungen nicht langzeitstabil waren und häufig spontane Aushärtung zeigen, wird die strukturelle Veränderung der Lösungen genauer untersucht. Es kann erstmals die Verfestigung der PPSU-basierten Lösungen als Cokristallisation der PPSU-Moleküle in Kombination mit Lösemittelmolekülen identifiziert werden. Die Lösungen der vorherigen Untersuchungen härten immer in einem System aus *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Propandiol aus, in Kapitel 9 wird dieses ternäre System zur Vereinfachung auf zwei binäre Systeme reduziert, sodass der Einfluss einer reduzierten Lösemittelfähigkeit in direktem Zusammenhang mit einem Lösemittel steht. In den Lösemitteln *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) formt PPSU unabhängig von der eingesetzten Polymerkonzentration zwei verschiedene Kristallstrukturen. Die Kombination aus PPSU/DMAc bildet eine Überstruktur klar definierter, geränderter Sphärolithe und PPSU/DMF formt präferiert kristalline plättchen- oder sesselförmige Überstrukturen. Die kristallinen Schmelzpunkte beider Strukturen werden mittels Polarisationsmikroskopie (PLM) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) auf 109 bzw. 275 °C bestimmt. Mittels Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) werden die Beugungsmuster der Kristalle bestimmt und die Kristallinität beider Strukturen ermittelt. Der Ursprung der Kristallisation von PPSU wird in diesem Kapitel als lösemittelinduziert bewiesen, für PPSU-basierte Systeme ist nur NMP als reines Lösemittel fähig die Polymere dauerhaft in Lösung zu halten. Die Ergebnisse dieser Arbeit beschreiben die erfolgreiche Modifizierung der PESU-basierten Membranen durch die Integration von PESU-PEG-Additiven bei einer deutlichen Steigerung der Filtrationsleistung der Membranen. Die Funktionalisierung der PPSU-basierten Systeme kann anhand der untersuchten Systeme jedoch nicht empfohlen werden. Die

PPSU-Lösungen verhalten sich nicht langzeitstabil und in der Modifizierung ist die Integration der Additive nur erfolgreich hinsichtlich der Flussverbesserung, jedoch kann weder eine Reduktion der Foulingtendenz, noch eine erhöhte Additivverfügbarkeit für weitere Funktionalisierung auf der Oberfläche erzielt werden.

2 Abstract

The aim of this work was to successfully improve the filtration properties of polyethersulfone (PESU)-based hollow fiber membranes by modifying the membranes with copolymer additives. The additives are a combination of polyethylene glycol units (PEG) and polyaryl ether sulfone units (PAE), whereby the PAE units serve to anchor the additives in the membrane matrix. In Chapters 6 and 7, various tri- and multiblock polymers are tested in combination with PESU and in polyphenylene sulfone (PPSU), which serves as an alternative polymer with higher chemical stability and a higher retentive ability. For both systems, additives of the type PAE(2.5)/Lutensol®AT80 can be identified as particularly permeance-promoting and hydrophilizing. Since the availability of the additives has been proven to be enriched in the separating layer but can be improved with a total proportion of only 8 % by weight in the membrane, dual-layer hollow fiber membranes are being developed in a complementary approach. These contain an additive-rich separating layer that is extruded in an additional inner ring of the spinneret and thus applied to the membrane in situ during the spinning process. Avoiding delamination can be solved by suitable spinning solution formulations and spinning parameters. Here too, the PESU-based systems show increased permeance with increasing additive concentration in the laboratory tests with only slightly reduced retention, increased hydrophilicity and improved adsorptive fouling behavior in the test system with bovine serum albumin (BSA). The results from the PESU test series show a particularly good increase in performance with the PESU AS 9 additive system.

For the PPSU-based systems, by integrating the additives, the permeance in particular can be increased to up to 1400 L/(m² h bar) with little loss of retention. However, in terms of hydrophilicity, fouling and additive enrichment, the modified PPSU membranes do not show any performance improvement compared to the unmodified ones. Because the PPSU solutions were not stable in the long term and often show spontaneous curing, the structural changes in the solutions are examined in more detail. For the first time, the solidification of the PPSU-based solutions can be identified as cocrystallization of the PPSU molecules in combination with solvent molecules. The solutions from previous studies always harden in a system based on *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and propanediol. In Chapter 9, this ternary system is reduced to two binary systems for simplicity, so that the influence of reduced solvent capacity is directly related to a solvent. In the solvents *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and *N,N*-dimethylformamide (DMF), PPSU forms two different crystal structures regardless of the polymer concentration used. The combination of PPSU/DMAc forms a superstructure of clearly defined, edged spherulites and PPSU/DMF preferentially forms crystalline platelet- or armchair-shaped superstructures. The crystalline melting points of both structures are determined to be 109 and 275 °C, respectively, using polarization microscopy (PLM) and differential scanning calorimetry (DSC). Using wide-angle X-ray scattering (WAXS), the diffraction patterns of the crystals are determined, and the crystallinity of both structures is determined. The origin of the crystallization of PPSU is proven in this chapter to be solvent-induced; for PPSU-based systems, only NMP as a pure solvent can keep the polymers permanently in solution. The results of this work describe the successful modification of PESU-based membranes through the integration of PESU-PEG additives with a significant increase in the filtration performance of the membranes. However, the functionalization of PPSU-based systems cannot be recommended based on the systems examined. The PPSU solutions do not behave in a long-term stable manner and in the modification the integration of the additives is only successful in terms of flow improvement, but

neither a reduction in the fouling tendency nor an increased additive availability for further functionalization on the surface can be achieved.

.

3 Einleitung

3.1 Motivation

Trotz jahrelanger und fortwährender Bemühungen, Absprachen und gemeinsam vereinbarten Zielen, ist es Politik, Forschung und Wirtschaft bislang nicht gelungen den globalen Wasserbedarf zu decken, geschweige denn eine Einigung auf ein nachhaltiges Wasserressourcenmanagement zu erreichen. Seit der Ausgründung des Ressorts *UN-Water* aus den Vereinten Nationen im Jahr 2003 und dem damit verbundenen, nun jährlich erscheinenden Weltwasserbericht, proklamierten die Vereinten Nationen bereits im Jahr 2015 die Vision bis 2050 einen Zugang zu Trinkwasser für jeden Menschen zu schaffen¹, „zuverlässige und bezahlbare Abwasserentsorgung“ zu forcieren und warben für die „gebührende Wertschätzung“ aller Verbraucher, insbesondere gegenüber der wiederverwertbaren Ressource Abwasser, dem sie 2017 eine ganze Ausgabe des Weltwasserberichts widmeten². Das Recht auf Zugang zu sauberem Wasser ist seit der UNO-Resolution vom 28.07.2010 ein Menschenrecht.³ Die Einhaltung dieses Menschenrechts stellt allerdings ein andauerndes Problem dar. Angesichts der klimawandelgetriebenen Dürreerorde der letzten Jahre, ist 2021 mit der zirkulären Verwendung von Verbrauchswasser der erste Baustein zur Ressourcenschonung benannt worden⁴. Dies impliziert die achtsame und nachhaltige Verwendung der Ressource (Ab-)Wasser, besonders in den westlichen Ländern. Die 2022 erschienene Version des Berichtes trägt den Titel „*Groundwater*“ und rät die Entnahme des Grundwassers der Neubildung anzupassen, damit die Grundwasserspiegel nicht sinken und mahnt insbesondere die Agrarwirtschaft an die Aquifere weniger zu belasten. Der Eintrag von Nitrat, Pestiziden und Agrochemikalien ist meist ein irreversibler Prozess, wörtlich heißt es hierzu in dem Bericht: „*Einmal verschmutzte Grundwasserleiter sind in der Regel für immer belastet*“⁵. Ein besserer Ausbau der Grundwasserbewirtschaftung und die Speicherung von temporär überschüssigem Oberflächengewässer in den Aquiferen stellen wichtige Elemente in der zukünftigen Wasserversorgung dar. Die saubere Einleitung, genau

wie die Verwendung von Oberflächenwasser aus Talsperren, Stauseen, oder Flüssen bedarf vorheriger Reinigungsschritte. Diese Reinigung sollte kosteneffizient, umweltfreundlich, mit einem minimalen Energieaufwand erfolgen und ist möglichst übertragbar auf industrielle Abwässer zur Forcierung einer zirkulären Wasserwirtschaft. Membranbasierte Aufbereitungsarten werden bei Rohwässern mit stärkerer Belastung mit Mikroben, Trübstoffen, Viren oder chemischer Substanzen eingesetzt. In Deutschland finden sich die meisten Wasseraufbereitungsanlagen auf Basis der Membrantechnik in Karstgebieten mit stark schwankender Grundwasserqualität und -verfügbarkeit⁶. Hier wird die lückenlose Trinkwasserversorgung der Bevölkerung mithilfe von aufbereitetem See- und Talsperrenwasser garantiert. Den Strukturdaten der, vom Statistischen Bundesamt letztmalig 2019 veröffentlichten, Fachserie 19 zur öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland kann entnommen werden, dass der Bedarf an Filtration für eine hinreichende Abwasserbehandlung weiter steigt⁶. Filtration zur öffentlichen Wasseraufbereitung geschieht grundwasserunabhängig und wird vermehrt in landwirtschaftlich stark beanspruchten Gegenden als zusätzlicher Reinigungsschritt zur biologischen Behandlung in Anspruch genommen, siehe **Abb. 1a**. Etwas anders gestaltet sich das Bild, wenn die Anzahl membranbasierter Verfahren für die Wassergewinnung beleuchtet wird: Diese erfolgte 2019 an insgesamt 96 Anlagen, was bei einer Gesamtzahl an Wassergewinnungsanlagen (WGA) von 15 909 nur einem Bruchteil entspricht und nochmal verdeutlicht, dass die Notwendigkeit der membranbasierten Wassergewinnung regional sehr unterschiedlich und abhängig von dem vorhandenen Grundwasser ist, siehe hierzu auch **Abb. 1b**. Insgesamt wird in Deutschland zwar nur sehr selten Trinkwasser durch membranbasierte Verfahren gewonnen, doch regional belastete Gebiete sind insbesondere durch den (früheren) Bergbau auf diese Verfahren angewiesen. Um den Braunkohleabbau zu gewährleisten, mussten weiträumig die Grundwasserspiegel bis zu 150 m abgesenkt werden, zudem sind die noch vorhandenen oder langsam neugebildeten Grundwasserbestände meist versauert⁷. So finden sich in den betroffenen ehemaligen Abbaugebieten in Nordrhein-

Westfalen und Sachsen auch folgerichtig die meisten membranbasierten Anlagen zur Wassergewinnung, da hier nun Oberflächenwässer aufbereitet werden muss.

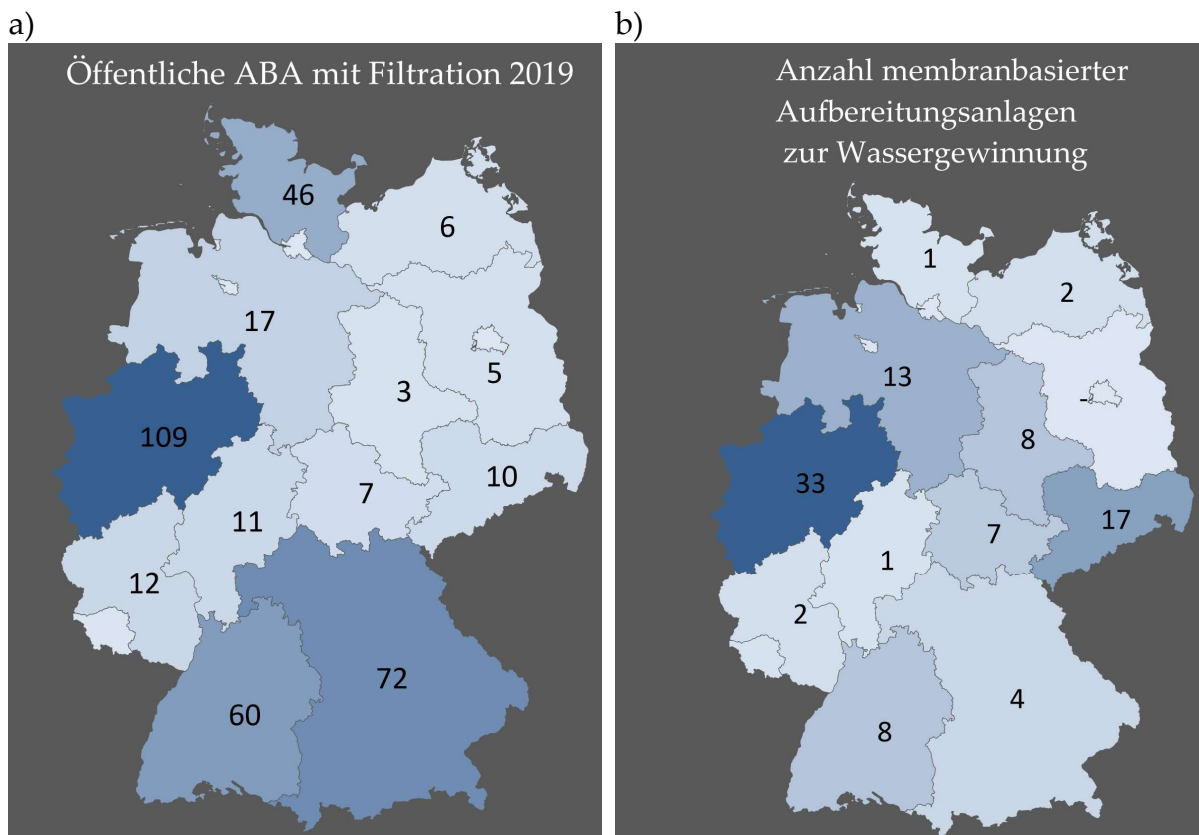


Abb. 1: Grafische Darstellung der öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen (ABA) die mithilfe von Filtrationsverfahren reinigen (b), sowie der Anlagenanzahl membranbasierter Wassergewinnung aus See-, Talsperren- und Flusswasser (a) in Deutschland, sortiert nach Bundesländern im Jahr 2019. Bundesländer ohne Daten betreiben keine membranbasierten Verfahren zur Wassergewinnung oder -aufbereitung für die öffentliche Versorgung. Die Daten für die Darstellungen wurden der Fachserie 19 Reihe 2.1 zur öffentlichen Wasserversorgung 2019 entnommen⁶.

Gängige und wirtschaftliche Membrantypen, die sich zur Aufbereitung der genannten Wässer eignen, basieren meist auf Polymeren wie Polyethersulfon (PESU), Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyacrylnitril (PAN)⁸⁻¹⁴. Es existieren maßgeschneiderte Membranen mit variablen Porengrößen und Oberflächeneigenschaften zur Wasseraufbereitung, industriellen Abwasserreinigung, aber auch für biopharmazeutische Prozesse, Gastrennung und viele andere Anwendungen. Obwohl die materialspezifischen Herausforderungen, mit denen sich diese Arbeit beschäftigt schon länger bekannt sind, besteht dennoch weiterhin der Bedarf an gezielter Verbesserung existierender Membranen. Eine Anpassung der

Membraneigenschaften an besonders belastete (Prozess-)Wässer, Integration von funktionellen Gruppen zur gezielten Adsorption gelöster Chemikalien, Forcierung längerer Lebensdauer durch chemische Resistenz und gleichzeitige Hydrophilie, verminderte Adsorption von Foulants, oder die Effizienzsteigerung der Filtration durch höhere Flüsse bei gleichem Rückhalt sind die häufigsten Verbesserungspotenziale von Membranen, die derzeit auf dem Markt erhältlich sind. Diese Bedürfnisse könnten theoretisch mit geeigneten Additiven, die in die Membran integriert werden, realisiert werden. Meist werden zur Hydrophilisierung der Membranen Polyethylenglykole (PEG) oder Polyvinylpyrrolidone (PVP) verwendet¹⁵⁻¹⁹, diese sind aber entweder nicht langzeitstabil und werden mit der Zeit während der Filtration aus der Membran gewaschen, oder müssen, wenn sie in Form von Blockcopolymeren vorliegen, zur Fixierung vor Auswascheffekten aufwendig vernetzt werden, was häufig zu Flussverlusten führt und zudem eines weiteren Prozessschrittes bedarf²⁰. Die Limitierungen der derzeitigen Forschungsergebnisse erfüllen daher weiterhin nicht den Bedarf der Industrie für einfache, übertragbare und flexible Modifizierung an polymeren Membranen für die Ultrafiltration. Amphiphile Blockcopolymere mit einem hydrophoben Anker, dessen Chemie der Membranmatrix entspricht, sind in dieser Hinsicht und Vielfalt an Einsatzmöglichkeiten neu. Die eingehende Untersuchung und das Screening einer Additivbibliothek für die maßgeschneiderte Modifikation von PESU-basierten Membranen soll eine Erweiterung der bisher bekannten Modifizierungsprozesse ermöglichen und durch die Übertragung des Konzeptes auf Polyphenylsulfon (PPSU), als chemisch stabileres Polymer, sollen möglichst viele der oben genannten Verbesserungspotenziale von Ultrafiltrationsmembranen realisiert werden.

3.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die wissenschaftliche Zielsetzung dieser Arbeit ist es, polymere Hohlfasermembranen für die Ultrafiltration (UF) herzustellen, deren adhäsive Eigenschaften der Separationsschicht im Vergleich zu unmodifizierten, herkömmlichen Membranen verringert sind. Gleichzeitig sollen Rückhalt und Permeanz der Membranen erhalten bleiben, oder verbessert werden. Realisiert werden die Performanceverbesserungen durch maßgeschneiderte Funktionalisierung der Membranoberfläche. Die Basis der Membranstützstruktur soll ein Polyarylethersulfon (PAE) bilden, verwendet wird sowohl das kommerziell etablierte Polyethersulfon und für verbesserte chemische Stabilität und höheren Rückhalt kommt das, in der Membranfertigung bisher nicht kommerziell verwendete, Polyphenylensulfon zum Einsatz. Die Funktionalisierung soll durch die Beimengung und Anreicherung neuer Blockcopolymere in die Separationsschicht der Membranen erfolgen. Die amphiphilen Multi- und Triblockcopolymere basieren auf einem hydrophoben Anker, dem Matrixpolymer, das der Membran entspricht (PESU oder PPSU), sowie hydrophilen Einheiten, welche den hydrophoben Anker flankieren. Die additiven Blockcopolymere wurden von der BASF SE für diese Arbeit in den unterschiedlichsten Molekulargewichten, hydrophilen Bausteinen und Wiederholungseinheiten synthetisiert.

In vorangegangenen Studien sind amphiphile Additive bereits hinsichtlich ihrer Integrierbarkeit in Membranen erfolgreich getestet worden ²¹. Zhao *et al.* zeigten 2008, dass durch die Beimengung von Triblockcopolymeren, deren hydrophile Einheit auf Pluronic® F127 basierte, zu verbesserter Hydrophilie und höherer Permeanz der untersuchten Membranen führte ²². In einer vorangegangenen Studie aus 2015 von Kingma ²³ wurde der Effekt von nichtionischen Additiven auf Membranen als benetzungs- und reinigungsfördernd beschrieben. Die verwendeten nichtionischen Tenside in der Studie umfassten Ethoxylate und lineare Alkoxylate, es wurden unter

anderem Varianten von Lutensol®, Plurafac®, Emulan® oder Triton® untersucht. Insbesondere die Ethoxylate sind bioabbaubar, hatten exzellente Reinigungseigenschaften, verhinderten Schaumbildung und bakterielle Ablagerungen und waren sowohl in basischer, sowie in saurer Umgebung stabil. Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse wurde in dieser Arbeit ein Fokus auf Ethoxylate als hydrophile Einheit in den Blockcopolymeren gelegt und ausführlich untersucht. In der Vorauswahl soll selektiert werden, welche Additivzusammensetzung die besten Eigenschaften hinsichtlich der Performanceverbesserung und Reinigungsreduktion der Membranen fördert. Als Bedingung gilt, dass die Filtrationseigenschaften der neuen Membranen mindestens den kommerziell verfügbaren UF-Hohlfasermembranen gleichen. Für PESU-basierte Membranen bedeutet dies, eine Reinstwasserpermeanz (PWP) von mindestens 1200 L/(m²h bar) bei einer Trenngrenze von 100 kDa zu gewährleisten. Die PPSU-Membranen sind bisher nicht kommerziell verfügbar, obwohl sie zwar einen hohen Rückhalt, jedoch eine geringe Permeanz zeigen. Im Vergleich zu PESU bringt PPSU neben der engeren Trenngrenze auch eine höhere chemische Stabilität gegenüber halogenhaltigen Chemikalien. Da die chemische Reinigung von Ultrafiltrationsmodulen zumeist mit chlorhaltigen Substanzen erfolgt, bergen diese eine Haltbarkeitsminderung für PESU-basierte Membranen. Mit dem Einsatz von PPSU als Membranmaterial wird somit eine erhöhte Lebensdauer der Membranen erwartet. Für die Herstellung der Hohlfasermembranen ergeben sich folgende Zielsetzungen für die vorliegende Arbeit:

- Auswahl geeigneter amphiphiler Blockcopolymerer für verbesserte Performance der Hohlfasermembranen
- Herstellung von funktionalisierten PESU-Hohlfasermembranen für verbesserte Filtrationseigenschaften (Permeanz, Rückhalt, Fouling)
- Einfluss der Additive auf Verarbeitungseigenschaften
- Charakterisierung der funktionalisierten Membranen und Bewertung ihrer Additivverfügbarkeit

- Übertragung des Funktionalisierungskonzepts und der Prozessparameter auf ein weiteres Hochleistungspolymer (PPSU)
 - PPSU-basierten Hohlfasermembranen mit erhöhter Permeanz und Hydrophilie bei einem *Molecular-Weight-Cut-Off* (MWCO) von maximal 100 kDa

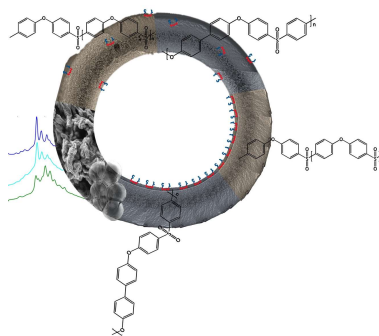
Für alle Meilensteine dieser Arbeit ist es notwendig die Rezeptur der Spinnlösungen hinsichtlich der viskoelastischen und Präzipitationseigenschaften für den Hohlfaserspinnprozess zu optimieren und zu charakterisieren. Imminent ist hierbei das Verständnis aller Komponenten der Spinnlösungen für den Membranherstellungsprozess:

- Charakterisierung der Spinnlösungsstabilität
- Charakterisierung der Präzipitation während des Phasenseparationsprozesses und Transfer zur Membranmorphologie
- Entwicklung geeigneter additivreicher Spinnlösungen, mit denen undelaminierte und makrovoidfreie Hohlfasermembranen produziert werden können

3.3 Aufbau der Arbeit

Nachdem in Kapitel 4 auf die Grundlagen der gängigen Membranverfahren, Produktionsprozesse und Einsatzgebiete von Membranen eingegangen wird, beschäftigt sich der Material und Methoden-Teil in Kapitel 5 mit den in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden der Spinnlösungen für die Membranherstellung, sowie der experimentellen Einordnung der Membraneigenschaften hinsichtlich Filtrationsleistung, Morphologie und chemischer Oberflächenbeschaffenheit. Das Ziel dieser Arbeit ist die geeignete Funktionalisierung von PESU- und PPSU-Hohlfasermembranen für eine optimierte Filtrationsleistung. Diese Arbeit entstand im Rahmen des Verbundprojektes „Entwicklung einer Material-Auswahlbox zur Herstellung von Hochleistungsmembranen für die Wasseraufbereitung“ (MABMEM), welches der Fördermaßnahme „MachWas“ (Förderkennzeichen 03XP0087) des Bundesministeriums für Forschung und Entwicklung (BMBF) zugeordnet ist und die Entwicklung innovativer „Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft“ zum Ziel hatte. Die Kapitel 6 und 7 enthalten Ergebnisse aus der Kooperation mit den MABMEM-Projektpartnern. Ziel des Verbundprojektes war die Entwicklung einer Additivbibliothek, aus der Additive beliebig für verschiedene, gewünschte Membraneigenschaften einsetzbar sein sollten. Hierfür werden in Kapitel 6 die PESU-basierten Additive in eben diesem Basispolymersystem untersucht und in Kapitel 7 die PPSU-basierten Additive in dem nicht etablierten Basispolymer PPSU, als Alternative und Ergänzung zum PESU. In beiden Kapiteln werden verschiedene Tri- und Multiblockcopolymerer als Kandidaten für erfolgreiche Modifizierung der Membranen getestet. Die Additive liegen in diesen Untersuchungen vermischt in der Spinnlösung vor, wobei der Polyaryletheranteil um den Additivgehalt reduziert wird. Der Phasenseparationsprozess soll hierbei zu einer Anreicherung der Additive in der Trennschicht führen, was mithilfe von NMR- und XPS-Analysen kontrolliert wird. Permeanz, Rückhalt und Fouling der Membranen

werden hierfür bestimmt. Eine ergänzende Modifizierung und garantierte Verfügbarkeit eines hohen Anteils der Copolymere wird in Kapitel 8 erforscht. Hier werden die Hohlfasermembranen nicht in dem üblichen Spinnprozess mit nur einer Polymerschicht hergestellt, sondern in einem Dual-Layer-Spinnverfahren, in dem eine additivreiche Schicht direkt auf die Stützstruktur der Membran prozessiert wird. Da der Dual-Layer-Ansatz in diesem System unerforscht war, muss ein Parameter-Screening durchgeführt, sowie geeignete Additivilösungsrezepturen ermittelt werden. Anschließend werden die Membranen, wie zuvor, hinsichtlich der Additivverfügbarkeit, Membranhydrophilie, Filtrationsleistung und Foulingverhalten untersucht. Die Entwicklung des Dual-Layer-Ansatzes beschränkt sich innerhalb dieser Arbeit auf die Findung geeigneter Parameter für eine Additivart, gewählt wird hierbei das aussichtsreichste Additiv aus den Kapiteln 6 und 7. Da es innerhalb der Untersuchungen der PPSU-basierten Lösungen vermehrt zu Problemen mit der Spinnlösungsstabilität kam, wurde die Ursache der Lösungsverfestigung im letzten Kapitel 9 dieser Arbeit genauer beleuchtet. Die Idee hierbei ist es, dass eine Langzeitstabilität der Lösungen nur herzustellen ist, wenn verstanden wurde, welcher Mechanismus zu der spontanen Phasenseparation der Lösungen führt. Die Ergebnisse der Gesamtuntersuchung werden abschließend in Abschnitt 10 zusammengefasst und ein Ausblick auf weiterführende Untersuchungen geworfen, die aufbauend auf den vorgestellten Investigationen nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt oder geklärt werden konnten.



4 Grundlagen und Stand der Technik

4.1 Membranen und Membranprozesse

4.1.1 Membranen: Strukturen und Charakterisierung

Ein klassischer Kaffeefilter stellt *de facto* nichts anderes als eine sehr grobe Membran dar. Per Konvention werden jedoch nur solche Filtermaterialien als Membranen bezeichnet, die Partikel aus Suspensionen separieren, welche die Größenordnungen von 1 –10 μm unterschreiten ²⁴.

Der Aufbau einer Membran kann physikalisch und chemisch homogen oder heterogen gestaltet sein. Zur besseren Veranschaulichung sind in **Abb. 2** verschiedene Membrantypen schematisch dargestellt. Die homogene Verteilung der Zusammensetzung und Struktur einer Membran beschreibt eine symmetrische Membran. Eine symmetrische Membran hat entweder vollkommen gleichmäßig verteilte Poren (**Abb. 2 a**), oder definiert einen dichten Film aus einem oder mehreren uniform verteilten Materialien. Asymmetrische Membranen zeichnen sich durch strukturelle Variationen oder eine heterogene Materialverteilung aus (**Abb. 2 b**). Dies ist beispielsweise durch eine Größenverteilung der Poren oder geschichtete Kompositmaterialien erfüllt^{24, 25}. Die Separationsleistung einer Membran kann über sterische Faktoren (Größenausschluss) oder chemische Wechselwirkungen beschrieben werden. Rein durch Größenselektion stellt die größte durchgehende Pore einer Membran den limitierenden Faktor für das Passieren des Filtrationsmediums

durch eine Membran dar. In der industriellen Anwendung werden Membranen abhängig von ihrer Porengröße für Gastrennung über Umkehrosmose bis hin zur Mikrofiltration eingesetzt.

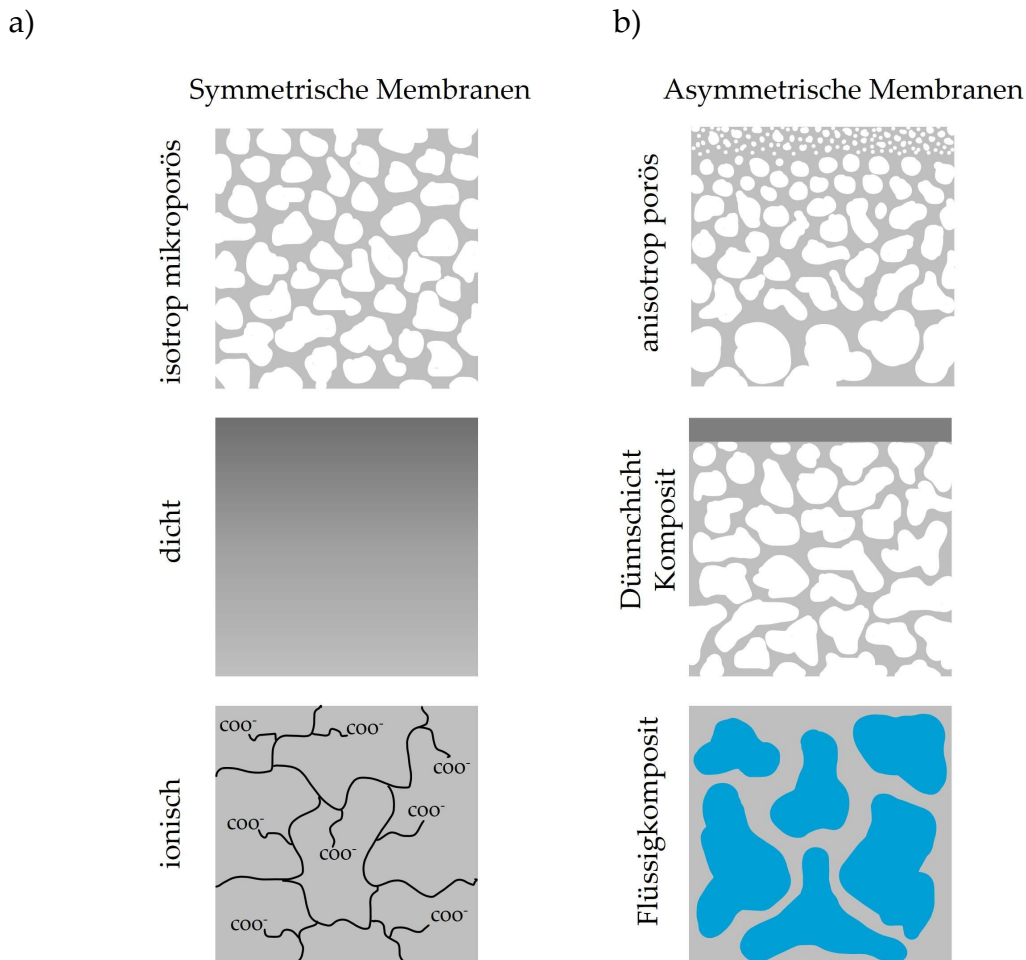


Abb. 2: Struktureller Aufbau verschiedener Membrantypen. Symmetrische Membranen mit gleichmäßig verteilter Porenstruktur über den gesamten Querschnitt (a), sowie asymmetrische Membranen mit Porengradienten oder Kompositstrukturen (b), eigene Darstellung nach R. Baker²⁴.

Diese Filterwirkung ist unter anderem in der Aufbereitung von Wasser²⁶⁻²⁹, der biopharmazeutischen³⁰⁻³² und der Lebensmittelindustrie³³⁻³⁵ von Bedeutung. Zwei Leistungscharakteristika einer Membran beschreiben maßgeblich ihre Filtrationsleistung. Zum einen wird die Selektivität einer Membran definiert. Je nach Filtrationsprozess, werden die Begriffe Trennfaktor, Rückhalt oder *Molecular Weight Cut Off* (MWCO), kurz *Cut Off* synonym zur Selektivität verwendet. Grundsätzlich bestimmt die Selektivität das Konzentrationsverhältnis von Filtermedium zu Filtrat. In der Gasfiltration hat sich der Trennfaktor α als Selektivitätsmaß etabliert, der,

gemäß Gleichung (1) die Güte der Fraktionierung eines Gasgemisches mit den Komponenten A, B in einer bestimmten Zusammensetzung $x_{A,B}$ auf der Eingangsseite (Feed) durch die Membran hin zu einer Zusammensetzung $y_{A,B}$ hinter der Membran (Permeat) beschreibt³⁶.

$$\alpha_{A,B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (1)$$

Die Bewertung der Filtration einer Lösung hingegen, wird über den Rückhalt R (engl. *Retention*) der Membran beschrieben, siehe Gleichung (2). Die Selektivität der Membran wird über das Verhältnis zwischen Feedkonzentration c_F und Permeatkonzentration c_P ausgedrückt. Der von der Membran zurückgehaltene Teil wird, analog zum englischen „*Retention*“, als Retentatstrom bezeichnet. Normalerweise wird eine Membran so betrieben, dass eine Aufkonzentrierung der gelösten Substanz im Retentat zu finden ist.

$$R = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (2)$$

Die gelöste Substanz kann die Membran also nicht oder nur schlecht passieren, das Lösungsmittel hingegen stellt im besten Fall zu 100 % den Permeatstrom der Membran dar. In der Ultrafiltration wird zusätzlich zur Klassifizierung der Membran der MWCO bestimmt, dieser stellt in Dalton die unterste Trenngrenze der Membran dar, und ist definiert über 90 % Rückhalt der kleinsten molekularen Masse eines Testmoleküls. Eine kommerziell erhältliche Membran mit einem Cut Off von 100 kDa, ist folglich eine Membran, die z.B. Polyethylenglykol oder Dextran mit einem Gewichtsmittel von 100 kDa in einer Lösung zu 90 % zurückhält. Nicht vereinheitlicht ist für diese Klassifizierung die Konzentration der Testlösung, was zu den Herausforderungen in der Deckschichtkontrolle und Fouling führt, worauf in Kapitel 5.2.6.3 eingegangen wird. Die Eigenschaft der „Teil“-Permeanz, also die Durchlässigkeit der Membran für kleine und zugleich Undurchlässigkeit für größere Substanzen, wird auch als Semipermeanz bezeichnet. Diese Permeanz spielt eine wichtige Rolle in der zweiten Hauptcharakterisierungsmethode einer Membran, nämlich die Klassifizierung des Flusses einer Substanz durch die Membran. Nach dem

Gesetz von Hagen-Poiseuille^{37, 38} wird die Durchströmung einer Kapillare (Pore) mit zugehöriger Länge l und Radius r bei einer Druckdifferenz Δp über die Länge des Rohres beschrieben, indem der Volumenstrom \dot{V} , also das fluide Volumen V pro Zeit t definiert wird, siehe Gleichung (3)

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l} \quad (3)$$

Dies gilt nur für Fluide, die eine scherratenunabhängige Viskosität η aufweisen, also Newtonsche Fluide, außerdem nur für laminare Strömungsprofile. Zusätzlich wird mit Anwendung der Gleichung im Falle von Membranen angenommen, dass alle Poren den gleichen Durchmesser haben. Die vierte Potenz des Radius bedeutet für den Realbetrieb einer Membran, dass der Strömungswiderstand und damit der Transmembrandruck, proportional zur vierten Potenz des Radius in die Performance der Membran eingeht. Bei Verblockung oder Kompression einer Pore, also der Minderung des Porendurchmessers z.B. um die Hälfte, steigt der Strömungswiderstand daher theoretisch um das 16-fache. Dieser Zusammenhang wird im Zuge dieser Arbeit noch von größerer Bedeutung sein. Für die Charakterisierung einer Membran im Reinstwasserbetrieb wird zunächst der reine Wasserfluss J verwendet. Dieser ist durch den Volumenstrom \dot{V} pro Fläche A pro Zeit t definiert, wie in Gleichung (4) gezeigt, jedoch ohne Berücksichtigung einer treibenden Kraft.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (4)$$

Für die eigentliche Charakterisierung der Membran ist daher die Permeanz, genauer die Reinstwasserpermeanz oder PWP (*pure water permeability*) also der Reinstwasserstrom im druckgetriebenen Verfahren, von aussagekräftiger Bedeutung. Aufgeführt in Gleichung (5) wird diese nach dem Gesetz von Darcy^{39, 40} über die Proportionalität zwischen Fluss J zum Transmembrandruck Δp ausgedrückt.

$$P = \frac{J}{\Delta p} \quad (5)$$

Die Permeanz wird meist in $L/(m^2 \text{ h bar})$ angegeben, abhängig von der Struktur der Membran muss entweder die Filtrationsfläche oder das Filtrationsvolumen, also auch die Dicke der Membran mitberücksichtigt werden. Bei Ultrafiltrationsmembranen ist die Trennschicht auf der direkten Oberfläche der limitierende Faktor für die Permeanz, weshalb die Dicke der Membran in dieser Arbeit vernachlässigt wird und die Permeanz ausschließlich auf die zweidimensionale Filtrationsfläche bezogen wird. Die PWP wird in dieser Arbeit als Kennzahl und Charakterisierungsmerkmal der Membranen betrachtet.

4.1.2 Membranprozesse: Filtration und industrielle

Anwendung

Wie oben bereits erwähnt erstreckt sich der industrielle Einsatz von Membranen über einen breiten Bereich der Aufreinigung verschiedener Medien. Es ist leicht vorstellbar, dass die Vielzahl von aufzutrennenden Spezies auch sehr unterschiedliche Herausforderungen an die Membraneigenschaften stellt. Zusammenfassend ist eine Übersicht gängiger Membranverfahren mit jeweiliger Triebkraft im Prozess, den Aggregatzuständen der aufzutrennenden Substanzen sowie Anwendung und Membranstrukturtyp in **Tabelle 1** dargestellt. Die Einteilung der bekannten Membrantypen kann anhand vieler, auch von der Tabelle abweichenden Kriterien erfolgen, und erhebt daher keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit.

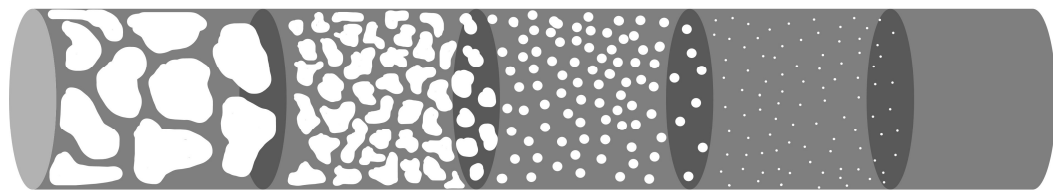
Tabelle 1: Übersicht gängiger Membranverfahren. Berücksichtigt sind Triebkraft, der Aggregatzustand der Eingangssubstanz, beispielhafte Anwendungen und die zugehörigen Membranstruktur²⁵.

Membranverfahren	Triebkraft	Aggregatzustand	Anwendung	Membrantyp
Mikrofiltration (MF)	Transmembraner Druck	fest/flüssig	Zellabtrennung, Klarfiltration	porös
Ultrafiltration (UF)	Transmembraner Druck	fest/flüssig	Trinkwasseraufbe- reitung, Aufkonzentrierung	Porös
Nanofiltration (NF)	Transmembraner Druck	fest/flüssig flüssig/flüssig	Ionenaustauscher, Vorstufe zur UO	porös
Dialyse	Konzentrationsunter- schied, osmotischer Druck	flüssig/flüssig	Blutreinigung	porös
Umkehrosmose (UO)	Transmembraner Druck	flüssig/flüssig	Meerwasserent- salzung	dicht
Elektrodialyse (ED)	Elektrisches Feld	flüssig/flüssig	Abtrennung von Ionen	dicht
Pervaporation (P)	Partialdruckdif- ferenz	flüssig/gas	Abtrennung flüchtiger Stoffe	dicht
Gaspermeation (G)	Partialdruckdif- ferenz	gas/gas	Gastrennung	dicht

Die Separationsmechanismen (Größenselektion, Löslichkeit, Gasdruck, Affinität, Ladung oder Temperatur) oder die chemische Natur, also anorganisch (keramisch/Komposit) oder organische ((Bio-)Polymere) Materialien wären nur zwei der möglichen Optionen. Da aber sowohl anorganische als auch organische Membranen in den jeweiligen Filtrationsprozessen (G/RO/NF/UF/MF) eingesetzt werden, teilt diese Arbeit Membranen in poröse und dichte Strukturen ein, um anhand dieser einen genaueren Blick auf ihre Funktionsweise und Anwendungsmöglichkeiten zu werfen.

4.1.2.1 Poröse Membranen

Die Trennleistung von Mikro-/Ultra-/Nanofiltrationsmembranen basiert auf Größenausschluss durch die poröse Trennschicht. Alle Membranen werden in druckgetriebenen Verfahren eingesetzt. Erhebliche Unterschiede finden sich je nach Filtration in der Druckdifferenz über die Membranfläche. Der Transmembrandruck Δp steigt entsprechend Gleichung (3) mit abnehmender Porengröße. Typische Betriebsdrücke sind in der Mikrofiltration 0,2 – 2 bar, Ultrafiltration 0,1 – 5 bar und Nanofiltration 3 – 20 bar⁴¹. Die Namensgebung des jeweiligen Filtrationsverfahrens rührt von der Größe der Poren in der Separationsschicht, siehe auch **Abb. 3**. So werden mittels Mikrofiltrationsmembranen Partikel in Größenbereichen von 0,1 μm – 10 μm aus Suspensionen gefiltert. Es handelt sich hierbei um Hefen, Bakterien, Öle und Fettsäuren oder Prozessrückstände in Form von Staub, Abrasionen, Fruchtfleisch etc.



	Mikrofiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Umkehrosmose
Porengröße	>0,1 μm	0,1-0,01 μm	0,01-0,001 μm	<0,001 μm
Feed-spezies	Alge, Bakterie, Hefe, Trübstoffe	Zucker, Proteine, Viren, Kolloide	organische Verbindungen, zweiwertige Ionen (Salze)	einwertige Ionen (Salze)
Druck	0,1-2 bar	0,1-5 bar	3-20 bar	10-100 bar

Abb. 3: Darstellung der membranbasierten Filtrationsprozesse mit zugehörigen Porengrößen der Membranen, typische Betriebsdrücke und beispielhafter rückhaltbarer Spezies.

Mit Porengrößen zwischen 1 – 100 nm, können per Ultrafiltration Flüssigkeiten von Viren, Polymeren, Proteinen, Zuckern und anderer Stoffe im Größenbereich von 300 – 500 000 Dalton getrennt werden⁴²⁻⁴⁴. Einige der Haupteinsatzgebiete sind die Aufbereitung von Wässern zu Trink- oder Sterilwasser, sowie die Hämodialyse, wo überschüssiges Wasser aus dem Blut per Ultrafiltrationsmembranen entfernt wird. Auch die Aufkonzentrierung oder Fraktionierung von gelösten Partikeln oder Emulsionen, findet sich im Portfolio der Ultrafiltration. Mittels Porengrößen von 8 bis

unter 1 nm in der Nanofiltration, werden die kleinsten der gelösten Substanzen, meist Salze, per Größenausschluss aus einer Lösung separiert. Zumeist handelt es sich hierbei um ein- oder mehrwertige Ionen, die zusätzlich zur Porengröße auch noch durch die Oberflächenladung der Membran zurückgehalten werden können^{45, 46}. Der hierfür zugrundeliegende Gibbs-Donnan-Effekt⁴⁷, beschreibt die Verteilung von Ionen an einer semipermeablen Membran in Gegenwart von anderen Ionen, die aufgrund ihrer Größe oder Ladung die Membran nicht passieren können. Die permeierenden Ionen werden sich in diesem Fall in unterschiedlichen Konzentrationen auf den Membranseiten verteilen, was zu einem Potentialunterschied und somit einem messbaren osmotischem Druck führt. Dies kann durch gezieltes Aufbringen von Ladungsträgern an der Membran forciert werden, sogenannte Ionenaustauschermembranen, oder durch die Anwesenheit von Makromolekülen wie Proteinen oder Nukleinsäuren, die in Abhängigkeit vom pH-Wert ihre Ladung ändern. Die Trennleistung von Nanofiltrationsmembranen ist daher membranseitig abhängig von Porengröße und Ladung an Oberfläche sowie vom pH-Wert und der Ionenzusammensetzung im Filtrationsmedium. Besonders als Vorstufe zur reversen Osmose wird Nanofiltration bei der Behandlung von Wässern eingesetzt^{48, 49}. Schematisch dargestellt ist in **Abb. 4** ein typischer Grundaufbau für den Betrieb von diesen druckgetriebenen Membranen im Batchverfahren.

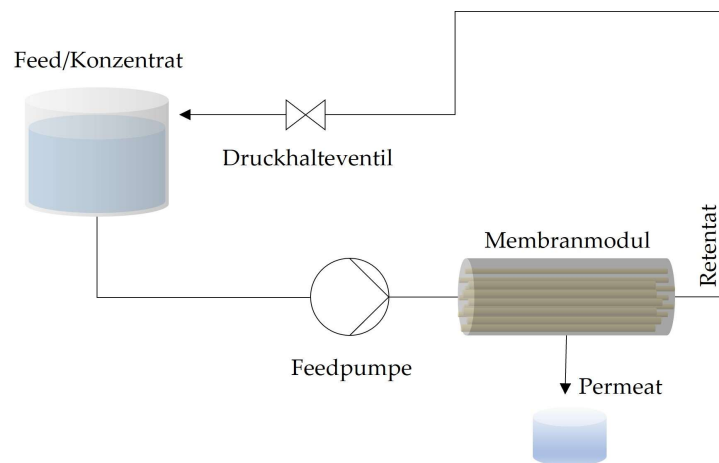


Abb. 4: Aufbau einer membranbetriebenen *Cross-Flow-Filtration*. Das Herzstück der Filtration bildet die Membran, die mit Druck beaufschlagt, das jeweilige Feedmedium in einen aufkonzentrierten Retentatstrom und einen gereinigten Permeatstrom aufteilt. Über ein Druckventil wird der zur Filtration notwendige Druck als externe Triebkraft auf die Membran aufgebracht.

In einem Feedtank ist ein zu filtrierendes Medium vorgelegt, der Feedstrom wird über eine Pumpe zur Membran gefördert, hier wird der Feedstrom aufgetrennt in gereinigtes Permeat, welches abgeführt wird, während das aufkonzentrierte Retentat zurück in den Feed geleitet wird. Über die Zeit stellt sich eine bestimmte Konzentration des Retentats ein, die für bestimmte Prozesse besonders im biopharmazeutischen Bereich ebenfalls von Interesse sein kann. Über ein Druckventil wird der Transmembrandruck eingestellt, bei dem der Prozess gefahren wird. Der beschriebene Prozessmodus wird auch *Cross-Flow-Filtration*, also Querstromfiltration, genannt, gegenüber der *Dead End-Filtration* hat der *Cross-Flow-Modus* den Vorteil der ständigen Verwirbelung des Filtratstroms auf der Membran. Zum Vergleich der beiden Modi sind in **Abb. 5** die jeweils wirkenden Triebkräfte auf den Feedstrom und die Membran dargestellt.

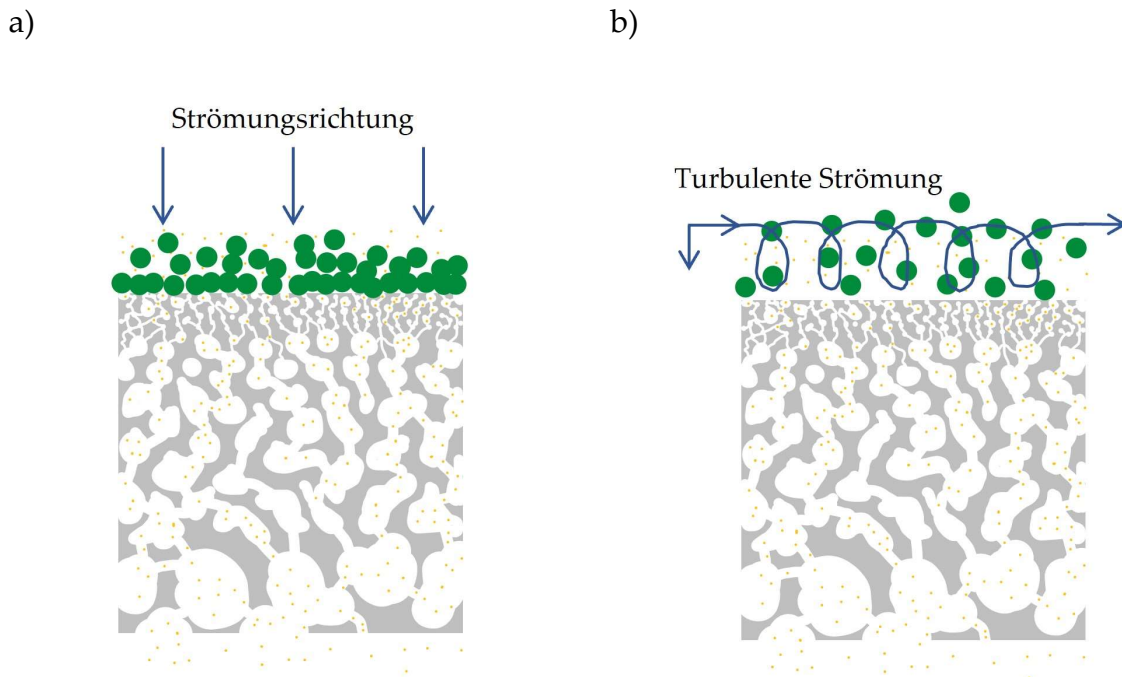


Abb. 5: Darstellung einer Filtration mit Deckschichtbildung und wirkenden Triebkräften im *Dead End*-Modus (a) und einer Filtration im *Cross-Flow*-Modus (b).

Im *Dead-End*-Modus wirkt die Triebkraft ausschließlich durch die Membran hindurch und alles, was klein genug ist, wird die Membran passieren, alle größeren Substanzen aber werden an ihr ab- und angelagert. Im *Cross-Flow* hingegen überströmt eine Kraft die Membran entlang ihrer Oberfläche und durch den angelegten Druck wird ein Teil der kleinen Substanzen die Poren durchdringen können, aber ein großer Teil wird im Retentat zurückgeführt. Die Effizienz der Trennung kommt daher im *Cross-Flow* nur durch eine längere Filtrationszeit zustande. Dadurch, dass der Filterkuchen auf der retentiven Schicht der Membran während der Filtration im *Cross-Flow* wieder aufgeschwemmt wird, kommt es zu einer langsameren Verblockung der Poren, was eine längere Betriebszeit ohne Reinigungsschritt der Membranen ermöglicht. Der *Dead End*-Modus eignet sich besonders für geringe Volumina und Konzentrationen, sodass die instantane Verblockung der Poren nicht negativ ins Gewicht fällt^{50, 51}. Spitzenvorfilter sind ein Beispiel für sehr geeignete *Dead End*-Filtrationen.

4.1.2.2 Dichte Membranen

Dichte Filme trennen Stoffe durch druck- und diffusionsgetriebene Prozesse. Die relative Transportrate der aufzutrennenden Stoffe, hängt maßgeblich von ihrer Löslichkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit im Membranmaterial ab. Ein wichtiger Unterschied zu porösen Membranen stellt die Diffusionsbarriere dar. Substanzen gleicher Größe, jedoch mit unterschiedlicher Löslichkeit im Membranmaterial, können so voneinander separiert werden. Dieses Prinzip findet in Gasseparation, Pervaporation, oder der reversen Osmose Anwendung. Übliche Betriebsdrücke der Anwendungen reichen von 10 bis über 100 bar⁵².

4.2 Membranproduktion und Funktionalisierung

4.2.1 Herstellung von Membranen

Neben den intrinsischen strukturellen Unterschieden von Membranen, bietet der Markt auch verschiedene Membrangeometrien an. Unterschieden werden Flachmembranen (engl. *flat sheet*) von Hohlfasermembranen (engl. *hollow fiber*). Beide können sowohl als Reinstoff, als auch aus Kompositmaterial hergestellt werden. Die Membranbildung beider Geometrien folgt den gleichen, in den folgenden aufgeführten Prinzipien.

4.2.1.1 Membranbildung

Die Mechanismen der Membranformation sind umfangreich, weshalb hier nur auf die wichtigsten und für die Arbeit relevanten Herstellungsprozesse eingegangen werden soll. Der Membranbildungsprozess unterscheidet sich je nach Materialart und Verarbeitungsprozedere.

4.2.1.1.1 Sintern, Strecken und Ätzen

Pulverförmige Materialien, sowohl polymeren, als auch keramischen Ursprungs, können in eine Form gepresst oder gegossen und durch sogenanntes *Sintern* mithilfe von Druck und Temperatur miteinander verbunden werden. Polymere Partikelverbunde erreichen so normalerweise Poren in der Größenordnung von Mikrofiltrationsmembranen, keramische Systeme können, durch die hohe Temperaturbeständigkeit (über 700 °C) und in Abhängigkeit ihrer Korngröße auch zu dichten Filmen bis hin zur Anwendung in der Gasseparation formiert werden⁵³⁻⁵⁵. Durch kontrollierte „Streckung“ von polymeren Filmen oder Membranen reißen die Filme oder dehnen sich die Poren und es bilden sich größere Porenstrukturen im Mikrometerbereich^{56, 57}. Mittels *Track-Etching* werden durch beschleunigte, schwere Ionen, gefolgt von einem Ätzverfahren in einer starken Lauge definierte Porengrößen und -formen in einem dichten Film erzeugt⁵⁸. Hierfür werden typischerweise Polymere wie Polyethylenterephthalate oder Polycarbonate verwendet⁵⁹.

4.2.1.1.2 Phasenseparation

Die wohl etablierteste Form der polymerbasierten Membranbildung ist das Prinzip der Phasenseparation, engl. *phase separation*. Der Term wurde von Kesting *et al.* aufgestellt⁶⁰ und ist seither die gängige Bezeichnung für die von außen induzierte Fällung eines Polymers aus einer Lösung. Mittels Phasenseparation können nicht nur symmetrische und asymmetrische Membranstrukturen erzeugt werden, sondern bei hinreichender Prozesskontrolle auch alle notwendigen Porengrößen für Filtrationsprozesse von Umkehrosmose bis zur Mikrofiltration. Es existieren mittlerweile viele Unterkategorien der Phasenseparation, so wird in der Literatur von folgenden Phasenseparationsmechanismen gesprochen:

- *evaporation-induced phase separation* (EIPS)
- *temperature-induced phase separation* (TIPS)
- *vapor-induced phase separation* (VIPS)

- *non-solvent-induced phase separation* (NIPS)

Mulder definierte in seinem Buch „*Basic Principles of Membrane Technology*“ diese vier Mechanismen der Phasenseparation³⁶.

Die NIPS-Methode stellt eine häufig angewandte Präzipitationsform dar. Durch das Einbringen von Nichtlösemittel in die Polymerlösung wird die Lösung destabilisiert und entmischt sich. Über die Konzentration und Viskosität des Nichtlösemittels und der Polymerlösung lässt sich die Diffusionsgeschwindigkeit und somit die Präzipitationszeit steuern. Schnelle Fällung, beispielsweise durch reines Wasser und eine niedrigviskose Polymerlösung, führt zu kleinen Poren an der Kontaktseite mit dem Nichtlöser, aber Makrovoids, also fingerartigen Löchern im Querschnitt der Membran. Eine langsame Fällung hingegen lässt die Nuklei in der polymerreichen Phase wachsen und resultiert in größeren Poren der retentiven Schicht und einer zellulären Schwammstruktur des Querschnittes^{15, 16, 61}. Die Membranformierung durch vollständige Verdampfung von Lösemittel resultiert in einem homogenen Film (EIPS). Der gleiche Prozess wird häufig in Kombination mit NIPS angewendet, indem Lösemittelgemische aus einem flüchtigen niedrigsiedenden (Tetrahydrofuran, Aceton etc.) und einem höher siedenden Lösemittel eingesetzt werden, um die entsprechenden Polymere zu lösen. In dem „Teil“-Verdampfungsprozess evaporiert der Niedrigsieder, es entsteht eine vorgeformte Porenstruktur und das verbleibende Lösemittel wird in einem nachgelagerten Tauchschrift in Nichtlösemittel ausgewaschen. Es entstehen poröse asymmetrische Strukturen. Thermisch induzierte Fällung (TIPS) wird meist durch Kühlung der Polymerlösung realisiert, es empfiehlt sich hier die Lösung nahe des Trübungspunktes (*Cloud Point*) bei erhöhter Temperatur vorzulegen, sodass die Lösung schon bei Raumtemperatur in den phasenseparierten Bereich übergeht und eine poröse Membran bildet. Dampf-induzierte Präzipitation (VIPS) stellt ebenfalls meist eine vorgelagerte Fällung dar, auf die noch ein NIPS-Schritt folgt. Durch Diffusion von fein verteiltem Nichtlösemittel (meist Wasser) in einer Gasphase, die die Membran überströmt, reichert sich die Kontaktseite der Membran mit Nichtlöser an, während das Lösemittel (in diesem Fall ein Hochsieder)

gleichzeitig nicht entweichen kann. Es bilden sich Nuklei in der porösen Struktur, die Lösemittel, Nichtlösemittel und Polymer in variablen Anteilen enthalten. Die Porenformation wird so schon vorgegeben, die endgültige Membranstruktur bildet sich durch die vollständige Fällung in dem anschließenden NIPS-Schritt, in dem durch einen Überschuss von Nichtlösemittel das Lösemittel ausgetauscht wird. Je nach Prozesskontrolle können so symmetrische oder asymmetrische Strukturen erzeugt werden. Besonders lange Verweilzeiten in der Dampfphase führen beispielsweise eher zu symmetrischen Strukturen, während eine kurze Verweilzeit in der Dampfphase, gefolgt von dem Tauchschrift asymmetrische Strukturen erzeugt⁶²⁻⁶⁴. In der aktuellen Membranentwicklung werden die jeweiligen Prozesse oftmals nach ihren Kombinationen oder produktspezifischer Abwandlungen benannt, so zum Beispiel gültig für Membranen, die selbstorganisierte Blockcopolymerstrukturen enthalten und durch anschließende Fällung in Nichtlösemittel in einem SNIPS (S: *self assembled*) Prozess entstehen^{65, 66}. Die Entmischung einer polymerhaltigen Lösung ist bereits vielfach in anderen Arbeiten untersucht worden und mittlerweile gut verstanden. Solange eine Membranlösung also nur zwei Komponenten enthält (Polymer und Lösemittel) ist ihre Strukturbildung in Kontakt mit einem Nichtlösemittel recht gut voraussagbar.

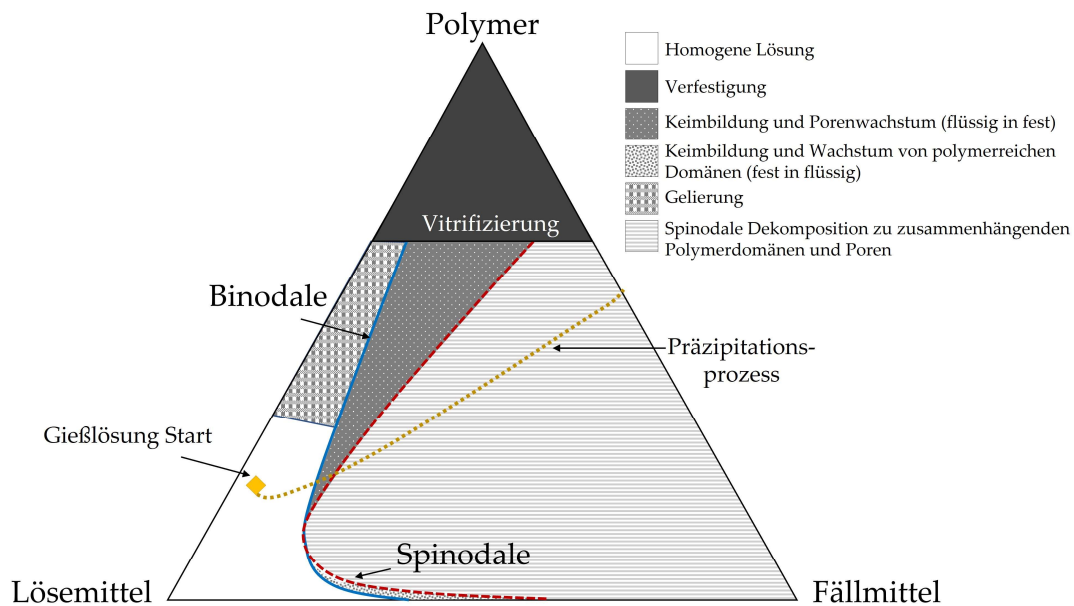


Abb. 6: Ein typisches ternäres Phasendiagramm, welches das Phasenverhalten einer Mischung aus Löse- und Nichtlösemittel für ein Polymer darstellt. Die Binodale stellt die phasenseparierende Grenzfläche dar. Das homogene Einphasengebiet wird durch die Binodale von dem Koexistenzgebiet separiert.

Schematisch dargestellt ist in **Abb. 6** ein ternäres Phasendiagramm, welches das System „Membranlösung“ aus Polymer und Lösemittel in Kontakt mit einem Nichtlösemittel beschreibt. Die Binodale und die Spinodale begrenzen einen Phasenbereich, in dem der Keimbildungs- und Wachstumsprozess der Porenstruktur stattfindet. Während der spinodalen Entmischung in polymerreiche und lösemittelarme Bereiche findet die Präzipitation des Polymers zu zusammenhängenden Polymerdomänen statt, die von Poren umgeben sind. Entlang der Binodalen wechseln die Phasen je nach Ausgangskonzentrationen von homogen zur Gelierung bis hin zur Vitrifizierung, wobei einige Polymere auch in einen kristallinen Zustand übergehen.

4.2.1.2 Membranziehung und Membranspinnen

Die in Kapitel 4.1.1 erwähnten unterschiedlichen Geometrien von Membranen werden mittels zwei unterschiedlicher Herstellungsprozesse gebildet. Flachmembranen sind das Produkt einer Polymerlösung, die mittels Rakel gleichmäßig auf ein Glas oder ein stützendes Vlies aufgetragen wird (großtechnisch werden auch Düsen verwendet, die

für ein ebenmäßiges Zerstäuben der Polymerlösung sorgen), siehe auch **Abb. 7**. Anschließend wird die Glasplatte oder das Vlies mit der Lösung in ein Wasserbad getaucht und so eine vollständige Fällung der Membran gewährleistet. Die entsprechende Geometrie für das jeweilige Modul wird aus dem Vlies herausgestanzt, so werden dann Spiral-Wickel-Module, Flachmembrankassetten oder -platten mit den gewünschten Membranflächen befüllt⁶⁷⁻⁶⁹.

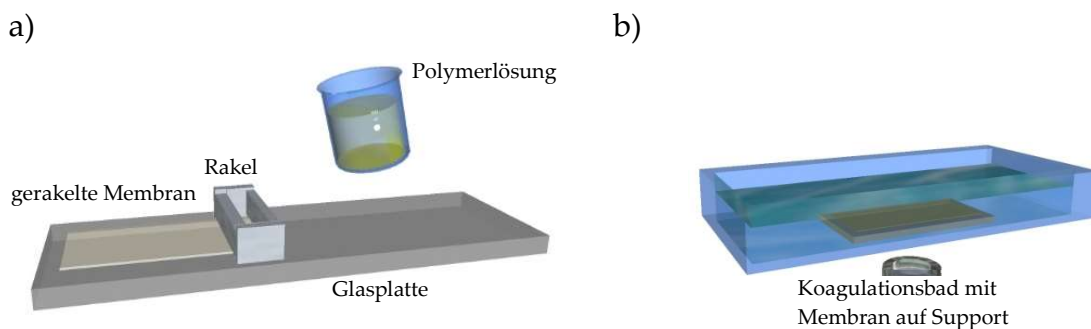


Abb. 7: Flachmembranziehung mittels Rakel auf einem Support (b) und anschließender Präzipitation in Fällbadmedium (b).

Die Herstellung von Hohlfasermembranen erfolgt über einen Spinnprozess mit einer Ringschlitzdüse. Im einfachsten Fall besteht die Düse aus einem Ringspalt, welcher eine Runddüse umgibt. Das Koagulationsfluid wird durch die innere Runddüse geleitet, auch genannt *Lumen*, während die Polymerlösung den Ringspalt passiert.

$$A_{\text{HF-Modul}} = (2\pi r_{\text{RL}} l_{\text{HF}}) n_{\text{HF}} \quad (6)$$

Durch den Kontakt des Lumens mit der Lösung fällt ein Teil der Lösung bereits im Bereich zwischen Düse und Fällbad, dem sogenannten *Air Gap*, aus. Dadurch entsteht der zylindrische Hohlraum der Faser. Die vorgefällte Faser gelangt in das, unter der Düse angeordnete, rotierende Fällbad und wird hier und in nachgelagerten Waschbädern vollständig ausgefällt und gewaschen, **Abb. 8**. Üblicherweise wird die Faser auf einer Haspel aufgewickelt und die Faserbündel nach einer bestimmten Anzahl von Wicklungen geerntet, um anschließend in einem Rohrmodul verbaut zu werden. Die verbaute Membranfläche errechnet sich über den Kapillardurchmesser der retentiven Schicht (r_{RL}) multipliziert mit der Länge der Hohlfasern (l_{HF}) und der

Anzahl an verbauten Membranen (n_{HF}), siehe Gleichung (6). Die so ermittelte Membranfläche kann dann in Gleichung (5) für die Berechnung der Permeanz eingesetzt werden.

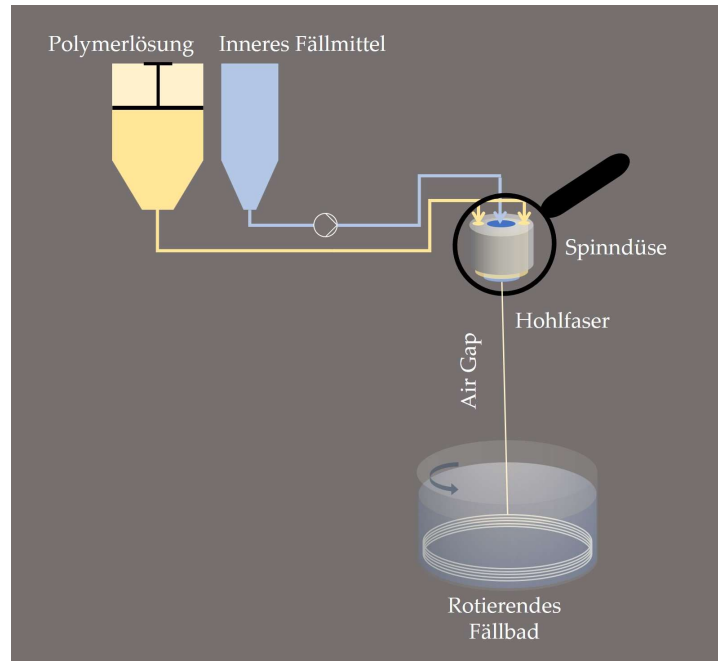


Abb. 8: Schematischer Aufbau eines Hohlfaserspinnprozesses.

Über die Rezeptur des Polymerlösung, dem inneren Fällmittel, Fördermengen, *Air Gap*-Distanz, Spaltbreiten der Düse, den Vorlauftemperaturen oder der Koagulationsbadtemperatur und -zusammensetzung, werden zwei unterschiedliche Fällfronten in der Membran induziert. Für die Membranherstellung gilt es, die Diffusionsgeschwindigkeiten der Phasenseparation von innen und außen gut aufeinander abzustimmen, wenn eine Delaminierung, also das Ablösen des inneren Ringes von dem äußeren Teil der Hohlfaser, vermieden werden soll^{70, 71}.

Die Zusammensetzung des Lumens bestimmt nicht nur die Geschwindigkeit der Präzipitation von innen, sondern auch den damit verbundenen retentiven Porendurchmesser der Trennschicht. Neben den oben genannten Prozessparametern, kann in dem Spinnprozess auch die Düsengeometrie angepasst werden und durch den Einsatz von Mehrfachringschlitzdüsen werden Hohlfasern mit mehreren Schichten hergestellt^{70, 72-78}. Die Motivation für den Einsatz solcher Düsen liegt in den meisten Fällen in einer *in situ* Funktionalisierung der Hohlfasern.

4.2.2 Funktionalisierung von Membranen

Aus den vorangegangenen Kapiteln ist deutlich geworden: Bereits native Membranen sind je nach Materialart und Herstellungsprozess in der Lage gewisse Substanzen von anderen separieren. Im realen Betrieb sind alle Membranen zusätzlich zu ihrer eigentlichen Filtrationsaufgabe, mit den äußeren prozessbedingten Herausforderungen konfrontiert. 1991 hielt Baker in seinem Buch „*Membrane Separation Systems*“ bereits die wichtigsten Forschungsfelder für die sieben Membrantechnologien fest²⁵ und folgerichtig wird seit Jahrzehnten an der Verbesserung der Membranperformance durch gezielte Funktionalisierung gearbeitet. Für die Ultrafiltration wurden damals vier Hauptforschungsfelder zur Verbesserung des Status Quo identifiziert:

- Foulingresistenz
- Langlebigkeit und Kostenreduktion
- Temperatur- und chemische Beständigkeit, Oxidationsresistenz
- Energiesparende Moduldesigns

Unter *Fouling* wird das Verblocken der Poren einer Membran während der Filtration verstanden²⁴. Es wird unterschieden in reversibles Fouling, welches oberflächennah stattfindet und durch gezieltes Rückspülen (*back washing*) der Membran wieder entfernt werden kann. Irreversibles Fouling hingegen betrifft die Stützstruktur der Membran, hinter der Trennschicht⁷⁹⁻⁸¹. Die Substanzen aus dem Feed (Zuckermoleküle, Viren, Proteine etc.) lagern sich an die Poreninnenseiten an und verengen, bzw. verschließen die porösen Kanalstrukturen im Inneren der Membran, siehe **Abb. 9**⁸².

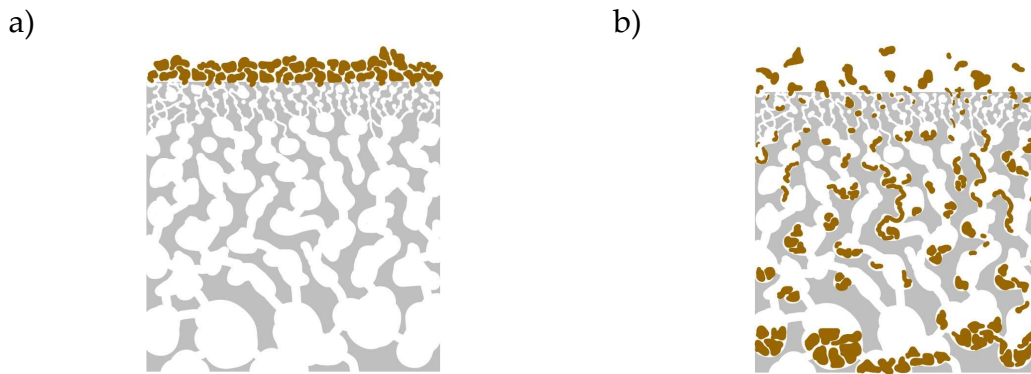


Abb. 9: Schematische Darstellung der oberflächennahen, reversiblen Porenverblockung durch Feeds substanzen (a) und tiefes, irreversibles Fouling durch Eindringen von Proteinen/Zuckern o.ä. in die Stützstruktur der Membran (b).

Eine Wiederbelebung kann, wenn überhaupt, dann nur unter Einsatz von Chemikalien (z.B. Chlor, Ozon oder Peroxid) gelingen. Normalerweise werden Ultrafiltrationsmembranen entweder bei einem konstanten Fluss oder bei einem konstanten Transmembrandruck betrieben. Eine Verblockung der Membran durch Fouling im Realbetrieb wird über den Anstieg des Transmembrandrucks (TMP) bei konstanter Permeanz, oder Reduktion der Permeanz bei konstantem TMP während der Filtration verfolgt. Eine beispielhafte Kurve für diesen Filtrationsverlauf ist in **Abb. 10** dargestellt⁸³.

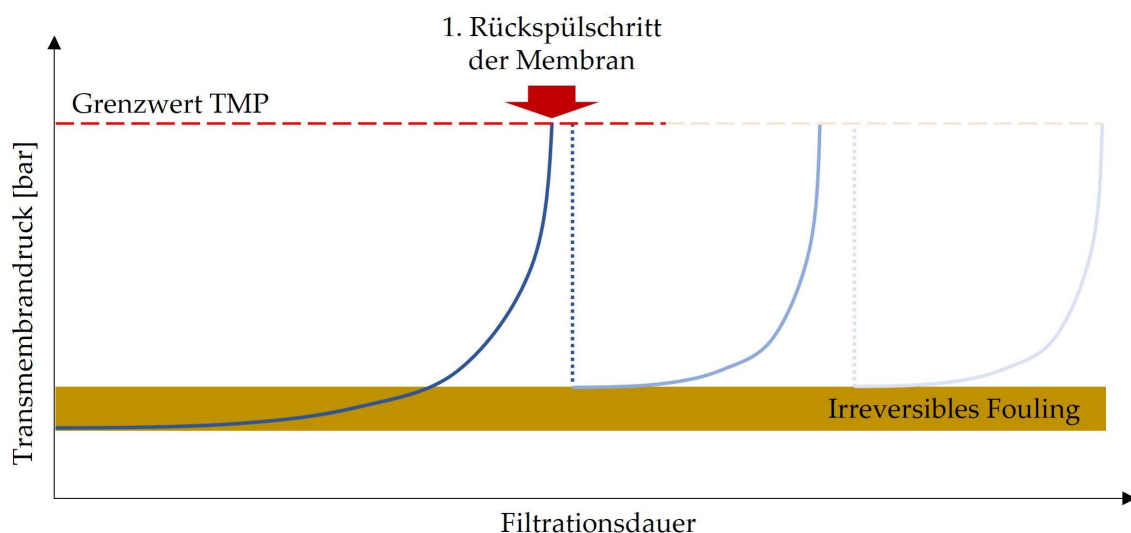


Abb. 10: Typischer Verlauf des Transmembrandrucks (TMP) über die Filtrationszeit. Die Membran wird bis zu einem festgelegten Grenzwert betrieben, daraufhin folgt der Rückspülsprozess, um die Membran wiederzubeleben.

Prozessseitig kann die Tendenz zur Deckschichtbildung durch pH-Kontrolle des Feeds, Vorflockung und den gewählten Betrieb der Module gesteuert werden. Die Konzentrationspolarisation (also die höhere Konzentration von Substanzen in der Nähe der Membranoberfläche im Vergleich zum Feedstrom) kann im *Cross-Flow*, verglichen mit dem *Dead End*-Betrieb, vermindert werden. Durch die ständige Überströmung im *Cross-Flow* werden angelagerte Substanzen wieder aufgeschwemmt und können im Retentatstrom abtransportiert werden. Neueste Hohlfasermembrangeometrien, entwickelt von Tepper *et al.* ⁸⁴⁻⁸⁶, nutzen den Überströmungseffekt, um eine bessere Deckschichtkontrolle zu gewährleisten, indem helikale Strukturen im Inneren der Hohlfaser erzeugt wurden und so eine noch bessere Durchmischung und Verwirbelung des Massestroms generiert wird. Dennoch kann bei einer Filtration nicht ganz verhindert werden, dass nach einer gewissen Filtrationszeit der Transmembrandruck ansteigt oder die Permeanz so gering wird, dass die Membran durch Rückspülprozesse reaktiviert werden muss. So ist es üblich, Membranen im sogenannten Batchverfahren zu betreiben^{42-44, 87}, die Membranen filtrieren also bis zu dem definierten Grenzfluss oder -druck und werden dann reaktiviert - dies wird mehrere Male pro Tag im Realbetrieb wiederholt. Je weniger eine Membran zu Fouling tendiert, desto seltener muss sie einer Rückspülung unterzogen werden, bzw. desto effektiver ist der Rückspülvorgang ^{82, 88}.

Im besten Fall versucht man daher entwicklerseitig eine Verminderung des irreversiblen Foulings zu erreichen, indem eine geeignete Funktionalisierung der Membran stattfindet. In diversen Forschungsarbeiten^{21, 83, 88-95} haben sich drei Haupteinflussfaktoren der Foulingtendenz, bezogen auf die chemische Beschaffenheit einer Membran, herauskristallisiert:

- Oberflächenladung
- Oberflächenrauheit
- Hydrophilie/Hydrophobie

Die Oberflächenladung spielt insbesondere im Zusammenwirken mit Proteinen eine Rolle. Eingangs wurde bereits erwähnt, dass der pH-Wert des Feeds zur besseren

Prozesskontrolle vorgelegt wird- für gewöhnlich wird der pH-Wert leicht basisch eingestellt, sodass enthaltene Proteine (auch an Virusoberflächen o.ä.), entsprechend ihrem isoelektrischen Punkt, negativ geladen sind. Eine ebenfalls negative Ladung der Membran wird sich dann vorteilhaft auf das Fouling auswirken, da sich die negativen Ladungen abstoßen, in wässriger Umgebung außerdem eine Hydrathülle bilden und eine Anlagerung der proteinbasierten *Foulants* so vermindert wird ^{82, 96-98}. Die Rauheit der Membranoberfläche kann zweierlei Effekte haben: Sehr raue Oberflächen bieten allen Substanzen Raum und Nischen, in denen diese angelagert werden können, sie tendieren also eher zur Deckschichtbildung als glatte Oberflächen. Das Gegenteil ist der Fall, wenn die Oberflächen nanostrukturiert sind, das heißt die Rauheit ist so ausgeprägt, dass die Feed-Substanzen an der Oberfläche keinen Halt finden, als biologisches Vorbild dieser Arbeiten dient z.B. der Lotus-Effekt ^{92, 99}. Dadurch, dass poröse Membranen immer einen gewissen Grad an Oberflächenrauheit aufweisen, ist der Entwicklungsspielraum hier limitiert. Bleibt der dritte Einfluss auf das Fouling und das ist eine möglichst hydrophile oder hydrophobe Oberfläche. Ob hydrophil oder hydrophob vorteilhaft ist, hängt von der Hauptkomponente des Feedstroms ab. In den meisten Anwendungen ist diese Komponente Wasser. Im Fall von wässrigen Lösungen sollte die Membranoberfläche möglichst hydrophil sein. Die Hydrophilie sorgt dafür, dass sich die Oberfläche mit Wassermolekülen umgibt, also eine Hydrathülle ausbildet. Die Hülle wirkt gegenüber den Proteinen, Zuckern etc. aus dem Feed thermodynamisch ungünstig und verhindert so ihr Festsetzen an der Membran ^{95, 100-106}. Gleichzeitig fördert eine hohe Benetzbarkeit der Membran auch ihren Filtrationsfluss, da alle Poren zugänglich für die wässrige Lösung sind.

4.2.2.1 Hydrophilisierung | Hydrophobisierung

Diverse Forschungsgruppen beschäftigen sich mit dem Ziel, Membranen zu hydrophilisieren. Hierfür stehen den Forscher diverse Möglichkeiten zur Verfügung, die alle Vor- und Nachteile bergen. Durch Sulfonierung des Matrixpolymers ^{76, 100, 107-}

¹⁰⁹, also der Addition einer hochreaktiven Sulfonsäure (SO₃H) per elektrophiler Substitution an einem Aromaten eines Polymers wie Polyethersulfon oder Polysulfon (PS), durch Austausch eines Wasserstoffatoms, eröffnet zusätzlich zur Hydrophilisierung die Möglichkeit der Reaktion mit weiteren hydrophilen Additiven. Nachteil ist die verminderte Löslichkeit der sulfonierten Polymere in den typischen aprotischen Lösemitteln wie N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), N', N'-Dimethylformamid (DMF) oder N', N'-Dimethylacetamid (DMAc). Durch Nachbehandlung der Membranen mit Plasma ^{102, 105, 110}, E-Beam ¹¹¹⁻¹¹³ oder UV-Strahlung ^{9, 13, 114-117}, werden Radikale für weitere Reaktionen erzeugt und durch Ionisierung von Gasen oder Wasser können funktionelle Gruppen auf den oberen molekularen Schichten der Membran angebracht werden, ohne die Stützstruktur der Membran zu beeinflussen. Die für die Plasmabehandlung geeigneten Gase umfassen unter anderem Sauerstoff, Wasserstoff, Helium, Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid. Die im ersten Schritt erzeugten Radikale an der Membran reagieren mit den ionisierten Gasen weiter, was zu einer Inkorporation von z.B. Sauerstoff als hydrophilisierendes Additiv, führt. Die Erzeugung der Radikale muss gut kontrolliert werden, damit es nicht zu einem Abbau der Polymerketten kommt. Radikalbildung wird sich auch in den Techniken der E-Beam (Elektronstrahl) und UV-Exposition zu Nutze gemacht. Meist wird die Membran hierfür in eine Lösung mit funktionellen Monomeren getaucht, in der durch geeignete Bestrahlung Radikale erzeugt und eine radikalische Polymerisation gestartet wird. Die resultierenden Polymere gehen kovalente Bindungen mit der Membranoberfläche ein, das sogenannte *Grafting*.^{118, 119} Der Grad der Funktionalisierung wird auch als *Degree of Grafting* bezeichnet. Als geeignete Monomere werden in der Literatur diverse Derivate der Acrylate, wie Polyacrylsäuren (PAA), Methacrylsäuren (MAA) und 1-Hydroxyethylmetacrylat (HEMA) ¹²⁰⁻¹²⁴, wie auch Polyethylenglykole (PEG) und deren Copolymere ^{17, 121, 125, 126} genannt. Auch bei dieser Technik gilt es die Radikalbildung gut zu kontrollieren, nicht nur im Hinblick auf den Abbau der Membranmatrix, sondern auch in Hinblick auf die Länge der erzeugten Polymerketten. Sind die funktionellen Additive zu lang,

vermindert dies die Permeanz der Membran¹¹⁶, es gilt also die Balance aus einem hohem *Degree of Grafting*, z.B. durch eine möglichst hohe Monomerkonzentration, und niedrigem Molekulargewicht der Additive, z.B. durch kurze Reaktionszeiten, und einer hohen Additivverfügbarkeit zu halten¹²⁰. Das Beschichten, oder *Coating*^{127, 128} von Membranen ermöglicht eine Vielzahl an Freiheitsgraden in der Funktionalisierung, da prinzipiell alles, was gelöst vorliegt, auf die Membran aufgebracht werden kann. Bei Bedarf werden vorangegangene Techniken zur Verankerung der Additive verwendet. Ähnlich dem Beschichten, bietet auch das Vermischen, oder *Blending*, der Polymerlösung mit funktionellen Additiven eine einfache Möglichkeit die Hydrophilie der Membran zu steigern. Limitiert sind die Forscher hier sowohl durch die Mischbarkeit der Komponenten, es können also nur gewisse Konzentrationen der Additive in den Lösungen untergebracht werden, bevor die Phasentrennung eintritt, als auch durch die Verfügbarkeit der Additive - diese sind in der Lösung homogen verteilt und liegen nicht hochkonzentriert in der Trennschicht vor^{20, 129-131}. Tatsächlich ist das *Blenden* in vielen Arbeiten bereits eine Bedingung der Membranfertigung, so beispielsweise im Einsatz von PVP und PESU^{15, 132, 133}. PVP ist ein hydrophilisierendes Additiv und bleibt bei ausreichend hohem Molekulargewicht in der PESU-Matrix verschlungen, sodass es in der Membran erhalten bleibt, obwohl es wasserlöslich ist. Die Verfügbarkeit der Additive kann im Bereich des Hohlfaserspinnens durch einen *Dual-Layer* Ansatz, also durch ein Spinnverfahren, in dem eine hydrophile Schicht auf die trennaktive Schicht der Membran während des Spinnprozesses aufgebracht wird,^{70, 73, 76, 78, 134-136} verbessert werden.

Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass keine der genannten Techniken bisher einen Durchbruch in der Membranentwicklung bewirkt hat. Bis heute wird an der Verbesserung von Membranen in Hinblick auf Fouling, Fluss, Rückhalt und Prozessstabilität geforscht. Abhängig vom Feedmedium zeigt sich die eine oder andere Modifizierung als wirkungsvoller. Die vorliegende Forschungsarbeit setzt die letzten zwei Hydrophilisierungsmethoden (*Blending* und *Dual-Layer*) als geeignete Modifizierungen ein, da sie effizient und prozessseitig für Hohlfasermembranen gut

adaptierbar sind. Da die Zusammensetzungen der Feedströme besonders in der Wasseraufbereitung höchst variabel sind, ist die Entwicklung einer Membranoberfläche, die für alle Anforderungen optimal ist, schwer realisierbar. Eine schnelle Anpassung bei gleichbleibendem Prozess, durch den Wechsel einer funktionellen Gruppe in den Additiven, kann jedoch für maßgeschneiderte Funktionalisierung für bestimmte Feedströme sorgen und ist daher sehr vielversprechend. Bei allen Techniken im Labor muss abgewogen werden, wie ausschlaggebend und langlebig die Performanceverbesserung der Membran, die meist nur mit einem Medium (BSA, Huminsäuren, o.ä.) getestet wird, im realen Prozess tatsächlich ist.

4.2.2.2 Antibakterielle Eigenschaften

Eine letzte Funktionalisierungsmöglichkeit liegt in der Forcierung antibakterieller Eigenschaften einer Membran. Dies wird meist über die Inkorporierung von Nanopartikeln realisiert. Antibakteriell wirkende Nanopartikel sind zum Beispiel Silber, Kupfer oder Titandioxid. So wird von verschiedenen Forschungsgruppen die Integration von Titandioxid- oder Silbernanopartikeln in den Membranmatrix betrachtet, mit dem Ziel die antibakteriellen Eigenschaften, die durch die Nanopartikel gefördert werden, auch in der Membran nutzen zu können^{12, 89, 137, 138}. Im Falle der Membrantechnik ist eine antibakterielle Eigenschaft der Membran mit zwei Risiken verbunden. Erstens reagieren die Silber-/Kupfer-/Zinkionen mit den schwefel- und phosphathaltigen Aminosäuren im Zellkern und verhindern nur die DNA-Replikation¹³⁹⁻¹⁴¹. Da die Ionen nicht abstoßend wirken, würden sich also weiterhin Bakterien und Viren an der Membran festsetzen, wenngleich das Wachstum einer Kolonie auf der Membranoberfläche verhindert würde. Zweitens ist nicht garantiert, und dies gilt für biomedizinische, wie auch für Trinkwasseraufbereitung, ob die funktionellen Nanopartikel sich mit der Zeit aus der Membranmatrix herauslösen können. Somit wäre nicht nur die funktionelle Gruppe der Membran entfernt, sondern

auch Nanopartikel freigesetzt, die gegebenenfalls toxische Eigenschaften auf den Körper und die Umwelt haben¹⁴²⁻¹⁴⁴. Die Möglichkeit der Modifizierung von Membranen mit antibakteriellen Eigenschaften wird aufgrund der genannten Nachteile in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet, stellt aber bei geeigneter Bindung der Partikel in die Membranmatrix einen vielversprechenden Nebeneffekt dar - antibakteriell wirkende Oberflächen wirken zwar nicht Fouling verhindernd, können aber z.B. bei der Sterilität während der Lagerung von Membranmodulen von Vorteil sein.

5 Materialien und Methoden

Die in diesem Kapitel aufgeführten Methoden, sowie die verwendeten Materialien beziehen sich auf die generellen Techniken und Materialien, die für die Hohlfaserproduktion und Charakterisierung verwendet wurden. Spezielle Methoden und Materialien, die nur für eine der Modifizierungen notwendig waren, sind dem jeweiligen Kapitel dieser Arbeit vorangestellt.

5.1 Materialien

Als membranbildende Polymere wurden kommerzielles Polyethersulfon (PESU, Ultrason[®] E 3010) oder Polyphenylsulfon (PPSU, Ultrason[®] P 3010) in Flockenform mit einem Molekulargewichtsmittel (M_w) von 54 kDa (Bestimmung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), kalibriert auf Polystyrol) und pulverförmiges Polyvinylpyrrolidon (PVP, Luvitec[®] K90, M_w 1400 kDa) gewählt. Beide Polymere wurden von der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Verwendete Lösemittel dieser Arbeit umfassen *N*-methyl-2-pyrrolidon, *N, N'*-Dimethylacetamid und *N, N'*-Dimethylformamid und wurden von Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland) erworben. Als Nichtlösemittel und Additiv wurde Glycerin (99,5 %) von Sigma-Aldrich (München, Deutschland) verwendet. Alle Strukturformeln der Bestandteile für die Membranspinnlösungen sind in **Tabelle 3** dargestellt. Die Nachbehandlung der Fasern erfolgte unter Einsatz von verdünntem Natriumhypochlorit (12 % Cl, aq) und Natriumbisulfit der Firma Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Deutschland). Die Konzentration an freiem Chlor in der Natriumhypochloritlösung wurde mittels Iodometrie vor jeder Verdünnung bestimmt. Alle in der Arbeit verwendeten copolymeren Additive zur Funktionalisierung der Membran, wurden von der BASF SE synthetisiert und in unterschiedlichen Konzentrationen in NMP-haltigen Lösungen zur Verfügung gestellt. Eine Auflistung aller Additive kann **Tabelle 2** entnommen werden. Der Syntheseweg der Additive ist vom Kooperationspartner BASF SE patentiert worden

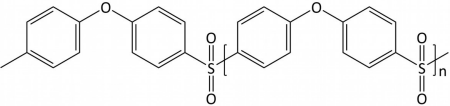
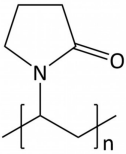
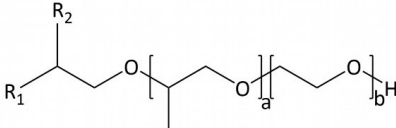
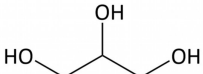
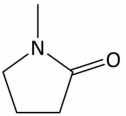
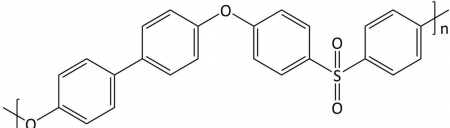
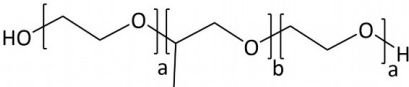
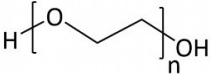
und kann im entsprechenden WO Patent 2016/023765 A1 ¹⁴⁵ nachvollzogen werden. Bei der zugrundeliegenden Polykondensation kommen Dichlorodiphenylsulfon (DCDPS) mit Dihydroxydiphenylsulfon (DHDPS) für PESU-basierte und Dihydroxybiphenyl (DHDP) für PPSU-basierte Additive zum Einsatz. Die unterschiedlichen Reaktivitäten von DHDP und DHDPS limitieren die Umsätze von schwer reaktiven Polyalkylenoxiden, weshalb nicht alle Molekulargewichte mit allen hydrophilen Kombinationen synthetisierbar sind.

Tabelle 2: Alle in dieser Arbeit untersuchten amphiphilen Additive auf Basis von einem hydrophoben Anker aus PESU oder PPSU mit den variablen hydrophilen Einheiten aus Lutensol®, Pluriol® und Pluronic® F175. Die Molekulargewichte der Polyarylethersulfon-basierten Einheiten sind in 1000 Dalton (kDa) dargestellt.

	PESU				PPSU		
	0 kDa	2,5 kDa	7,5 kDa	12,9 kDa	0 kDa	2,5 kDa	7,5 kDa
Lutensol® AT80	X	X	X	X	X	X	X
Pluronic® F127	X	X	X		X	X	X
Pluriol® E 8000	X		X		X		X

Zur Charakterisierung des Rückhalts wurden 50 und 100 kDa Dextran Standards verwendet, sowie Polyethylenglykole der Molekulargewichte 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 20 und 100 kDa von Sigma-Aldrich (München, Deutschland).

Tabelle 3: Strukturformeln der Spinnlösungsbestandteile mit Spezifizierung der hydrophilen Einheiten der amphiphilen Blockcopolymeren zur Funktionalisierung der Membran.

Matrixpolymer	Porenverbinder	Hydrophile Einheit der Blockcopolymeren	Nichtlösemittel	Lösemittel
PESU	PVP	Lutensol®	Glycerin	NMP
				
PPSU		Pluronic®		
				
		Pluriol®		
				

5.2 Methoden

5.2.1 Herstellung polymerhaltiger Spinnlösungen

Alle in dieser Arbeit verwendeten Spinnlösungen basieren auf quartären bis quintären Systemen. Die Lösungen enthalten ein matrixbildendes Polymer (PESU oder PPSU), ein Hilfspolymer (PVP) für die Verbindung der Poren und Förderung der Permeanz, ein Lösemittel (normalerweise NMP) und ein Nichtlösemittel zur Steigerung der Viskosität (Glycerin). Zusätzlich sind allen modifizierten Lösungen Additive beigefügt. Alle Lösungen werden, wenn nicht anders beschrieben, mithilfe eines SpeedMixers vom Typ DAC 800.2 der Firma Hauschild Co.&KG (Hamm, Deutschland) homogenisiert. Für größere Ansätze werden hochkonzentrierte Stammlösungen aus 40 % PESU in NMP und 20 % PVP in NMP vorgelegt, die anschließend in geeigneter Form verdünnt und mit den Additiven angereichert wurden. Für je 10 Minuten werden die vorgelegten Chemikalien bei je 200, 800 und 1200 rpm in dafür vorgesehenen Mischbechern vermischt und gelöst. Anschließend werden die Lösungen für ca. zwei Minuten bei 100 mbar entgast, um Lufteinschlüsse aus der Lösung zu entfernen.

5.2.2 Charakterisierung der Spinnlösungen

5.2.2.1 Viskoelastisches Verhalten

In Abschnitt 4.2.1.1.2 wurde bereits erörtert, inwiefern die Viskosität einer Spinnlösung mit der Porenstruktur einer Membran zusammenhängt. Das viskoelastische Verhalten der Lösungen wird daher mithilfe eines Rotationsrheometers des Typs MCR 502 von Anton Paar, Graz, Österreich untersucht. Zur Untersuchung wird eine Zylindergeometrie gewählt, genannt Searle-Geometrie. 14 mL der Lösung werden in den Zylinder gefüllt, um anschließend die Spindel in die

Lösung einzutauchen und eine Lösemittelfalle an dem Hals der Spindel anzubringen. Die Geometrie kann variabel beheizt und gekühlt werden, innerhalb einer Untersuchung wurde die Temperatur immer konstant gehalten. Um im linearviskoelastischen (LVE)-Bereich der Probe zu messen, wird zunächst ein Amplitudensweep durchgeführt. Hierfür werden Deformationsamplituden im Bereich von 1 – 10 % angefahren und anschließend eine Auslenkung gewählt, bei der die Probe im LVE-Bereich lag. Die ermittelte Amplitude wird nun für den Frequenz-Sweep verwendet. Hier werden Speicher- und Verlustmodul (G' , G''), sowie die dynamische Viskosität η^* in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz aufgenommen. Die Spindel oszilliert mit einer Kreisfrequenz ω von 100 rad/s bis 0,01 rad/s, mit der aus dem Amplitudensweep ermittelten Scheramplitude γ_0 von 10 % in dem Zylinder.

5.2.2.2 Phasenverhalten mittels Trübungspunktanalyse

In den Mischsystemen dieser Arbeit werden immer Lösungen aus mindestens drei Komponenten betrachtet. Um die Phasenseparation und damit die Membranbildung besser verstehen zu können, werden die Lösungen sogenannten *Cloud Point* Messungen, also Trübungspunktanalysen unterzogen. Ergebnis dieser Analyse ist immer ein Punkt im ternären Phasendiagramm, der aussagt, wie weit die stabile Lösung von der Binodalen entfernt ist, also wieviel Prozent Nichtlösemittel toleriert die Lösung, bevor sie in den Bereich der Spinodalen, also der Phasenseparation übergeht. Der Phasenübergang ist immer temperaturabhängig, in dieser Arbeit wurden die *Cloud Points* sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C, analog zur Spinntemperatur, aufgenommen. Der *Cloud Point* wird ermittelt, indem eine definierte Menge Lösung vorgelegt wird. Zu dieser werden sukzessive Wassertropfen von 0,01 g hinzugefügt. Die Lösung wird stetig gerührt und nach jeder Wasserzugabe wird gewartet, bis sich das gefällte Polymer wieder gelöst hat. Erst dann und wenn die Lösung noch transparent erscheint, wird weiteres Wasser zugefügt. Sobald die Lösung eintrübt, ist der *Cloud Point* erreicht. Die zugefügte Menge an Wasser wird nochmals durch Wiegen des Behälters kontrolliert und anschließend wird der Wassergehalt in

Prozent berechnet, siehe Gleichung (7). Dies ist der ermittelte Trübungspunkt. Die Trübungspunkt wird für jede Lösung mindestens fünfmal bestimmt und über den Mittelwert der Ergebnisse berechnet.

$$CP [\%] = \frac{m[\text{Lösung}_{\text{mit Wasser}}] - m[\text{Lösung}_{\text{ohne Wasser}}]}{m[\text{Lösung}_{\text{ohne Wasser}}]} * 100 \quad (7)$$

Typischerweise lassen sich Lösungen gut spinnen, wenn sie 2–4 % von der Phasenseparation entfernt sind.

5.2.2.3 Präzipitations- und Diffusionszeiten

5.2.2.3.1 Transmission

Die tatsächliche Präzipitationszeit einer Lösung kann mithilfe von Transmissionsmessungen detektiert werden. Der Aufbau hierfür ist in **Abb. 11** dargestellt.

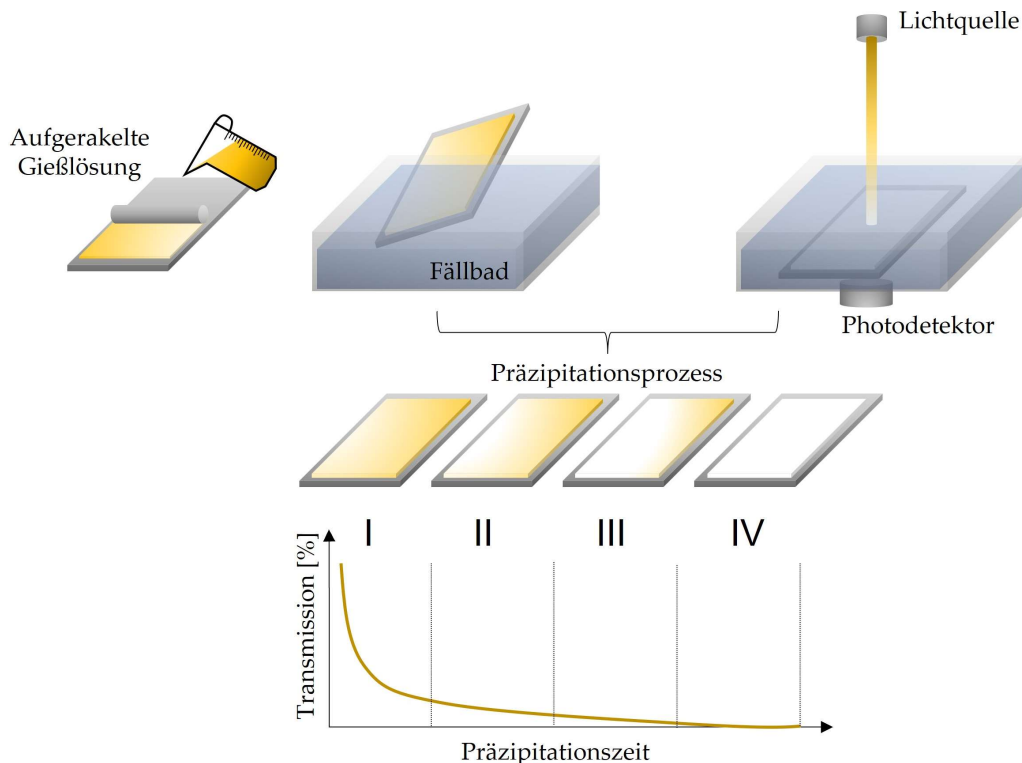


Abb. 11: Experimenteller Aufbau einer Transmissionsmessung zur Ermittlung der Präzipitationszeit von Polymerlösungen.

Eine Glaswanne mit Koagulationsmedium ist auf einem Detektor platziert. Über der Wanne ist eine Lichtquelle mit definierter Wellenlänge, deren Intensität von dem darunterliegenden Photodetektor aufgenommen wird. Der Abstand der Lichtquelle

zum Detektor wird mithilfe einer vollständig ausgefällten Flachmembran auf einer Glasplatte so eingestellt, dass der Detektor kein Licht mehr misst, also der Intensitätswert gleich Null ist. Auf eine Glasplatte wird die Spinnlösung mithilfe einer Rakel definierter Spaltbreite und Ziehgeschwindigkeit (in dieser Arbeit 50 μm und 10 mm/s) aufgetragen und anschließend in die gefüllte Wanne überführt. In der Wanne befindet sich wahlweise Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und Glycerin. Die Addition von Lösemittel ist ebenfalls möglich, wenn die Präzipitationszeit verlangsamt werden soll. Die Glasplatte mit der Polymerlösung liegt nun direkt über dem Photodetektor. Durch die Präzipitation färbt sich die zuvor transparente Spinnlösung weiß und die Intensität des Lichtes, welches am Detektor ankommt, nimmt ab. Die Präzipitationszeit kann mithilfe eines Fits der Datenpunkte und Nullwert der Transmission ermittelt werden.

5.2.2.3.2 Dynamische Lichtstreuung

Diffusionsgeschwindigkeiten von Additiven in Lösung werden mithilfe dynamischer Lichtstreuung (DLS) ermittelt. Hierfür wird ein ALV/CSG-3 Compact Goniometer-System (ALV-Laser Vertriebsgesellschaft GmbH, Langen, Deutschland) mit ALV/LSE-5003 Multiple Tau Digital Korrelator verwendet. Als Lichtquelle dient ein HeNe Laser mit einer Wellenlänge λ von 632,8 nm. Für die Messung werden die Proben in Glasküvetten gefüllt, welche für 30 Minuten bei 60 °C in einem Toluolbad temperiert werden. Die Temperierung erfolgt mit einem Thermostat des Typs Julabo F25 (Julabo GmbH, Seelbach, Deutschland) mit einer Genauigkeit von 0,01 °C. Der Streuwinkel θ ist graduell zwischen 40° bis 140° einstellbar. Die Inkremente in diesem Bereich betragen 5°. Jede Streuung wird zweimal für 120 Sekunden in der jeweiligen Winkeleinstellung aufgenommen. Der Betrag des Streuvektors q korreliert mit der einfallenden Wellenlänge λ und dem Brechungsindex n der Lösung, siehe Gleichung (8).

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (8)$$

Der Brechungsindex von NMP beträgt $n = 1,4569$ und wurde als Referenz genutzt. Die normalisierte Feld-Autokorrelationsfunktion $g_1(q, t)$ kann mithilfe der zeitabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktion (TCF, *time-dependent correlation function*) $g_2(q, t)$ ermittelt werden (Gleichung (9)). Für einen definierten Streuvektor q gilt die Siegert-Relation^{146, 147}, wobei β den instrumentenspezifischen Kohärenzfaktor zwischen 0 und 1 beschreibt.

$$g_2(q, t) = 1 + \beta |g_1(q, t)|^2 \quad (9)$$

Die Feld-Autokorrelationsfunktion $g_1(q, t)$ wird über die Aufnahme des Relaxationsspektrums $H(\tau)$ mit Relaxationszeit t beschrieben, siehe Gleichung (10). Aus den Feld-Autokorrelationsfunktionen werden mithilfe des in Matlab[®] implementierten CONTIN Algorithmus¹⁴⁸ die jeweiligen Relaxationsspektren berechnet.

$$g_1(q, t) = \int_0^\infty H(\tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau \quad (10)$$

Durch Umformen erhält man die Beziehung (11), mit einem konstanten Streuvektor von $24,3 \mu\text{m}^{-1}$ für \hat{g}_2 .

$$\hat{g}_2(q, t) = [g_2(q, t) - 1]/\beta \quad (11)$$

5.2.3 Membranproduktion

5.2.3.1 Flachmembranziehungen

Die in dieser Arbeit hergestellten Flachmembranen wurden zur Vorcharakterisierung mittels Handraket gezogen. Hierfür werden mit einer Spritze 20 mL der jeweiligen Polymerlösung gleichmäßig vor der Rakel auf einer Glasplatte verteilt. Die Rakel hat eine Spaltbreite von $250 \mu\text{m}$ und wird gleichmäßig bis ans Ende der Glasplatte gezogen. Je schneller gezogen wird, desto stärkere Scherkräfte wirken auf die Polymerlösung und desto geringer ist, aufgrund der scherverdünnenden Eigenschaft der Polymerlösung, ihre Viskosität während des Ziehens. Es ist daher sehr wichtig die

Rakel gleichmäßig zu führen, sodass keine Dickenunterschiede während der Ziehung entstehen. Nach zehn Sekunden Äquilibrieren wird die Glasplatte möglichst gleichmäßig und schnell in das Koagulationsbad überführt. Die Flachmembran löst sich im Zuge der Fällung von der Glasplatte und kann danach weiteren Waschsritten unterzogen werden, bevor sie für Charakterisierungen verbaut und verwendet wird. Für den Verbau von Flachmembranen werden Stanzlinge aus den gleichmäßigsten Bereichen der Membran gefertigt. Die Membran wird auf ein Vlies gelegt und in Rührzellen eingespannt, in denen Fluss, Rückhalt und Fouling geprüft werden können.

5.2.3.2 Hohlfasermembranspinnen

Die Herstellung der Hohlfasermembranen erfolgte an einer Spinnanlage, siehe **Abb. 13**, gefertigt vom internen Betriebsmittelbau des Helmholtz-Zentrum Hereon. Das Herz der Spinnanlage ist die Düse, siehe **Abb. 12**, welche in variablen Ringschlitzgeometrien und Größen erworben wurde. Die Düse wird über einen Wasserkreislauf mithilfe von Thermostaten temperiert und von der Polymerlösung gespeist.

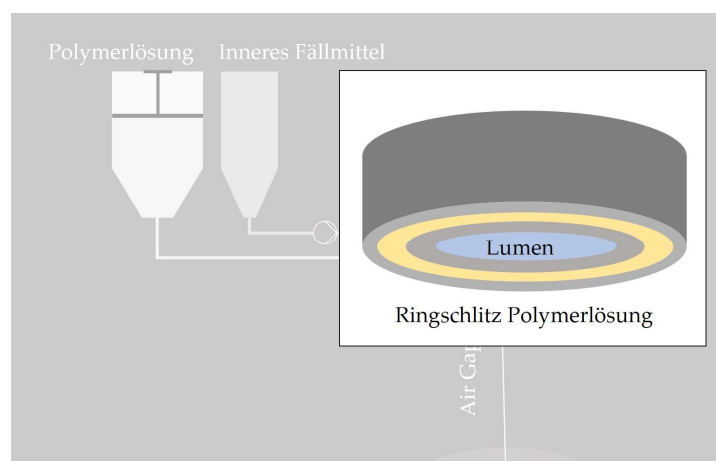
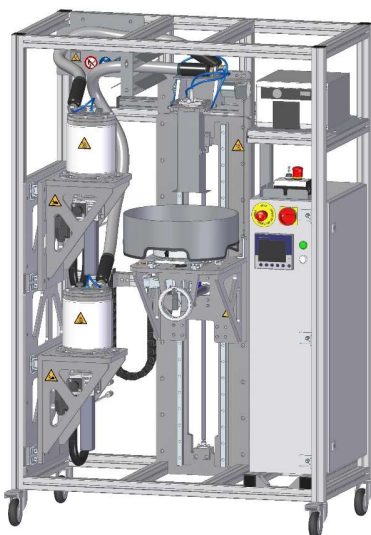


Abb. 12: Schematischer Aufbau einer Hohlkernschlitzdüse mit einem Ringspalt.

Die Lösung liegt in temperierten Vorratsbehältern vor und wird durch ebenfalls temperierte Schlauchleitungen zur Düse geführt. Hier erreicht sie den Ringspalt, in dem die Lösung durch sechs Bohrungen gleichmäßig verteilt wird. Das innere Fällmittel wird von einer peristaltischen Schlauchpumpe angesogen und in die

mittlere Bohrung der Düse geleitet. Die Förderraten von Polymer- und Borelösung können in Inkrementen von 0,5 mL/min, bzw. 0,1 mL/min justiert werden. Bei Austritt aus der Düse beginnt die Fällung des Polymers und die Bildung der Hohlfasermembran. Diese durchläuft das *Air Gap*, in welcher die Gravitation als externe, streckende Kraft auf die Faser wirkt. Mithilfe einer Gewindestange kann das *Air Gap* zwischen Düse und Fällbad stufenfrei variabel eingestellt werden. Das unter der Düse liegende Fällbad ist auf einem sich drehenden Teller platziert. Die Rotation muss der Geschwindigkeit des Faseraustritts angepasst werden, sodass sich die Faser gleichmäßig im Bad ablegt, ohne dass Verschlaufungen entstehen. Da das Fällbad keinen Frischwasseraustausch hat und Lösemittel und Glycerin nach und nach im Fällbad angereichert werden, wird das Fällbad nach 20 Minuten neu vorgelegt. Die Membranen aus einem *Batch* werden zur vollständigen Präzipitation in Behälter mit Frischwasser überführt. So wird garantiert, dass während der ersten Präzipitationsphase im Bad immer möglichst das gleiche Kontaminationslevel herrscht und die Präzipitationszeiten chargenübergreifend vergleichbar sind.

a)



b)



Abb. 13: Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Hohlfaserspinnanlage: CAD-Darstellung (a) und Fotografie (b).

5.2.3.3 Nachbehandlung der Membranen

Zur vollständigen Fällung werden Flach- und Hohlfasermembranen in Frischwasserbädern mindestens über Nacht gewaschen. Der Lösemittelaustausch ist danach zum größten Teil abgeschlossen. Als porenverbindendes Additiv wird in den Lösungen hochmolekulares PVP K90 vorgelegt. Dieses ist mit dem Polymernetzwerk des PESUs derart verschlauft, dass es trotz Wasserlöslichkeit nicht durch Spülen in Waschbädern aus der Membranstruktur gelöst werden kann. Um die Poren der Membran verbinden zu können, muss das PVP wieder aus der Struktur herausgespült werden, weil es als Negativ für die Gänge zwischen den Poren dient. Hierfür werden die Membranen mit Hypochlorit nachbehandelt. Hypochlorit sorgt für eine Degradierung der PVP-Ketten¹⁴⁹⁻¹⁵¹, wodurch die kürzeren Polymere anschließend aus der Membranstruktur herausgespült werden können. Für diesen Prozess werden die Membranen in für zwei Stunden bei 60 °C in 2000 ppm Natriumhypochlorit inkubiert. Der pH-Wert der Lösung wird mit 0,5 M HCl auf 9,5 eingestellt, dies ist wichtig um die Degradierung der PESU-Ketten so gering wie möglich zu halten. Im nächsten Schritt werden die Membranen mit 60 °C warmen, demineralisiertem Wasser gespült. Anschließend wird verbleibendes freies Chlor und eventuell gebildete Radikale durch einen zehnminütigen Waschschrift mit 0,5 % Natriumbisulfit neutralisiert. Mehrmaliges Spülen mit 80 °C heißem, demineralisiertem Wasser soll der Entfernung aller Chemikalienüberstände auf und in der Membran dienen. Zur Verhinderung des Porenkollaps werden die Membranen entweder feucht gelagert oder imprägniert. Die Imprägnierung erfolgt durch Inkubation der Membranen für eine Stunde bei 60 °C in einer Lösung aus Glycerin, Propandiol und Wasser im Verhältnis 1:2:7. Anschließend werden die Membranen bei 50 °C getrocknet und können zu Modulen verbaut, oder steril gelagert werden.

5.2.4 Hydrophilie der Membranoberfläche

5.2.4.1 Kontaktwinkelanalyse

Um Kontaktwinkelmessungen an der inneren und äußeren Oberfläche der Membranen durchführen zu können, werden die Membranen längs aufgeschnitten und die zu untersuchende Oberfläche nach oben ausgerichtet auf einem Objektträger fixiert. Die Untersuchungen werden mit einem Krüss Drop Shape Analyzer DSA100 (Krüss GmbH, Hamburg, Deutschland) durchgeführt. Die *Sessile Drop* Methode, siehe **Abb. 14**, wurde für die Untersuchungen verwendet. Hierbei wird ein Wassertropfen von 5 μL auf die Probenoberfläche abgelegt und der Kontaktwinkel θ_c zur Probe determiniert. Bei einer Benetzung der Oberfläche mit Wassertropfen gilt: Je geringer der Kontaktwinkel θ_{KW} , desto hydrophiler die Oberfläche.

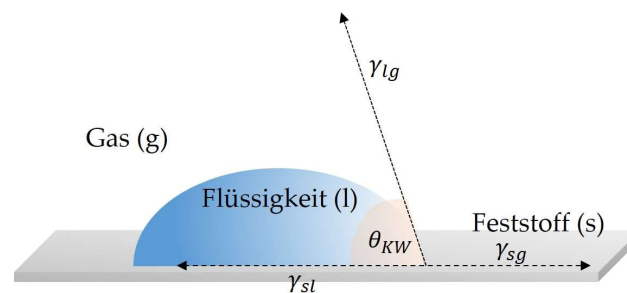


Abb. 14: *Sessile Drop* Technik bei der Kontaktwinkelmessung mit Wassertropfen auf einer Oberfläche.

Um den Einfluss der Porosität der Probe so gering wie möglich zu halten, wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera die 45 Bilder pro Sekunde aufnimmt, zur Analyse des Kontaktwinkels verwendet. Der eigentliche Kontaktwinkel für jede Membranoberfläche wird nach 0,2 Sekunden detektiert und über mindestens fünf Messungen an verschiedenen Stellen der Probe gemittelt.

5.2.4.2 Elementare Zusammensetzung der Oberfläche

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) wird verwendet, um die elementare Zusammensetzung der Membranoberflächen auszuwerten. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefelatomen gibt Auskunft über die zu erwartende Hydrophilie der Membranoberfläche. Es gilt die Annahme: Je

größer das Verhältnis, desto hydrophiler die Oberfläche. Für die Untersuchungen wird ein XPS, Kratos Axis Ultra DLD, der Firma Kratos, Manchester, Vereinigtes Königreich) verwendet. Al-K α dient als Röntgenquelle, die mit 225 W betrieben wird. Die Übersichtsspektren werden mit einer Bandpassenergie von 160 eV, die hochaufgelösten Spektren werden mit 40 eV aufgenommen. Die Spektren sind auf die C1 Bindungsenergie von 284,5 eV kalibriert. Eine Ladungsneutralisation ist für alle Proben notwendig. Die Auswertung erfolgt mithilfe der Software CASAXPS (Version 2.3.18, CASA Software Ltd., Teignmouth, Vereinigtes Königreich). Für die Dekonvolution der hochaufgelösten Spektren wurde eine Untergrundkorrektur nach U2 Tougaard¹⁵² durchgeführt.

5.2.5 Charakterisierung der Membranzusammensetzung und -morphologie

5.2.5.1 Membranmorphologie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) werden Querschnitte und Oberflächenbeschaffenheit der Membranen untersucht. Hierfür wird ein Rasterelektronenmikroskop des Typs FE-SEM, MERLINTM von Carl ZEISS (Oberkochen, Deutschland) mit Beschleunigungsspannungen von 1 – 10 kV verwendet. Die Hohlfasern werden für die Querschnittsaufnahmen in flüssigen Stickstoff getaucht und an einer zuvor platzierten Sollbruchkante gebrochen. Für die Oberflächenanalysen werden die Membranen entlang ihrer Längsseite aufgeschnitten. Die Membranteile werden mit leitfähigem Kohlekleber und doppelseitigen Carbonklebestreifen an den REM-Probenhaltern befestigt, Die beispielhafte Probenpräparation ist in Abb. 15 dargestellt. Zur Minderung der Aufladungseffekte wurden die Proben in einer Hochvakuum-Kleinbeschichtungsanlage des Typs MED 020 der Firma Bal-Tec mit 2 nm Platin beschichtet. Die Analytik der mikroskopischen Aufnahmen hinsichtlich der Porenstruktur, Oberflächenporosität und

Porengrößenverteilung erfolgte mithilfe des Programms ImageJ (Version 1.46r, Wayne Rasband, National Institutes of Health, Bethesda, USA).

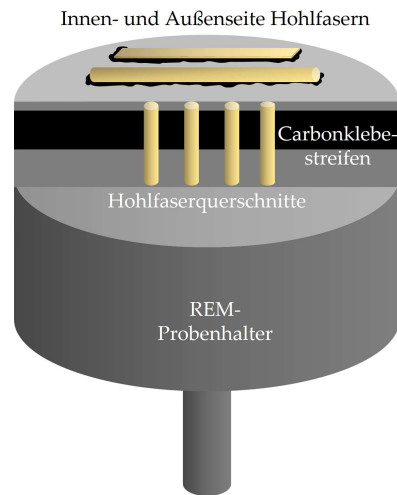


Abb. 15: Beispielhafte Probenvorbereitung an REM-Probenhaltern.

5.2.5.2 Membranzusammensetzung

Eine etwaige Phasenseparation oder die vollständige Mischbarkeit der beteiligten Polymere in der Membran dieser Arbeit wurde durch Auswertung der Glasübergangstemperatur und der thermischen Degradierung beurteilt. Hierfür werden dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) an einem DSC 1 Star System von Mettler-Toledo GmbH (Greifensee, Schweiz) und thermogravimetrische Analyse (TGA) an einem TGA-DSC2 (Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz) eingesetzt. Wenn nicht anders spezifiziert, werden die DSC-Temperaturrampen von 25 – 280 °C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Ungefähr 9 mg der Probe werden in 40 µL Aluminiumtiegel mit perforiertem Deckel vorgelegt. Der erste Heizzyklus stellt die thermische Historie der Probe dar, ab dem zweiten Heizzyklus wird die Glasübergangstemperatur T_G aus den Daten ermittelt. Für die thermogravimetrische Analyse werden 5 – 10 mg der Probe in Aluminiumtiegel mit perforiertem Deckel vorgelegt und mit einer Heizrate von 10 K/min von 30 °C auf 800 °C unter Argon-Atmosphäre erhitzt. Der Masseverlust der Probe wird während der Messung ebenso

detektiert, wie das Gasphasenspektrum mittels gekoppeltem FT-IR-Spektrometer (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie) der Typs Nicolet iS50 von Thermo Fisher Scientific GmbH (Dreieich, Deutschland). Die spektrale Abbildung erfolgt über einen Wellenzahlbereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und wird über acht Messungen gemittelt.

5.2.6 Charakterisierung der Membranperformance

5.2.6.1 Durchfluss

Die Permeanz der Membranen wurde in einem *Dead End* Aufbau aufgenommen, wie in **Abb. 16** gezeigt. Die Membranen werden hierfür in Module verbaut, welche in die Halterungen eingespannt werden. Über ein Druckregelventil wird der Druck vor der Membran auf 2 bar eingestellt, sodass der Transmembrandruck bei 1 bar Umgebungsdruck 1 bar beträgt. Vollentsalztes Wasser dient als Testflüssigkeit, mit der die Membran beaufschlagt wird. Aufgenommen wird die Zeit der Filtration und die Masse des permeierten Wassers. Die Permeanz entsprechend der Gleichung (5) im Abschnitt „Membranen und Membranprozesse“ dieser Arbeit berechnet.

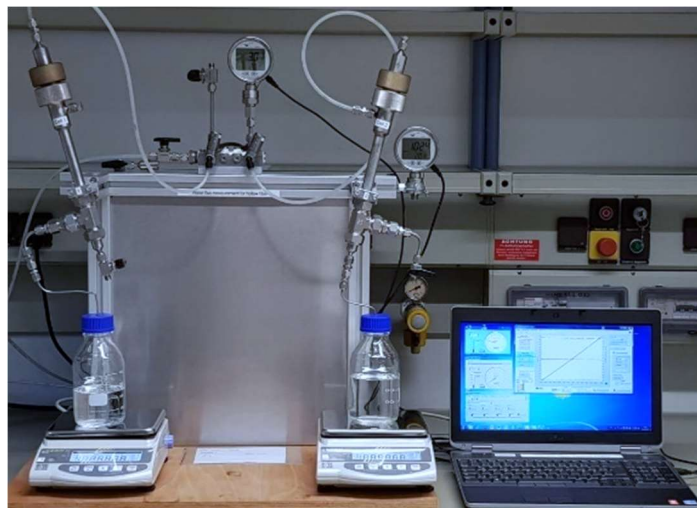


Abb. 16: Aufbau des Probenmessstands zur Untersuchung der Permeanz mit automatisierter Datenaufnahme.

5.2.6.2 Rückhalt

Analog zum Aufbau zur Messung der Permeanz wird auch der Rückhalt der Membran getestet. Als Testflüssigkeit dient hier jedoch kein Reinstwasser, sondern 0,1 – 0,01 % PEG- oder Dextranlösungen unterschiedlicher Molekulargewichte. Die Membran wird mit 0,5 bar Transmembrandruck beaufschlagt und das Permeat nach zehn Minuten Filtrationszeit direkt in ein steriles, mit Septum verschlossenes, Probenfläschchen abgenommen. Feed und Retentat werden ebenfalls beprobt, für die Retentatprobe wird das Retentatventil geöffnet und die ersten 10 mL aufgefangen. Die Konzentrationen des PEGs oder Dextrans in den Proben werden anschließend per Gelpermeationschromatografie bestimmt. Die Messungen werden bei 35 °C unter Zugabe von 0,5 g/L Natriumazid zur Vermeidung von mikrobiellem Wachstum durchgeführt. Als Laufmittel der verwendeten PSS SUPREMA Säulen (100 und 3000 Å) dient vollentsalztes Wasser mit einem Durchfluss von 0,5 mL/min. Vor der Messung wird der Brechungsindexdetektor (RI-Detektor, engl. *refractive index*), Fabrikat Waters 410 von Waters™ Corporation (Massachusetts, USA), auf einen Polyethylenglykolstandard mit enger Molekulargewichtsverteilung in Reinstwasser kalibriert. Relativ zu der Kalibrierung wird anhand der detektierten Intensitäten die entsprechende Konzentration von Feed, Permeat und Retentat berechnet. Entsprechend Gleichung (2) wird hierfür das Verhältnis von Permeat zu Feed berücksichtigt.

5.2.6.3 Fouling

5.2.6.3.1 Dynamisches Fouling

Die Charakterisierung der Membranen mit Blick auf deren Foulingverhalten in Kontakt mit Realwasser erfolgte für einen Teil der Membranen in dieser Arbeit im Rahmen des Verbundprojektes in Kooperation mit der Universität Duisburg–Essen, wo die dynamischen Foulingversuche am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik/Wassertechnik von Arman Kouchaki Shalmani durchgeführt wurden. Die hier beschriebenen Experimente können auch der Publikation von

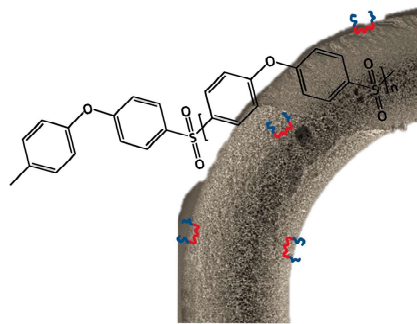
Shalmani *et al.*¹⁵³ entnommen werden und werden hier nur grob umrissen, da sie nicht von der Autorin selbst durchgeführt wurden, die Ergebnisse der Experimente aber der Auswahl geeigneter Additive dienen.

Die Autoren der Studie haben die Hohlfasermembranen für die Foulingversuche in Pilotmodulen verbaut, die im *Dead end*-Modus an einer Convergence Hydra (Convergence, Enschede, Niederlande) betrieben wurden. Das eingesetzte Foulant war ein verdünnter Blumenerdeextrakt, mit einer *total organic carbon* (TOC)-Konzentration von 3,45 mg/L. Der pH-Wert wurde auf 7,6 eingestellt und die Membranen bei konstantem Fluss von 100 L/(m² h) betrieben. Anhand des, mit Bildung des Filterkuchens, steigenden Transmembrandrucks wurde die Foulingintensität ermittelt. Es wurden 24 Filtrations- und Rückspülzyklen gefahren, nach denen eine chemische Reinigung (*chemical cleaning in place*, CIP) folgte.

5.2.6.3.2 Statisches Fouling

Statisches Fouling, bzw. Adsorptionsversuche von Proteinen werden an Flachmembranen in Millipore-Rührzellen (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland) durchgeführt. Die Stanzlinge werden mit einer Proteinlösung aus 1 mg/mL Rinderserumalbumin (*bovine serum albumin*, BSA) in Phosphat gepufferter Salzlösung (PBS) (pH-Wert 7,4) beaufschlagt. Die Membranen werden auf einem Laborschüttler für 24 Stunden inkubiert. Der Überstand wird abgenommen und die Membran zweimal mit PBS-Puffer gewaschen, um unadsorbiertes Protein zu entfernen. Anschließend wird die Reinstwasserpermeanz der Membran nach dem Fouling aufgenommen und mit der Reinstwasserpermeanz vor dem Fouling verglichen. Die Prozedur wird nach definierten Zeitabständen wiederholt.

6 Polyethersulfon (PESU)-basierte Hohlfasermembranen mit amphiphilen Additiven in der Gesamtstruktur



Teile dieses Kapitels wurden in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

Panglich, S., Kouchaki Shalmani, A., Weber, M., Gronwald, O., Berg, P., Heijnen, M., Krug, M., Koti, M., Nahrstedt, A., Abetz, V., Handge, U.A., **Grünig, L.**, Ulbricht, M. und Stratmann, I. Material-Auswahlbox zur Herstellung fortgeschrittener Polymermembranen für die Wasseraufbereitung. *Chemie Ingenieur Technik*, **2019**, 91, 1162-1167. <https://doi.org/10.1002/cite.201900038>

O.G. Martin Weber, MABMEM (Entwicklung einer Material-Auswahlbox zur Herstellung von Hochleistungsmembranen für die Wasseraufbereitung): Abschlussbericht 2020 der BASF SE: Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2016-31.07.2019, Berichtszeitraum: 01.05.2016-31.07.2019, in: B. SE (Ed.) Ludwigshafen, **2020**, p. 45

Grünig, L.; Handge, U.A.; Abetz, V. Entwicklung einer Material-Auswahlbox zur Herstellung von Hochleistungsmembranen für die Wasseraufbereitung (MABMEM). *Technische Informationsbibliothek (TIB)*. <https://doi.org/10.2314/KXP:1686325193>

6.1 Zielsetzung

Im ersten Teil dieser Arbeit werden 9 von 24 Additiven zur Funktionalisierung der Membran durch *Blending* evaluiert, mit dem Ziel das vielversprechendste in der etablierten Polyethersulfonmatrix zu finden. Als Benchmark diente die kommerziell verfügbare Polyethersulfonmembran der Firma Inge GmbH (Greifenberg, Deutschland), die ebenfalls in dem Verbundprojekt beteiligt waren. Durch geeignete Modifizierung der Spinnlösungsrezeptur sollte mit minimalen Änderungen die bestmögliche Performanceverbesserung erzielt werden. Wie in Kapitel 3.2 bereits umrissen, wird sich auf Additive fokussiert, die hydrophilisierend, permeanzfördernd und foulingreduzierend wirken. Anhand vielversprechender Forschungsergebnisse aus diversen Studien zu Polyethylenglykol (PEG) als Additiv^{8, 17, 20, 89, 154, 155}, wurde als funktionelle Gruppe der hier verwendeten Additive ebenfalls PEG eingesetzt. Ähnlich wie beim Einsatz niedrigmolekularer PVPs wird jedoch das niedrigmolekulare und vor allem wasserlösliche PEG in Additivform mit der Zeit der Filtration aus der Membranmatrix herausgewaschen. Dieser Umstand soll durch eine Architekturänderung der PEGs verhindert werden. Eine von der BASF SE patentierte Syntheseroute¹⁴⁵ ermöglicht den Einbau von PESU oder PPSU-Einheiten an die PEGs mit variablem Molekulargewicht der Polyarylethersulfoneinheiten, sowie variablen Wiederholungseinheiten. So kommt eine Bibliothek aus Additiven zustande, die aus hydrophilen PEG-Einheiten und hydrophoben, wasserunlöslichen Polyarylethersulfonblöcken, nach dem Muster aus Abb. 17 besteht. Dargestellt ist die Polykondensationsreaktion von Dichlorodiphenylsulfon (DCDPS) mit Dihydroxydiphenylsulfon (DHDPS) bzw. Dihydroxybiphenyl (DHDP) und Polyethylenglykol-Einheiten zu den jeweils gewünschten Tri- und Multiblockcopolymeren.

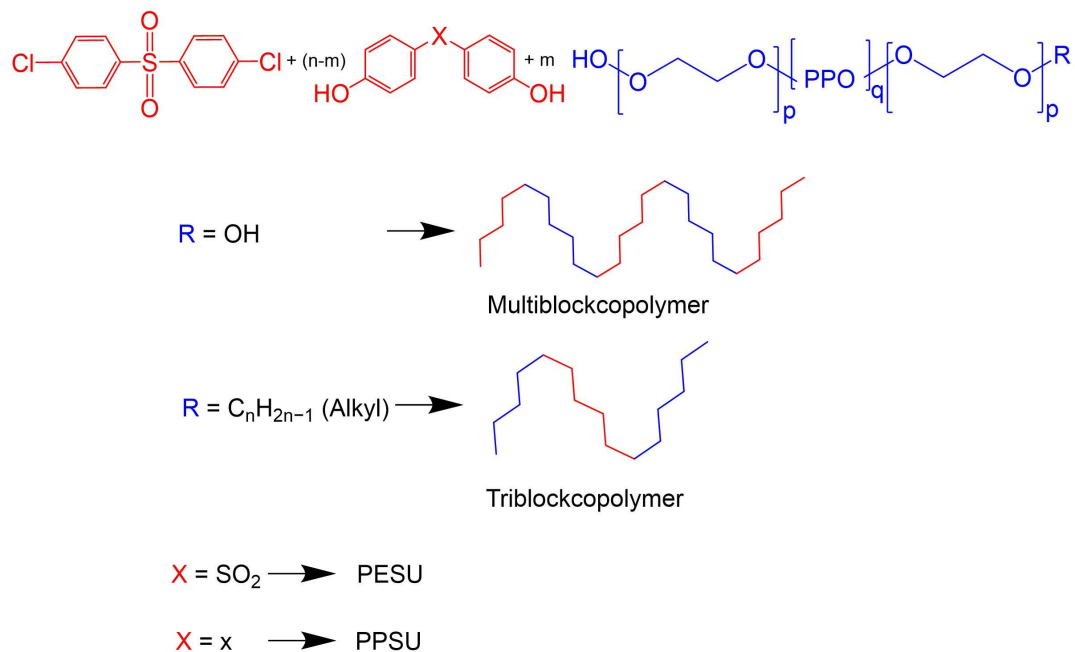


Abb. 17: Schema der Syntheseroute und der Kombinationsmöglichkeiten aus hydrophilen und hydrophoben Einheiten der Additive zu Tri- und Multiblockcopolymeren.

Der nachhaltige Einbau der Additive in die Matrix, ihre Kompatibilität und Verteilung in der Membranstruktur, ihr Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Membran und die Eigenschaften der PESU-Spinnlösungen sollen daher im ersten Abschnitt dieser Arbeit untersucht werden.

6.2 Experimentelles

6.2.1 Materialien

Die Bausteine, aus denen die Copolymere synthetisiert wurden, sind schematisch in **Abb. 18** dargestellt, wobei die hydrophilen Einheiten hinsichtlich ihres mittleren Molekulargewichtes und dem Anteil an Polyethylenglykolen in Prozent spezifiziert werden.

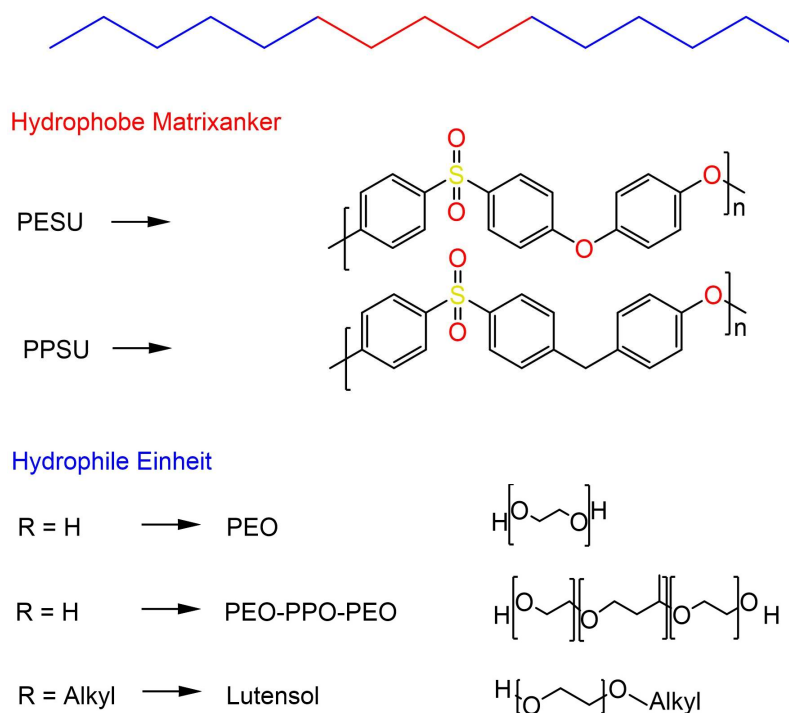


Abb. 18: Schema der Bausteine für die Synthese der Additive.

Die in Kombination mit PESU als Matrixpolymer untersuchten Additive sind in **Tabelle 4** markiert. Es wurden nur diejenigen Additive für das Hohlfaserspinnen eingesetzt, die in einer Vorauswahl durch Flachmembranziehungen des Kooperationspartners BASF SE als synthetisier- und mit PESU lösbar identifiziert wurden. Die höheren Molekulargewichte des PESU-Ankers in Triblockcopolymeren mit Pluriol® waren beispielsweise nicht synthetisierbar, da die Reaktivität des eingesetzten DHDPS so niedrig war, dass höhere PAE-Kettenlängen nicht umsetzbar waren.

Tabelle 4: Auflistung der in Kombination mit PESU eingesetzten Copolymere, als funktionalisierende Additive in der Matrix der Membran.

	Lutensol® AT80	Pluronic® F175	Pluriol® E8000
PESU 0 kDa	X	X	X
PESU 2,5 kDa	X	X	X
PESU 7,5 kDa	X	X	
PESU 12,9 kDa	X		

6.2.2 Untersuchung der PESU-Spinnlösungen

Die Langzeitstabilität, sowie der Einfluss der Additive auf das viskoelastische Verhalten der Spinnlösungen wurde mithilfe eines Rheometers, wie in Kapitel 5.2.2.1 beschrieben, untersucht. Die Spinnlösungen ohne Additiv werden hierfür als Referenz herangezogen und dann mit den additivierten Lösungen verglichen. Zum Vergleich der Spinnlösungen ist der Verlauf des Betrages der komplexen Viskosität in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz aussagekräftig. Die Daten für den Betrag der komplexen Viskosität können wie in Gleichung (12) dargestellt, durch das Cross-Modell ¹⁵⁶ beschrieben werden.

$$|\eta^*| = \frac{\eta_0}{1 + (\omega\tau)^m} \quad (12)$$

Die Schernullviskosität η_0 , die mittlere Relaxationszeit τ und der Exponent m , sind die Parameter des Modells, die durch einen *Least-Squares-Fit* bestimmt werden können. Es wurde gezeigt, dass für die Spinnlösungen die Cox–Merz-Regel ¹⁵⁷ näherungsweise angewandt werden kann. Diese besagt, nach Gleichung (13), dass die im Rotationsversuch gemessene Viskositätsfunktion denselben Kurvenverlauf wie die im Oszillationsversuch aufgenommene komplexe Viskosität $|\eta^*|$ zeigt mit $\dot{\gamma} = \omega$.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad (13)$$

In der Praxis erleichtert diese Beziehung den Messaufwand, da sowohl die Moduln als auch die komplexe Viskosität in einem Frequenz-Sweep dargestellt werden. Diese ist meist gültig, wenn nur mechanische Kräfte in Form von Reibung für das viskoelastische Verhalten der Polymerlösung verantwortlich sind, bedeutet wenn z.B. Wasserstoffbrücken- oder ionische Wechselwirkungen vorherrschen, die Lösungen gefüllt sind oder einen Gel-Charakter zeigen, ist diese Regel nicht anwendbar. Wenn nicht anders angegeben, wurden sämtliche rheologische Untersuchungen an den Spinnlösungen bei 60 °C, entsprechend der Temperatur zur Herstellung der Hohlfasermembranen, durchgeführt. Gleiches gilt für Phasenseparation mittels *Cloud Point* und Diffusionsgeschwindigkeiten der Additive in Lösung mittels dynamischer Lichtstreuung.

6.2.3 PESU-Hohlfaserproduktion

Die für die Hohlfaserproduktion vorgelegten Spinnlösungen folgten den Rezepturen wie in **Tabelle 5** dargestellt. Der Additivanteil in der Lösung betrug demnach 1,6 oder 0,8 g, was einem Feststoffanteil von 8 bzw. 4 % entspricht, wenn 100 % der Additive in die Matrix integriert werden und das PVP durch die Nachbehandlung durchschnittlich zu 70 % aus der Matrix entfernt wird. Die Lösungen wurden in den Polymertank der Spinnanlage überführt und hier bei 60 °C für mindestens zwei Stunden entgast. Zum Anspinnen wurden mindestens 500 mL der Lösung entlassen, um eventuell in den Schläuchen verbliebene Reste des NMPs aus der zuvor erfolgten Reinigung der Anlage zu entfernen. Für jeden Spinnversuch mit einer neuen Spinnlösung wurden die Schläuche mit NMP gespült und der Polymertank auseinandergebaut, gereinigt und trocken vorgelegt. Die Düse wurde nach dem Spinnen ebenfalls mit NMP gereinigt und auseinandergebaut, sodass keine Verunreinigung mit dem zuvor gesponnenen Additiv erfolgen und die Ergebnisse diesbezüglich verfälschen konnte.

Tabelle 5: Spinnlösungsrezeptur mit PESU als Matrixpolymer.

	Masse/ g
PESU	$19 - m_{\text{Additiv}}$
PVP K90	6
Additiv	1,6 oder 0,8
Glycerin	10
NMP	65

Die für jeden Spinnversuch konstant gehaltenen Spinnparameter sind in **Tabelle 6** aufgeführt. Zur Einstellung der Membrangeometrie, heißt Wandstärke und Durchmesser, wurden die Förderraten von Bore- und Polymerlösung jeder Zusammensetzung angepasst. Das Borefluid bestand aus einem Glycerin/Wasser-Gemisch im Verhältnis 2/3 Gew. % und wurde mindestens 4 Stunden vor dem

Anspinnen angesetzt, für 30 min bei 500 rpm gerührt und anschließend stehen gelassen, sodass eventuell gebildete Luftblasen entweichen konnten.

Tabelle 6: Spinnparameter zur Herstellung PESU-basierter Hohlfasermembranen.

Parameter	Einheit	Einstellung
Äußeres Fällmittel	Gew. %	VE*-Wasser (100)
Inneres Fällmittel (Bore)	Gew. %	Wasser/Glycerin (60/40)
Fällbadtemperatur	°C	25
Dope Temperatur	°C	60
Bore Temperatur	°C	25
Düsen Temperatur	°C	60
Düsengeometrie	µm	OD**: 1303 ID: 626 Bore: 319
Air Gap	cm	15

*VE= Vollentsalzt; ** OD: äußerer Durchmesser des Polymerringschlitzes; ID: innerer Durchmesser des Polymerringschlitzes

6.2.4 Charakterisierung der Membranen

Neben den Standardcharakterisierungsmethoden REM, Durchfluss, Rückhalt und Kontaktwinkel, wurden die Membranen in diesem Kapitel auch hinsichtlich der Anreicherung von Additiven in der Oberfläche im Vergleich zum Festkörper charakterisiert. Nukleare Magnetresonanzspektroskopie (NMR), sowie XPS dienten hierfür als Analysemethoden. Die Proben wurden hinsichtlich ihres PEG-Anteils ausgewertet. Um den Vergleich zwischen Oberfläche und Festkörper ziehen zu können, wurden die Membranen für die NMR-Analytik in deuteriertem Chloroform aufgelöst und das Integral vom Signal bei 3,7 ppm gebildet, um den PEG-Anteil des Festkörpers zu berechnen. Der prozentuale Anteil von PEG an der Oberfläche wurde per XPS ermittelt. Hierfür wurden sowohl PESU als auch die Additive in pulverisierter Form auf Iridium gepresst und dienten so als Referenz. Der PEG-Anteil der Membranoberfläche (Innenseite) wurde über das Verhältnis der Intensitäten der

hochaufgelösten O1s, N1s, C1s und S2p-Signale der Membranoberfläche und der Referenzen berechnet.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Einfluss der Additive auf PESU-basierte Spinnlösungen

Die PESU-haltige Referenzlösung verhält sich scherverdünnend, ist also ein Nicht-Newton'sches Fluid. **Abb. 22 a** zeigt den frequenzabhängigen Verlauf der dynamischen Moduln G' und G'' sowie des Betrages der komplexen Viskosität $|\eta^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}/\omega$ (**Abb. 22 b**). Der Verlauf der Speicher- und Verlustmoduln entspricht einer halb-verdünnten Lösung und weist zwei Regime auf. Bei niedrigen Frequenzen ist das Newton'sche Plateau mit einer frequenzunabhängigen Viskosität erkennbar, während bei höheren Frequenzen das strukturviskose Verhalten einsetzt. Ein Fit des Cross-Modells an die Messdaten ergibt für die mittlere Relaxationszeit einen Wert von ca. 0,025 s.

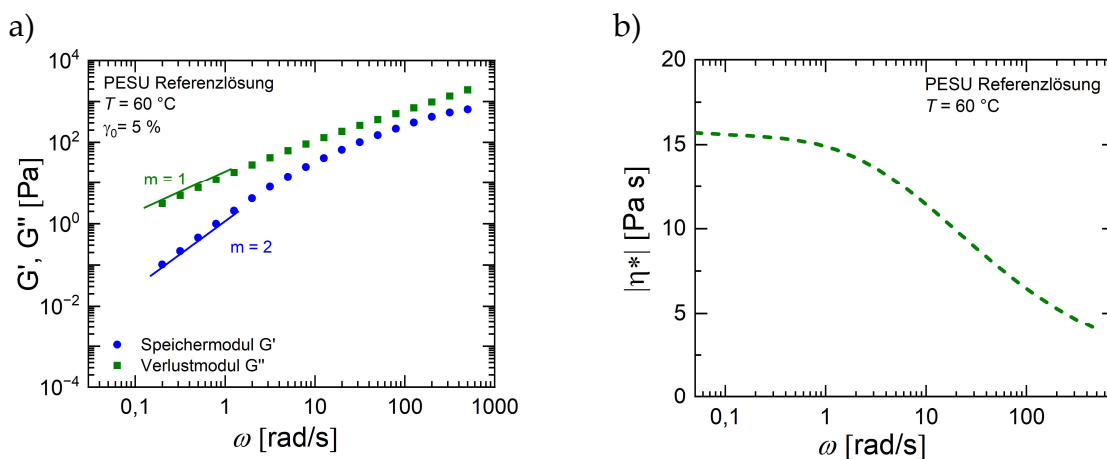


Abb. 19: a) Frequenzabhängige dynamische Moduln $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ und b) Betrag der komplexen Viskosität η^* der PESU-Referenzspinnlösung in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei einer Temperatur von 60 °C.

Bei Polymersystemen ist die Strukturviskosität ein sehr häufiges Merkmal¹⁵⁸. In Ruhe liegen Polymerketten in Schmelze oder höher konzentrierten Lösungen als dreidimensionales Knäuel mit vielen Verschlaufungen vor, engl. *entanglement*, was für ihr strukturviskoses Verhalten eine hohe Viskosität bei niedriger Scherung bedeutet. Wirken aber stärkere Kräfte auf die Ketten in eine Vorzugsrichtung, so linearisieren sich die Ketten und Teile der Verschlaufungen werden gelöst. Die so erlangte Verringerung der intermolekularen Reibungskräfte vermindert den Fließwiderstand und die Lösung wird niedrigviskoser. Die Verschlaufung der Ketten ist reversibel, die Lösung ist also in Ruhe wieder hochviskos. Die Kettenlänge, also das Molekulargewicht, die Verzweigungen eines Polymers, die Konzentration, sowie funktionale Gruppen, die Wasserstoffbrücken- oder Dipolwechselwirkungen ausbilden können, beeinflussen die Viskosität. In Lösung spielt auch die Löslichkeit, also das Vermögen des gewählten Lösemittels, die festen Bestandteile in Lösung zu halten, eine viskositätsbeeinflussende Rolle. Je besser ein Polymer gelöst ist, desto weniger verknäult, bzw. verschlauft liegt es vor¹⁵⁸⁻¹⁶⁰.

Im Falle der Lösung aus PESU und sehr hochmolekularem PVP sind die Verschlaufungen, die durch die Kettenlänge gebildet werden, sowie schwache Wasserstoffbrückenbindungen die von der Amidgruppe im Lactamring des PVPs für das viskoelastische Verhalten von entscheidender Bedeutung. Dies wird deutlich, wenn die Schernullviskosität über die PVP-Konzentration in der Spinnlösung aufgetragen wird, siehe **Abb. 20**. Ab 6 % PVP K90, also 24 % Gesamtpolymeranteil in der Lösung steigt die Viskosität nicht mehr linear, sondern exponentiell an. Grund hierfür ist die räumliche Annäherung der Polymerketten, wodurch die Verschlaufungen zunehmen, die Reibung zunimmt und Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden können.^{158, 159}

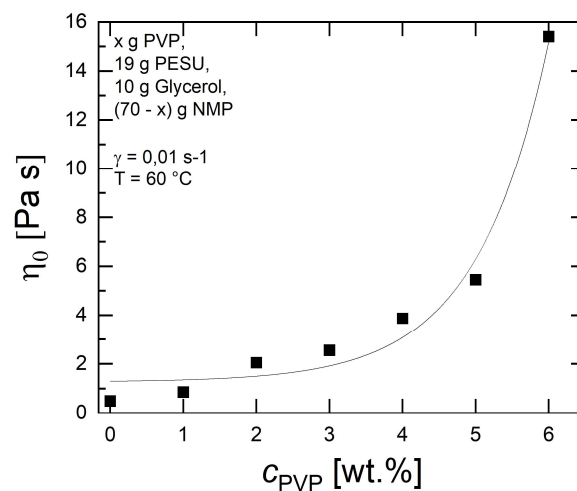


Abb. 20: Schernullviskosität in Abhängigkeit von der PVP-Konzentration in der Spinnlösung.

Die hohe Viskosität ist für die Spinnbarkeit der Lösung und die Geometrie, die die Membran erreichen soll (Schwammstruktur, Wandstärke von ca. 200-250 μm , Innendurchmesser von 900 μm) von hoher Bedeutung. Insbesondere die Schwammstruktur einer Membran hängt direkt mit der Viskosität und der damit verbundenen Präzipitationsgeschwindigkeit zusammen^{16, 161-165}. Wie in Kapitel 4.1.1 bereits dargestellt, bilden niedrigviskose Polymerlösungen durch das schnelle Keimwachstum während des Lösemittelaustauschs sogenannte *Makrovoids* oder fingerartige Fehlstellen in der Stützstruktur. Trotz der Zugabe der Additive sollte die Viskosität also möglichst höher als 10 Pa s sein, um die Bildung der Schwammstruktur der Membran zu gewährleisten. Der Einfluss der Additive auf die komplexe Viskosität ist in **Abb. 22** dargestellt. Die Additive werden zu 1,6 Gew. % der Spinnlösung beigemischt. Durch die Substitution des Matrixpolymers PESU (M_w : 58 kDa) um denselben Gewichtsanteil der niedrigmolekularen Additive, verringert sich auch die Anzahl an Verschlaufungen im Polymernetzwerk, wodurch die Viskosität der Polymerlösungen bei Zugabe der Additiven um 2-5 Pa s sinkt.

In der eingesetzten Konzentration senken die Additive die Viskosität der Lösung zu einem so geringen Teil, dass der Spinnprozess der Referenzmembran ohne Probleme auf die additivierten Lösungen übertragbar sein sollte. Anhand einer Konzentrationsreihe von Pluronic® F127, als Beispieladditiv, konnten Handge *et. al.*¹⁶⁶

in ihrer Studie zeigen, dass der Einfluss der Additive auf die Spinnlösungsviskosität bei höheren Konzentrationen nicht linear viskositätsmindernd ist, sondern in einem *Stress-Overshoot* resultiert. Dies liegt vermutlich an der vermehrten Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol–Dipol-Wechselwirkungen mit Zugabe der Additive, insbesondere durch den Sauerstoff im PEG-Anteil der Additive. Außerdem liegt ab 5 % Additivgehalt in der Lösung eine Phasenseparation vor, was für eine homogene Membranbildung ungünstig ist. Der Einsatz der Additive beschränkt sich dadurch auf unter 5 % und wurde in diesem Kapitel der Arbeit mit 1,6 % als ausreichenden Effekt auf die Performance, konstant gehalten. So befindet sich die Spinnlösung mit jedem Additiv in einem spinnbaren Zustand.

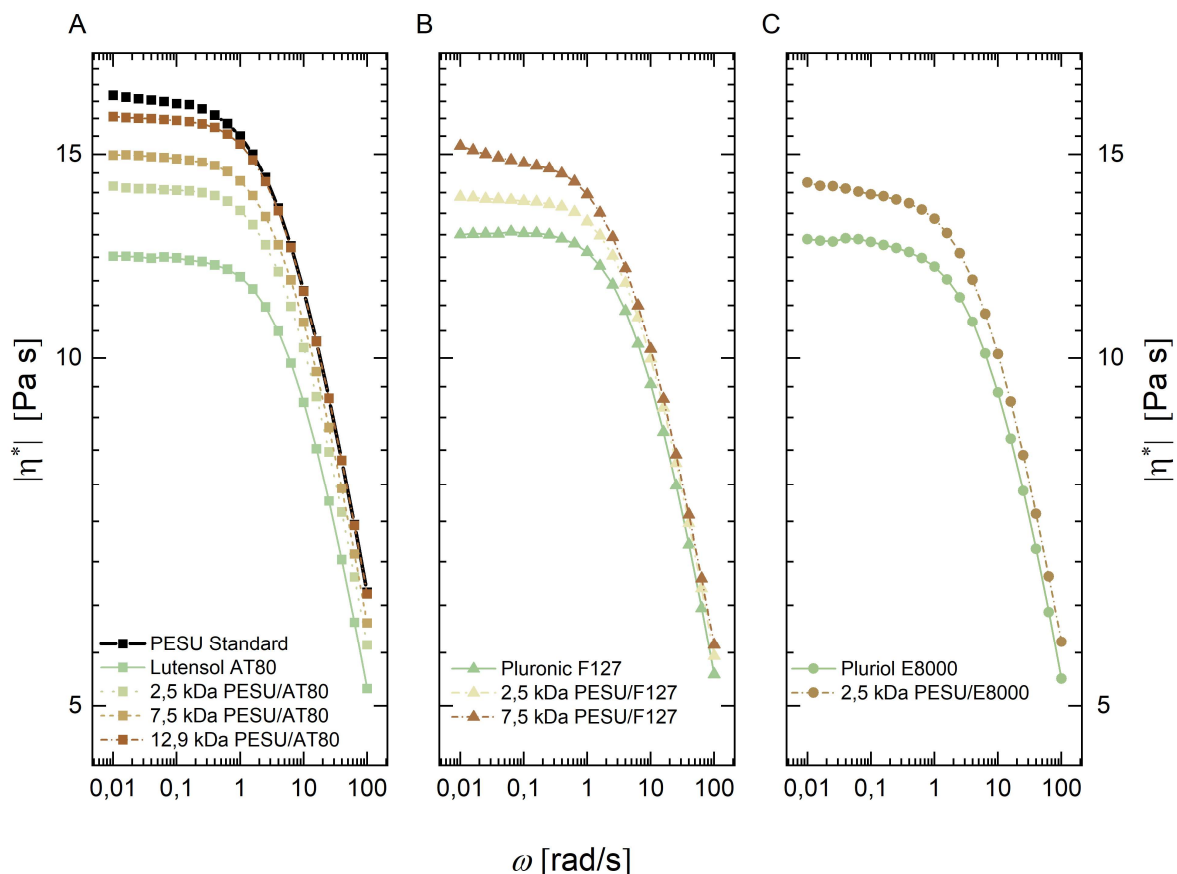


Abb. 21: Einfluss der PESU-Additive auf die Strukturviskosität der PESU-basierten Spinnlösungen.

Der Effekt der einzelnen Additive auf die Viskosität ist in **Abb. 21** genauer beleuchtet. Es wird deutlich, dass die Nullscherviskosität hauptsächlich durch das Molekulargewicht der Additive beeinflusst wird. In **Abb. 21 a** sind die lutensolhaltigen

Additive im Vergleich zu reinem Lutensol® und der unmodifizierten PESU-Standard Spinnlösung als Referenz dargestellt.

Mit steigendem Molekulargewicht des PESU-Ankers steigt auch die Nullscherviskosität. Bei höheren Kreisfrequenzen wird der Viskositätsunterschied zwischen den Lösungen vernachlässigbar. Gleiches gilt für Pluronic® (b) und Pluriol® (c). Häufig hat eine geringere Viskosität zur Folge, dass die Präzipitation, also der Lösemittelaustausch, im Vergleich zu den höher viskosen Lösungen schneller von statten geht. Dies liegt in der beschleunigten Diffusionszeit begründet. Eine schnelle Kinetik in der Fällung fördert die schnelle Ausbildung von polymerarmen Nuklei, was zu größeren verbundenen Poren und einer höheren Permeanz führt¹⁶⁷⁻¹⁶⁹, es ist also zu erwarten, dass die Membranen aus den Lösungen mit den niedrigsten Viskositäten (alle Spinnlösungen mit reinem Additiv) im Vergleich zu den copolymeren Additiven die höchsten Permeanzen zeigen sollten.

Da insbesondere das hochmolekulare PVP dafür bekannt ist^{170, 171}, beispielsweise unter UV-Einstrahlung oder Temperatureinfluss schnell zu degradieren und daher nicht klar war, ob die Lösungen über einen längeren Zeitraum stabil sind, wurde dies anhand eines Timesweeps an der PESU/PVP-Lösung überprüft.

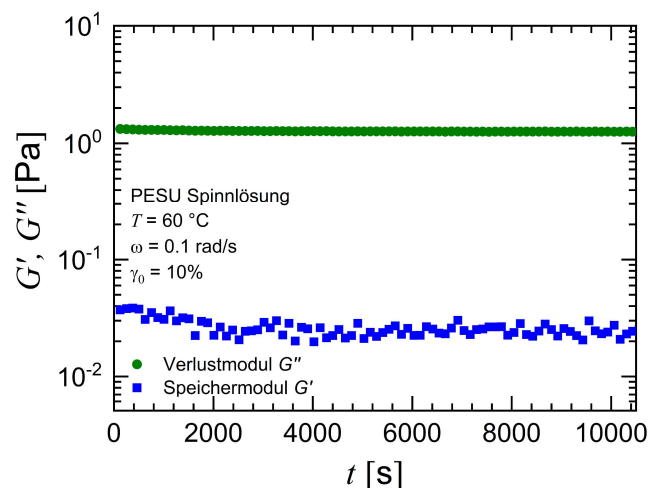


Abb. 22: Langzeitmessung der Moduln in einem Oszillationsversuch über 3 Stunden an der PESU-Spinnlösung.

Die über einen Zeitraum von 21 Stunden konstant gemessenen Moduli bestätigen die Stabilität der Lösungen, siehe **Abb. 22**. In Lösung ist das PVP demnach, trotz thermischer und plastischer Beanspruchung, stabil.

6.3.2 Morphologie der Membranen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Querschnitte, Innen- und Außenseiten der PESU-Standardmembran und der modifizierten PESU-Membranen sind in den Abbildungen **Abb. 23** bis **Abb. 27** dargestellt.

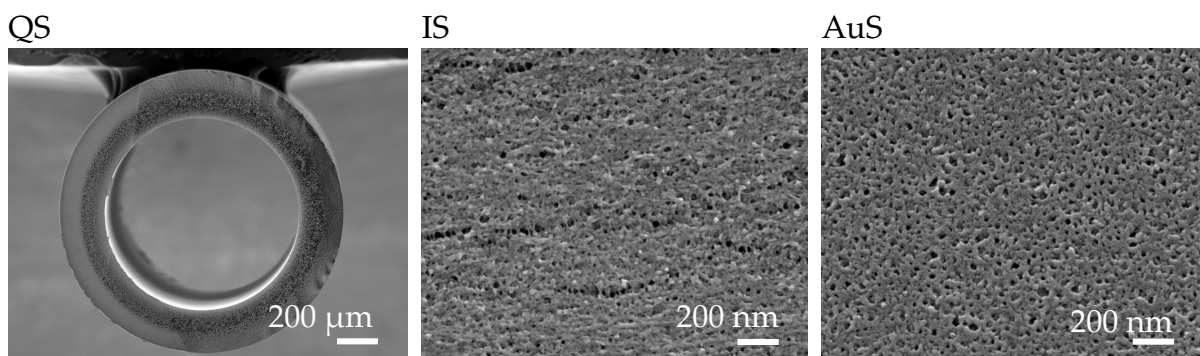


Abb. 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie der unmodifizierten PESU-Standardmembran. Dargestellt ist der Querschnitt (QS), Innenseite (IS) und Außenseite (AuS).

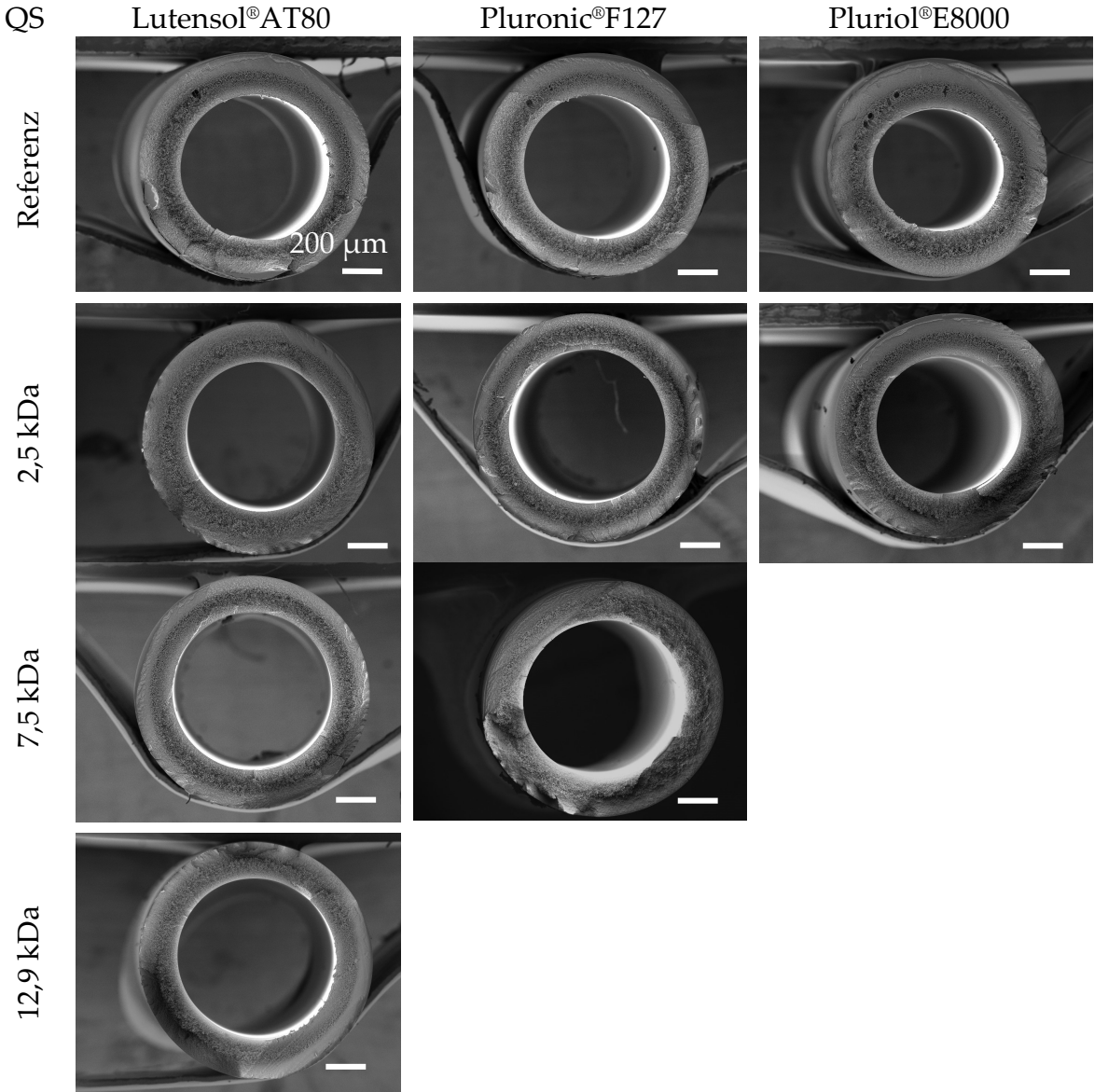


Abb. 24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte (QS) der mit den verschiedenen Copolymeradditiven funktionalisierten PESU-Membranen.

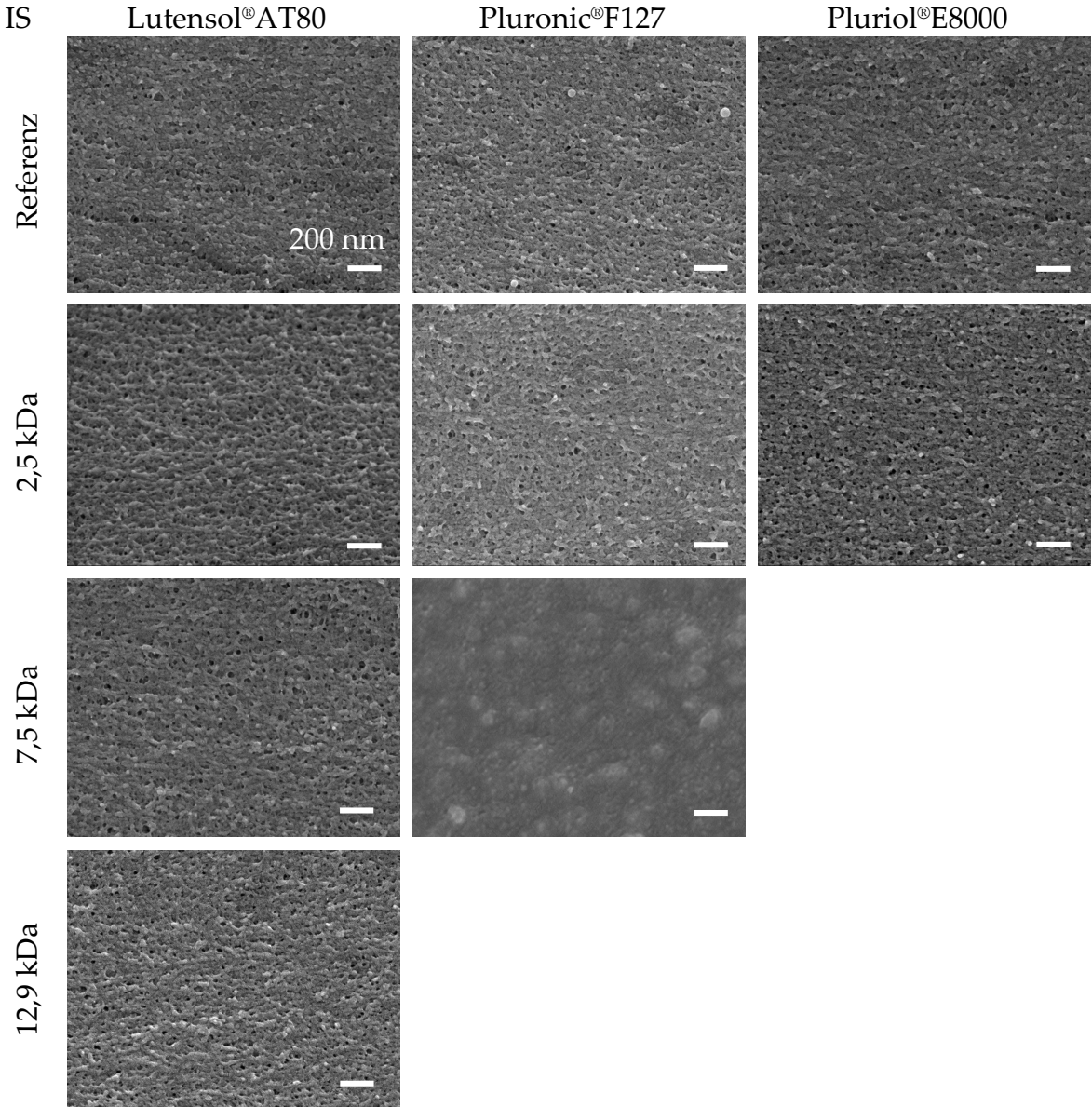


Abb. 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Innenseite (IS) der mit den verschiedenen Copolymeradditiven funktionalisierten PESU-Membranen.

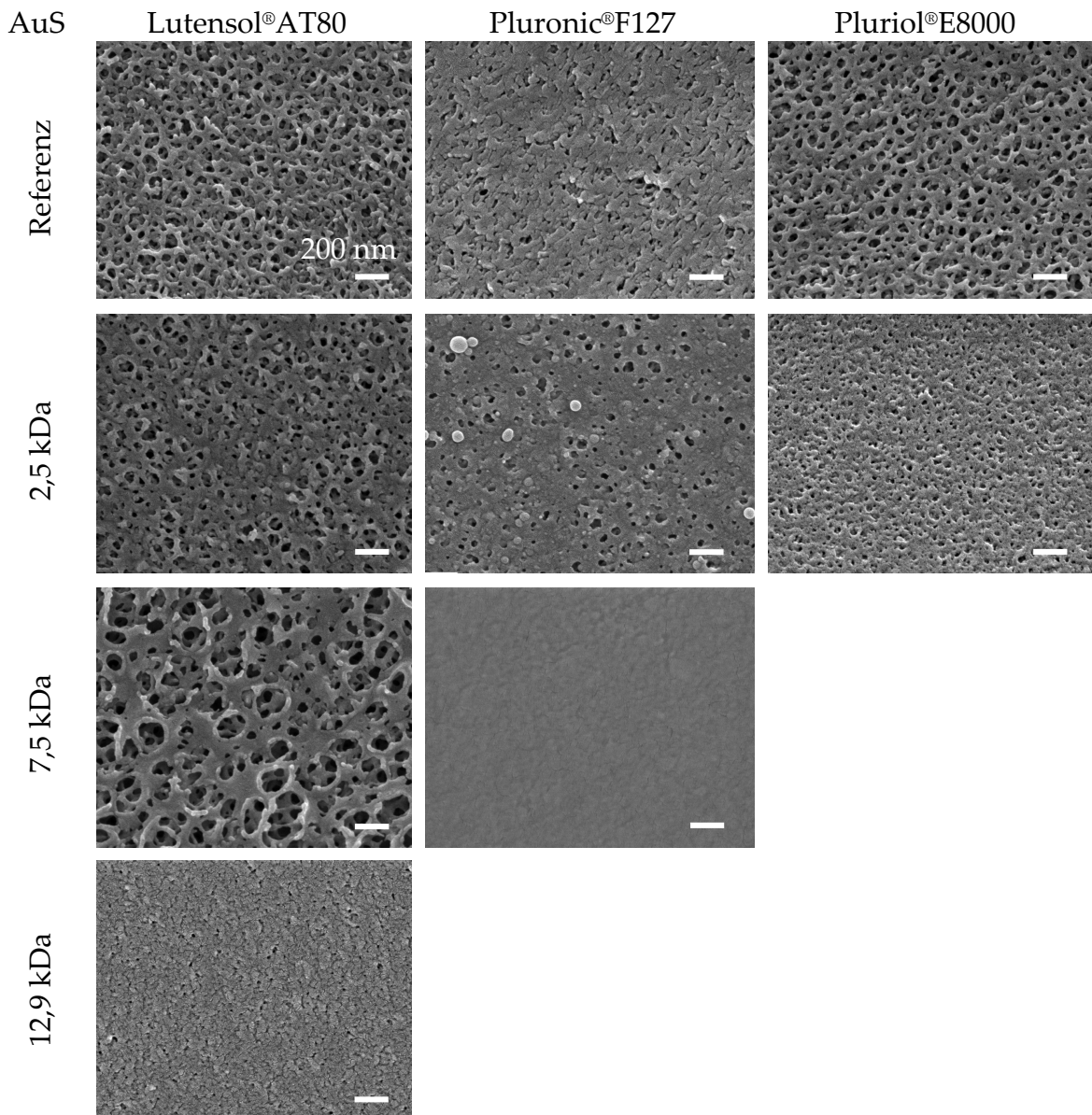


Abb. 26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Außenseite (AS) der mit den verschiedenen Copolymeradditiven funktionalisierten PESU-Membranen.

Ein eindeutiger Trend durch die Additive in Bezug auf die poröse Struktur der Innen- und Außenseite der Membranen ist in der Auswertung nicht auszumachen. Die Porenverteilung ist in **Abb. 27** verdeutlicht. Am ehesten kann eine Verminderung der Porendurchmesser mit zunehmendem PESU-Anker auf der Innenseite an den Daten abgelesen werden, mit Ausnahme des 7,5 kDa PESU-Blocks. Anhand der Porendurchmesser scheinen die PESU(7,5)Pluronic®F127-Fasern eine dichte Trennschicht gebildet zu haben, dies lässt vermuten, dass die Permeanz dieser Membranen sehr gering sein müsste, jedoch entspricht diese Beobachtung nicht den

Daten. Eine Vorhersage über die Permeanz anhand der messbaren Porengröße kann daher nicht stichhaltig getroffen werden.

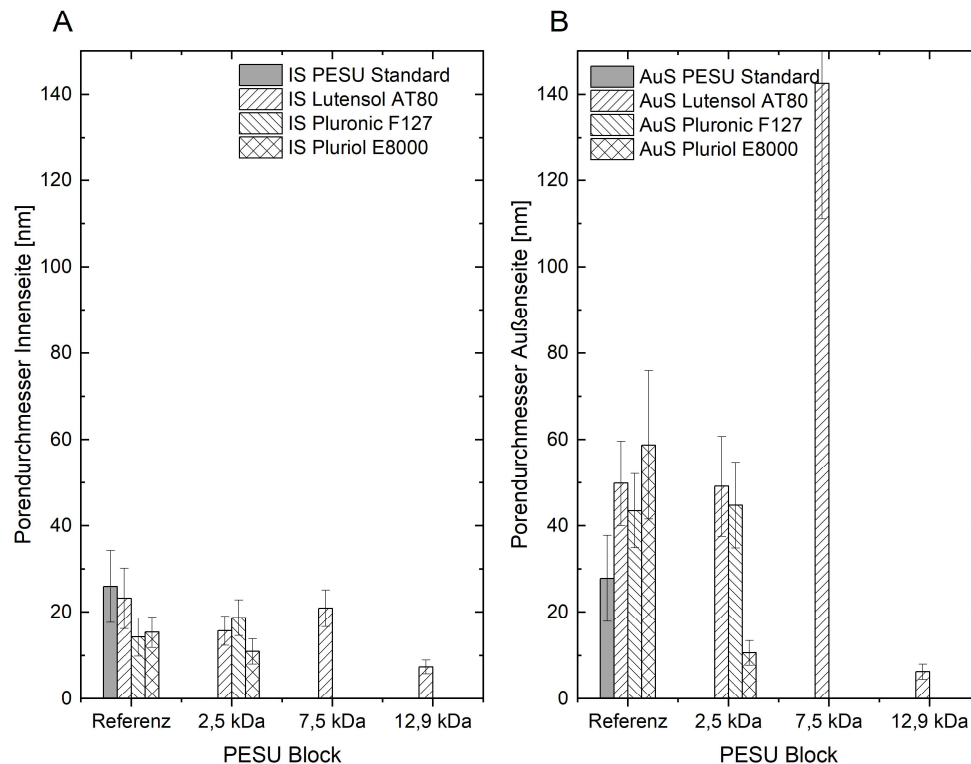


Abb. 27: Porenverteilung der Innenseiten (A) und Außenseiten (B) von Referenzmembran ohne PESU-Block im Additiv und Additiven der Reihenfolge nach mit aufsteigendem Molekulargewicht des PESU-Ankers.

6.3.3 Filtrationseigenschaften

Der Einbau der Additive förderte durch ihre Hydrophilie und die schnellere Lösemittelaustauschkinetik durch ihr geringeres Molekulargewicht die Permeanz der Membranen. Der Einfluss der Additive auf die Filtrationseigenschaften wurde im Kooperationsprojekt MABMEM untersucht¹⁷², die Ergebnisse können **Abb. 28** entnommen werden.

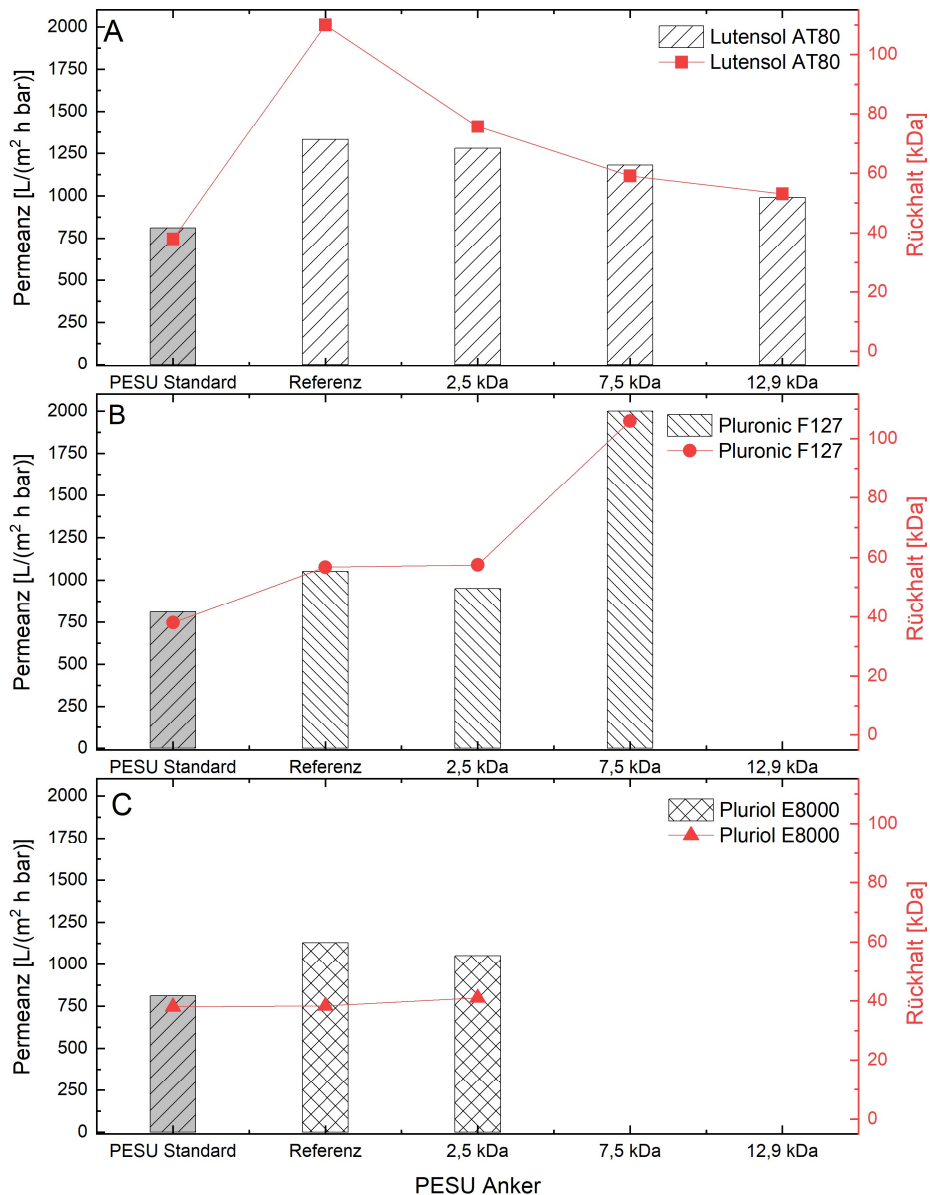


Abb. 28: Filtrationseigenschaften der modifizierten PESU-Membranen im Vergleich zur PESU-Standardmembran.

Im Vergleich zur unmodifizierten PESU-Membran ist der Permeanzgewinn für die Modifizierung mit reinem Lutensol®AT80 am stärksten ausgeprägt. Hier konnte ein Permeanzzuwachs von 24 % gemessen werden. Gleichzeitig sinkt aber auch der Rückhalt, was bei größeren Poren durch den Austausch von hochmolekularem Matrixpolymer mit niedermolekularem Additiv auch erwartbar ist. In geringerem Maße konnte dies auch für die Copolymeren Additive beobachtet werden. Hierbei gilt: Je länger der PESU-Anker, desto geringer der Permeanzanstieg. Die Membranen mit PESU(7,5)/Pluronic®F127 folgen dabei nicht dem Trend. Die hohe Permeanz steht im Kontrast zu den in den REM-Aufnahmen dargestellten Porendurchmessern. Da auch

die *Cut Offs* relativ hoch liegen, könnte es sein, dass die Permeanzen durch Membrandefekte verfälscht wurden. Im Vergleich zwischen den hydrophilen Teilen Lutensol®, Pluriol® und Pluronic® zeigte sich der Effekt der Permeanzsteigerung bei den Lutensol®-haltigen Additiven am ausgeprägtesten. Interessant ist dieser Effekt, wenn der Anteil der PEO-Einheiten, die per XPS-Analyse auf der Oberfläche der Membranen wiedergefunden wurden, betrachtet wird. In Abb. 29 wird deutlich, dass der Anteil von PEO-Einheiten an der Oberfläche besonders für die Referenzadditive ohne PESU-Anker sehr niedrig ist.

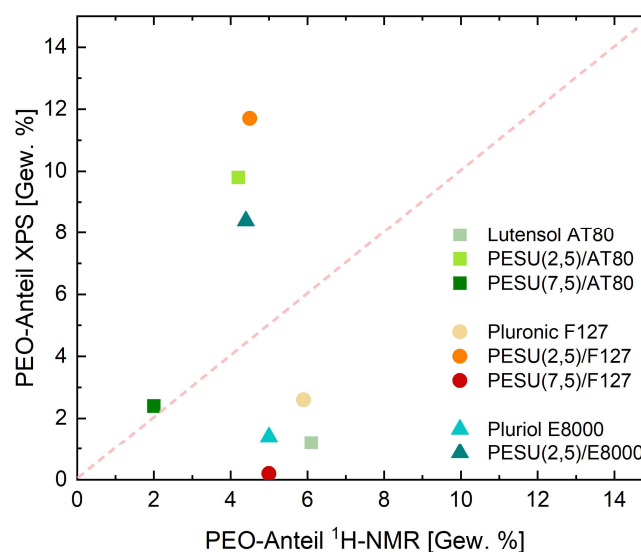


Abb. 29: Mittels XPS-Analyse und $^1\text{H-NMR}$ ermittelter Anteil des Polyethylenoxids auf der Membranoberfläche im Vergleich zur Membranmatrix der modifizierten PESU-Hohlfasermembranen.

Dies legt nahe, dass Additive ohne Anker direkt im Phasenseparationsprozess ausgespült und ins Fällbad gewaschen werden. In jedem Fall wird deutlich, dass das Konzept der Verankerung der hydrophilen Einheiten nur erfolgreich mit dem Einsatz der copolymeren Additive ist. Ziel der Modifizierung war die Verfügbarkeit auf der Trennschicht zu erhöhen. Eine Anreicherung ist hier für alle Additive mit Anker gelungen. Eine Ausnahme hinsichtlich der Anreicherung ist auch hier die PESU(7,5)/Pluronic® -Membran. Während in der Matrix 5 Gew.% PEO vorgefunden wurden, ist an der Oberfläche kein Polyethylenoxid detektierbar. Es wird vermutet, dass eine besonders schnelle Präzipitation des hochmolekularen Multiblockcopolymeres die Migration zur Oberfläche der Membran verhindert. Dass

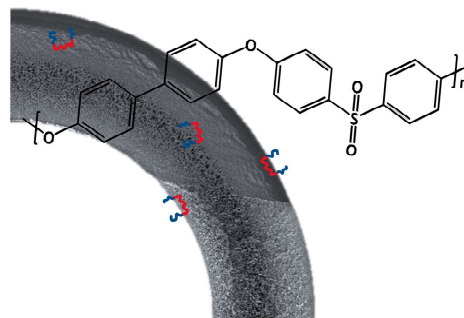
allerdings kein PEO-Anteil an der Oberfläche gefunden wurde, ist auch statistisch gesehen überraschend. Alle Additive mit einem 2,5 kDa PESU-Anker allerdings, reichern sich bevorzugt an der Oberfläche der Membran an, die 7,5 kDa Anker hingegen sind eher in der Matrix verteilt. Ursache hierfür wird die verminderte Diffusionsgeschwindigkeit und erhöhte Präzipitation aufgrund des hydrophoben PESU-Ankers mit höherem Molekulargewicht sein. Die Additive mit 2,5 kDa PESU sind daher besonders geeignet zur Funktionalisierung der Membranen hinsichtlich der Verfügbarkeit der Additive auf der Oberfläche.

6.4 Zusammenfassung

Über die Viskositäten der modifizierten Spinnlösungen lässt sich erfolgreich vorhersagen, welche der Membranen die höchsten Permeanzen aufweisen wird. Lutensol® als einfaches Additiv ohne Anker verringert aufgrund seines niedrigen Molekulargewichtes die Viskosität der Lösungen mit 12 Pa s im Vergleich zur Referenzlösung mit 15 Pa s am stärksten. Aufgrund des beschleunigten Lösemittelaustauschs durch die geringere Viskosität, bilden sich größere Poren, was auch in der Morphologie der Innenseite im Vergleich zu den anderen Membranen erkennbar ist. Mit einer durchschnittlichen Porengröße von 23 nm, liegt die Lutensol®-haltige Membran 10 nm vor den anderen Referenzmembranen. Folgerichtig zeigt die Lutensol®-Referenzmembran mit über 1330 L/(m² h bar) die höchste Permeanz der Referenzmembranen. Die XPS-Messungen an den Oberflächen jedoch beweisen, dass eine Anreicherung an der Oberfläche der Membran nur mithilfe des hydrophoben PESU-Ankers möglich ist. Die Ergebnisse für die Lutensol®-Referenz ist mit nur 5 % detektiertem PEG-Anteil weit unter den Copolymeren-Lutensol®-PESU-Additiven, die mit 10 % ihren höchsten Wert für ein 2,5 kDa PESU-Anker in der gesamten Lutensolreihe stellt. Die Membran der Additivkombination aus AT80 mit 2,5 kDa PESU-Anker zeigt einen MWCO von 110 kDa und gleichzeitig hohe Permeanz von

1330 L/(m² h bar). Im Vergleich der Performancesteigerung durch Pluriol®- und Pluronic®-haltigen Additiven, zeigt sich besonders bei Pluronic® mit langem PESU-Anker (7,5 kDa) als permeanzfördernd (2200 L/(m² h bar)), bei gleichzeitig niedriger Trenngrenze von 110 kDa. In der Kontrolle des PEG-Anteils in der Separationsschicht jedoch sind nur knapp 0,2 Gew.% für die PESU(7,5)/F127-additivierte Membran detektierbar, was im Vergleich zu 12,5 Gew.% für PESU(2,5)/AT80 deutlich geringer war. Interessant ist, dass ein kurzer PESU-Anker (2,5 kDa) auch für Pluronic® zu einem vergleichbar hohem PEG-Anteil in der Separationsschicht der Membran führt (11,8 Gew.%) wie der Spitzenreiter PESU(2,5)/AT80. Dies lässt darauf folgern, dass die Diffusion an die Oberfläche durch die langen PESU-Anker behindert wird und die Additive in der Matrix der Membran gehalten werden, oder die Auswaschung der Additive in der Phasenseparation begünstigt ist. NMR-Analysen vom Bulk bestätigen diese Vermutung der Anreicherung im Bulk für den PESU(7,5)/F127 und die Referenzadditive ohne Anker: Die Membranen haben laut ¹H-NMR einen höheren Anteil von Polyethylenglykolen im Festkörper, als auf der Trennschicht. Die PESU(7,5)/AT80 Membran zeigt weder auf der Oberfläche, noch im Festkörper eine nennenswerte PEG-Anreicherung, sodass davon ausgegangen werden muss, dass das Additiv nicht verfügbar ist und somit ausgewaschen wird. Zusammenfassend und für weitere Funktionalisierungen ist das Additiv für PESU(2,5)/AT80 in den Kriterien Permeanz, Trenngrenze und Hydrophilie von allen getesteten Additiven am vielversprechendsten für die erwünschte Performancesteigerung im Ultrafiltrationsbereich.

7 Polyphenylsulfon (PPSU)- basierte Hohlfasermembranen mit amphiphilen Additiven in der Gesamtstruktur



Teile dieses Kapitels wurden in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

Panglich, S., Kouchaki Shalmani, A., Weber, M., Gronwald, O., Berg, P., Heijnen, M., Krug, M., Koti, M., Nahrstedt, A., Abetz, V., Handge, U.A., **Grünig**, L., Ulbricht, M. and Stratmann, I. Material-Auswahlbox zur Herstellung fortgeschrittener Polymermembranen für die Wasseraufbereitung. *Chemie Ingenieur Technik*, **2019**, 91, 1162-1167. <https://doi.org/10.1002/cite.201900038>

O.G. Martin Weber, MABMEM (Entwicklung einer Material-Auswahlbox zur Herstellung von Hochleistungsmembranen für die Wasseraufbereitung): Abschlussbericht 2020 der BASF SE: Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2016-31.07.2019, Berichtszeitraum: 01.05.2016-31.07.2019, in: B. SE (Ed.) Ludwigshafen, 2020, p. 45

Gronwald, O.; Frost, I.; Ulbricht, M.; Kouchaki Shalmani, A.; Panglich, S.; **Grünig**, L.; Handge, U.A.; Abetz, V.; Heijnen, M.; Weber, M. Hydrophilic poly(phenylene sulfone) membranes for ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, 250, 117107–117117. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117107>

7.1 Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel konnte bewiesen werden, dass sich die copolymeren Additive in die kommerziellen PESU-basierten HF-Membranen integrieren lassen und der PESU- Anker in den Additiven zu einer Anreicherung in der Trennschicht führt. Dieses Konzept soll auf das bisher nicht etablierte Polymersystem Polyphenylsulfon (PPSU) übertragen werden. Wie in Kapitel 3.2 erläutert, ist PPSU durch seine chemische Resistenz und enge Trenngrenze für die Membranherstellung ein vielversprechendes Polymer, allerdings bildet es Porenstrukturen, die für die Ultrafiltration noch wenig durchlässig sind. Durch die Biphenylgruppe ist das Polymer im Vergleich zum PESU steifer. In Lösung und führt dies zu einer höheren Packungsdichte, die resultierende Membran weist enge Poren und tendenziell sprödes Materialverhalten auf ¹⁷³. Durch die Integration der amphiphilen Additive sollen die PPSU-Membranen vor allem höhere Permeanzen und ausgeprägtere Hydrophilie im Vergleich zur unmodifizierten PPSU-Membran zeigen. Die Verblendung der Lösungen orientiert sich am gleichen Prinzip wie in der Arbeit mit PESU. Da PPSU gemäß Löslichkeitsparametern eine schlechtere Löslichkeit als PESU in NMP zeigt, ist das Gesamtsystem auch empfindlicher gegenüber additiven Substanzen und Nichtlösern. So zeigte sich bereits in vorherigen Arbeiten, dass der Gelpunkt von PPSU-basierten Lösungen wesentlich empfindlicher auf Temperatur und Lösungszusätze reagiert ¹⁷⁴. Besondere Beachtung findet daher in diesem Kapitel auch die Spinnlösungsstabilität, ohne die keine Membranspinnprozess im Produktionsmaßstab möglich ist.

7.2 Experimentelles

7.2.1 Materialien

Analog zu den PESU-basierten Additiven wurden auch die PPSU-Additive beim Kooperationspartner der BASF SE im Rahmen des MABMEM Projektes synthetisiert. In **Tabelle 7** sind alle Copolymeren Additivkombinationen mit PPSU-Anker hervorgehoben.

Tabelle 7: Die in Kombination mit PPSU eingesetzten Copolymere, als funktionalisierende Additive in der Matrix.

	Lutensol® AT80	Pluronic® F175	Pluriol® E8000
PPSU 0 kDa	X	X	X
PPSU 2,5 kDa	X	X	
PPSU 7,5 kDa	X	X	X

Wie in Abschnitt 5.1 schon angedeutet, zeigt DHDP in der Additivsynthese eine höhere Reaktivität als DHDPS, was für den Umsatz der weniger reaktiven Polyalkylenoxide wie Pluriol® E8000 die Synthese mit geringem Molekulargewicht des PPSU-Ankers erschwert. Eine Synthese der niedermolekularen PPSU-Anker in Kombination mit Pluriol® ist daher nicht gelungen.

Die Basis- Spinnlösungsrezeptur mit PPSU kann **Tabelle 8** entnommen werden. Wie in der Einleitung schon angekündigt, ist PPSU im Vergleich zu PESU schlechter in NMP löslich, insbesondere Nichtlöser sorgen für ein vorzeitiges Gelieren der Lösungen. Aus diesem Grund wurde das dreiwertige Alkanol Glycerin, durch ein zweiwertiges Alkanol, 1,2-Propandiol, ausgetauscht. Mit einer Hydroxygruppe weniger, wirkt es als etwas schwächerer Nichtlöser und vermindert so das unkontrollierte Gelieren der Lösungen.

Tabelle 8: Spinnlösungsrezeptur mit PPSU als Matrixpolymer.

	Masse/ g
PPSU	19-m _{Additiv}
PVP K90	6
Additiv	1,6
1,2-Propandiol	10
NMP	65

7.2.2 PPSU-Hohlfaserproduktion

Das Spinnen der Hohlfasern erfolgt analog zu den PESU-Rezepturen aus Kapitel 6. Die konstanten Spinnparameter sind die gleichen wie zur Produktion der PESU-Hohlfasern (Tabelle 6), um die Vergleichbarkeit der Membranen zu gewährleisten und unterschiedliche Eigenschaften auf die Materialzusammensetzung zurückzuführen. Auch die Borerezeptur wird bewusst nicht verändert, da diese den größten Einfluss auf die Membraneigenschaften im Bereich der Ultrafiltration hat.

7.2.3 Charakterisierung der PPSU-Spinnlösungen und Membranen

Die viskoelastischen Eigenschaften der Lösungen werden im Rotationsrheometer untersucht, hierbei steht ihre Langzeitstabilität und der Einfluss der Additive in der Lösung im Fokus. Die Untersuchungen finden bei 60 °C statt, da dies der Verarbeitungstemperatur entspricht. Die Morphologie und Leistungsfähigkeit der Membranen wurden nicht abweichend von den in Kapitel 6.2.4 beschriebenen Methoden durchgeführt.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Viskoelastische Eigenschaften und Langzeitstabilität der PPSU-Lösungen

Aufgrund der schlechteren Löslichkeit und damit verbundenen vermehrten Reibung der PPSU-Polymerketten durch die Biphenylgruppe, zeigen die PPSU-basierten Lösungen durchschnittlich 5 Pa s höhere Nullscherviskositäten als die PESU-basierten Lösungen. Der direkte Vergleich der Referenzlösungen ohne Zusatz von Additiven ist in **Abb. 30** dargestellt.

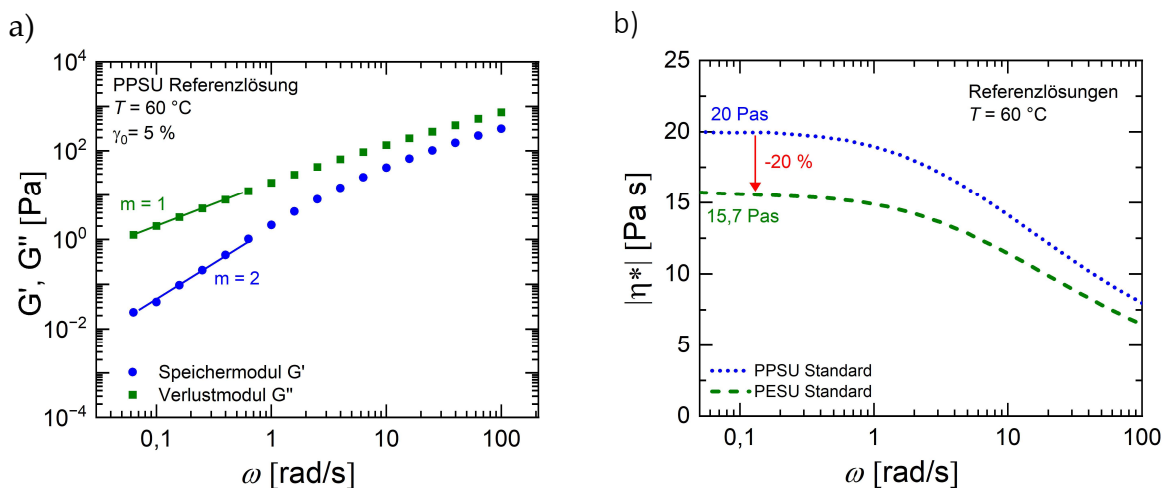


Abb. 30: a) Frequenzabhängige dynamische Moduln $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ und b) Betrag der komplexen Viskosität η^* der Referenzspinnlösungen im Vergleich bei einer Temperatur von 60 °C .

Mit Zugabe der amphiphilen Additive ergibt sich für PPSU ein anderes Bild hinsichtlich des Einflusses der Additive auf das viskoelastische Verhalten der Lösungen als für PESU: Niedrigmolekulare Additive ersetzen höhermolekulares Basispolymer, wodurch normalerweise die Nullscherviskosität aller Lösungen mit Additiv im Vergleich zur Referenzlösung sinkt. Innerhalb einer Additivreihe stimmt diese Gesetzmäßigkeit auch, **Abb. 31** zeigt, dass gilt: Je kleiner das Additiv, desto niedrigviskoser die Lösung. Doch vergleicht man die copolymeren Additive mit 7,5 kDa PPSU-Ankerblock, haben alle Additivlösungen dieses Typs eine höhere Nullscherviskosität als die Referenzlösung ohne Additiv. Zur Erinnerung: Das eingesetzte PPSU hat ein Molekulargewicht von ca 60 kDa, das längste hydrophile

Segment im Blockcopolymer ist Pluronic® mit 14 kDa. Die eingesetzten Additive sind Tri- und Multiblockcopolymer, Lutensol® und Pluriol® bilden Triblockcopolymer, während Pluronic® an zwei Enden substituiert wird und in Kombination mit den PAE-Enden, Multiblockcopolymer formt. Bei einem Molekulargewicht von 3,5 kDa des reinen Lutensol® AT 80 kommt man rechnerisch für das kürzeste Additiv mit 7,5 kDa PPSU Anker und zwei Lutensoleinheiten des PPSU(7,5)-Lutensol® auf 14,5 kDa. Die höhere Viskosität muss also einen anderen Grund als vermehrte Reibung durch Kettenverschlaufungen bei höherem Molekulargewicht haben. Diese Vermutung wird auch deutlich im Vergleich der komplexen Viskositäten aller PPSU 7,5 kDa Anker in Kombination mit den hydrophilen Einheiten der Additive, siehe **Abb. 32**.

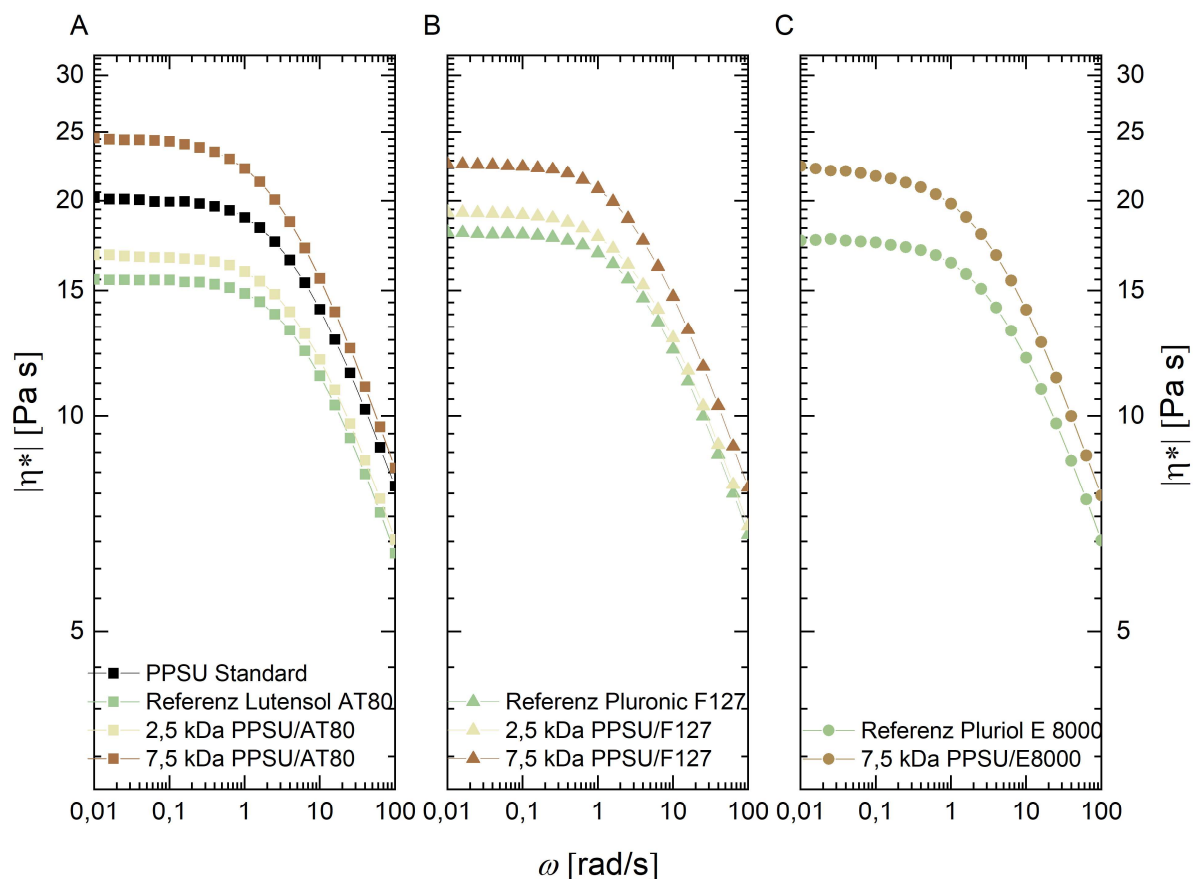


Abb. 31: Einfluss der Additive auf den Betrag der komplexen Viskosität über die Kreisfrequenz. Schwarz dargestellt ist die PPSU-Standardlösung, die keine Additive enthält. A) zeigt alle Lutensol®AT80-basierten Additive, B) alle Pluronic®F127-basierten Additive und C) die Pluriol®E8000 Referenz im Vergleich zum Copolymer mit 7,5 kDa PPSU-Block.

Ein Hinweis für eine Erklärung kann in der Veröffentlichung von Handge *et. al*¹⁶⁶ gefunden werden, die ebenfalls im Rahmen des MABMEM Konsortiums entstanden

ist: In einer Lösung aus PESU, PVP K90 und NMP wurden 1–7 % des Additivs PESU(8,6)/Pluronic® vorgelegt, ab 5 % Additivgehalt mit gleichzeitiger Reduktion des Matrixpolymers- analog zur Vorgehensweise in dieser Arbeit- kann eine Phasenseparation beobachtet werden. Diese führt in den rheologischen Untersuchungen zu einem sogenannten *stress overshoot*, gefolgt von einem *stress undershoot* und deutet auf das Aufbrechen von Phasenübergängen durch die Scherung hin. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Handge *et al.*, kann hier noch keine Mischungslücke beobachtet werden, doch die Ausrichtung der langkettigen PPSU-Anker-Additive findet schon vor der kritischen Konzentration statt und sorgt vermutlich in der Lösung für Reibung randomisierter Grenzübergänge, die durch die Additive entstehen. Warum diese Übergänge bevorzugt bei langkettigen PPSU-Segmenten auftreten, bleibt künftig aufzuklären.

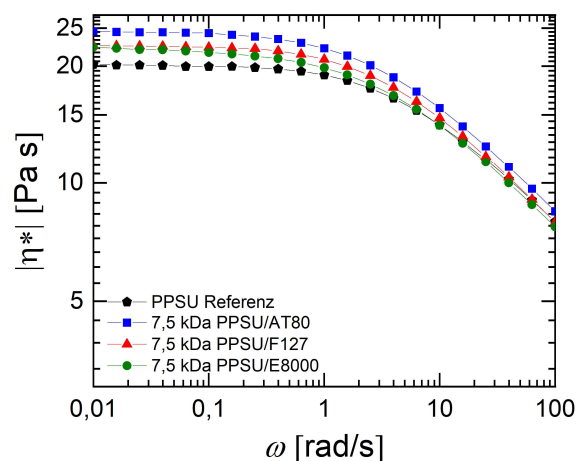


Abb. 32: Zusammenfassung der komplexen Viskositäten über die Kreisfrequenz von Lösungen mit 7,5 kDa PPSU/Hydrophile Einheit im Vergleich zur Referenz-PPSU Lösung.

In der Handhabung der Lösungen stellte sich heraus, dass die Lösungen nicht über mehrere Monate lagerstabil waren. Alle PPSU-basierten Lösungen gelierten bei Raumtemperatur und unter Luft- und Lichtausschluss nach spätestens sechs Monaten zu festen Blöcken in ihren Behältern. Eine exemplarische Versuchsreihe an PPSU-Lösungen mit und ohne Nichtlöser zeigt die bevorzugte Gelierung in Gegenwart von Nichtlösemittel, siehe Abb. 33. Die Alterung wurde aus Zeitgründen durch Lagerung in einem Vakuumofen bei 60 °C künstlich beschleunigt, da es sich hierbei nur um einen Prinzipienversuch handelt, der die Gelierung nicht quantifizieren oder kinetisch

begleiten soll. Die Ursprünge und Gründe dieses Verhaltens von PPSU in Lösung werden in Kapitel 9 dieser Arbeit eingehend untersucht. Da die Spinnbarkeit bei rascher Verarbeitung nach der Herstellung der Lösungen nicht beeinträchtigt ist, wird das instabile Verhalten der PPSU-Lösungen in diesem Kapitel akzeptiert.

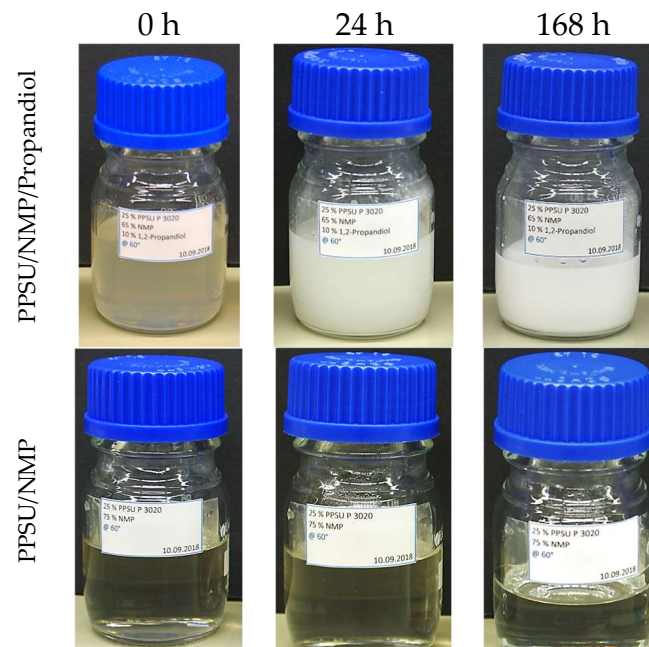


Abb. 33: Stabilitätstest von 25 %igen PPSU-Lösungen mit Propandiol als Nichtlöser (obere Reihe) und ohne Propandiol (untere Reihe) bei 60 °C.

7.3.2 Morphologie der Membranen

Die Spinnbarkeit der Membranen war vergleichbar zu den PESU-Lösungen und alle Additive ließen sich gut verarbeiten. Die Querschnitte der Membranen sind in **Abb. 35** und die innere und äußere Porenstruktur in **Abb. 36** und **37** dargestellt. Mit längerem PPSU-Anker wird deutlich, dass die innere Porenstruktur (**Abb. 38**) dichter und glatter wird. Dies deutet normalerweise auf eine geringere Durchlässigkeit der Membran und damit verbundene Permeanzreduktion hin. Die engere Porenstruktur ist im Einklang mit den Erwartungen aus den rheologischen Daten von den Spinnlösungen. Eine höhere Viskosität führt meist zu Membranen mit kleineren Poren, da die Polymere in Lösung bereits enger gepackt, die Reibung zwischen den Ketten erhöht ist und das Keimwachstum durch das Eindringen des Fällmittels

durch die dichte Packung der Polymere behindert wird. So entstehen feine Schaumstrukturen und eine dichte Trennschicht in der Innenseite der Membran.

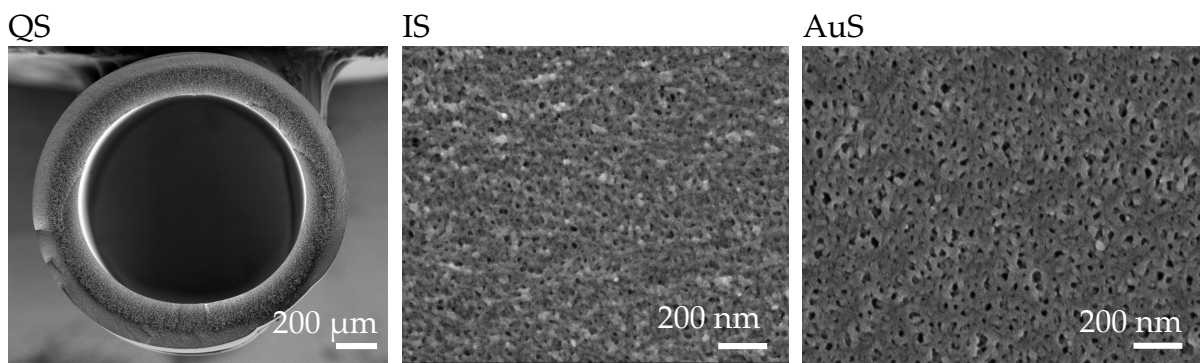


Abb. 34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie der unmodifizierten PPSU-Standardmembran. Dargestellt ist der Querschnitt (QS), die Innenseite (IS) und die Außenseite (AuS).

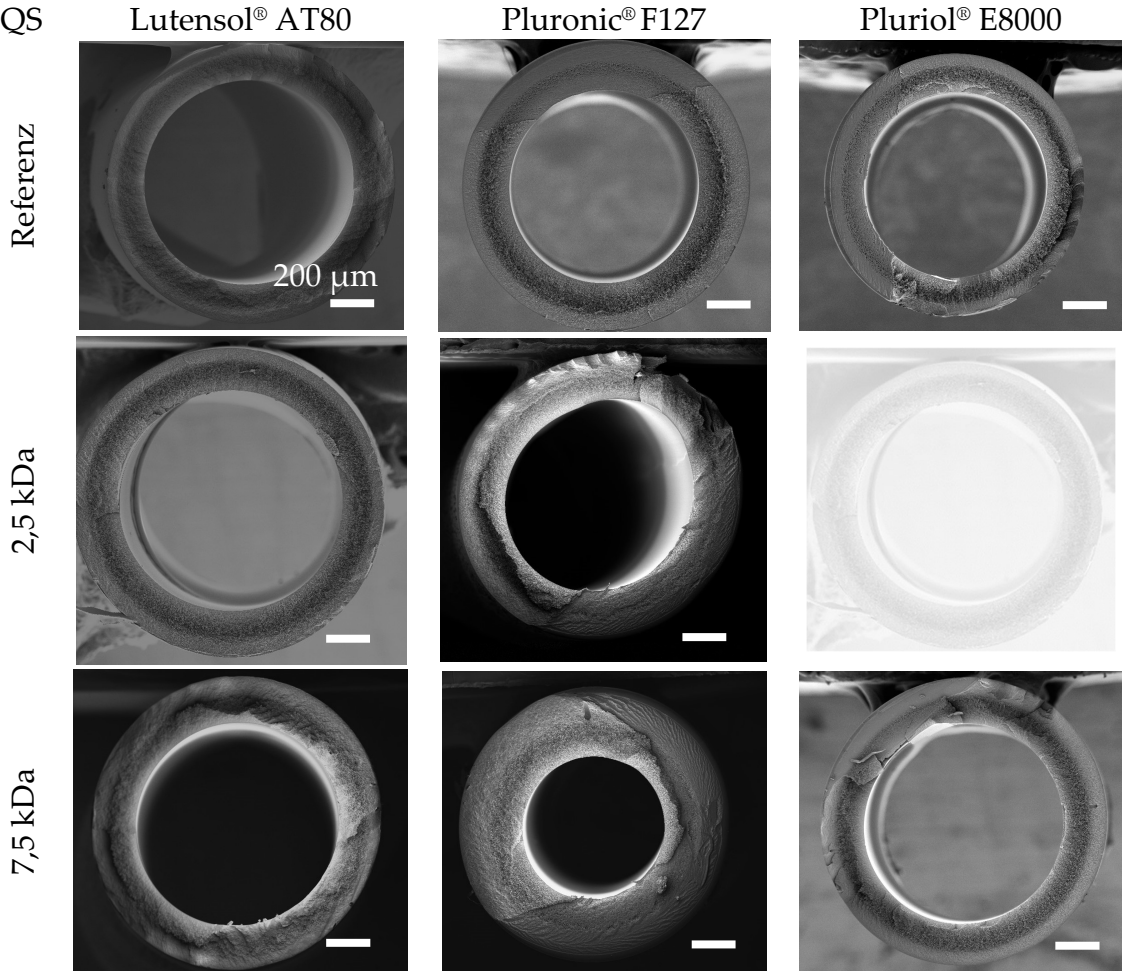


Abb. 35: Querschnitte der Hohlfasermembranen aus PPSU und den jeweiligen Triblockcopolymeren. Links sind die Molekulargewichte der PPSU-Anker in den Additiven angegeben.

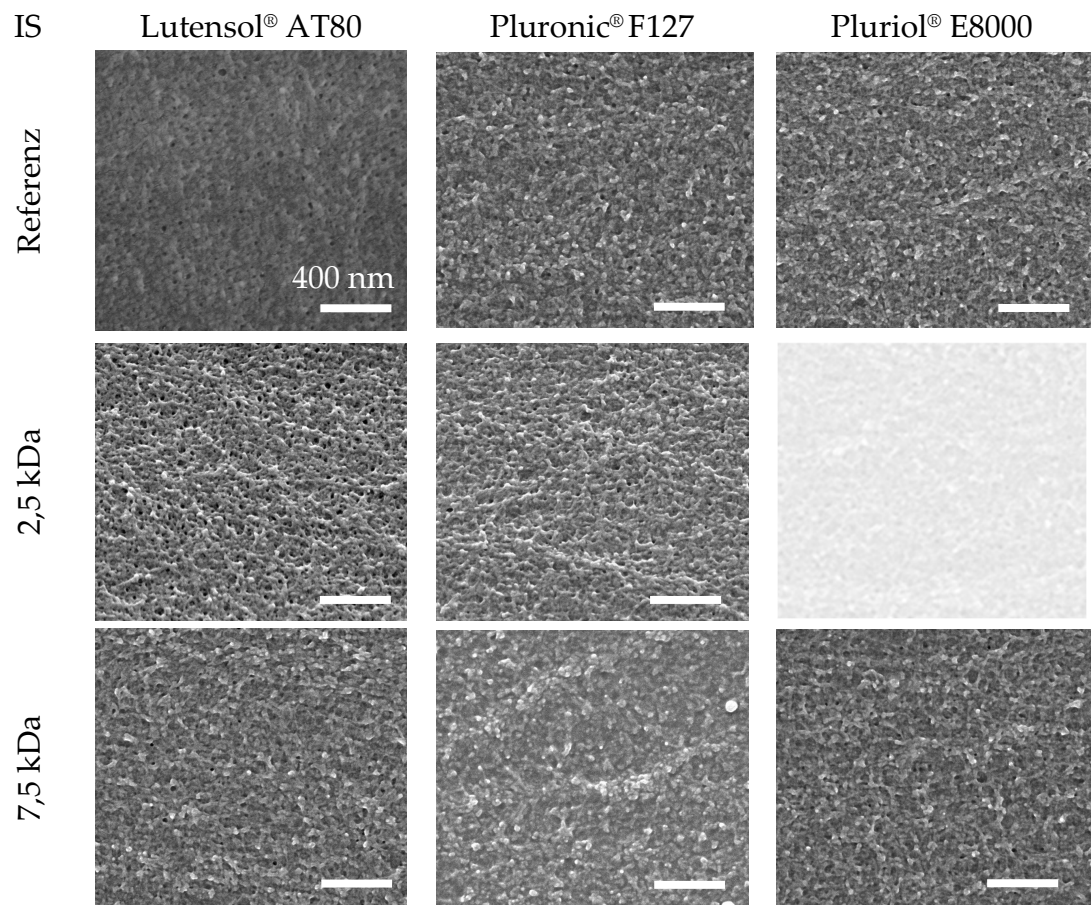


Abb. 36: Innenseiten der Hohlfasermembranen aus PPSU und den jeweiligen Triblockcopolymeren. Links sind die Molekulargewichte der PPSU-Anker in den Additiven angegeben.

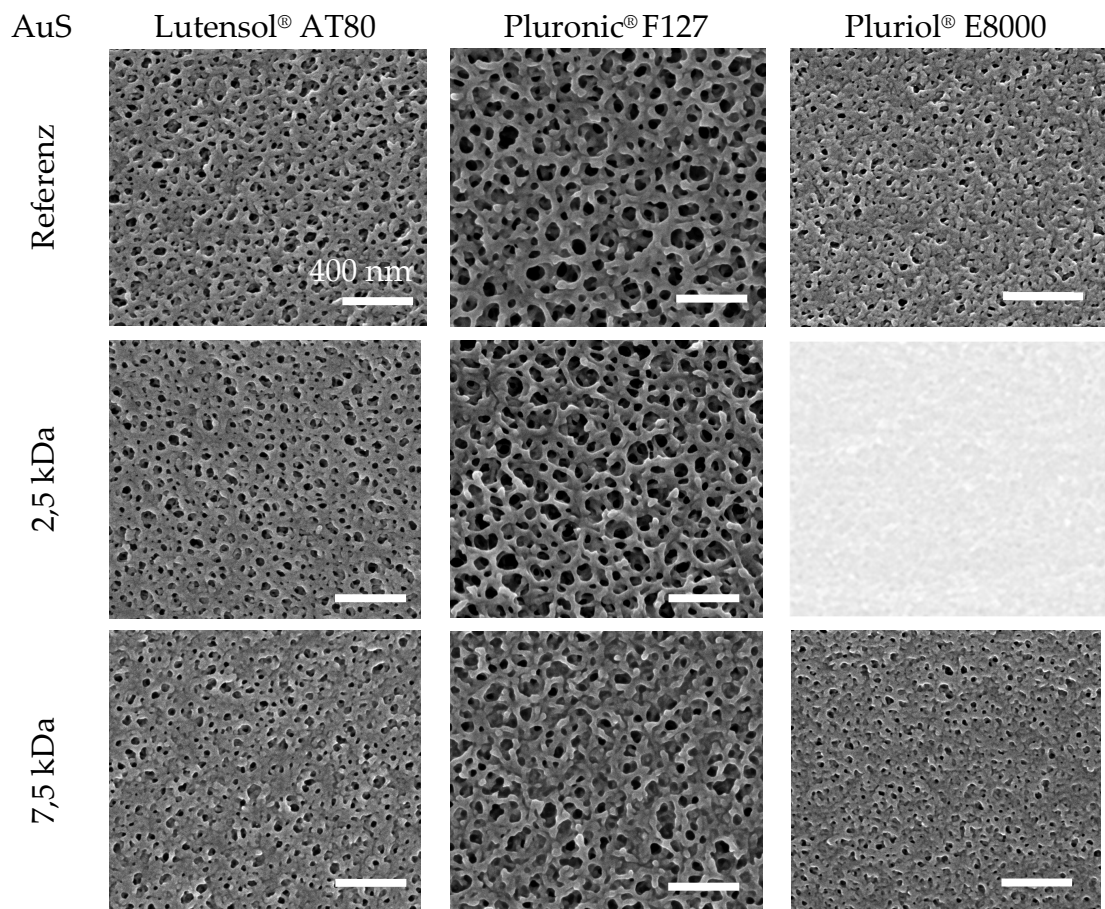


Abb. 37: Außenseiten der Hohlfasermembranen aus PPSU und den jeweiligen Triblockcopolymeren. Links sind die Molekulargewichte der PPSU-Anker in den Additiven angegeben.

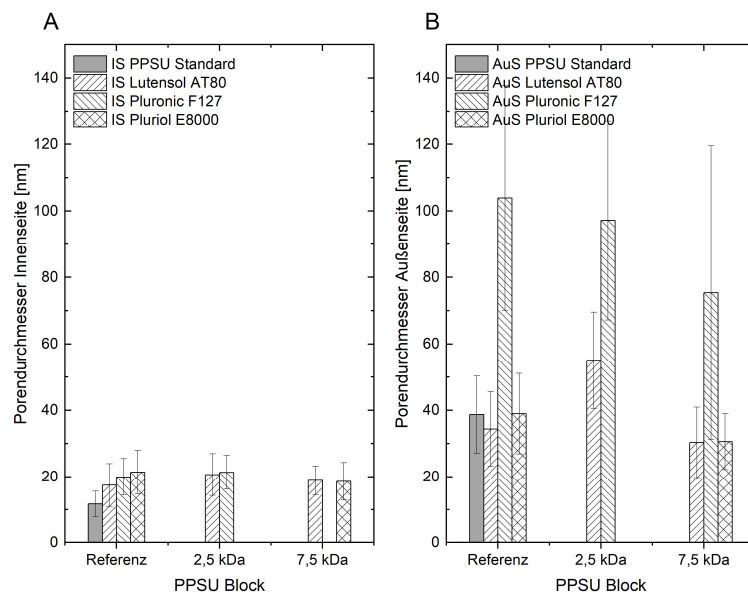


Abb. 38: Porenverteilung der Innen- und Außenseiten der modifizierten PPSU-Membran im Vergleich zu der unmodifizierten PPSU-Standardmembran.

7.3.3 Filtrationseigenschaften der modifizierten PPSU-Membranen

Die Auswertung der Filtrationseigenschaften mit Fokus auf den Einfluss der Additive ist in **Abb. 39** dargestellt. Die Ergebnisse sind auch im Abschlussbericht des MABMEM Konsortiums ¹⁷² veröffentlicht worden. Die Referenz PPSU-Membran ohne Additive ist in dunkelgrau dargestellt und weist eine Permeanz von 464 L/(m² h bar) mit MWCO von 25 kDa auf. Bis auf die Pluriol®-additivierte Membranen resultieren alle funktionalisierten Rezepturen in durchlässigeren Membranen als die Referenz-PPSU-Membran. Entgegen den Vermutungen aufgrund der REM-Aufnahmen zeigen nicht alle Membranen mit langem PPSU-Anker eine geringere Permeanz und eine engere Trenngrenze als die Membranen mit kürzeren Additiven, bzw. den hydrophilen Referenzen.

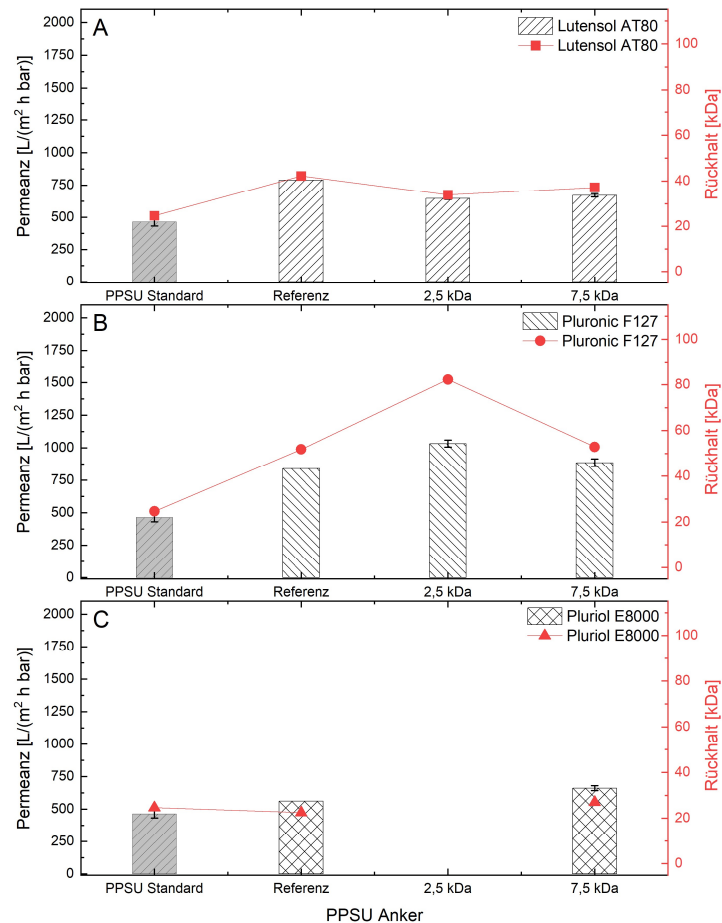


Abb. 39: Filtrationseigenschaften der modifizierten PPSU-Membranen (A: Lutensol®, B: Pluronic®, C: Pluriol®) im Vergleich zur unmodifizierten Standardmembran.

Im Vergleich zwischen den Additiven zeigt sich vielmehr folgendes Bild: Für die Lutensol®-haltigen Additive liegt die maximal erreichbare Permeanz bei 800 L/(m² h bar). Diese wird erreicht mit Einsatz von Lutensol® ohne PPSU-Blöcke, also der Lutensol®-Referenz. Der Grund hierfür ist vermutlich die geringe Viskosität, der damit verbundene schnellere Lösemittelaustausch und besseres Keimwachstum während der Präzipitation der Faser. Die copolymeren Lutensol®-Additive steigern die Permeanz auf bis zu 750 L/(m² h bar), hierbei sorgt besonders die Kombination mit langem PPSU-Anker für höhere Permeanzen. Es wird vermutet, dass die kurzen Anker leichter aus der Membran wieder ausgewaschen werden und so nicht erfolgreich in die Membran eingebaut werden. Das langkettige Pluronic® liegt auch mit kurzem Anker in der Membran integriert vor, der kurze PPSU-Anker von 2,5 kDa in Kombination mit dem Pluronic® führt zu einer Permeanzsteigerung von über 120 % im Vergleich zur unmodifizierten PPSU-Membran. Die Trenngrenze der Membranen

steigt allerdings ebenfalls von 22 auf über 80 kDa, was deutlich über dem zu erreichenden *Cut Off* von 50 kDa liegt, den die PPSU-Membranen aufweisen sollen. Der Einbau von Pluriol® in die Membran führt nicht zu solch starken Permeanzänderungen, wengleich diese auch von 500 auf 800 L/(m² h bar) gesteigert werden kann. Dafür liegt der *Cut Off* der Pluriol®-modifizierten Membranen mit 20 kDa so niedrig wie bei keiner der anderen Membranen und sogar unterhalb der Referenz-PPSU Membran. Um die Verankerung der Additive in die Membran zu verfolgen, wurde der Anteil von Polyethylenoxid an der Oberfläche im Vergleich zur Membranmatrix verglichen, siehe **Abb. 40**. Hier stehen besonders das PPSU(7,5)/AT80 und PPSU(2,5)/F127 hervor: hier funktioniert die Migration an die Oberfläche bei gleichzeitiger Verankerung gemäß den Daten aus XPS und NMR-Untersuchungen besonders gut. Mit einem Anteil von gut 9 Gew. % an der Oberfläche vs. 4 Gew. % in der Matrix und gleichzeitiger Permeanz von 671 L/(m² h bar) bei einem *Cut Off* von 37 kDa liegt die PPSU(7,5)/AT80-modifizierte Membran in der Leistungssteigerung vor allen anderen Additiven.

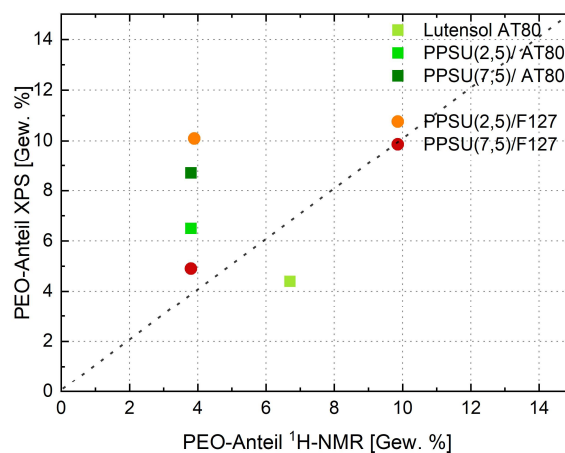


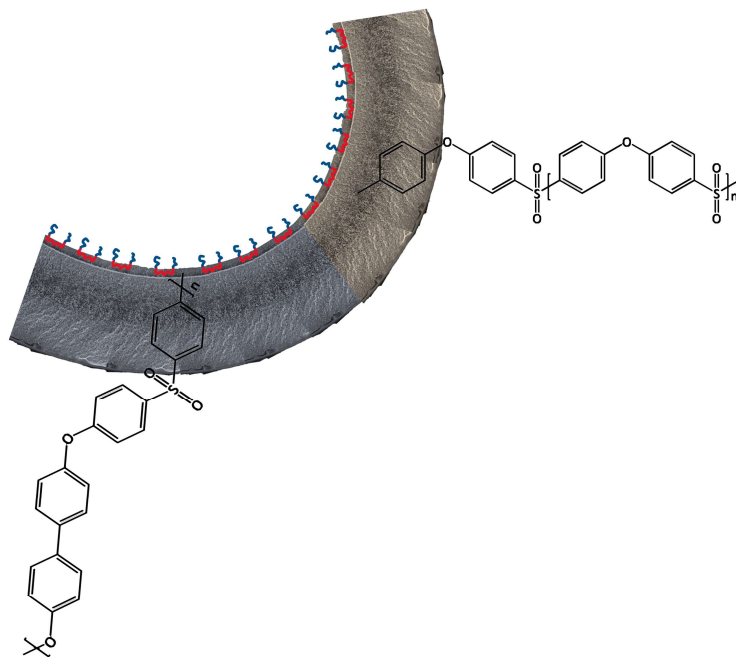
Abb. 40: Mittels XPS-Analyse und ¹H-NMR ermittelter Anteil des Polyethylenoxids auf der Membranoberfläche im Vergleich zur Membranmatrix der modifizierten PPSU-Hohlfasermembranen mit Lutensol® und Pluronic®.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Mittels geeignetem Additivscreening konnten auch für PPSU-basierten Membranen Additive evaluiert werden, mit denen eine Leistungssteigerung der PPSU-Membranen für die Ultrafiltration erzielt wird. Neben PPSU(7,5)/AT80 als geeignetsten Additivkandidaten mit besonders hohem PEO-Anteil in der Trennschicht, Permeanzsteigerung von 70 % im Vergleich zum Referenzmembran und einer Trenngrenze von 40 kDa, hat sich auch das PPSU(2,5)/F127 hervorgetan. Dieses bewirkt besonders hohe Flüsse der Membranen, wenngleich die Trenngrenze auf 80 kDa angehoben wird. Für die weitere Betrachtung in dieser Arbeit werden allerdings die Additive der Sorte PPSU(2,5)/AT80 und PESU(2,5)/AT80 zum Einsatz kommen, da diese auf Basis von PESU bereits in den vorherigen Untersuchungen die besten Ergebnisse erzielten. Die PPSU-basierten Additive zeigen hier akzeptable Leistungsverbesserung und Anreicherung des PEO-Anteils in der Trennschicht. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden baugleiche Additive in der weiteren Funktionalisierung verwendet. Eine bessere und höhere Verfügbarkeit der Additive in der Trennschicht könnte den hydrophilisierenden und Antifouling-Effekt, sowie die Permeanzsteigerung in den Membranen noch verstärken. Der Feststoffgehalt der Additive in der gesamten Membran liegt nach diesen Untersuchungen bei ca. 8 Gew.%. Die Untersuchungen von Handge *et al.*¹⁶⁶ zeigten bereits, dass bei unveränderter Spinnlösungsrezeptur hinsichtlich des Matrixpolymers, nur maximal 5 % der Additive in der Spinnlösung löslich sind, ohne dass diese phasensepariert. Um eine höhere Konzentration in der Trennschicht vorzulegen, wird daher erstens eine Anpassung der Rezeptur nötig sein und zweitens ein neuer Spinnprozess, wenn die Schaumstruktur der Membran trotzdem erhalten werden soll. Die Stabilität der Membran wird nicht aus der Additivlösung erzeugt, hierfür muss eine zweite Lage mit stabiler Stützstruktur generiert werden. Die Stabilität der Stützstruktur hängt auch mit der Lagerstabilität PPSU-basierten Membranlösungen zusammen, die in den Untersuchungen dieses Kapitels nicht gegeben war. Dies stellt im

Produktionsmaßstab ein großes Problem dar. Um das Aushärten der Lösungen besser zu verstehen und bestenfalls zu verhindern, werden in Kapitel 9 die Ursachen und Mechanismen der lösemittelinduzierten Kristallisation von PPSU erforscht.

8 Dual-Layer Hohlfasermembranen mit amphiphilen Additiven in der Trennschicht: PESU und PPSU im Vergleich



Teile dieses Kapitels wurden in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

Grünig, L.; Handge, U.A.; Koll, J.; Gronwald, O.; Weber, M.; Hankiewicz, B.; Scharnagl, N.; Abetz, V. Hydrophilic Dual Layer Hollow Fiber Membranes for Ultrafiltration. *Membranes* **2020**, *10*, 143.
<https://doi.org/10.3390/membranes10070143>

Grünig, L.E., Handge, U.A., Koll, J., Gronwald, O., Weber, M., Hankiewicz, B., Scharnagl, N. and Abetz, V., Verbesserte Hydrophilie von Hohlfasermembranen mittels funktionalisierter Trennschicht für die Ultrafiltration. *Chemie Ingenieur Technik* **2021**, *93.9*, 1451-1456.
<https://doi.org/10.1002/cite.202100034>

8.1 Einleitung

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass PESU- und PPSU-basierte Membranen mithilfe der Integration von beispielsweise PPSU(2,5)/ bzw. PESU(2,5)/AT80 gesteigerte Permeanzen bei ähnlichem *Cut Off* zeigen, verglichen mit den unmodifizierten Polyarylethersulfon (PAE)-Membranen. Die Verfügbarkeit der PEG in der Trenngrenze konnte auf bis zu 12 Gew.% optimiert werden. Die Motivation dieses Kapitels ist es eine hohe Additivkonzentration in der Trennschicht vorzulegen, als zusätzlichen und weiterführenden Baustein für eine hohe Verfügbarkeit der Additive in der Trennschicht. Durch eine andere Spinndüse wird hierfür neben der normalen Spinnlösung, eine zweite Lösung mit hoher Additivkonzentration versponnen. Es entstehen sogenannte *Dual-Layer* Hohlfasermembranen, im Folgenden abgekürzt als DLHF. Herausforderungen in der Membranbildung ist hierbei die Verhinderung von Delaminierung, oder dem Gegenteil, einer dichten Grenzschicht zwischen den Lagen, sowie die stabile Verbindung der beiden Schichten.

8.2 Experimentelles

8.2.1 Materialien

8.2.1.1 PESU-basierte DLHF

Für den stützenden, äußeren Teil der Membran wird die PESU-Referenzrezeptur nach **Tabelle 9** verwendet.

Tabelle 9: Rezeptur der Standardlösung für die äußere PESU-Struktur der Hohlfasermembran. Masseangaben in Gewichtsprozent (Gew.%).

PESU	PVP K90	Glycerin	NMP
19	6	10	65

Das vielversprechendste Additiv aus Kapitel 6 ist PESU(2,5)/AT80. Für die Versuche mit Additivlösung im inneren Ring wird dieses Additiv daher in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt. Die verwendeten Additivlösungen sind in **Tabelle 10** nach

aufsteigender Additivkonzentration sortiert. Der PVP-Gehalt wird für alle Additivlösungen konstant gehalten, ebenso wie die Gesamtpolymerkonzentration, Gehalt an Nichtlösemittel und Lösemittel. Der PESU-Gehalt wird jeweils um den Additivanteil in der Lösung verringert. Der Einfluss der Additive soll so möglichst ohne Kreuzeffekte der anderen Komponenten verdeutlicht werden. Die Ansatzherstellung aller Lösungen erfolgt wie in Absatz 5.2.1 erläutert in einem Speedmixer.

Tabelle 10: Rezepturen der PESU-Additivlösungen in Gewichtsprozent, verwendet für den inneren, additivreichen Ring in der Hohlfasermembran. Als Additiv dient PESU(2,5)/Lutensol®AT80.

	PESU AS 0	PESU AS 3	PESU AS 6	PESU AS 9	PESU AS 12
PESU	17	14	11	8	5
Additiv	0	3	6	9	12
PVP K90	5	5	5	5	5
Glycerin	8	8	8	8	8
NMP	70	70	70	70	70

8.2.1.2 PPSU-basierte DLHF

Analog zu den PESU-basierten Rezepturen werden die PPSU-basierten Zusammensetzungen der Spinnlösungen aufgestellt. Die äußere Stützstruktur bildet die Basisrezeptur wie in Tabelle 11 dargestellt. In Kapitel 7 wurde bereits festgehalten, dass die Stabilität der PPSU-basierten Lösungen mit Glycerin als Nichtlöser nicht gewährleistet werden kann, weshalb auch in dieser Rezeptur nicht Glycerin, sondern Propandiol als Nichtlöser verwendet wird. Obwohl das vielversprechendste Additiv aus Kapitel 7 PPSU(2,5)/Pluronic® ist, wird für eine bessere Vergleichbarkeit mit dem PESU-basierten Schwestersystem für die PPSU-basierten DLHF ebenfalls PPSU(2,5)/Lutensol® als Additiv verwendet.

Tabelle 11: Rezeptur der Standardlösung in Gewichtsprozent für die äußere PPSU-Struktur der Hohlfasermembran.

PPSU	PVP K90	Propandiol	NMP
19	6	10	65

Die Additivlösung wurde analog zu den PESU-Lösungen hergestellt, mit der bereits erwähnten Änderung des Nichtlösers auf Propandiol. Die genauen Verhältnisse können **Tabelle 12** entnommen werden. Die Ansatzherstellung aller Lösungen erfolgte auch hier in einem Speedmixer, wie in Absatz 5.2.1 erläutert.

Tabelle 12: Rezepturen der PPSU-Additivlösungen in Gewichtsprozent, verwendet für den inneren, additivreichen Ring in der Hohlfasermembran. Als Additiv dient PPSU(2,5)/Lutensol®.

	PPSU AS 0	PPSU AS 3	PPSU AS 6	PPSU AS 9	PPSU AS 12
PPSU	17	14	11	8	5
Additiv	0	3	6	9	12
PVP K90	5	5	5	5	5
Propandiol	8	8	8	8	8
NMP	70	70	70	70	70

8.2.2 Dual-Layer-Hohlfaserproduktion

Für die koaxiale, oder Dual-Layer-Hohlfaserproduktion wird eine andere Düsengeometrie eingesetzt. Die Düsengeometrie ist in **Abb. 41** schematisch dargestellt. Durch die niedrige Viskosität, die in der Additivlösung angestrebt wird, kann die Spaltbreite im inneren Ring auf 100 µm reduziert werden, ohne dass dieser Ring verblockt oder die Förderpumpe gegen einen zu hohen Druck an der Düse arbeiten muss. Die konstant gehaltenen Spinnparameter für die jeweiligen Membranen sind in **Tabelle 13** aufgelistet.

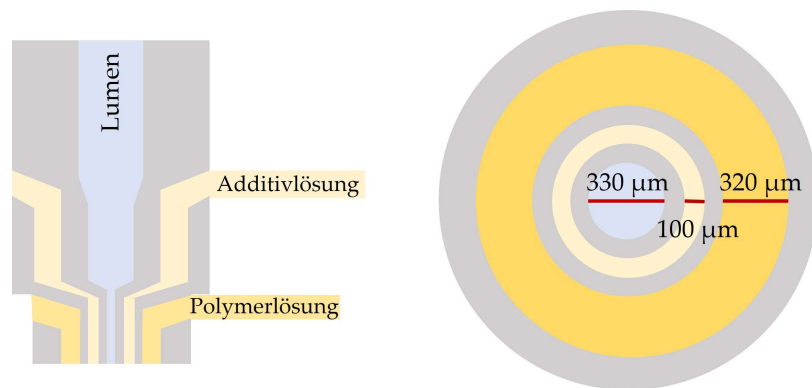


Abb. 41: Düsengeometrie zur Produktion der Dual-Layer Hohlfasern (DLHF).

Tabelle 13: Konstante Spinnparameter zur Herstellung von DLHF-Membranen.

Parameter	Einheit	
Fällbadtemperatur	°C	25
Fällmedium	Gew.%	Wasser (100)
Air Gap	cm	15
Innendurchmesser Düsenringspalt	mm	1,12/0,62/0,33
Düsentemperatur	°C	60
Bore	Gew.%	Wasser/Glycerin (60/40)
Temperatur Lumen	°C	25
Temperatur Additivlösung	°C	25
Temperatur Polymerlösung	°C	60

8.2.3 Charakterisierung

8.2.3.1 Spinnlösungen: Standard und Additiv

Die Additivlösungen wurden hinsichtlich ihrer dynamischen Viskosität, ihres *Cloud Points* und ihrer Präzipitationszeit mittels Transmissionsmessung untersucht, wie in Abschnitt 5.2.2 erläutert. Alle Faktoren geben Hinweise auf das Spinnverhalten und das Zusammenspiel der beiden Lösungen in der Düse.

8.2.3.2 DLHF-Membranen

Neben der üblichen Charakterisierung der Morphologie mittels REM, der Überprüfung der Sauerstoffanreicherung auf der Trennschicht durch Elementaranalyse per XPS und der Filtrationsperformance, kommen in diesem Kapitel auch Kontaktwinkelmessungen und die Bestimmung des statischen Fouling hinzu. Das statische Fouling wurde mit 0,1 % *bovine serum albumin* (BSA) an den Flachmembranen getestet, die aus den Additivlösungen auf Vlies gezogen wurden. Die Untersuchung des Foulingverhaltens fand wie in Abschnitt 5.2.6.3.2 beschrieben statt.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse in diesem Abschnitt werden innerhalb eines Basismaterials (PESU oder PPSU) und untereinander (PESU gegen PPSU) diskutiert. Ziel hierbei ist einerseits die Darstellung geeigneter Modifizierungsrezepturen und -parameter für ein PAE-System, andererseits soll die Beurteilung ermöglicht werden, ob das nicht etablierte System PPSU sich vergleichbar verhält und künftig als Alternative oder Ergänzung zu PESU als Membranmaterial in Frage kommt.

8.3.1 Eigenschaften der PAE – Additivlösungen

8.3.1.1 Viskoelastizität

Die Ergebnisse der Untersuchungen der viskoelastischen Eigenschaften der Additivlösungen sind in Abb. 42 dargestellt. Mit zunehmendem Additivgehalt verringert das nicht-Newtonsche Verhalten der Lösungen beider PAE-Systeme. Dadurch, dass die eingesetzten Triblockcopolymeren mit 8,5 kDa deutlich niedermolekularer als die PAE-Moleküle (58 – 60 kDa) sind, verschlaufen sie weniger, wodurch der elastische Teil der Lösung mit ansteigender Additivkonzentration verschwindet. Im Vergleich zu PESU zeigen die PPSU-basierten Additive bis zu 2 Pa s

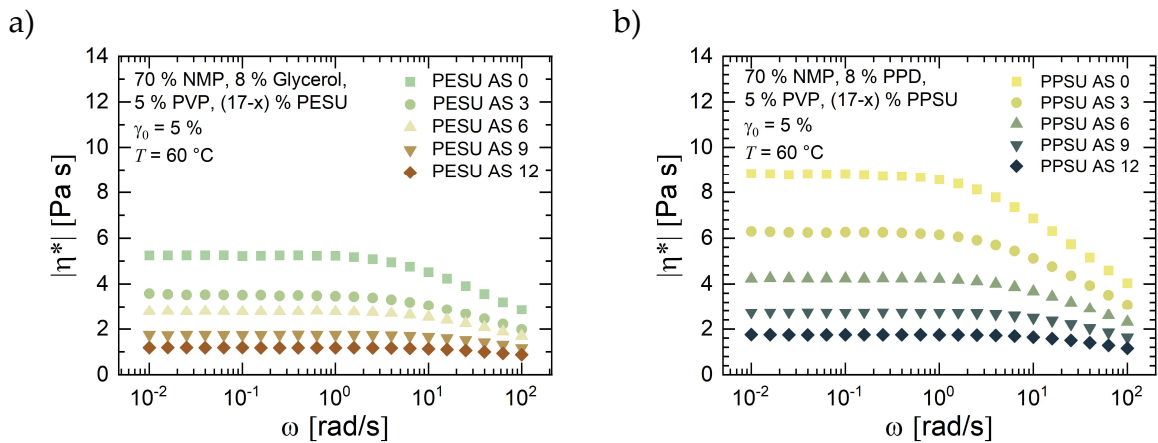


Abb. 42: Verlauf des Betrags der komplexen Viskosität der Additivlösungen in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz.

höhere Viskositäten, die Abwesenheit einer Sulfongruppe in der PPSU-Wiederholungseinheit, im Vergleich zum PESU, reduziert den sterisch begründeten Abstand zwischen den Ketten, was zu einer höheren Reibung in Lösung führt, wie auch schon im vorherigen Kapitel 7 beobachtet werden konnte.

Deutlich ist dies auch in der Darstellung des Speichermoduls (Abb. 43 a) und c)) zu sehen. Mit steigendem Additivgehalt verringern sich die dynamischen Moduli, Speicher- (a, c)- und Verlustmodul (b, d), der PAE-Systeme gleichermaßen. Für die Spinnbarkeit der Lösungen bedeutet dies bei gleichen Spinnparametern mit verringerter Viskosität: Geringere Wandstärken, höhere Fördermengen an matrixbildendem Polymer und schnellere Fällung. Bei zu schneller Präzipitation werden Makrovoids oder Delaminierung erwartet, da der innere Ring durch die Fällung ein wenig schrumpft und dieses Schrumpfen zu strukturellem Stress an der noch flüssigen Außenschicht der Membran führt. Hierdurch kommt es zu einer Ablösung, einem Ring im Ring^{70, 71}. Durch geeignete Wahl der Förderraten von Spinnlösung und Lumen kann die Präzipitationsgeschwindigkeit durch die ganze Wandstärke der Membran eingestellt werden. Die Membran wird dabei durch den inneren Fällmitteldruck leicht ausgedehnt, bestenfalls wird die Förderrate des Dopes hierbei etwas zu hoch angesetzt, sodass die Membran bei fehlendem Fällmitteldruck zu dicke Wandstärken aufweisen würde. Eine niedrige Viskosität der Additivlösungen wird daher höhere Förderraten im Lumen erforderlich machen, wenn das Ziel einer delaminationsfreien Membran verfolgt wird.

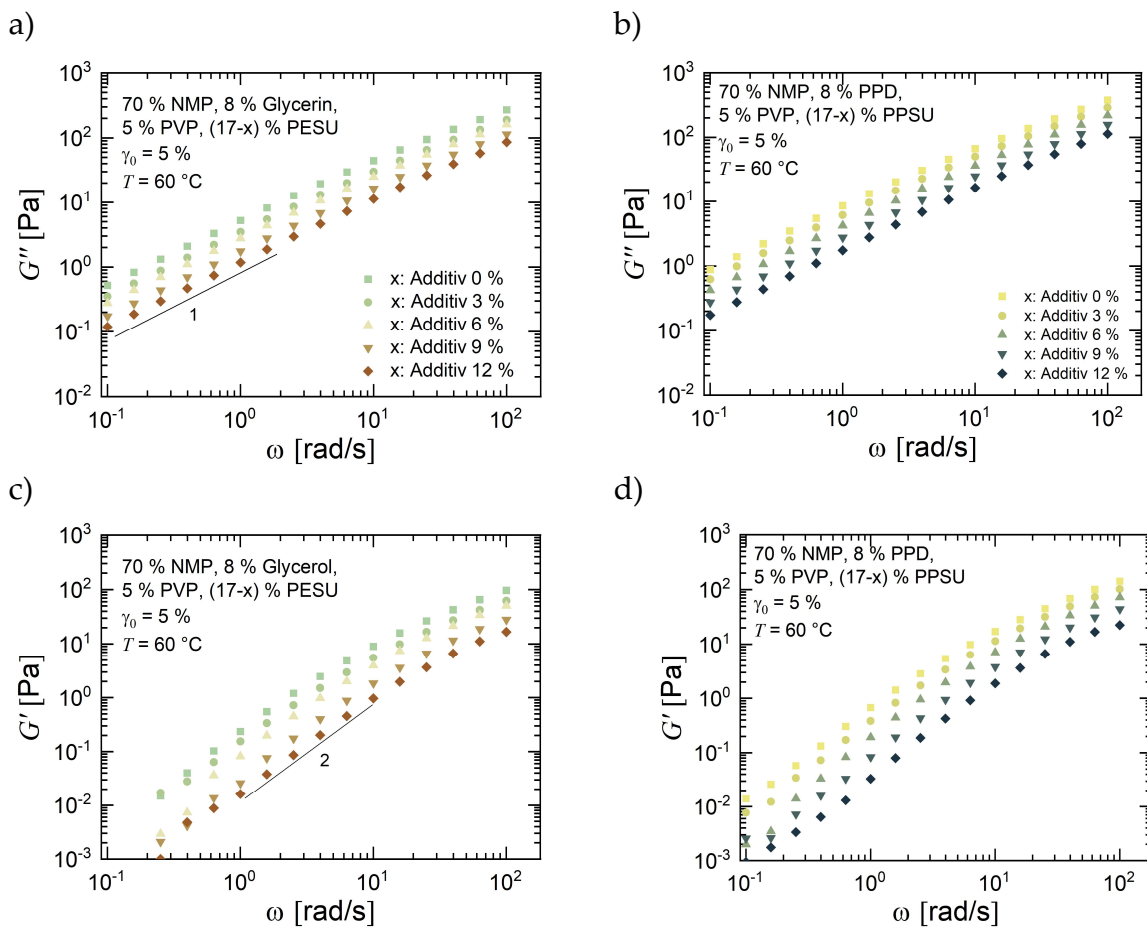


Abb. 43: Verlustmodul (a, b) und Speichermodul (c, d) der PAE-Additivlösungen, aufgetragen über die Kreisfrequenz. Links sind die Ergebnisse der PESU-haltigen und rechts die der PPSU-haltigen Additivlösungen dargestellt.

8.3.1.2 Phasenseparation

Um die Präzipitationsunterschiede der Additivlösungen im Vergleich zu den PAE-Referenzlösungen einzuordnen, wurden Trübungspunktanalysen, auch genannt *Cloud Point*-Messungen, durchgeführt. In Abb. 44 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Die Hypothese, dass mit höherem Additivgehalt durch den amphiphilen Teil der Additive, bei gleichzeitig verringertem PAE-Gehalt, mehr Wasser in der Lösung toleriert wird, wird in den Ergebnissen der *Cloud Point*-Bestimmungen beider Systeme diskutiert.

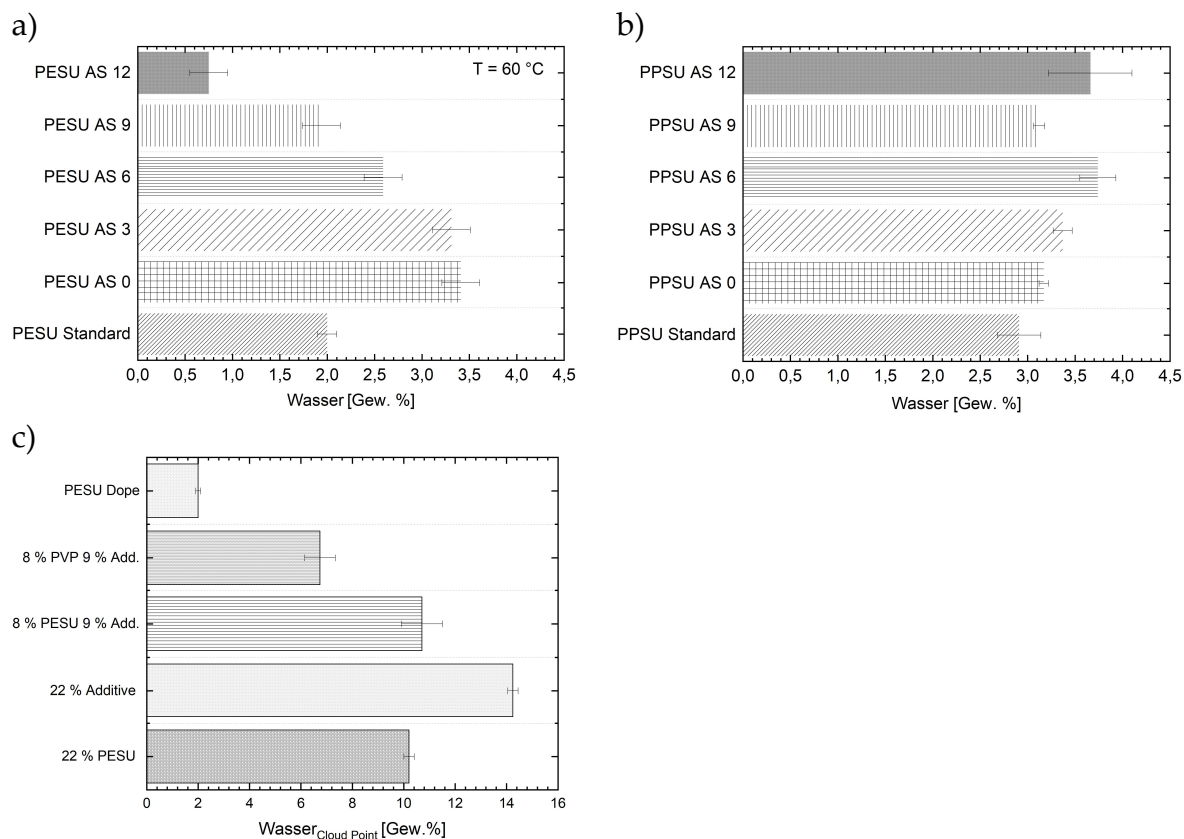


Abb. 44. Cloud Points der PAE-basierten Additivlösungen. Links (a, c) sind die PESU-basierten, rechts (b) die PPSU-basierten Lösungen dargestellt.

8.3.1.2.1 PPSU-Additivlösungen

Die durch Wasserzugabe ausgelöste Phasenseparation der PPSU-Lösungen mit steigendem Additivgehalt folgt keinem Trend, sie alle liegen zwischen 3 – 3,7 % Wassergehalt, bevor sie instabil werden und separieren. Dies ist bei einem Unterschied von 12 % PPSU-Gehalt von der PPSU AS 0 zu PPSU AS 12 unerwartet. Der Grund hierfür konnte nicht abschließend geklärt werden, es wird aber vermutet, dass die Additive sich strukturell so ordnen, dass die hydrophoben und präzipitationsfördernden Moleküle von den Wassermolekülen abgeschirmt in Lösung vorliegen und somit nicht in dem Maße zur Phasenseparation beitragen, wie es quantitativ anzunehmen wäre.

8.3.1.2.2 PESU-Additivlösungen

Die Wassertoleranz der PESU-Additivlösungen liegt umgekehrt proportional zum steigenden Additivgehalt: Je mehr Additiv in der Lösung enthalten, desto näher sind die Lösungen am Trübungspunkt. Der Vergleich mit den Reinstoffen in NMP zeigt,

dass sich eine strukturelle Organisation der verschiedenen Polymere in Lösung ergeben muss, die die Instabilität des Systems fördert. So findet eine Phasenseparation von 22 % Additiv in NMP erst nach Zugabe von über 14 % Wasser statt, während 22 % PESU in NMP noch 10 % Wasser toleriert, bevor die Binodale des Systems erreicht ist. PVP ist zudem in Wasser löslich, weshalb hier keine Phasenseparation stattfinden kann. Die Kombination von PESU, PVP und Copolymer hingegen senkt die Wassertoleranz drastisch. Alle Lösungen haben einen Gesamtpolymeranteil von 22 % und mit zunehmendem Additivgehalt wird der Trübungspunkt von 3,8 bei 0 und 3 % Additiv auf 0,8 % bei 12 % Additiv verringert, gemessen bei 60 °C, was der Spinntemperatur entspricht. Die 12 %ige Additivilösung ist so instabil, dass sie schon bei Raumtemperatur phasensepariert vorliegt, siehe auch **Abb. 45 a)**. Auffällig ist das Verhalten der phasenseparierten PESU-Lösungen nach Erreichung des *Cloud Points*. Eine Inkubationszeit von 12 h führt bei allen additivhaltigen Lösungen zu einer makroskopischen Auftrennung der Mischung in eine trübe untere Schicht, und eine klare obere Schicht, gezeigt in **Abb. 45 b)**.

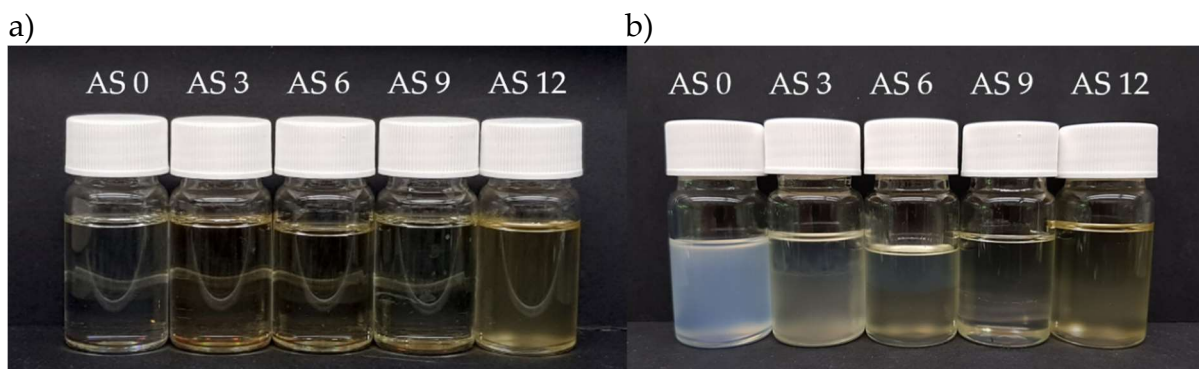


Abb. 45: Aufnahmen der PESU-Lösungen bei 25 °C vor (a) und nach Erreichen des Trübungspunktes (b).

Vieles spricht für einen Ursprung der Phasenseparation, der so ähnlich für wässrige Systeme in Kombination mit hochmolekularem Polyethylenglykol oder PVP mit nichtionischen Tensiden von Pandit *et al.*^{175, 176} beschrieben wurde. Der Mechanismus, der auch als Verdrängungsflockung, engl. *depletion flocculation*, bekannt ist, beschreibt die Einkapselung von hochmolekularen Polymeren durch niedermolekulare nichtionische Tenside in Lösung. Hierbei bilden sich Agglomerate, die zu einer lokal-

phasenseparierten Lösung mit polymerreichen und polymerarmen Bereichen führt. Durch die lokalen Konzentrationsunterschiede herrschen zwischen den Phasen osmotische Druckdifferenzen. Diese führen zu einer Verdrängung der niedermolekularen Lösemittelmoleküle zwischen zwei polymerreichen Phasen, wodurch diese im Laufe der Flockung agglomerieren und stetig wachsen,¹⁷⁷⁻¹⁸⁰. Das Resultat ist eine polymerreiche Phase mit nichtionischem Tensid und eine polymerarme Phase mit keinem oder wenig Tensid. Durch den Dichteunterschied trennen sich diese beiden Phasen im Laufe der Agglomeration auch makroskopisch voneinander. Zur besseren Nachvollziehbarkeit ist in **Abb. 46** ein Schema des propagierten Flockungsmechanismus dargestellt.

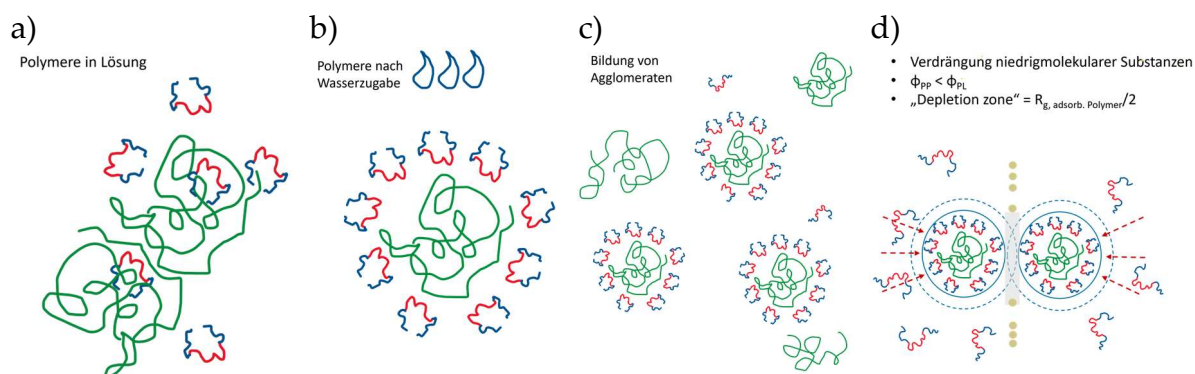


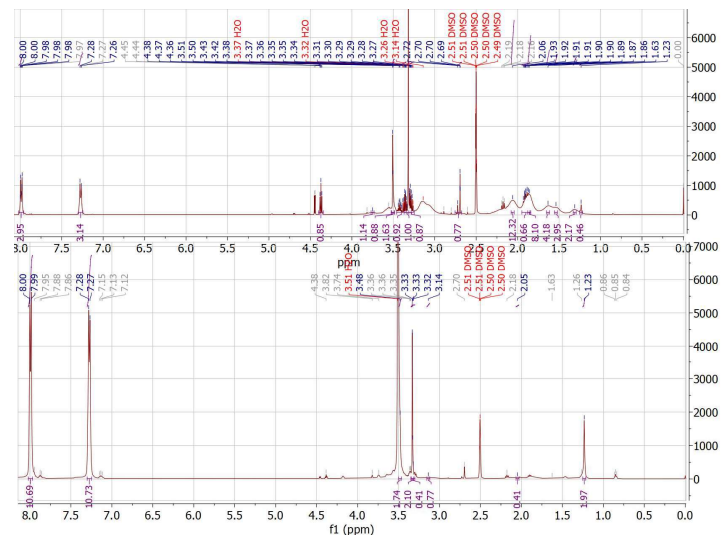
Abb. 46: Schematische Darstellung des Prinzips der Verdrängungsflockung durch nichtionische Tenside in Kombination mit hochmolekularen Polymeren in Lösung.

Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Phasen wurde zur Bestätigung dieser Theorie mittels NMR untersucht, hierfür wurde die obere, dünnflüssige Phase mithilfe einer Spritze abgezogen und so von der unteren getrennt. 0,012 g der Probe wurden für die NMR-Untersuchung in 600 μ L DMSO-d₆ verdünnt. Der quantitative Vergleich der Phasen zeigt eine deutliche Anreicherung von PESU in der unteren Phase (**Abb. 47 e**), die Peakintensität der PEO-Additive ist ebenfalls in der unteren Phase deutlich ausgeprägter als in der oberen, was gleichfalls auf eine Anreicherung des Additivs hinweist. Die Aufkonzentrierung der Additive und des PESUs bekräftigen den vorgeschlagenen Mechanismus der *Depletion flocculation*. Unerwartet ist die Abwesenheit von PVP-Signalen in der unteren Phase, siehe **Abb. 47 d**).

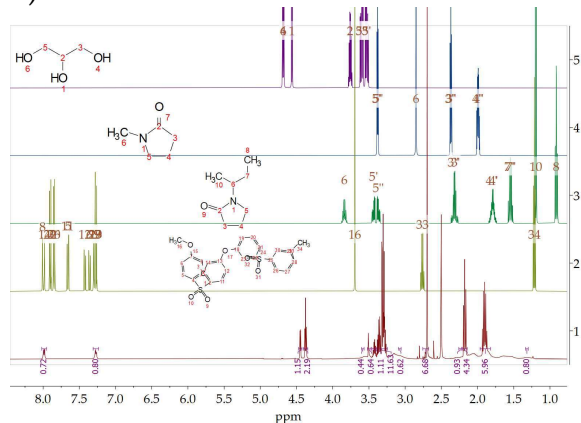
a)

Obere Phase

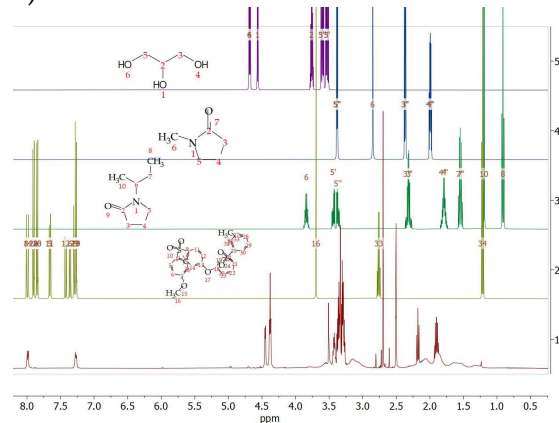
Untere Phase



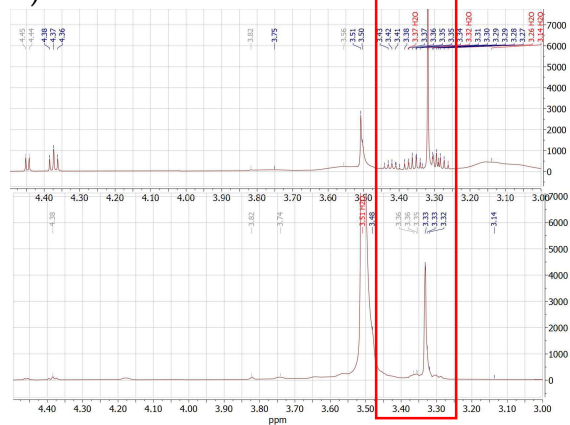
b)



c)



d)



e)

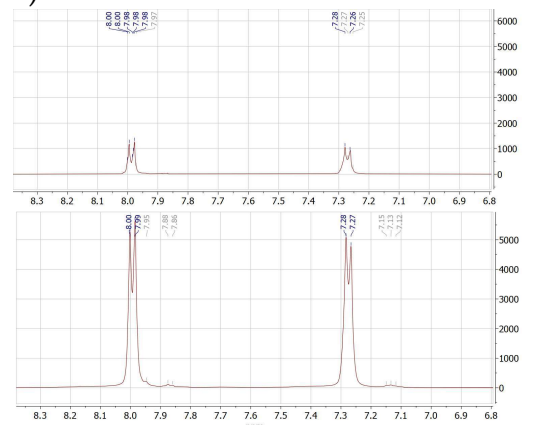


Abb. 47: ^1H -NMR-Spektren der oberen und unteren Phase der phasenseparierten Additivlösung AS 9, die für PESU eindeutige Bereich ist in a) rot eingerahmt. Die Obere b) und untere c) Phase der phasenseparierten Additivlösung PESU-AS 9 sind den vorhergesagten Spektren von Glycerin, NMP, PVP und PESU gegenübergestellt und in d) sind die beiden Phasen im Fingerabdruck-Frequenzbereich vom PVP gezeigt, analog dazu ist in e) der Bereich für PESU dargestellt.

Es scheint, dass die Bildung der Agglomerate durch die Additive nur die Abschirmung der hydrophoben Polymere betrifft, wenn das Lösemittel nicht Wasser- wie in der Literatur beschrieben^{179, 180}, sondern ein organisches ist. Der Ursprung der

Verdrängung der PVP-Moleküle aus der unteren Phase ist hierbei nicht vollends geklärt. Es wird vermutet, dass eine Löslichkeitsdifferenz zur bevorzugten Verteilung der PVP-Moleküle in die obere, PESU- und additivarme Phase, führt. Allerdings müssten zur Verifizierung dieser These weitere Untersuchungen stattfinden. Zur Überprüfung der Hinweise aus $^1\text{H-NMR}$ - und *Cloud Point*-Untersuchungen auf die Agglomeratbildung, wurden die PESU-Additivlösungen mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. Ziel hierbei war die Ermittlung von Relaxationszeiten über die Autokorrelationsfunktionen und Relaxationsspektren in den unverdünnten Lösungen. In Abb. 48 a) ist die normalisierte Intensitätsautokorrelationsfunktion ($\hat{g}_2(q, t) = [g_2(q, t) - 1]/\beta$) über die Zeit bei einem konstanten Streuvektor von $24,3 \mu\text{m}^{-1}$ aufgetragen. Für AS 0 ohne Additiv ist deutlich zu erkennen, dass hier zwei zeitlich getrennte Relaxationsprozesse stattfinden.

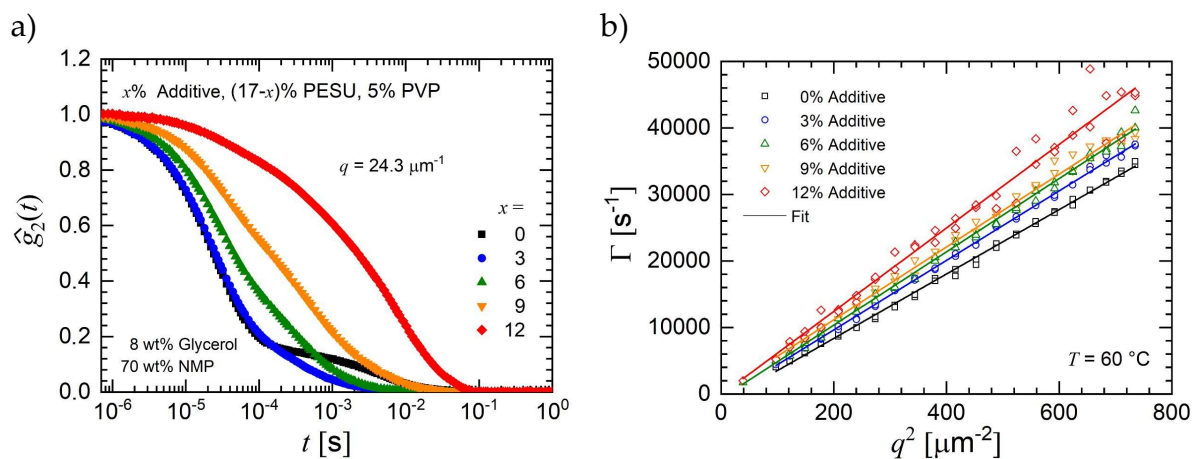


Abb. 48: a) Normalisierte Intensitätsautokorrelationsfunktionen der Additivlösungen PESU AS 0 bis AS 12 in Abhängigkeit von der Zeit, bei einem konstanten Streuvektor von $24,3 \mu\text{m}^{-2}$. b) Fit an den Relaxationsraten jeder Additivlösung, aufgetragen über das Quadrat des Streuvektors für den schnellen Relaxationsprozess. Die Datenaufnahme erfolgte bei einer Proben temperatur von 60°C .

Mit steigender Additivkonzentration verlangsamt sich die Signalabnahme der Korrelationsfunktion. Die Auftragung der Relaxationsraten gegen das Quadrat des Streuvektors, dargestellt in Abb. 48 b) ermöglicht die Ermittlung des translatorischen Diffusionskoeffizienten mithilfe der Anfangssteigung der Daten ($\lim_{t \rightarrow 0} \left(-\frac{\ln \hat{g}_2(q, t)}{t} \right) = q^2 D_{\text{trans}}(q)$). Die Werte der ermittelten Diffusionskoeffizienten steigen leicht mit zunehmendem Gehalt an niedrigmolekularen Additiven in der Lösung an. Über den

schnellen Relaxationsprozess kann die Agglomeratbildung durch die Additive somit nicht bewiesen werden. Hierfür muss stattdessen das gesamte Relaxationsspektrum $H(\tau)$ für verschiedene Streuvektoren untersucht werden. In **Abb. 49** sind die mithilfe des CONTIN Algorithmus berechneten Spektren exemplarisch für die Additivkonzentrationen 0, 9 und 12 dargestellt.

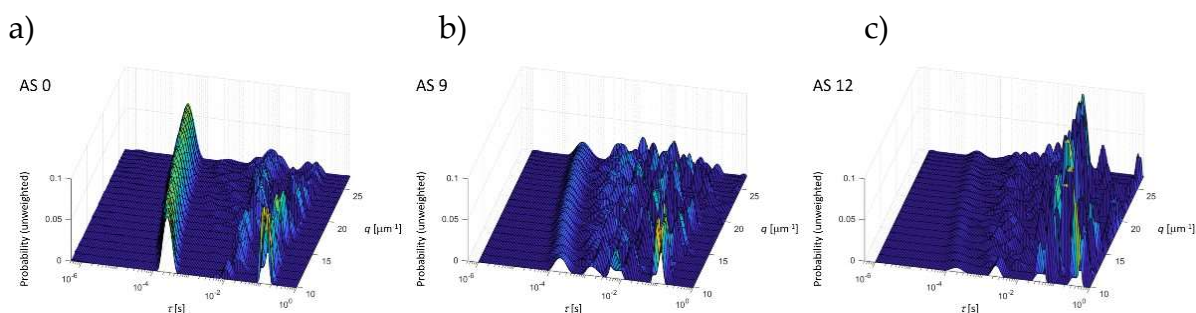


Abb. 49: Relaxationszeitspektren der Additivilösungen AS 0 (a), AS 9 (b) und AS 12 (c), gemessen bei verschiedenen Streuvektoren. Die Spektren wurden mithilfe des CONTIN Algorithmus ermittelt.

Deutlich sichtbar ist hier die Intensitätsverringerng der schnellen Relaxationsprozesse, stattdessen treten mit höherer Additivkonzentration vermehrt langsame Relaxation bei allen Streuvektoren auf. Die starke Streuung der Signale in den langsamen Relaxationsprozessen deutet auf nicht-diffusionsgetriebene Prozesse hin. Stattdessen kann der Ursprung hierfür in lokaler Phasenseparation und damit verbundenen Dichteunterschieden in der Lösung hinweisen. Diese Konzentrationsfluktuationen führen zur Streuung der Daten bei höheren Zeitkonstanten. Der Diffusionskoeffizient kann nur für diffusive Prozesse, in denen die Fluktuationen der Streuintensitäten als Gaußsche Zufallsprozesse beschrieben werden können, berechnet werden. Da dies hier nicht der Fall ist, konnten keine Diffusionskoeffizienten D und somit auch keine hydrodynamischen Radien R_H über die Stokes–Einstein Beziehung $(\frac{1}{R_H})^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta D}$ ermittelt werden¹⁸¹. In Anbetracht der Ergebnisse aus den vorangegangenen NMR- und *Cloud Point*-Messungen werden für die detektierten Konzentrationsfluktuationen die Agglomerate aus Additiv- und PESU-Molekülen verantwortlich gemacht.

8.3.2 Präzipitationsverhalten

Die deutlichen Unterschiede in den Trübungspunktuntersuchungen am PESU-System könnten zu sehr unterschiedlichen Präzipitationsverhalten der Lösungen führen. Aus diesem Grund wurden an den PESU-basierten Additivlösungen Transmissionsmessungen an Flachmembranen durchgeführt und die Präzipitationszeit über den Additivgehalt der Lösungen bestimmt, siehe Abb. 50. Wie zu erwarten war, ist die Transmissionsintensität mit sinkendem Additivgehalt in der Lösung erhöht, weil die Membranen mit steigendem Additivgehalt dünner werden. Zur Erinnerung: Das matrixbildende Polymer PESU wird immer um den Additivgehalt reduziert, das bedeutet, es werden dünnere Membranen geformt je weniger PESU in der Lösung enthalten ist. Für die Auswertung wurde ein konstanter Transmissionswert für mindestens 30 Sekunden als Präzipitationsende angenommen. Dies ist nicht tatsächlich die finale Fällung, aber der interessante Bereich der initialen Phasenseparation, der auch während des Spinnprozesses im *Air Gap* abgebildet wird, kann hiermit verdeutlicht werden. Die anschließende Präzipitationsphase ist diffusionsgesteuert und der Lösemittelaustausch wird limitiert durch die dichte Schichtbildung in der ersten Phase. Für die Auswertung der zwei Präzipitationsphasen im Hinblick auf die zeitlichen Unterschiede, wurden die Daten als Summe zweier exponentieller Zerfallsfunktionen (siehe Gleichung (14)) gefittet.

$$f(t) = A e^{-t/\tau_1} + B e^{-t/\tau_2} + C \quad (14)$$

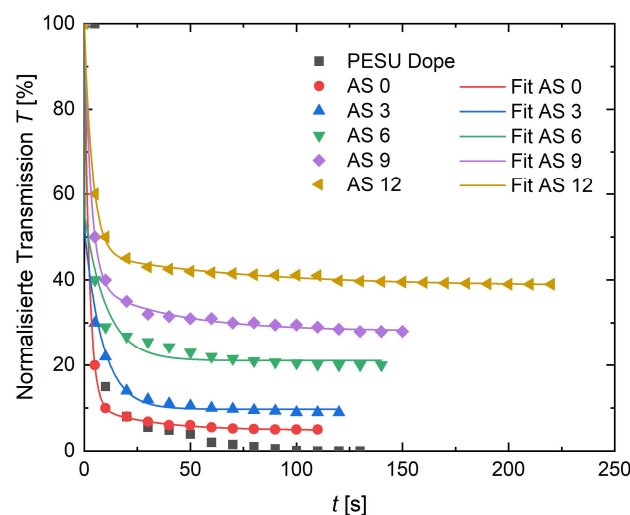


Abb. 50: Zeitaufgelöste Transmissionsprofile der PESU-basierten Additivlösungen im Vergleich mit der PESU-Standardlösung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Fitparameter A, B , und C sind Konstanten, die den Versatz der Funktion beschreiben und $\tau_{1,2}$ stellen die beiden Präzipitationszeitkonstanten dar. Die ermittelten Fitparameter sind in **Tabelle 14** aufgelistet. Im Vergleich des Präzipitationsverhaltens innerhalb der additivhaltigen Lösungen (AS 3 – 12) ist deutlich erkennbar, dass die Präzipitationszeitkonstanten mit zunehmendem Additivgehalt höhere Werte annehmen. Die Präzipitationsdynamik ohne Additiv in AS 0 weicht vermutlich von den additivhaltigen Lösungen ab, da sich hier keine Agglomerate bilden konnten.

Tabelle 14: Fitparameter der berechneten Fitfunktionen an den Ergebnissen aus Transmissionsexperimenten.

	AS 0	AS 3	AS 6	AS 9	AS 12
A	89,20	47,01	43,39	60,79	53,85
τ_1 [s]	2,30	0,90	0,06	3,60	3,88
B	6,00	42,32	34,47	11,06	7,48
τ_2 [s]	27,85	8,69	10,47	38,25	73,08
C	4,80	9,72	21,09	28,12	38,61

8.3.3 Filtrationseigenschaften und Morphologie der PAE-DLHF-Membranen

a)

b)

c)

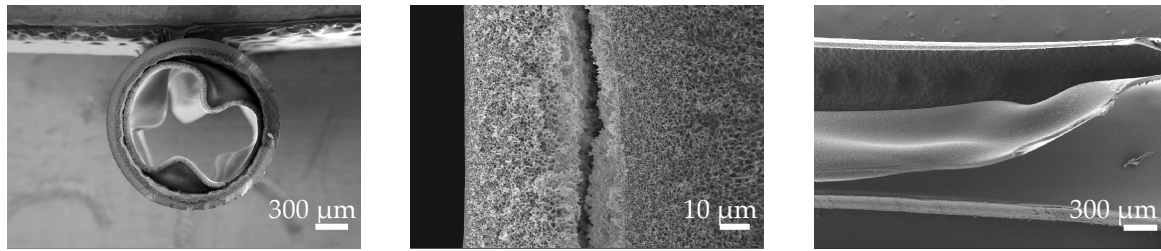


Abb. 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von delaminierten Dual-Layer-Hohlfasermembranen.

8.3.3.1 Grenzflächenübergänge und morphologische Stabilität

Für die Herstellung delaminierungsfreier DLHF-Membranen ist die richtige Einstellung der Spinnlösungs- und Lumenförderrate von großer Bedeutung. Wie eingangs schon erwähnt, ließ sich hierbei keine Faustregel an zu erreichenden Förderratenverhältnissen aufstellen, da diese auch von der Zusammensetzung der Lösungen abhängig sind. Zur Veranschaulichung der Membranen, die unter ungünstigen Bedingungen hergestellt wurden, sind in **Abb. 51** PPSU-basierte Aufnahmen der delaminierten Membranen gezeigt.

Die Ablösung der Additivschicht ist deutlich zu erkennen und zieht sich über die gesamte Membranlänge. Unter der Additivschicht liegt die hochporöse Stützstruktur, mit Porengrößen von mehreren Mikrometern. Würde also das Feedmedium zwischen die Schichten geraten, auch bei nicht delaminierten DLHF-Membranen, wird die Faser eher Rückhalte im Bereich der Mikrofiltration zeigen. Dies muss auch im Bau der Module für undelaminierte Fasern berücksichtigt werden, da bei ungeeigneter Vorbereitung immer die Stirnseite der Membran angeströmt wird, die nach dem Verkleben freigeschnitten wird. Ist die Grenzschicht zwischen Additiv- und Stützstruktur zu offenporig, wird das Feed nicht nur das Lumen zuerst sehen, sondern auch den Querschnittsbereich, der gar keinen oder kaum Rückhalt für gelöste Substanzen im Nanometerbereich bietet. Abhilfe schafft hier im kleinskaligem Bereich eine zusätzliche Verklebung des Querschnitts, oder ein Zulauf des Feedmediums über mit der Membran verklebte Pipettenspitzen, sodass das Feedmedium nicht durch die Stirnseite des Querschnitts der Membran passieren kann (schematische Darstellung in

Abb. 52). Für Module mit größeren Filtrationsflächen kommt ein *Precoating* mit verdünntem Epoxy-Kleber in Frage, womit die Querschnittsstruktur in den ersten Zentimetern der Membran vorversiegelt wird und einen dichten Membranabschnitt an der Kappe des Moduls garantiert.

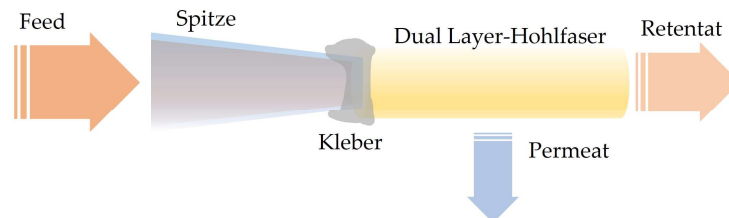


Abb. 52: Kleinskalige Verklebung mit Pipettenspitze für den Modulbau von DLHF.

Bei geeigneter Wahl der Spinnparameter konnten für alle Additivrezepturen undelaminierte DLHF hergestellt werden. Die Membranen mit AS 12 beider PAE zeigen sehr geringe Wandstärken im Bereich von 140 – 200 μm , was an der Verdünnung liegt, die durch die niedrigviskose Additivlösung durch die Membranstärke hindurch erfolgt. Für eine größere Wandstärke müsste man zukünftig bei der Kombination mit 12 % Additiv die Rezeptur der Stützstruktur anpassen. Deutlich wird das unpassende Zusammenspiel der beiden Schichten in PESU AS 12 auch anhand der Makrovoids die durch das Einspülen von Lösemittel und niedrigmolekularer Additive die Phasenseparation in der Stützstruktur starten und durch die Verarmung von Matrixpolymer für große Kavernen an der Grenzfläche sorgen. Insgesamt gilt für die PESU-basierten Systeme: Je mehr Additiv enthalten, desto offener ist auch der Übergang zwischen Stütz- und Additivschicht. Gleiches gilt hier auch für die mittlere Porengröße auf der Innenseite der Membran bis AS 9. Diese steigt von 13 nm bei AS 0 auf bis zu 43 nm bei PESU AS 9 an, bei AS 12 scheinen die Poren wieder kleiner zu werden. Die von Beginn an dichteren PPSU-Membranen hingegen zeigen homogenere Grenzübergänge mit steigendem Additivgehalt und auch insgesamt dünnere Additivschichten bei gleichen Förderraten des Bores. Der Additiveinfluss auf die Porengröße in Trenn- oder Außenschicht kann keinem Trend zugeordnet werden.

PESU AS 0	PESU AS 3	PESU AS 6	PESU AS 9	PESU AS 12
-----------	-----------	-----------	-----------	------------

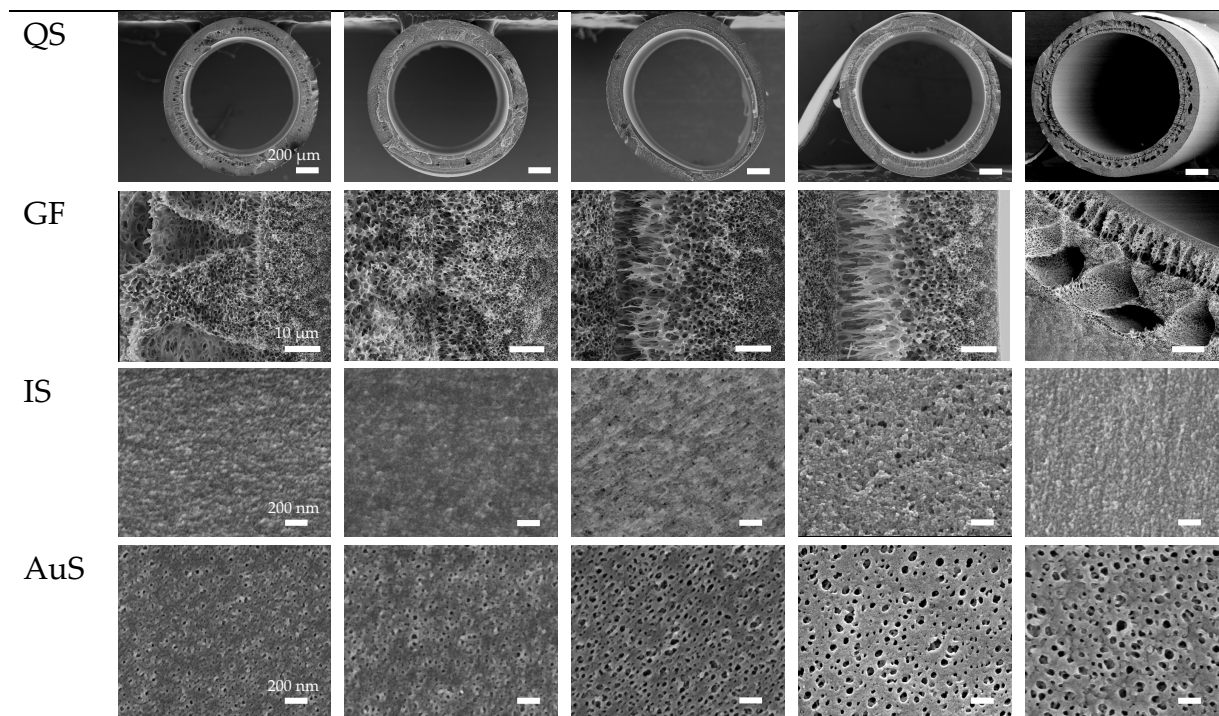


Abb. 53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte (QS) , Grenzflächen (GF) zwischen Additiv- und Stützstruktur und Oberflächen (IS: Innenseite und AuS: Außenseite) von PESU-basierten DLHF.

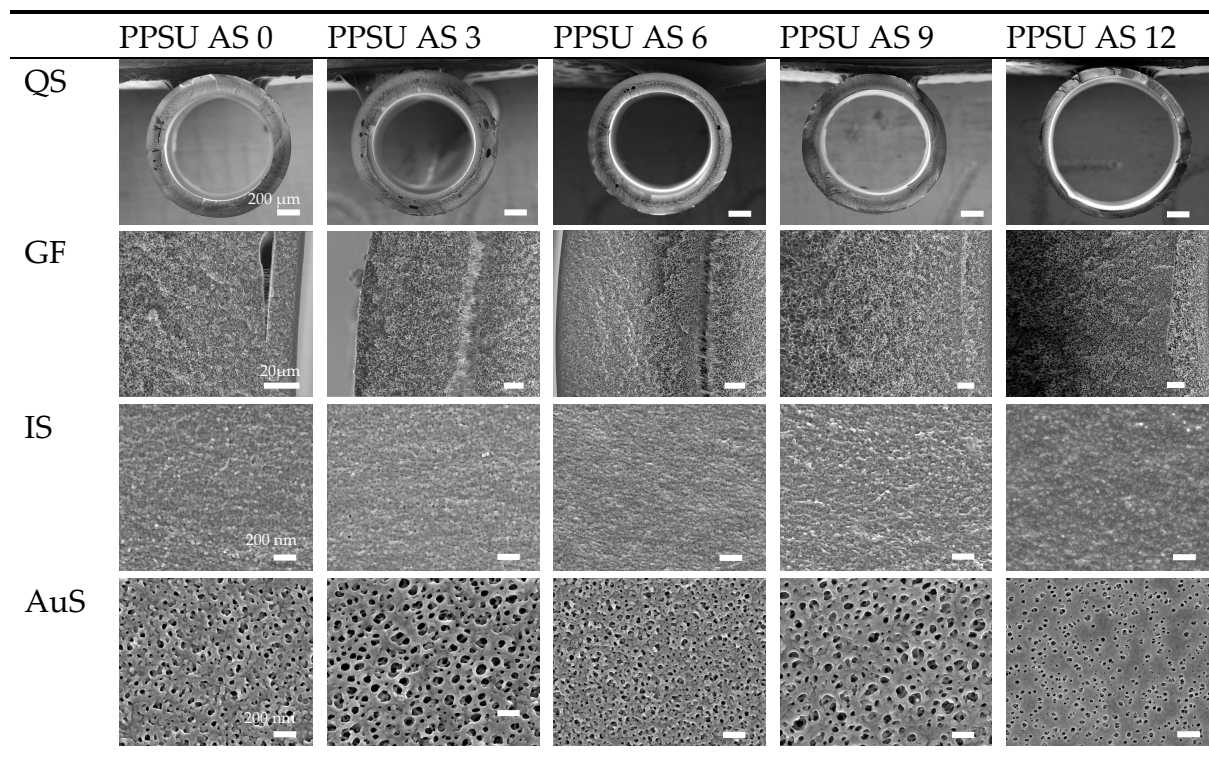


Abb. 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschritte (QS), Grenzflächen (GF) zwischen Additiv- und Stützstruktur und Oberflächen (IS: Innenseite und AuS: Außenseite) von PPSU-basierten DLHF.

Nicht dargestellt sind hier die vielen Membranversuche, die bei PPSU-basierten Systemen alle aufgrund des strukturellen Stresses nach der Trocknung der Membranen delaminierten. So schienen während des Spinnprozesses die meisten der

Tabelle 15: Morphologische Daten zur Geometrie der PESU-basierten DLHF.

	Einheit	PESU AS 0	PESU AS 3	PESU AS 6	PESU AS 9	PESU AS 12
Wandstärke	µm	200	214	196	206	215
Innendurchmesser	µm	1236	1356	1358	1346	1417
Dicke Additivschicht	µm	39	44	41	57	64
Mittlere Porengröße innen	nm	13	15	29	43	0
Mittlere Porengröße außen	nm	25	33	65	78	88

Membranen homogen und undelaminiert, doch das Zusammenziehen und die Entweichung von Wasser als Weichmacher während der Trocknung, führten bei vielen Membranen zur Ablösung des inneren Rings. Diese Systeme waren daher im Vergleich zu den PESU-basierten DLHF deutlich schwieriger zu prozessieren und in eine stabile Geometrie zu bringen. Die morphologischen Parameter der Membranen sind in **Tabelle 15** und **Tabelle 16** aufgelistet.

Tabelle 16: Morphologische Daten zur Geometrie der PPSU-basierten DLHF.

	Einheit	PPSU AS 0	PPSU AS 3	PPSU AS 6	PPSU AS 9	PPSU AS 12
Wandstärke	µm	223	243	234	214	147
Innendurchmesser	µm	1185	1103	1197	1459	1784
Dicke Additivschicht	µm	9	68	75	16	16
Mittlere Porengröße innen	nm	6	7	13	18	0
Mittlere Porengröße außen	nm	71	116	74	74	244

8.3.3.2 Filtrationseigenschaften der *Dual Layer*-Hohlfasern

Die Reinstwasserflüsse und Rückhalte der modifizierten DLHF sind in **Abb. 55** dargestellt. Links in jedem Diagramm, als „Standard“ bezeichnet, ist die unmodifizierte *Single Layer* Membran auf Basis von PESU (a) oder PPSU (b). Der Vergleich innerhalb einer Reihe zeigt bei den PESU-basierten Systemen einen „sweet spot“ für die Additivkonzentration von 9 %.

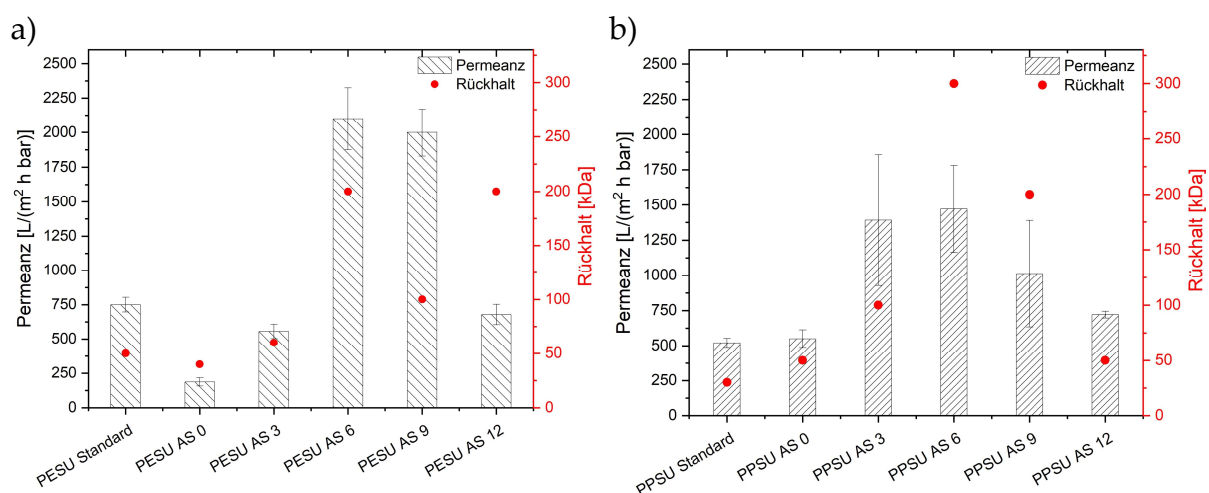


Abb. 55: Ultrafiltrationsleistung der modifizierten PAE-Membranen (a) PESU und b) PPSU) im Vergleich zu den unmodifizierten *Single Layer* Standardmembranen.

Die Permeanz der PESU-Fasern konnte um über 1000 L/(m² h bar) im Vergleich zum *Single-Layer* gesteigert werden, während der Rückhalt von 50 kDa auf nur 100 kDa sank. Dies stellt bereits eine große Verbesserung dar, bei geeigneter Wahl der Fällmittelzusammensetzung (mehr Wasser, weniger Glycerin) im Bore lässt sich der Rückhalt noch hin zu kleineren Molekulargewichten optimieren. Die relativ dichte Grenzfläche in PESU AS 0 sorgt vermutlich für die niedrige Permeanz von nur 187 L/(m² h bar), mit steigendem Additivgehalt bis AS 9 weitet sich der

Grenzflächenübergang und führt so zu höheren Permeanzen. In AS 6 liegt die Wandstärke mit $196\ \mu\text{m}$ unter der von AS 0, 3 und 9, was die zusätzliche Permeanzsteigerung erklärt. Die REM-Aufnahmen von PESU AS 12 ließen schon eine verminderte Permeanz und Rückhalt vermuten, was in den Filtrationsversuchen auch bestätigt wurde. Zwar ist die Additiv- und Stützschiicht mit Kavernen durchzogen, was normalerweise zu eher höheren Permeanzen führt, jedoch liegt über der Additivschicht eine dicht gefällte Lage, deren Porengröße auf der Innenseite unter der Auflösung des REM ($1 - 2\ \text{nm}$) liegt. Die Stützschiicht wiederum ist an der Grenzfläche mit den erwähnten Makrovoids durchzogen, diese werden aber abgelöst von einer sehr engen Schaumstruktur, die nur leicht asymmetrische Porengrößen hin zur Außenseite der Membran bildet, wo sich die Poren nochmal verengen. Die beste Filtrationsleistung zeigt innerhalb des PESU-basierten Systems demnach: DLHF PESU AS 9.

Für die PPSU-Membranen gilt ein anderer Filtrationsstandard, den es zu verbessern gilt, als für PESU. Die unmodifizierte PPSU-Membran zeigt bei einer Permeanz von knapp $500\ \text{L}/(\text{m}^2\ \text{h}\ \text{bar})$ einen Rückhalt von ca. $30\ \text{kDa}$. Eine Performancesteigerung sollte insbesondere mit Hinblick auf die Permeanz erfolgen, ein Retentionsverlust bis $100\ \text{kDa}$ ist dabei hinnehmbar, um PPSU konkurrenzfähig zu dem etablierten Standardpolymer PESU zu machen. Mit diesem Ziel im Hintergrund kann nur die PPSU AS 3 Kombination eine erfolgreiche Verbesserung hinsichtlich der Filtrationsleistung darstellen. Hier wurde eine Permeanz von durchschnittlich $1382\ \text{L}/(\text{m}^2\ \text{h}\ \text{bar})$ bei gleichzeitigem *Cut Off* von $100\ \text{kDa}$ erreicht. Der relativ dichte Grenzübergang von AS 9 und 12 sorgt vermutlich auch hier für eine Minderung der Permeanz, folgerichtig zeigt die Membran mit der durchlässigsten Grenzfläche, PPSU AS 6, mit $1472\ \text{L}/(\text{m}^2\ \text{h}\ \text{bar})$ auch die höchste Permeanz, wobei diese Kombination auch am häufigsten delaminierte und den niedrigsten Rückhalt zeigt. Hinsichtlich der Ultrafiltrationsleistung kann daher bei den PPSU-basierten Membranen nur die DLHF PPSU AS 3 eine Verbesserung des Standards erreichen.

8.3.3.3 Hydrophilie und Fouling der Dual Layer-Hohlfasern

Durch die Integration der Additive kann nicht nur besonders gut die Permeanz der modifizierten Membranen erhöht werden, mithilfe des hohen Anteils an Polyethylenglykolen sollten auch die Membranoberflächen hydrophilisiert werden. Um die Hydrophilie auf der Trennschicht der Membranen zu überprüfen, wurden Kontaktwinkel- und XPS-Messungen an den Membranen durchgeführt und mit der unmodifizierten Standardmembran verglichen. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelbestimmung auf den Innenseiten der Membran nach der Nachbehandlung mit Natriumhypochlorit, um das PVP zu entfernen, sind in **Abb. 56** zusammengefasst. Zur Erinnerung: Um den Einfluss der Porosität der Membran möglichst gering zu halten wurden die Kontaktwinkel mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen und der Winkel nach 30 ms für jede Membran ausgewertet.

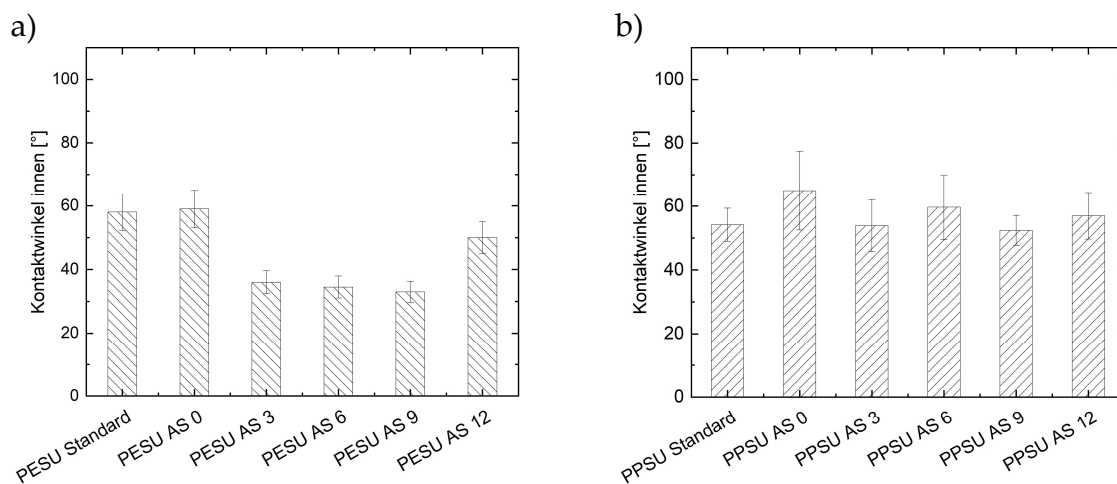
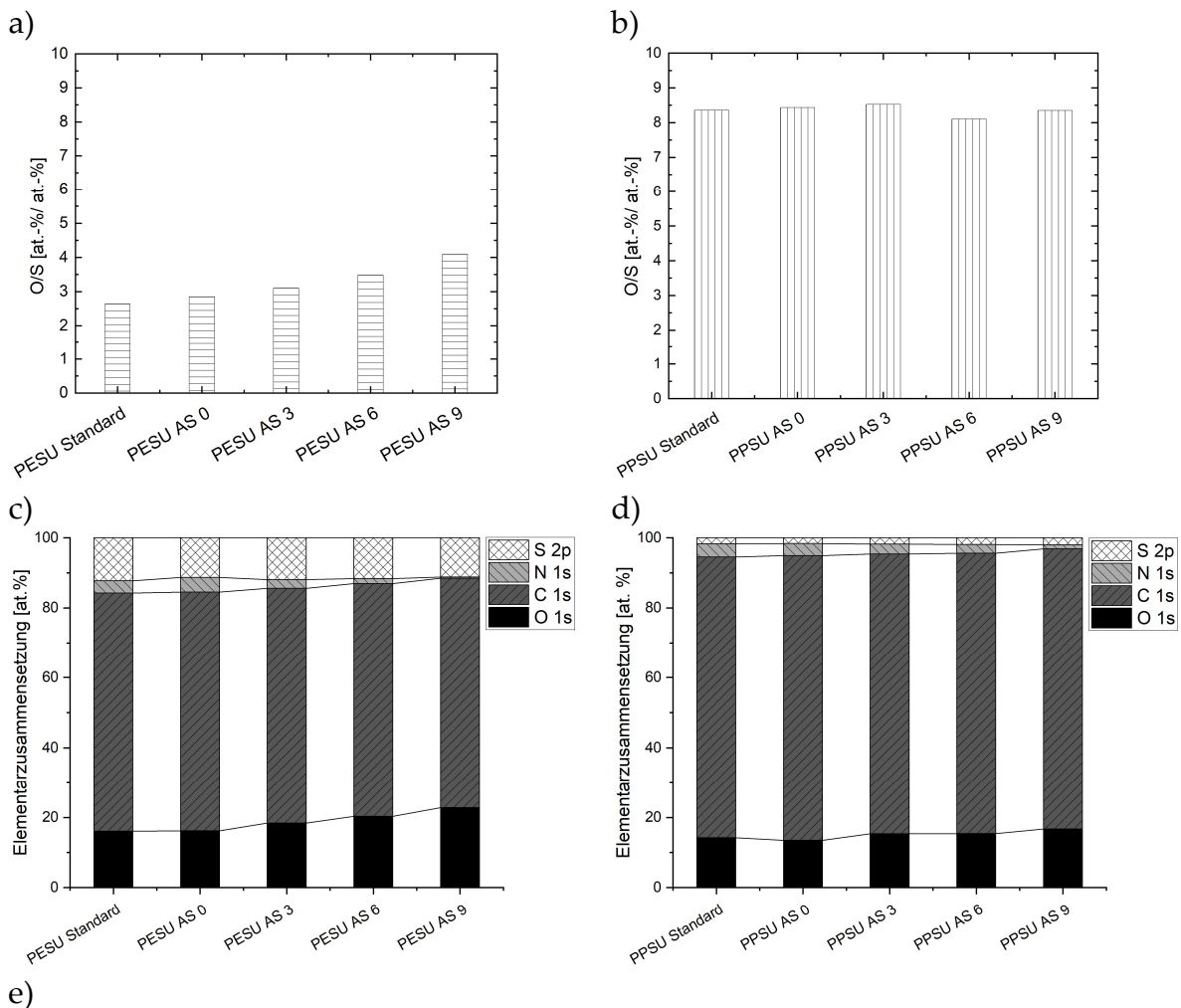


Abb. 56: Kontaktwinkel der Trennschicht nach der Nachbehandlung mit Natriumhypochlorit von (a) PESU-Membran und (b) PPSU-Membranen.

Jeder Datenpunkt stellt den Mittelwert aus mindestens fünf Werten auf unterschiedlichen Bereichen der Membranoberfläche dar. Die Daten suggerieren für die PESU basierten Membranen eine Verminderung des Kontaktwinkels mit zunehmender Additivkonzentration bis PESU AS 9. Im Vergleich zur Standardmembran konnte der Kontaktwinkel durch die Modifizierung um fast 20° verringert werden, was auf eine gestiegene Hydrophilie der Membran hinweist. Die

Kontaktwinkeldaten für PESU AS 12 folgen dem aufgezeigten Trend nicht, dies kann einerseits daran liegen, dass die Additive nicht erfolgreich in der Membran verankert und stattdessen während des Fällungsprozesses ausgespült wurden, andererseits ist trotz Einsatz der Hochgeschwindigkeitskamera der Einfluss der Porosität nicht vollkommen vernachlässigbar und so zeigen die Membranen mit niedrigen Flüssen und geringer Porosität tendenziell auch höhere Kontaktwinkel bei der Benetzung mit Wasser. Für die PPSU-basierten DLHF kann bezüglich der Hydrophilie anhand der Kontaktwinkeldaten kein Trend ermittelt werden. Die Additivschicht scheint keinen nennenswerten Einfluss auf die Oberfläche zu haben, stattdessen streuen alle Daten inklusive der PPSU-Standardmembran in einem Kontaktwinkelbereich von 50 – 70°. Die Ursache hierfür ist noch ungeklärt, auch die unterschiedliche Porosität, die in den Permeanzen festgehalten wurde, kann in den Daten nicht abgelesen werden. Zur Bewertung der Hydrophilie der Membranen sollen die Kontaktwinkeldaten daher mithilfe von XPS-Analysen unterstützt werden. Die Membranen wurden hierfür im unbehandelten Zustand vermessen, damit der Anteil von PVP in der Oberfläche immer gleich und so möglichst unabhängig von der Güte der Nachbehandlung ist. Für die Beurteilung der Hydrophilie wurden die Sauerstoff-Schwefel Verhältnisse in Atomprozent (at.%) berechnet und innerhalb einer Membranbasis verglichen. Mit zunehmendem Additivgehalt sollten theoretisch mehr Polyethylenglykoleinheiten auf der Oberfläche zu finden sein, und weniger der hydrophoberen Polyarylethermoleküle. Hierbei gilt die Annahme: Je größer das O/S-Verhältnis, desto höher die Hydrophilie innerhalb eines Basispolymers. Zu beachten ist hier der Vergleich zwischen den Basispolymeren: Dieser kann nicht übergreifend stattfinden, da die Verhältnisse nur innerhalb einer Polymerart aussagekräftig sind. PPSU hat pro Wiederholungseinheit eine Sulfoneinheit weniger als PESU, daher sind höhere O/S Verhältnisse bei PPSU im Vergleich zu PESU kein Hinweis auf gleichzeitig höhere Hydrophilie. Die Ergebnisse der Elementanalyse zeigen innerhalb der PESU-Membranen bis AS 9 einen zunehmenden Sauerstoffanteil auf der Oberfläche bei gleichbleibendem Schwefelanteil. Dies führt insgesamt zu einer steigenden

Hydrophilie der modifizierten PESU-Membranen und bestätigt somit die Ergebnisse aus den Kontaktwinkelanalysen. Ebenfalls bestätigt wird die Abwesenheit eines Trends für die PPSU-Membranen, wie es auch schon die Kontaktwinkelergebnisse haben vermuten lassen. Auch in den XPS-Analysen streuen alle O/S Verhältnisse um den gleichen Wert von hier ca. 8,3 at.%. Der Gesamtanteil an Sauerstoff nimmt allerdings bei mit steigender Additivkonzentration zu, während der Stickstoffanteil sinkt. Es scheint, dass das PVP durch das verminderte *Entanglement* mit verringertem Anteil an PAE leichter im Fällungsprozess auswaschbar ist. Die ursprüngliche Idee, von Anfang an einen vergleichbaren Stickstoffanteil vorzulegen, indem die Membranen nicht nachbehandelt werden, war dadurch nicht gegeben.



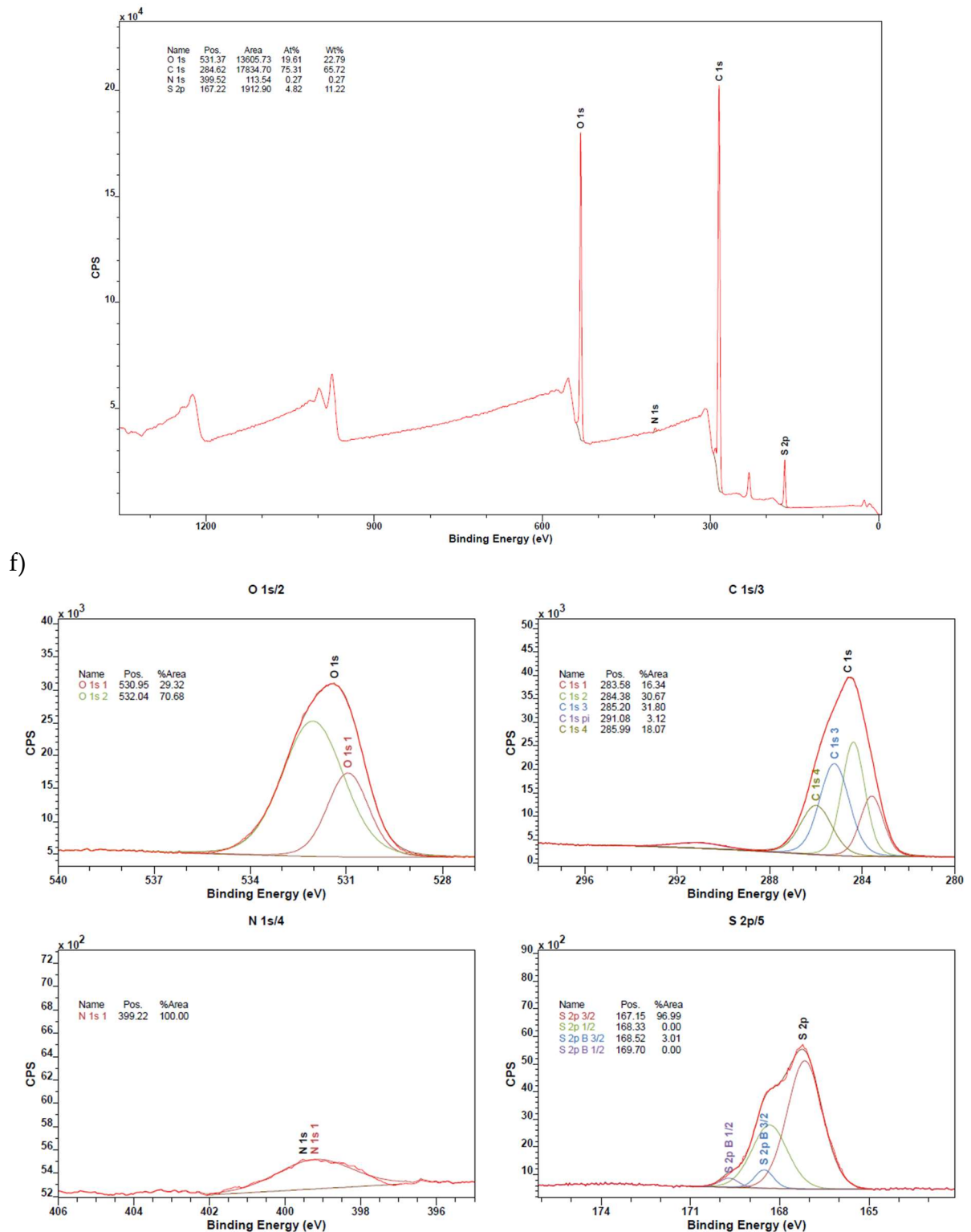


Abb. 57: Sauerstoff zu Schwefel Verhältnisse der DLHF-Membranen, berechnet aus der Elementaranalyse mittels XPS. Die O/S Verhältnisse, sowie die gesamte Elementzusammensetzung von PESU sind in a) und c) gezeigt, die von PPSU in b) und d). Ein beispielhaftes Übersichtspektrum von PESU AS 9 ist in e) und die zugehörigen hochaufgelösten O1s, C1s N1s und S2p-Spektren sind in d) dargestellt.

8.3.3.4 Adsorptives Fouling

Letztendlich sollte das adsorptive Fouling der modifizierten Membranen getestet werden. Dies wurde mithilfe des Beispielsystems aus gepuffertem Rinderserumalbumin (*bovin serum albumin*) an Flachmembranen aus Additiv- und Standardlösungen getestet. Die präparative Vorbereitung und Versuchsdurchführung kann Abschnitt 5.2.6.3.2 dieser Arbeit entnommen werden. Die Ergebnisse der Foulinguntersuchungen sind in **Abb. 58** dargestellt. Aufgetragen ist die relative Flussreduktion über die Zeit bei Inkubation der Membranen in 0,1 % BSA-Pufferlösung. Nach bestimmten Zeitabschnitten wurde das Medium gewechselt, die Membranen kurz gespült und anschließend ihre Permeanz gemessen. Es gilt zu beachten, dass die Flussabnahme dargestellt ist. Höhere Werte weisen also auf schlecht regenerierende Membranen und vermehrt irreversibles Fouling hin. Die Ergebnisse aus den vergangenen beiden XPS- und Kontaktwinkeluntersuchungen ließen vermuten, dass mit steigender Additivkonzentration in dem PESU-System weniger adsorptive Eigenschaften der Trennschicht detektiert werden, das Foulingverhalten mit höherem Additivgehalt also vermindert wird. Diese Annahme konnte in den Test erfolgreich bestätigt werden, siehe **Abb. 58 a)**.

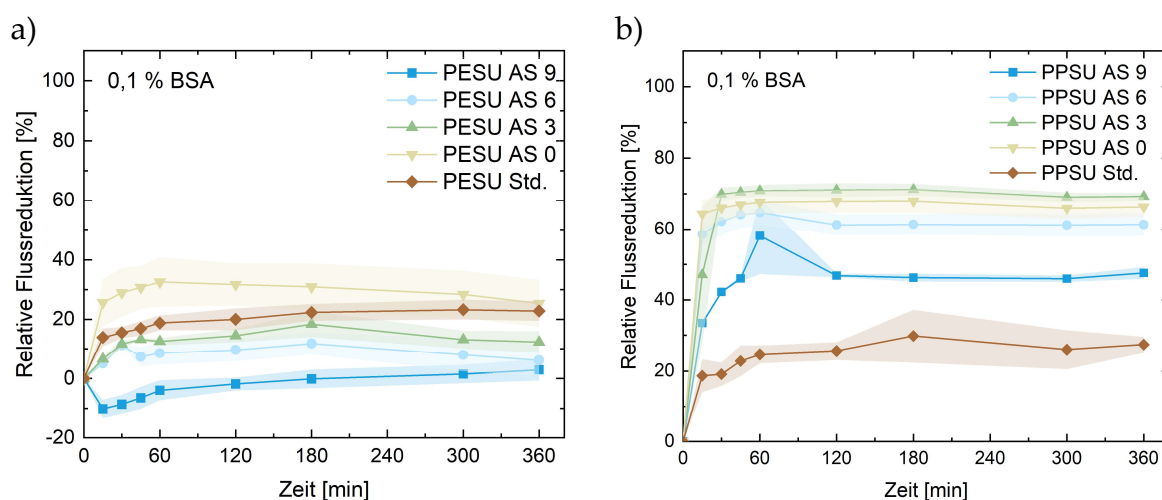


Abb. 58: Adsorptives Fouling der modifizierten Dual-Layer Hohlfasern, a) PESU- und b) PPSU-basiert.

Innerhalb der Additivlösungen von 0 bis 9 wird die Flussreduktion durch das Foulingmedium immer weniger, wobei alle Membranen nach 60 min Inkubationszeit

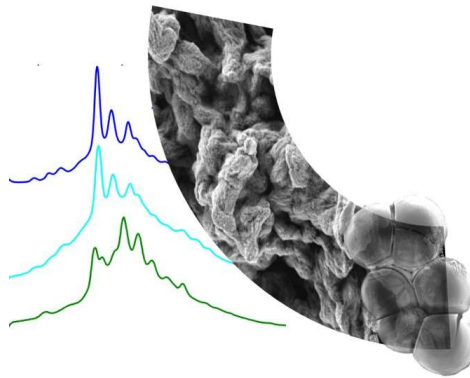
einen stabilen Permeanzwert behalten, die Flussabnahme in der ersten Stunde ist daher entscheidend. Für AS 9 scheint in der ersten Stunde noch Porendurchlässigkeit generiert zu werden, es kann also sein, dass restliches PVP oder Additiv durch die Flussmessung aus der Membran gespült werden. Nach einer Stunde jedoch zeigt die Membran kaum vermehrten Flussverlust durch die Proteinlösung, was darauf hindeutet, dass die Hydrophilie der Membranoberfläche tatsächlich zur Verringerung einer Anhaftung der negativ geladenen Proteine führt. Intensivere Untersuchungen mit weiteren Proteinsystemen, Huminsäuren oder realen Feedmedien müssen diesen ersten Trend in Zukunft noch bestätigen. Die PPSU-basierten Membranen hingegen zeigen in den Foulingergebnissen keinerlei Trend zur Verbesserung der Wiederbelebung nach Inkubation mit Proteinlösung. Im Gegenteil, die unmodifizierte PPSU-Standardmembran verhält sich - trotz höherer Hydrophilie - vergleichbar zur PESU-Standardmembran. Alle modifizierten PPSU-DLHF hingegen erfahren mindestens eine Flussreduktion von 40 %, der vielversprechendste Kandidat hinsichtlich der Ultrafiltrationsleistung, PPSU AS 3, verliert sogar irreversibel 70 % seines ursprünglichen Flusses, was ihn zum negativen Spitzenreiter im Foulingverhalten macht. Ein Trend ist in diesen Untersuchungen, wie auch in den Analysen zuvor nicht auszumachen, wenngleich sich die Flussverminderung von AS 6 und AS 9 im Vergleich zu AS 0 und 3 erholt und nur 60 und 40 % eingebüßt werden.

8.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die erfolgreiche Herstellung von *Dual-Layer-Hohlfasermembranen* auf Basis von PESU und PPSU erläutert. Die Lösung für die additivreiche Trennschicht bestand zu 0 bis 12 Gew.% aus dem Triblockcopolymer PAE(2,5)-Lutensol®AT80. Die Untersuchungen am PESU-basierten System zeigen eine deutliche Verbesserung der Permeanzen bis zu einer Additivkonzentration von 9 % in der Spinnlösung. Diese Konzentration, was einem Feststoffanteil von 40 % in der

Trennschicht entspricht, ist auch in den Testungen hinsichtlich Hydrophilie und Foulingverhalten der Membranen am erfolgreichsten. Elementanalysen mittels XPS an der Trennschicht zeigen eine Steigerung des Sauerstoff-Schwefel-Verhältnisses von unmodifizierter zu PESU AS 9-Membran um 34 %. In der statischen Foulinguntersuchung erfährt die modifizierte Membran praktisch kein adsorptives Fouling über eine Inkubationsdauer von sechs Stunden, während die Standardmembran einen irreversiblen Flussverlust von 20 % sieht. Gleichzeitig kann die Permeanz der Membranen um 800 L/(m² h bar) gesteigert werden, während der MWCO von 50 auf 100 kDa sinkt. Die PPSU-modifizierten Membranen können gegenüber der PPSU-Standardmembran deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Permeanz erzielen. Hierbei war die Permeanzsteigerung der DLHF PPSU AS 3 auf ca. 1400 L/(m² h bar) bei einem noch akzeptablen Einbußen des Cut off von 30 auf 100 kDa am vielversprechendsten. Der Einfluss der Additive kann bei den PPSU-basierten Systemen jedoch keine gesteigerte Hydrophile und damit verbessertes Foulingverhalten hervorrufen. Die Ursache hierfür konnte nicht abschließend geklärt werden. Eine potenzielle Erklärung liefert das nächste Kapitel, dass sich mit dem Phänomen der gelierten, instabilen PPSU-Lösungen, wie es schon in Kapitel 7 mehrfach beobachtet wurde, auseinandersetzt. Die strukturelle Veränderung und Affinität zur Bildung geordneter Überstrukturen von PPSU-Molekülen in Lösemittelsystemen mit verminderter Lösemittelqualität, wird hier ausgiebig diskutiert. Dies könnte auch Hinweise für die behinderte Verfügbarkeit der Additive in den PPSU-Systemen liefern, wenn diese eingekapselt und nicht exponiert in Lösung und Trennschicht vorliegen.

9 Lösemittelinduzierte Kristallisation von PPSU



Teile dieses Kapitels wurden in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

Grünig, L.E.; Meyer, A.; Emmeler, T.; Abetz, V.; Handge, U.A. Solvent-Induced Crystallization of Poly(phenylene sulfone). *Macromolecules* **2021**, *54*, 4816-4826.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00323>

9.1 Einleitung

Polyphenylensulfon gilt gemeinhin als amorphes Polymer und wird in der Literatur ebenso als amorph beschrieben^{182, 183}. In den vorangegangenen Untersuchungen dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass PPSU-basierte Lösungen unter bestimmten Bedingungen während der Lagerung aushärten. Voraussetzung hierfür war die Gegenwart mindestens eines Additivs, welches die Löslichkeit von PPSU in einem guten Lösemittel wie NMP vermindert. Im Fall der gelierten Lösungen war das beigefügte Nichtlösemittel Propandiol, weitere gängige Nichtlöser in der Membranproduktion wären Glycerin oder Wasser^{61, 161, 184}. Um das Phänomen der Verfestigung der PPSU-Lösungen genau definieren zu können, wird sich an der unten beschriebenen Definition eines Gels, sowie der eines Co-Kristalls orientiert. In diesem Kapitel soll das Aushärten der PPSU-basierten Lösungen untersucht und verstanden werden, um die Lösemittelsysteme künftig langzeitstabiler ausrichten zu können. Der Einfluss des Nichtlösers kann auch durch die Wahl etwas schlechterer Lösemittel simuliert werden, da das Verhalten von binären, statt ternären Systemen leichter zu untersuchen ist. Geeignete Lösemittel sind über die Hansen-Löslichkeitsparameter¹⁸⁵

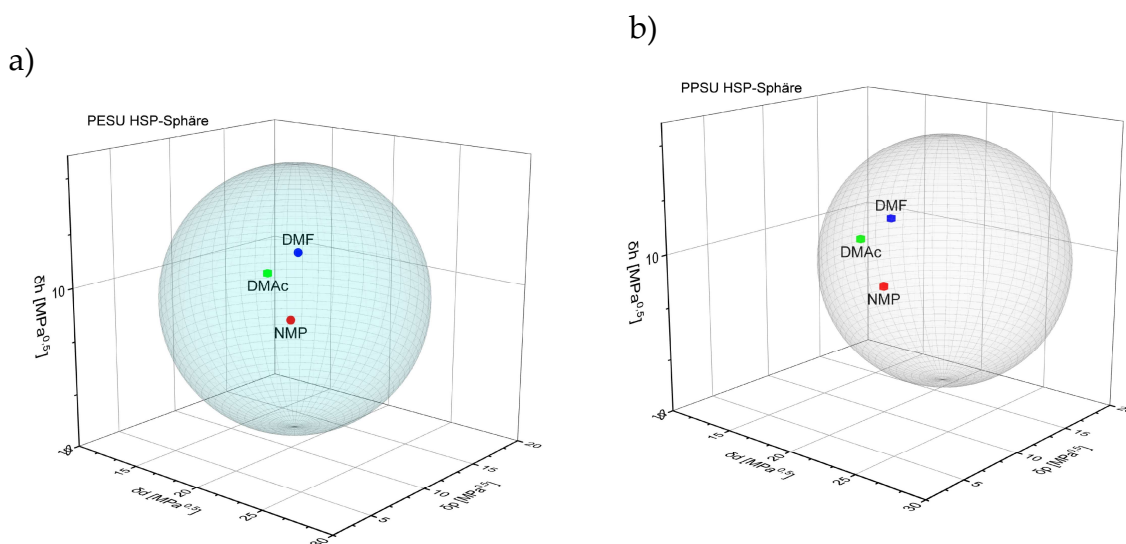


Abb. 59: Darstellung der Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP) von NMP, DMAc und DMF in der HSP-Sphäre von PESU (a) und PPSU (b).

(HSP) ermittelt worden. In einem geeigneten Lösemittel muss PPSU löslich sein, doch die Löslichkeit sollte geringer als in NMP ausfallen, um den Einfluss eines Nichtlösers

zu simulieren. Der Vergleich der Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP) von PESU und PPSU mit den Lösemitteln NMP, Dimethylacetamid (DMAc) und Dimethylformamid (DMF) zeigt in **Abb. 68**, dass auch theoretisch die Löslichkeit von PESU (a) in den genannten Lösemitteln besser ist als die von PPSU (b) und bestätigt gleichzeitig die verminderte Löslichkeit in DMAc und DMF für beide Polymere. In der Darstellung ist die Löslichkeitssphäre des jeweiligen Polymers mithilfe ihrer Hansen-Löslichkeitsparameter und $R_0 = 8,2$ dargestellt. Die genauen Werte wurden dem Tabellenwerk „*Handbook of Solubility Parameters*“ von Barton¹⁸⁶ entnommen und sind in **Tabelle 17** aufgeführt. Je weiter innen ein Lösemittel in der Sphäre liegt, desto besser ist das Polymer in dem Lösemittel löslich. Lösemittel außerhalb der Sphäre (hier nicht dargestellt) wären nicht in der Lage das Polymer zu lösen (bspw. Glycerin oder Wasser).

Tabelle 17: Hansen-Löslichkeitsparameter^{185, 186}.

	δ_d MPa ^{0,5}	δ_p MPa ^{0,5}	δ_h MPa ^{0,5}
PPSU	18,7	17,5	7,9
PESU	19,6	10,8	9,2
NMP	18,0	12,3	7,2
DMAc	16,8	11,5	10,2
DMF	17,4	13,7	11,2

9.1.1 Theoretischer Hintergrund

9.1.1.1 Gelierung und Kristallisation

Viele Studien beobachteten bereits das „Gelierer“ von Lösungen mit amorphen Polymeren, wie es in der Literatur meist genannt wird- hierbei ist der Term „Gelierung“ häufig nicht klar definiert und wird in den Studien für unterschiedliche Phänomene benutzt^{184, 187-190}. Die rein physikalische Definition eines Gels nach IUPAC lautet wie folgt: „*Non-fluid colloidal network or polymer network that is expanded*

throughout its whole volume by a fluid."^{191, 192}. Ein Gel ist demnach ist ein Verbund aus vernetzten Polymerketten und einer flüssigen Phase. In den Poren des dreidimensionalen Netzwerks wird die zweite Phase immobilisiert. Unter äußerem Einfluss können sich die vernetzten Ketten reorganisieren, während das eingebettete Sol mobilisiert wird. Gele zeigen elastische Antworten auf Deformation und lineares Fließverhalten in Experimenten mit langsamen Relaxationsprozessen des Polymernetzwerks^{184, 187}. In Untersuchungen der viskoelastischen Eigenschaften von Gelen zeigt sich immer der „Gelpunkt“ dort, wo der Betrag des Speichermoduls den Betrag des Verlustmoduls kreuzt ($G' = G''$). Im Gel-Zustand dominiert das elastische über das viskose Verhalten, und es gilt $G' > G''$ ^{37, 160, 193, 194}. Der Review von Van de Witte *et al.*¹⁹⁵ unterscheidet die Phasenübergänge der Flüssigkeitsentmischung, Kristallisation, Gelierung und Vitrifizierung, also den glasförmigen Zustand einer verfestigten amorphen Masse, in Bezug auf Polymerlösungen für die Membranproduktion. Die Kristallisation ist für dieses Kapitel von großer Bedeutung, weshalb hier auch noch einmal auf die Definition von Kristallisation in Polymerlösungen eingegangen wird. Kristallinität bezeichnet den Grad der strukturellen Ordnung in einem Festkörper. Kristallinität bei Polymeren ist immer eine *Teilkristallinität*, da die Ketten regelmäßige Wiederholungseinheiten haben, die sich strukturell bedingt lamellar anordnen können und so die kristallinen Bereiche des Festkörpers bilden. Diese Bereiche werden in Polymeren immer von amorphen Abschnitten in der Kette abgelöst, sodass ein Polymer nie vollständig kristallin ist. Zur besseren Vorstellung wird die makromolekulare Ausrichtung der Polymerketten in **Abb. 60** verdeutlicht.



Abb. 60: Anordnung einer Polymerkette in amorphen (a) und kristallinen (b) Bereichen.

Bevorzugt bilden Polymere mit wenigen oder keinen Seitengruppen und möglichst unverzweigten Molekülketten kristalline Bereiche^{158, 196, 197}. Hat sich ein Kristallit gebildet, wächst dieser zu einer Überstruktur, einer Lamelle, an. Die Lamellen bilden den Grundbaustein für Sphärolithe (radialsymmetrische Kristallstrukturen), Dendriten und weiteren Kristallstrukturen¹⁹⁶. Ob Polymere kristalline Bereiche bilden oder nicht, hängt nicht nur von ihrer Molekülstruktur, sondern auch maßgeblich von äußeren Einflüssen wie Druck, Temperatur, Oberfläche und Lösemittel ab. Insbesondere der Einfluss des Lösemittels soll für diese Arbeit noch genauer beleuchtet werden. Es existieren zahlreiche Publikationen zur lösemittelinduzierten Kristallisation von Polymeren^{190, 198-203}, der Mechanismus ist zwar nicht vollständig verstanden, doch folgende Theorien zur Kristallbildung durch Lösemittel haben sich durchgesetzt: Das Lösemittel fungiert zugleich als Weichmacher (*plastifier*) und bei schlechter Lösekraft vergleichbar zu äußerem Druck, der auf die Polymere wirkt und die Ketten so aneinander zwingt^{190, 198, 204-206}. Hierbei kann eine Integration der Lösemittelmoleküle in die Kristallstruktur erfolgen und sogenannte „Co-Kristalle“ werden geformt. Co-Kristalle im Allgemeinen werden unter dem Begriff *Polymorphe* zusammengefasst, eine Unterkategorie bilden *Solvate*, diese bestehen in einem *Host-Guest* Verhältnis, ähnlich wie sehr geordnetes Gel aus kristallin angeordneten Polymerketten in deren Zwischenräumen sich die Lösemittelmoleküle einlagern²⁰⁷. Anders als bei einem Gel sind die Ketten nicht mehr flexibel oder elastisch verformbar, die Kristallstruktur, auch die Co-Kristallstruktur, ist fest und spröde. Die eingelagerten Lösemittelmoleküle werden erst bei Erwärmung und Überschreiten der

Schmelztemperatur T_M des Kristalls wieder freigesetzt^{207, 208}. Polymorphe können in der *Hot-Stage*-Mikroskopie besonders einfach untersucht werden. Diese wurde 1877 von Otto Lehmann²⁰⁹ entwickelt und besteht im Wesentlichen aus einem Tisch mit temperierbaren Platten auf die eine Probe unter Ausschluss von Sauerstoff platziert und im Polarisationsmikroskop untersucht werden kann. Die Änderung der Kristallstruktur unter Temperatureinfluss kann so dynamisch und in Echtzeit optisch verfolgt werden.

9.2 Experimentelles

9.2.1 Materialien

Polyphenylensulfon (Ultrason P 3010, M_w 54 000 g/mol) wurde von der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) bezogen. *N*-methyl-2-pyrrolidon, *N,N'*-Dimethylacetamid, und *N,N'*-Dimethylformamid wurden von Merck (Darmstadt, Deutschland) und ohne weitere Behandlung verwendet. Die Strukturformeln der verwendeten Chemikalien sind in **Abb. 61** dargestellt.

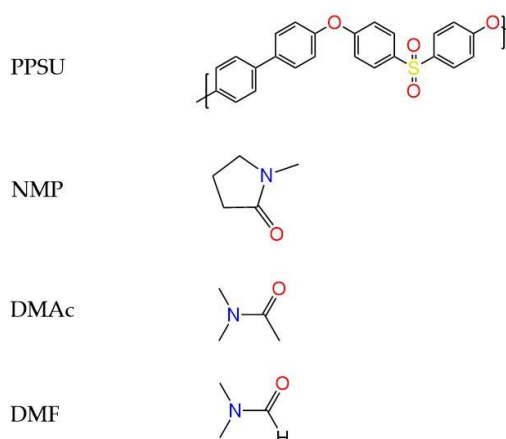


Abb. 61: Strukturformeln der verwendeten Chemikalien: PPSU, NMP, DMAc und DMF.

9.2.2 Methoden

9.2.2.1 Lösemittelinduzierte Kristallisation

Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen von PPSU in NMP, DMAc oder DMF wurden in Bechern vorgelegt und mithilfe eines SpeedMixer DAC 800.2 (Hauschild & Co. KG, Hamm, Germany) homogenisiert. Als Mischprogramm wurden 200, 800, und 1200 rpm für jeweils 30 min Mischzeit gewählt. Die meisten Untersuchungen fanden an dem Beispielsystem von 25 % PPSU in Lösemittel statt. Alle Konzentrationen sind in Gewichtsprozent angegeben, sofern dies nicht anders spezifiziert ist. Alle Lösungen wurden bei 25 °C und unter Lichtausschluss gelagert. Für AFM, SEM, PLM, und ausgewählte WAXS und DSC-Untersuchungen, wurden die kristallisierten Proben für 7 Tage unter Vakuumbedingungen bei 70 °C getrocknet. Alle anderen Analysen wurden an den unbehandelten Proben durchgeführt.

9.2.2.1.1 Löslichkeitsanalyse

Die Löslichkeitseigenschaften der Lösemittel wurden, zusätzlich zu theoretischen Löslichkeitsparametern auch experimentell mithilfe von *Cloud Point*-Messungen untersucht. Hierfür wurden Lösungen in unterschiedlichen Konzentrationen (6, 9 und 12 %) vorgelegt, um eine Kristallisation über die Zeit zu vermeiden und trotzdem den

Trübungspunkts aller Lösungen auswerten zu können. Der Cloud Point wurde durch Titration von Wasser als Nichtlösemittel erreicht und über 3–5 Proben eines Lösemittels gemittelt.

9.2.2.1.2 Rheologie

Die Veränderungen der viskoelastischen Eigenschaften der sich verfestigenden Lösungen über die Zeit wurden an Proben aus 25 %ige Stammlösungen aus PPSU in DMF, DMAc und NMP nachvollzogen. Hierfür wurden die dünnflüssigen Lösungen in der in Abschnitt 5.2.2.1 beschriebenen Searle-Geometrie vorgelegt, während die festen Proben in einer Platte–Platte-Geometrie mit einem Plattendurchmesser von 25 mm untersucht wurden. Alle Messungen wurden bei 25 °C in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Auslenkung der Scheramplitude wurde im linearviskoelastischen Bereich gewählt und auf 10 % festgelegt. Die Proben wurden mit Kreisfrequenzen von 100 – 0,01 rad/s beaufschlagt, wobei die Frequenz-Sweeps mit der höchsten Frequenz starteten.

9.2.2.2 Strukturaufklärung

9.2.2.2.1 Polarisationsmikroskopie (PLM)

In DMF oder DMAc verfestigte PPSU-Proben wurden mittels Polarisationslichtmikroskop (Leica DM LM, Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland) auf die Existenz von kristallinen Regionen anhand der Lichtbrechung durch das Probenmaterial untersucht. Ein zugeschalteter Heiztisch des Fabrikats THMS 600 (Linkam Scientific Instruments, Tadworth, Vereinigtes Königreich) ermöglicht die optische Verfolgung des Schmelzprozesses der Strukturen. Hierfür wurden die Proben in DMAc bis 240 °C und die Proben in DMF bis 300 °C mit Heizraten von 10 K/min temperiert. Jede Temperaturstufe wurde für 5 Minuten gehalten, bis sich die Probentemperatur äquilibrierte. Eine langsame Kühlrate von 0,1 K/min folgte auf den Schmelzprozess, um eine gegebenenfalls

temperaturinduzierte Restrukturierung des Probenmaterials nachvollziehen zu können

9.2.2.2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Ein Bruker MultiMode 8 (Bruker Corporation, Santa Barbara, CA) wurde für die Untersuchungen der kristallinen Oberflächenstrukturen verwendet. Die Charakterisierung der Proben erfolgte bei Raumtemperatur (22 – 24 °C) sowohl im *Peak Force QNM*[®]-Modus (*Qualitative Nanomechanical Mapping*[®]) mit Messspitzen des Typs „*ScanAsyst-Air*“ (Spitzenradius 2 nm, Federkonstante 0,4 N/m), als auch im *Tapping*[®]-Modus mit „*TESP-SS*“-Messspitzen (Spitzenradius 2 nm, Federkonstante 20–80 N/m) und RTESPA-150- Spitzen (Radius 8 nm, Federkonstante 6 N/m). Alle Messspitzen wurden von Bruker, Massachusetts bezogen. Wegen der hohen Oberflächenrauheit wurde die beste Auflösung im *Tapping*[®]-Modus mit „*TESP-SS*“-Messspitzen erreicht, die wegen der hohen Federkonstante auch besonders ausgeprägte Höhenunterschiede abbilden können. Die Bildanalysen hinsichtlich Neigungskorrektur mittels *plane fit function*, sowie Kontrast- und Helligkeitskorrekturen und Abmessungen der kristallinen Lamellen erfolgten mit der Software *Nanoscope Analysis 1.9*

9.2.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Oberflächenstruktur der verfestigten PPSU-Proben wurde zusätzlich zu PLM und AFM auch mittels REM visualisiert und untersucht, hierfür wurde die Probe auf einen flachen Probenhalter mittels Carbonkleber befestigt. Alle weiteren Untersuchungsschritte entsprachen der Beschreibung wie sie in Abschnitt 5.2.5.1 zur Untersuchung der Membranmorphologie zu finden ist.

9.2.2.2.4 Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)

Der Kristallisationsgrad und die Beugungsmuster der Proben wurden per Röntgenstreuung ermittelt. Hierfür wurde ein mit Incoatec I μ S Röntgenquelle und Quazar Montel Optiken ausgestattetes, konvertierbares Klein-/Weitwinkelröntgenspektrometer verwendet. Die Beugungsmuster wurden mittels SX165 CCD-Detektor (Rayonix L.L.C., Evanston, USA) aufgezeichnet. Die Aufzeichnung erfolgte über 600 s pro WAXS-Messung in Transmission. Um 2θ -Winkel von 5 – 45° zu ermöglichen, wurde der Abstand zwischen Probe und Detektor auf 0,15 m fixiert. Der Durchmesser des Röntgenstrahls auf der Probe betrug 700 μ m bei einer Wellenlänge von 0,154 nm. Die Analyse der Röntgenstrukturdaten wurde mithilfe der Software *DPDAK*²¹⁰ durchgeführt. Die Quantifizierung der Kristallinität χ_c der Proben wurde mittels Datenanalyse in *Origin Pro*, gemäß Gleichung (15), nach Hintergrundkorrektur durchgeführt. Hierbei ist A_c die integrierte Fläche der kristallinen Signale, während A_a die Fläche unter dem amorphen Signal darstellt.

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (15)$$

9.2.2.2.5 Fourier-Transformierte Infrarot Spektroskopie (FTIR)

Ein Bruker ALPHA FT-IR Spektrometer (Bruker, Ettlingen, Deutschland), ausgestattet mit einem Diamantkristall in ATR (*attenuated total reflectance*)-Modus wurde für die Aufnahme fouriertransformierter Infrarotspektren verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (22 – 25 °C) im Spektralbereich zwischen 400 – 4000 cm^{-1} durchgeführt. Jedes Spektrum stellt den Mittelwert aus 32 Messungen bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} dar.

9.2.2.2.6 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Evaluation der thermischen Übergänge der Proben zwischen -130 und 320 °C unter Stickstoffatmosphäre, wurde Differenzkalorimetrie verwendet. Hierfür wurde das gleiche System wie in Abschnitt 5.2.5.2 beschrieben verwendet. Die Temperaturrampen wurden mit Heiz-/Kühlraten von 10 K/min gefahren. Die Schmelztemperatur T_M wurde aus der Analyse des ersten Heizzyklus ermittelt, während der Glasübergang T_G aus dem dritten Zyklus errechnet wurde, nachdem die thermische Vergangenheit der Probe durch die Messung zerstört wurde. Die Schmelzenthalpie während des ersten Heizzyklus konnte evaluiert werden, die Kristallinität jedoch war mit den vorliegenden Messungen im Kühlzyklus nicht auswertbar.

9.2.2.2.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-FTIR Messungen wurden an kristallisierten PPSU-Proben aus 25 %igen Lösungen mit einem TGA-DSC2 (Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz), ausgestattet mit einem Nicolet iS50 FT-IR Spektrometer (Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland) durchgeführt. Probenmassen von 5–10 mg wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit einer Heizrate von 10 K/min von 30 bis 800 °C temperiert. Die Gasphasenspektren wurden im Bereich 400–4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Jedes Spektrum entspricht dem Mittelwert von acht Spektren.

9.2.2.2.8 Protonen-Kernresonanzspektroskopie (^1H -NMR)

Die Elementaranalyse mittels ^1H -NMR wurde an 15 %igen PPSU-Lösungen in deuteriertem DMF durchgeführt. Verwendet wurde hierfür ein Bruker Avance III HD NMR Spektrometer (Bruker, Rheinstetten, Deutschland) bei einem Magnetfeld von 11,7 T (500,13 MHz). Die Spektren wurden bei Standardbedingungen von 25 °C

Probentemperatur, Impulssequenz zg30 mit 30° Impuls und einer Frequenz von 2,6 μ s in 5 mm $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ PATXI Probenhaltern aufgenommen. Die Wiederholungszyklen der Anregung wurden auf 5 s festgelegt, um eine vollständige Relaxation der Probe zu garantieren. Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels Mnova V.10 (Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, Spanien).

9.3 Ergebnisse und Diskussion

9.3.1 Eigenschaften der Lösungen

Die Veränderung der 25 %igen Lösungen über die Zeit war bereits optisch verfolgbar. In **Abb. 68** sind Fotografien der Lösungen in NMP, DMAc und DMF jeweils nach ihrer Herstellung, nach 24 h und 96 h gezeigt. Die PPSU in DMAc (D-F) bildet nach 24 h am Boden kleine Kügelchen, die mit fortschreitender Zeit immer mehr werden. PPSU in DMF wird innerhalb von 24 h zu einem festen Block, während die Lösung in NMP stabil bleibt. Die Untersuchungen wurden auch an Lösungen mit niedriger PPSU-Konzentration durchgeführt, die Bildung von Kugeln in DMAc und Formung eines festen Blocks konnte genauso auch in Lösungen mit nur 7 % PPSU beobachtet werden, was eine „Übersättigung“ der Lösungen ausschließt. Der einzige Unterschied zu den

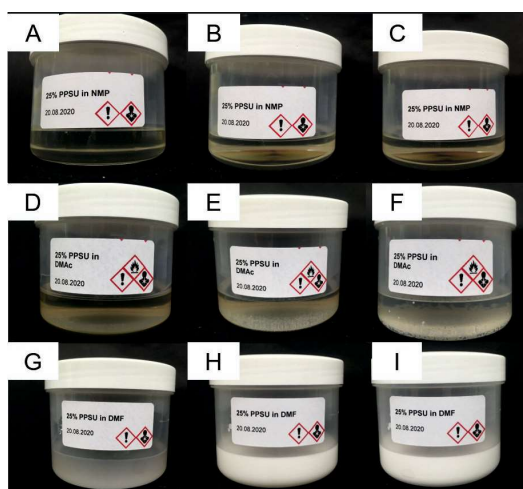


Abb. 62: Fotografien der 25 %igen PPSU-Lösungen in NMP (A-C), DMAc (D-F) und DMF (G-I) nach der Herstellung (0 h), einem Tag (24 h) und vier Tagen (96 h).

niedrigen Konzentrationen ist die Verfestigungsdauer. So bildeten sich in 7 % PPSU/DMAc erst nach zwei Wochen die sphärischen Strukturen, statt nach 24 Stunden, und die Ausbildung des festen Blocks aus DMF nach vier Tagen, statt innerhalb eines Tages, siehe **Abb. 63**.

a)



b)



Abb. 63: Fotografien der 7 %ige PPSU-Lösungen in DMAc (a) und DMF (b) nach zweiwöchiger (DMAc), bzw. viertägiger (DMF) Alterung.

Die Quantifizierung der Verfestigung der Lösungen konnte rheologisch nachvollzogen werden, in **Abb. 64** ist der Betrag der komplexen Viskosität der Lösungen zu Beginn der Herstellung und nach sieben Tagen, als Funktion der Kreisfrequenz exemplarisch dargestellt. Es wird deutlich, dass die NMP-haltige Lösung eine stabile Viskosität auch nach einer Woche Alterung zeigt, was auf eine stabile Löslichkeit hinweist, und bestätigt die guten Lösemittleigenschaften des NMP für PPSU, die durch die Hansen-Parameter vorhergesagt wurde.

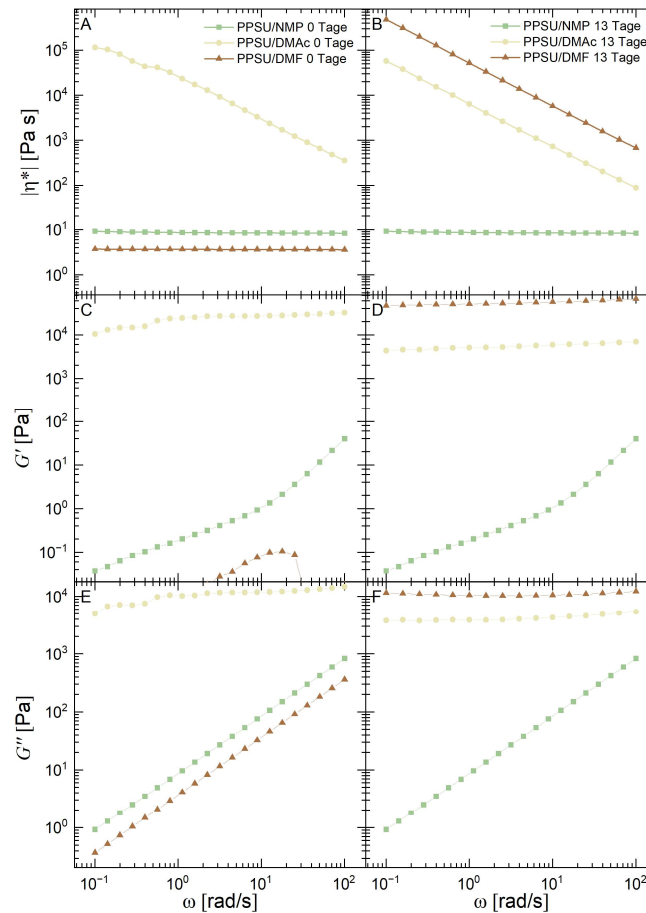


Abb. 64: Zeitliche Veränderung der komplexen Viskosität und dynamischen Moduli von 25 %igen PPSU-Lösung in NMP, DMF und DMAc. A und B) zeigen die komplexen Viskositäten nach 0 (A) und 13 (B) Tagen, in C) und D) ist das Speichermodul und in E) und F) das Verlustmodul dargestellt. Die linke Spalte zeigt alle viskoelastischen Untersuchungen des initialen Zustands der Lösungen, die rechte Spalte alle Untersuchungen nach 13 Tagen.

Die DMF- und DMAc-haltigen Lösungen hingegen zeigen nach sieben Tagen ein nicht-Newton'sches Verhalten mit scherverdünnenden Eigenschaften und gesteigener Viskosität, was durch die Strukturveränderungen in der Lösung hervorgerufen wird, wie im Folgenden noch bewiesen wird.

Die Ergebnisse der Löslichkeitseigenschaften durch *Cloud Point*-Messungen in **Abb. 65** bestätigen die rheologischen Untersuchungen hinsichtlich der Lösemittelqualität. Die Binodale der PPSU/NMP Lösungen liegt im Vergleich zu den anderen Lösemitteln deutlich in Richtung des Nichtlösers verschoben. Die Phasenseparation in DMF und DMAc wird leichter hervorgerufen, was auf eine instabilere Lösung hinweist und somit die bessere Löslichkeit des Polymers in NMP beweist.

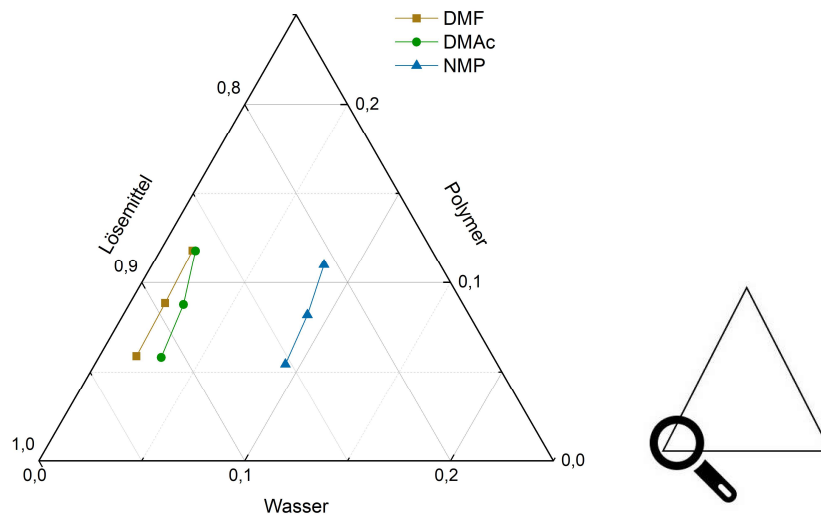


Abb. 65: Cloud-Point Kurven der Lösemittelsysteme PPSU/NMP, PPSU/DMF und PPSU/DMAc. Die Konzentrationen sind in normierten Masseanteilen von 0 – 1 angegeben.

9.3.2 Morphologie und Eigenschaften der Kristalle

Die Untersuchung der verfestigten Lösungen mittels PLM enthüllt die polarisierende Eigenschaft des Materials. Besonders die in DMAc gebildeten Kugeln können nun eindeutig anhand des typischen Malteser-Kreuzes als Sphärolithe identifiziert werden²¹¹⁻²¹³. Auch die ringartigen Bänder entlang eines Sphäroliths sind sichtbar, diese sind in der Literatur bekannt als sogenannte „banded spherulites“^{214, 215}. Sie entstehen durch radialsymmetrisch gewachsene, helikal verdrehte Fibrillen die

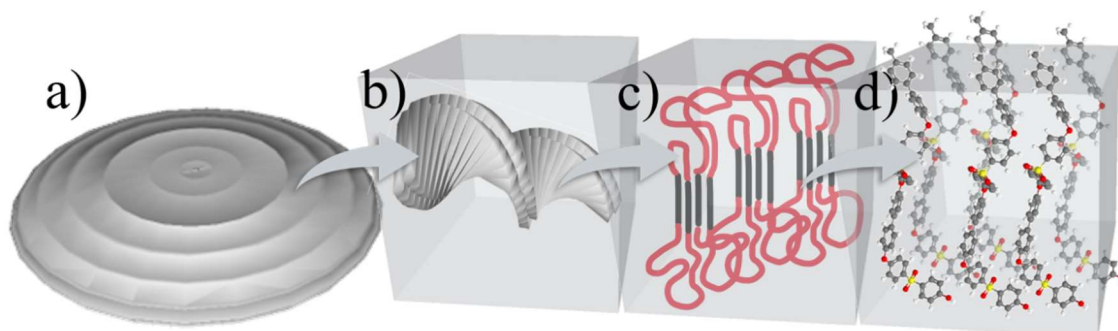


Abb. 66: Schematischer Aufbau eines Sphärolithen (a) mit helikal verdrehten Fibrillen (b), die aus Kristalliten mit kristallinen (schwarz) und amorphen (rot) Einheiten aufgebaut sind(c). Die kristallinen Einheiten werden durch die Elementarzelle der beteiligten Atome aufgespannt (d).

Höhenunterschiede hervorrufen und so das Licht unterschiedlich brechen, was zu hellen und dunklen Bereichen auf dem Sphärolithen führt. Mithilfe der Linkam-Stage wurden die Strukturen erhitzt, wobei die Schmelztemperatur von den Sphärolithen

aus DMAc zwischen 100 und 110 °C und bei den Strukturen aus DMF bei 270 °C visualisierbar ist, siehe **Abb. 67**. Anders als von Byrn ²¹⁶ vorhergesagt, konnte eine Transparenz der Sphärolithe nach ihrer Aufschmelzung nicht detektiert werden, doch eine Umordnung der Moleküle bei Erreichen der Schmelztemperatur ist anhand des Verschwindens des Malteser-Kreuzes eindeutig identifizierbar. Eine langsame Abkühlrate von 0,1 K/min sollte eine Rekristallisierung nach der Aufschmelzung hervorrufen, dies ist optisch nur zum Teil bei der DMF-haltigen Probe gelungen. Erkennbar ist dies anhand der polarisierenden Eigenschaften des Materials bei 25 °C nach der Schmelze. Um die Schmelztemperaturen und gegebenenfalls freigesetzte Lösemittelmoleküle genauer zu bestimmen, wurden TGA-FTIR- und DSC-Untersuchungen an den kristallisierten Proben durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden die Proben vorher getrocknet, um so viel Lösemittel wie möglich verdampfen zu lassen, bei gleichzeitiger Erhaltung der kristallinen Strukturen. Die aus den PLM-Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse über die Kristallschmelztemperaturen wurden bei der Trocknungstemperatur der jeweiligen kristallinen Systeme berücksichtigt. So wurde PPSU/DMAc bei 60 °C und PPSU/DMF bei 200 °C für 24 h unter Vakuum getrocknet. Nach den TGA-Analysen enthielten die DMF-Proben einen Restlösemittelgehalt von 3,7 %, während die DMAc-Proben noch 20,0 % Lösemittel enthielten. Die Ergebnisse aus den TGA- und DSC-Untersuchungen, dargestellt in **Abb. 68**, bestätigen außerdem eine Schmelztemperatur der Sphärolithe bei 109 °C und eine Schmelztemperatur für PPSU/DMF bei 275 °C. In der Kombination des ersten Heizzyklus der DSC-Thermogramme mit den Derivaten der relativen Masse und dem zugehörigen FTIR-Spektrum aus den TGA-Messungen wird deutlich: Sobald die Kristalle schmelzen, wird Lösemittel freigesetzt. Dies ist ein eindeutiges Zeichen für

die Cokristallisation der Polymere mit dem Lösemittel.

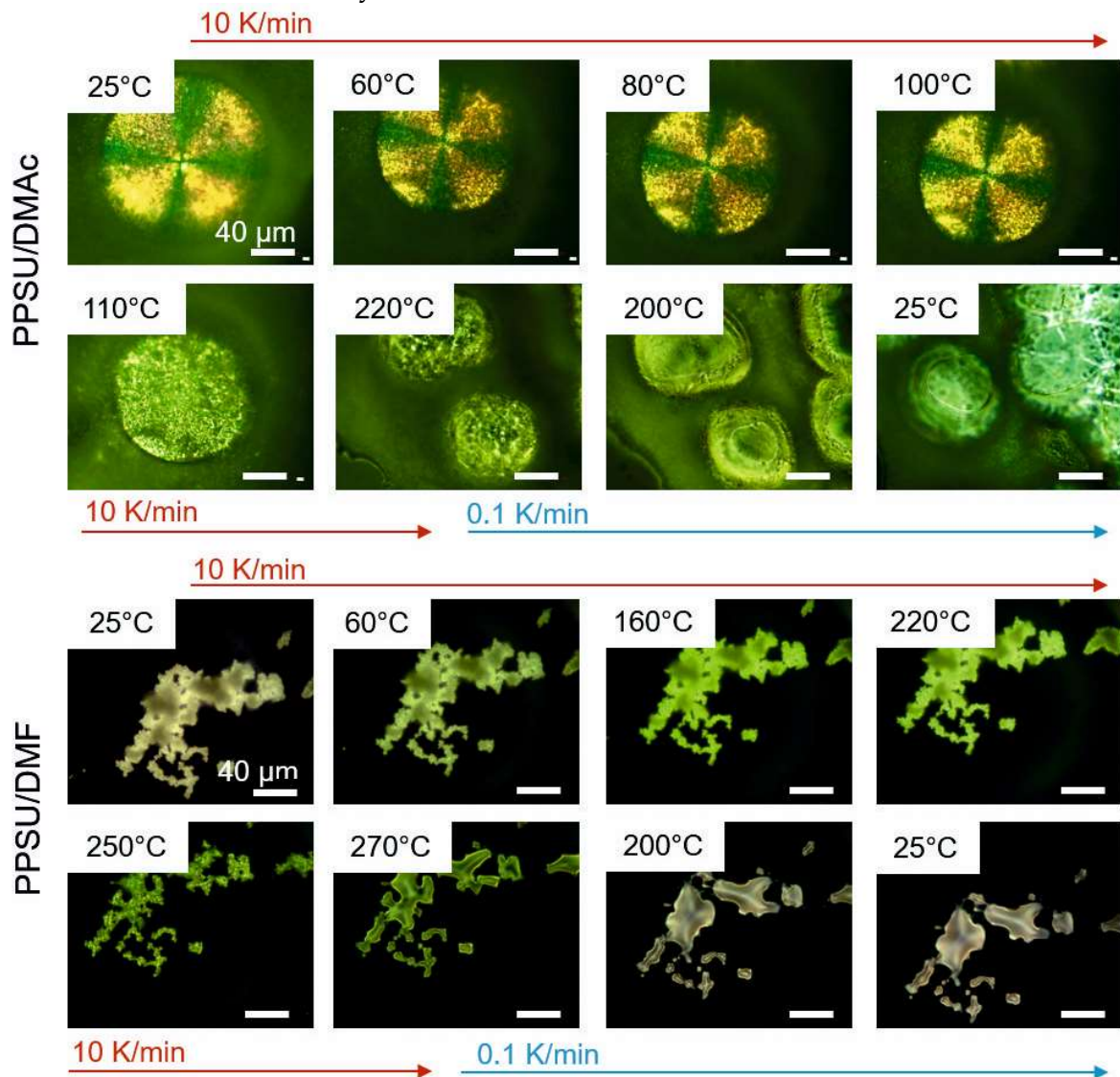


Abb. 67: Ausgewählte PLM-Aufnahmen der kristallisierten PPSU-Strukturen aus DMAc (oben) und DMF (unten). Die Schmelztemperaturen der Strukturen wurden durch schrittweise Erhöhung der Temperatur für PPSU/DMAc zwischen 100 und 110 °C erreicht und für PPSU/DMF bei 270 °C.

Die Zersetzung der PPSU/DMAc-Kristalle erfolgt in zwei Schritten. Die erste Zersetzung, sichtbar in der Reduktion der relativen Masse, beginnt bei 75 °C. Ist der tatsächliche Schmelzpunkt T_m von 109 °C der Kristallstruktur erreicht, zeigt das Thermogramm der DSC-Messung den typischen Schmelzpeak mit einer Schmelzenthalpie ΔH_m^0 von -31 J/g, gefolgt von der Freisetzung des Lösemittels, identifiziert anhand des FTIR-Spektrums in der Gasphase, bei T_{vap} 139 – 200 °C mit einer Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} von -59 J/g.

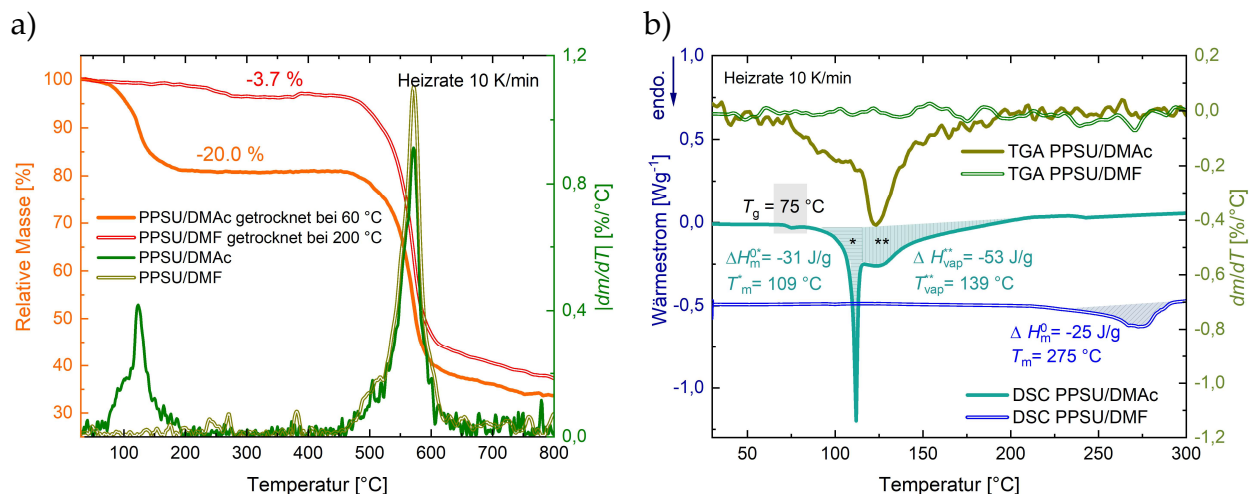


Abb. 68. Die thermogravimetrische Analyse der kristallinen Strukturen zeigt einen Masseverlust von 20 % und 3,7 % bei 109 und 275 °C für PPSU/DMAc, bzw. für PPSU/DMF. Ab 500 °C beginnt die Zersetzung des Polymers (a). Thermogramme aus den DSC-Messungen zeigen alle Phasenübergänge der kristallinen Strukturen mit zugehörigen Enthalpien. Für bessere Übersichtlichkeit sind die Wärmeflussdaten vertikal zueinander verschoben dargestellt (b).

Für das PPSU/DMF-Kristallsystem kann keine vergleichbare Verdampfungsenthalpie quantifiziert werden, weil der Lösemittelanteil nach der Trocknung bereits auf 3,7 % reduziert war. Nichtsdestotrotz kann die Schmelzenthalpie ΔH_m^0 bei 275 °C auf -25 J/g quantifiziert werden. Die Massereduktion bei 280 °C in der TGA-Messung zeigt ein Gasphasenspektrum mit 99,5 %iger Ähnlichkeit von DMF. Auffällig bei diesen Daten ist der große Temperaturunterschied in der Schmelztemperatur der beiden kristallinen Strukturen. Ein Temperaturunterschied von 160 °C kann nicht durch unterschiedliche Kristallgrößen erklärt werden. Ein genauerer Blick auf das Thermogram der DMAc-Proben zeigt die Existenz eines Glasübergangs T_g bei 75 °C und das Aufschmelzen des Kristalls im gleichen Heizzyklus. Dies ist normalerweise nur bei semikristallinen Polymeren der Fall in denen eingelagerte Lösemittelmoleküle als Weichmacher fungieren, die durch ihre strukturelle Verteilung als vollkommen vermischte Phase reagieren und so einen gemeinsamen Glasübergang, niedriger als der des reinen Polymers, zeigen. Dieser Glasübergang ist in den DMF enthaltenen Strukturen nicht zu beobachten, was einerseits auf unterschiedliche Kristallstrukturen und Zusammensetzungen hinweist, andererseits auch auf die erfolgreiche Verdampfung des größten Teils an Lösemittel rückzuführen ist. Die Tatsache, dass der Siedepunkt

von DMF bei 153 °C²¹⁷ liegt, die PPSU/DMF Strukturen aber auf 275 °C erhitzt wurden bis das Lösemittel verdampfte, ist ein eindeutiger Beweis für die Integration von DMF in der Kristallstruktur. Verdampfung des eingebauten DMFs ist erst erfolgreich, wenn die Kristallstruktur schmilzt.

9.3.2.1 Chemische Zusammensetzung der Strukturen

Zur Aufklärung der Frage, ob sich neue Strukturen durch kovalente Bindungen, oder nur co-kristalline Strukturen in Verbindung mit dem Lösemittel gebildet haben, erfolgten FTIR-Analysen an den Reinstoffen und den kristallisierten Proben.

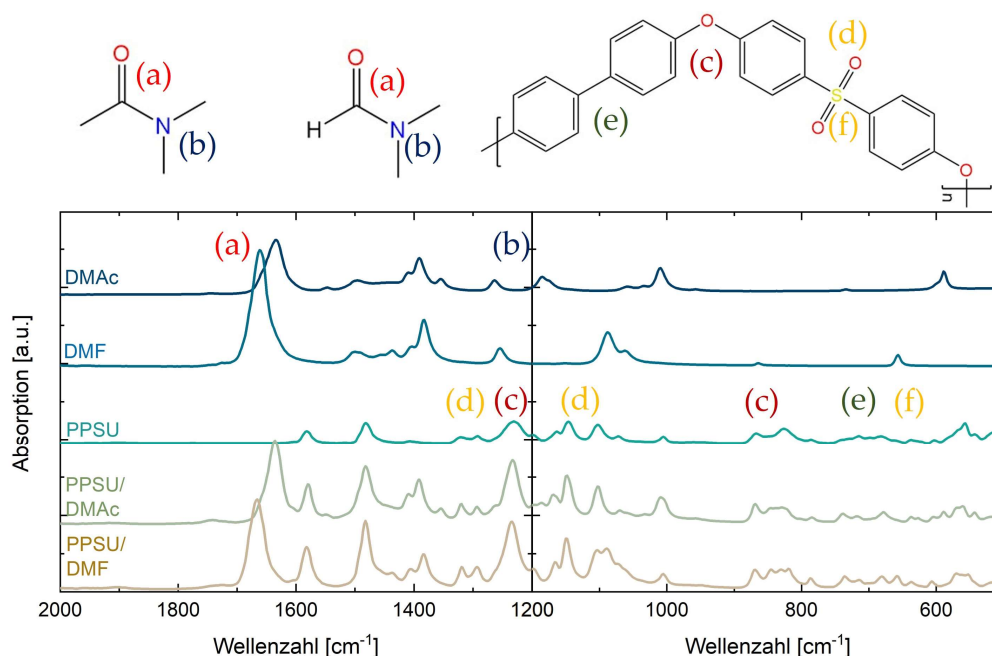


Abb. 69: FTIR-Spektrum der sogenannten Fingerabdruck-Region der reinen Komponenten im Vergleich mit den kristallinen Hybriden. Farblich gekennzeichnet sind die funktionellen Gruppen, die durch Vibrations-/Rotations-/Dehnungsschwingungen im Spektrum sichtbar sind.

Im Vergleich zeigten die kristallinen Proben keine Signale, die in den Reinstoffen nicht zu finden sind. Dies wäre der Fall, wenn neue chemische Strukturen entstanden wären. Schaut man genauer in die „*fingerprint*“-Region zwischen 900 – 600 cm^{-1} wird deutlich, dass die Peaks in den kristallinen Strukturen deutlich distinguiert sind. In dieser Region finden sich die Vibrationen der Biphenylgruppe, wie auch die von substituierten Benzolringen des Sulfons und die Ethergruppen. Es scheint, dass mindestens eine dieser Gruppen von der Konformation in der Kristallstruktur

betroffen ist. Die Aromaten sind gleichfalls durch das ausgeprägte Signal bei 1580 cm^{-1} repräsentiert, welches weniger deutlich im nativen PPSU messbar ist. Dieser Effekt kann eine Erklärung für die Cokristallinität der Proben in Form von Solvaten sein. Die C=O-Dehnungsschwingung (a) ist bei Wellenzahlen zwischen $1760 - 1690\text{ cm}^{-1}$ sichtbar, während die N–C-Schwingungen der Lösemittel bei $1350 - 1030\text{ cm}^{-1}$ (b) aufzufinden sind. Zur Ethergruppe (c) gehören die Dehnungsschwingungen bei den Wellenzahlen $1225 - 1200$, $1150 - 1060$ und $970 - 800\text{ cm}^{-1}$. Sulfon adsorbiert mit den S=O-Dehnungsschwingungen bei $1350 - 1300$ and $1160 - 1120\text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungen der C–S-Gruppe (f) sind zwischen $800 - 600\text{ cm}^{-1}$ messbar- diese Region überlappt mit den oben benannten Deformationen der substituierten Benzolringe zwischen $900 - 600\text{ cm}^{-1}$ (e). Eine detaillierte Peakauswertung mit allen Quellenangaben zu den jeweiligen Vibrationen kann dem Anhang dieser Arbeit entnommen werden.

9.3.2.2 Kristallstrukturanalyse

Einblicke in die Kristallstruktur können am besten durch Röntgenstreuungsexperimente gewonnen werden. Während die Kleinwinkelstreuung für Strukturen bis ca. 50 nm verwendet wird, bildet die Röntgen-Weitwinkelstreuung/-beugung (WAXS) kristalline Strukturen unterhalb der Nanometerskala, also im molekularen und atomaren Bereich ab ²¹⁸. Die durch die PPSU-Ketten geformten Kristallite werden im Ångström-Bereich liegen, weshalb die Strukturen mittels WAXS untersucht wurden. Als Referenz wurden native PPSU-Flocken ebenfalls untersucht, das Signal des nativen PPSUs zeigt im Intensitätsdiagramm über den Beugungswinkel einen sogenannten Halo, die Abwesenheit von distinguierten Reflexen bestätigt die amorphe Struktur des unbehandelten PPSU.

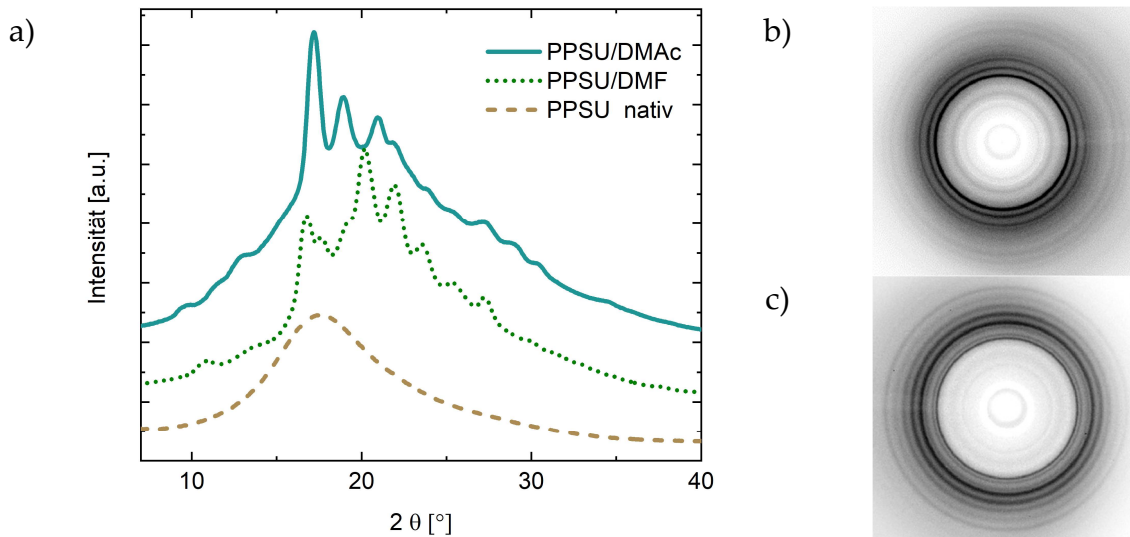


Abb. 70: (a) Diffraktogramm der kristallinen Strukturen auf DMF und DMAc im Vergleich zu nativem PPSU. Die Beugungsmuster der Proben in DMAc (b) und DMF (c) zeigen die Einzelreflexe als radiale Intensitätsverteilung.

Das Diffraktogramm der PPSU/DMF und PPSU/DMAc Proben zeigt über dem Halo deutliche Reflexe bei verschiedenen Beugungswinkeln (Abb. 70 a). Im Vergleich der Reflexlagen wird deutlich, dass sich beide Kristallstrukturen viele Reflexe teilen, doch auch Unterschiede zu sehen sind. Dies beweist die Existenz unterschiedlicher Einheitszellen der Kristallstrukturen, die aus DMF bzw. DMAc gewachsen sind. In Tabelle 18 sind alle Reflexe beider Strukturen aufgeführt, sodass die genaue Lage nachvollzogen werden kann.

Tabelle 18: Glanzwinkel der kristallinen Reflexe der Systeme PPSU/DMAc und PPSU/DMF.

2θ , [°]	16,7	17,2	17,8	18,7	20,1	21,0	22,0	24,0	25,1	28,3	29,2	30,3
PPSU/DMAc		x		x		x	x	x	x	x	x	x
PPSU/DMF	x		x	x	x		x	x	x	x		x

Die Gitterparameter einer Einheitszelle können nur bei bekanntem Gittersystem berechnet werden. Das Gittersystem eines unbekanntes, neuen Kristallsystems kann nur durch geeignete Simulation verschiedener Kristallstrukturen und den zugehörigen, berechneten Diffraktogrammen herausgefunden werden. Gleichen sich die gemessenen und der simulierten Diffraktogramme, hat man den zugehörigen Gittertypen des Kristalls gefunden. Im Zuge dieser Arbeit wurde diese Simulation

nicht mehr angefertigt, weshalb hier nur die Kristallinität der Proben, über die Gleichung (15) berechnet und der Gitterebene zwischen den parallelen Atomlagen über das Bragg- Gesetz (16) ²¹⁹ ermittelt wird.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (16)$$

Bei dem Netzebenenabstand d handelt es sich um die Minimaldistanz zwischen zwei parallel ausgerichteten atomaren Ebenen, die durch die Punkte des Kristallgitters aufgespannt werden. Die einfallende Röntgenstrahlung hatte eine Wellenlänge λ von 1,54 Å und es soll die erste Ordnung der Interferenzmaxima $n = 1$ berechnet werden. Für den Glanzwinkel θ wird der jeweilig intensivste Reflex im Diffraktogramm durch 2 geteilt eingesetzt, da hier die Reflexe für 2θ angegeben sind. Die berechneten Gitterabstände für die drei ausgeprägtesten Reflexe beider Kristallstrukturen sind in Tabelle 19 aufgelistet. Der Netzebenenabstand erster Ordnung ergibt so eine Distanz von 5,14 Å für PPSU/DMAc und 4,41 Å für PPSU/DMF.

Tabelle 19: Netzebenenabstände d der ersten drei Ordnungen n für die Kristallsysteme aus PPSU/DMAc und PPSU/DMF.

n	2θ [°]		d [Å]	
	PPSU/DMAc	PPSU/DMF	PPSU/DMAc	PPSU/DMF
1	17,21	20,10	5,14	4,41
2	18,66	21,95	9,50	8,09
3	21,04	16,72	12,65	15,89

Für die Kristallinität wurde nach Hintergrundkorrektur der amorphe Untergrund von den Diffraktogrammen abgezogen und über die Fläche unter den Reflexen der kristalline Anteil gemäß Gleichung (15) berechnet. So ergibt sich für die DMAc-basierten Kristalle eine Kristallinität von 37 % und für DMF eine Kristallinität von 50 %. Die höhere Kristallinität der PPSU/DMF-Kristalle steht einerseits in Übereinstimmung mit der höheren Schmelztemperatur und den engeren Gitterabständen, andererseits ist die geringere Kristallinität der DMAc-basierten

Kristallen auch durch den höheren Lösemittelanteil beeinflusst. Das Lösemittel war nicht weiter reduzierbar, ohne die sphärolithischen Strukturen zu zerstören.

9.3.2.3 Zeitaufgelöste Kristallinität

Das kristalline Wachstum von PPSU in DMF wurde mittels zeitaufgelöster WAXS- und NMR-Messungen über 180 h, bzw. 96 h verfolgt. Für PPSU in DMAc war dies so nicht möglich, da sich die Sphärolithe bevorzugt an Defekten der Probenröhrchen bilden, wodurch nicht garantiert werden konnte, dass der Anregungsstrahl tatsächlich die kristalline Struktur trifft und nicht die Lösung. Daher wurde das kristalline Wachstum in DMAc nur optisch per Lichtmikroskop verfolgt. Die durch die Lösemittelqualität des DMF hervorgerufene stationäre Anzahl an Kristallisationskeimen ruft ein ungehindertes Kristallwachstum über einen Zeitraum von 80 h hervor. Dies gilt für eine Temperatur von 25 °C und 25 % PPSU in DMF. Die Kristallinität erreicht ein Plateau bei 14 %. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die hier berechnete Kristallinität für das Gesamtsystem gilt, die Proben wurden nicht, wie zuvor, getrocknet. Es ist also noch sehr viel freies DMF in der Struktur, welches mittels Temperatureintrag dem Kristall entzogen werden könnte, ohne dass dieser kollabiert. Für die Berechnung der Kristallinität wurde der amorphe Halo von Diffraktogramm

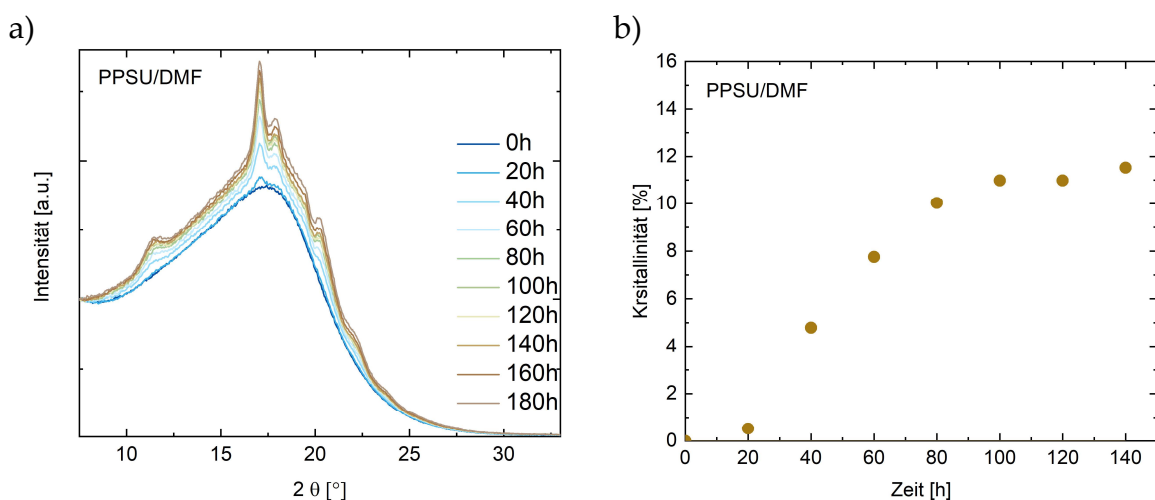


Abb. 71. Zeitaufgelöstes Diffraktogramm von PPSU/DMF(a) mit berechneter Kristallinität nach zeitlich definierten Messabständen (b).

abgezogen. Im linear ansteigenden Bereich zwischen 20 und 80 h ergibt sich eine Kristallisationsrate 0,16 %/h von an der unbehandelten Probe.

Zur Identifikation der chemischen Strukturen mittels $^1\text{H-NMR}$ wurde das PPSU-Spektrum mit dem berechneten Spektrum mit der chemischen Struktur verglichen und in **Abb. 72** dargestellt. Eine detaillierte Identifikation der Signale kann im Anhang dieser Arbeit nachgeschlagen werden.

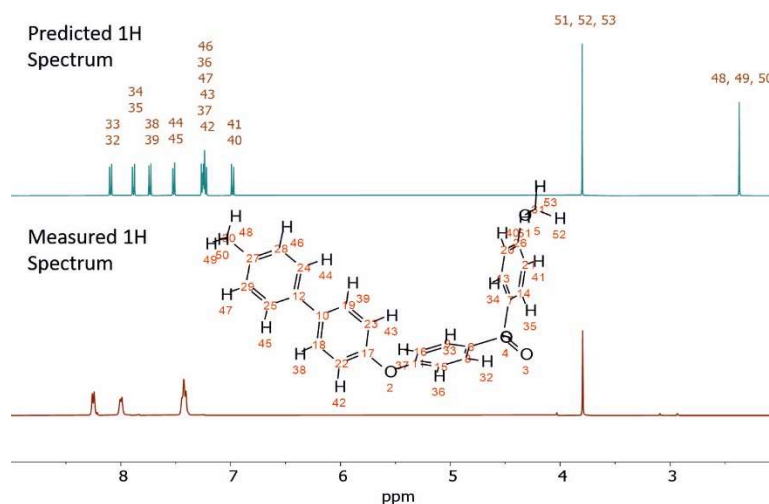


Abb. 72. Vergleich des berechneten NMR-Spektrums von PPSU, basierend auf einer Wiederholungseinheit (oben), mit dem gemessenen Spektrum (unten).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen am gleichen System zeigen ein Ansteigen der Halbwertsbreite der Signale in den konjugierten Systemen, insbesondere in der Region der aromatischen Biphenylgruppe (7,8-8,4 ppm). Dies kann ein Hinweis auf den Ursprung der Kristallisation sein, der in $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen begründet liegen könnte, wie es auch schon von Feng *et al.*²²⁰ für PPSU simuliert wurde. Auch Parenti und Dudenko *et al.* fanden eine vergleichbare Aufweitung der Peaks für ihre konjugierten π -Systeme aus semikristallinen Polymeren in den NMR-Spektren wieder^{221, 222}. Die verminderte Mobilität der Protonen in den wachsenden Kristallen trägt außerdem zur Aufweitung der Signale bei. Zusätzlich ist eine chemische Verschiebung über die Zeit hin zu höheren Frequenzen detektierbar. Eine Erklärung hierfür liefert der *Aromatic-Ring-Current-Effekt*²²³. Trifft ein magnetisches Feld orthogonal auf die Aromatenringebene, wird ein Ringstrom durch die delokalisierten π -Elektronen des aromatischen Rings erzeugt. Da dieser Strom ein eigenes magnetisches Feld kreiert, ist

die Magnetfeldstärke in der Probe höher als das eigentlich applizierte Eingangsfeld. Die Protonen des beteiligten Aromaten erfahren ein „*Deshielding*“, heißt ihre Elektronendichte verringert sich, was im NMR-Spektrum zu einer chemischen Verschiebung, einem *Downfield-Shift*, zu höheren Frequenzen führt^{224, 225}.

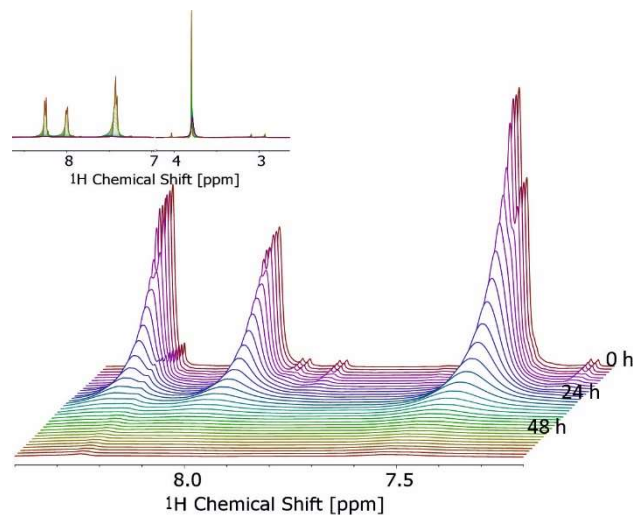


Abb. 73: Vergrößerte aromatische Region des zeitaufgelösten ^1H -NMR-Spektrums von PPSU in DMF, gemessen über 64 h. Klein gezeigt ist das vollständige Spektrum der Probe in überlagerter Darstellung.

Das zeitaufgelöste Wachstum der Sphärolithe aus den PPSU/DMAc Proben wurde optisch verfolgt und ist in **Abb. 74** festgehalten. Für die Auswertung der Wachstumsrate wurden nur die Sphärolithe der „ersten Stunde“ berücksichtigt, gut zu erkennen an dem Defekt in der Küvette, der als Keim für die nächsten Kristalle diente und anschließend mit Kristallen übersät war. Die Wachstumsrate wurde im linearen Bereich der Kurve ermittelt und beträgt 0,01 mm/h. Optisch ist das Wachstum nur dann verfolgbar, wenn die Sphärolithe nicht an andere Korngrenzen treffen und neue Sphärolithe bilden, daher können für die Wachstumsrate nur Daten bis 100 h Kristallwachstum berücksichtigt werden.

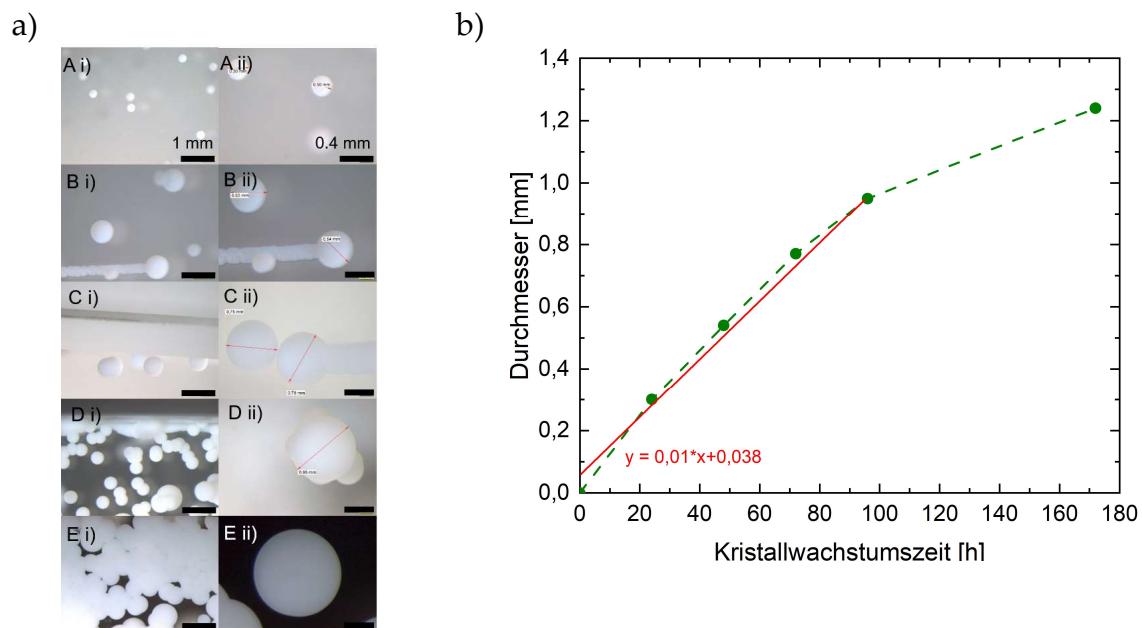


Abb. 74: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Wachstums der Sphärolithe aus PPSU und DMAc über die Zeit. Rechts ist der Durchmesser der Sphärolithe über die Wachstumszeit aufgetragen.

9.3.2.4 Morphologie der Kristalle

Die morphologischen Untersuchungen mittels PLM wurden ergänzt von AFM- und REM-Aufnahmen, gezeigt in **Abb. 76** und **Abb. 77**. In den REM-Aufnahmen sind Fibrillen, aus denen die Kristallstrukturen aufgebaut sind, mit einer Dicke von 10 ± 2 nm in beiden Strukturen zu finden I b). Die helikale Verdrehung der Fibrillen in den Sphärolithen ist in I b) und **Abb. 76** II c+d) gut zu erkennen. Die in DMF gewachsenen Strukturen hingegen zeigen dicht gepackte Fibrillen, die in eine Vorzugsrichtung ausgerichtet sind und Ebenen bilden (**Abb. 76** I). Deutlich erkennbar sind die Ebenen auch in den AFM-Höhenprofilen, wo Sesselstrukturen mit einer lateralen Ausdehnung von 150 nm und einer Stufenhöhe von 20 nm ermittelt werden konnten, siehe **Abb. 75**.

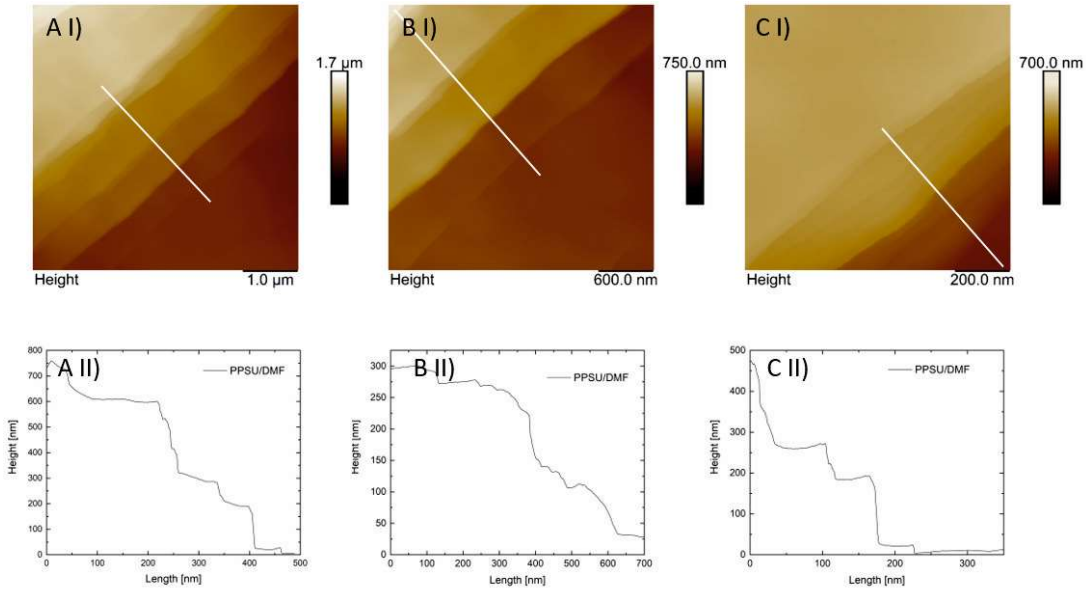


Abb. 75: Höhenprofile (II) der sesselförmigen Kristallstrukturen von PPSU/DMF, detektiert mittels AFM (I) aus drei unterschiedlichen Vergrößerungen.

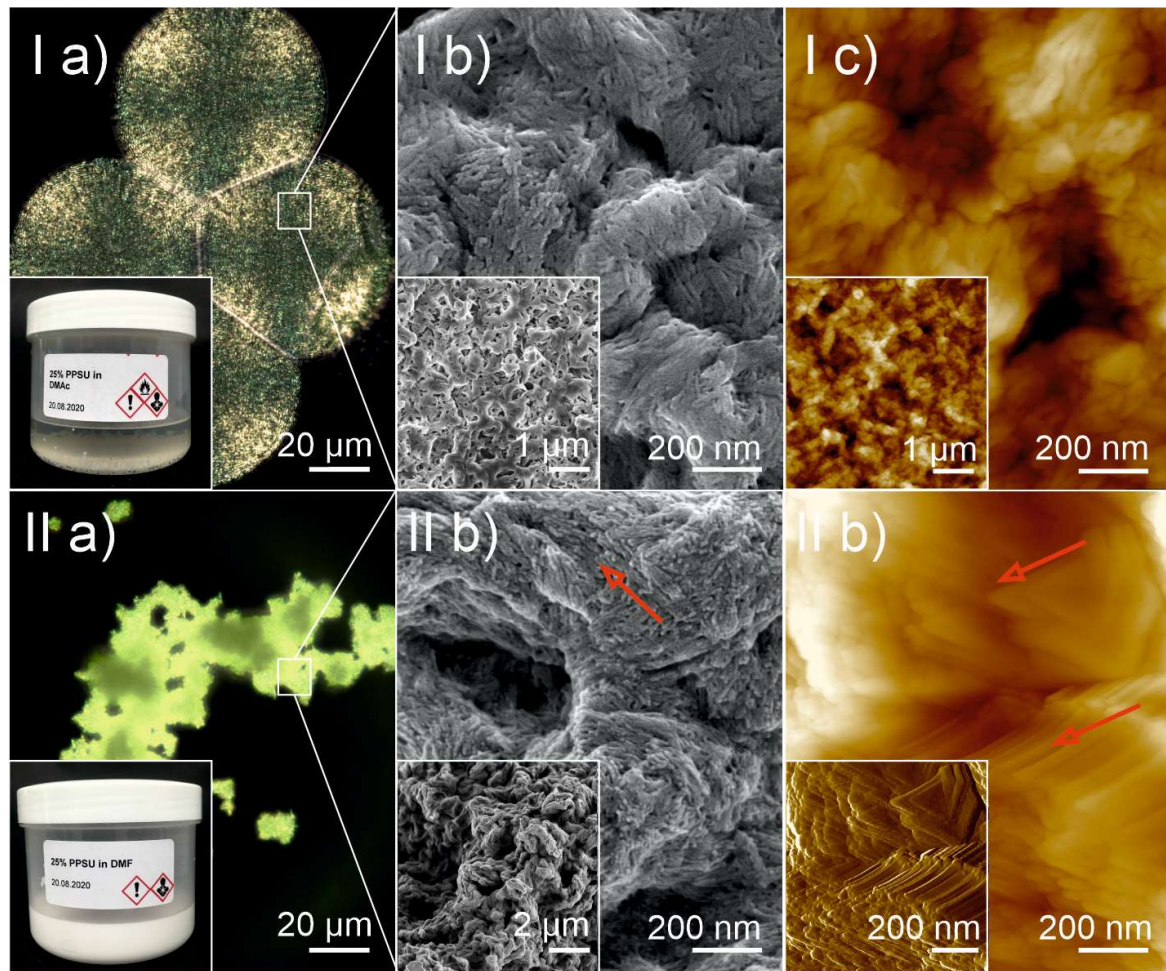


Abb. 76: Morphologie der kristallisierten PPSU-Lösungen in DMAc (I) und DMF (II). Spalte (a) stellt die Bilder, aufgenommen mit dem Polarisationslichtmikroskop dar, (b) zeigt die REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen und topografische Analyse mittels AFM zeigt in (c) Höhenprofile von 0 bis 165 nm von dunkel zu hell. Das Inset in II c) stellt den Amplitudenfehler der AFM-Spitze dar, weil hier besonders gut die sesselförmige Ausbildung der Kristallstruktur erkennbar ist. Die roten Pfeile verdeutlichen die Orientierung der Fibrillen entlang des Kristalls.

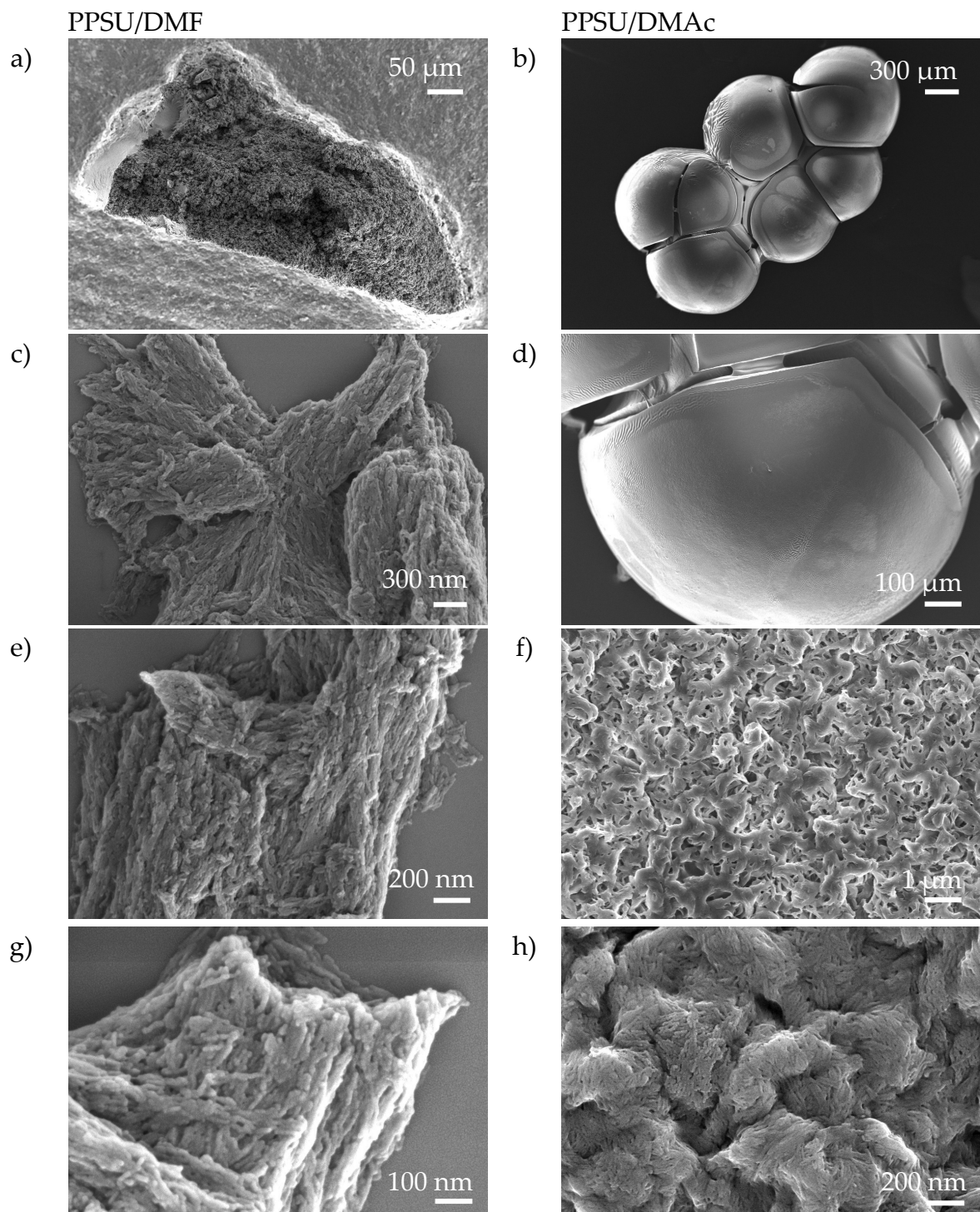


Abb. 77: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie der kristallisierten PPSU-Lösungen in DMF (a, c, e, g) und DMAc (b, d, f, h).

9.4 Zusammenfassung

Die Neigung zur Bildung verfestigter Strukturen von PPSU in schlechteren Lösemitteln als NMP (bezogen auf die Interaktionsparameter), konnte in diesem Kapitel anhand der Beispielsysteme PPSU/DMAc und PPSU/DMF als Cokristallisation identifiziert werden. Hierbei weisen die Spektralverschiebungen und -ausprägungen aus FTIR- und NMR-Messungen darauf hin, dass der Ursprung in der Wechselwirkung der Aromaten der Biphenyleinheiten vom PPSU liegt. In Kombination mit den Lösemittelmolekülen von DMF und DMAc bilden sich zwei verschiedenen Kristallstrukturen, wobei die PPSU/DMAc-Einheit geränderte Sphärolithe und die PPSU/DMF-Kombination Platten oder sesselförmige Ebenen formt. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen wurden mittels WAXS-Messungen bestätigt, wobei für die Systeme Kristallinitäten von 37 bzw. 50 % für PPSU in DMAc bzw. DMF berechnet werden konnten. Der Netzebenenabstand von PPSU/DMAc ist mit 5,14 Å etwas größer als der von PPSU/DMF mit 4,41 Å. Die Schmelztemperaturen der Kristalle liegen bei 109 °C für DMAc und bei 275 °C bei den DMF-basierten Kristallen. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen sind der Grund für die stark auseinanderliegenden Schmelztemperaturen. Für die Membranherstellung sind die untersuchten Lösemittelsysteme nur bei immer gleichen Lagerbedingungen geeignet, da die Strukturveränderung in den Lösungen kontinuierlich fortschreitet. Dadurch können unterschiedliche Chargen kaum miteinander verglichen werden. Auch wenn hierzu noch ausführlichere Untersuchungen ausstehen, kann davon ausgegangen werden, dass gleiches für Lösungen gilt, die NMP und Nichtlöser wie Glycerin oder Derivate des Glycerins enthalten. Ein stabiler Zustand der Lösungen ist praktisch nicht zu erreichen, selbst wenn die Konzentration des PPSU so gering ist, dass die Lösungen optisch über mehrere Wochen stabil scheinen, so haben auch die Untersuchungen an niedrigprozentigen Lösungen (7 % PPSU in DMAc/DMF) gezeigt, dass diese nach 14 Tagen ebenfalls kristallisiert vorliegen. Eine Kristallisation in schwachem

Lösemittel passiert also unabhängig von der Konzentration des gelösten PPSU, diese beeinflusst nur die Kristallisationsgeschwindigkeit.

10 Ausblick

Viele Fragen hinsichtlich des Zusammenspiels von Copolymeren-Additiven und PAE-Basispolymeren, geeigneter Modifizierung und PPSU als potenziellen Kandidaten für die Membranproduktion in dieser Arbeit beantwortet werden konnten. Aufbauend auf den geklärten Zusammenhängen stellen sich folgende Herausforderungen und Aufgabenstellungen für aufbauenden Arbeiten:

1. Für die Single-Layer PAE-Systeme in Mischung mit den Additiven wurden sehr geringe Additivkonzentration in den Spinnlösungen vorgelegt. Zwar wurde anhand eines Additivs (Pluronic®) in einer anderen Arbeit¹⁶⁶ auch die Kompatibilität der Spinnlösungen mit höheren Konzentrationen bis 7 % getestet, doch angesichts der Vielzahl an möglichen Additiven, sowie der Stellschrauben auch den Nichtlöseranteil für bessere Kompatibilität zu reduzieren, ergibt sich hier noch ein großer Handlungsspielraum für die Herstellung additivreicherer Hohlfasermembranen mit nur einer Schicht.
2. Die Dual-Layer Membranen wurden mit dem vielversprechendsten Additiv (PAE(2,5)/Lutensol®AT80) aus den vorherigen Untersuchungen hergestellt. Ein ausführliches Screening hinsichtlich Kompatibilität und Trennschichtstruktur in Kombination mit anderen Additiven aus den ersten beiden Kapiteln steht noch aus. Gleiches gilt für ein Parameterscreening mit Zusammensetzung des Bores, Air Gap Höhe oder Fällbadtemperatur. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Parameter großen Einfluss auf die Membranperformance haben und eine Anpassung der Membraneigenschaften könnte hier zu kleineren Cut Offs

oder höheren Permeanzen auch für geringere Additivkonzentrationen in der Trennschicht führen^{70-72, 77, 78, 134, 135, 165}. Zudem ist die ermittelte Performanceverbesserung für alle DLHF in größeren Maßstäben zu testen. Die Fasern sollten zu Modulen mit größeren Filtrationsflächen verbaut werden und hinsichtlich ihrer Foulingeeigenschaften und Ultrafiltrationsleistung, insbesondere in Kontakt mit Realwasser bewertet werden.

3. Die Mechanismen der PPSU-Kristallisation wurden verstanden. Wie genau die Lösemittelmoleküle in die Kristallstruktur eingebaut sind, kann nur durch Simulation der Kristallstrukturen mit vorhergesagtem Beugungsmuster erfolgen, dies würde die Ermittlung der Gitterparameter und Kristallstrukturaufklärung ermöglichen. Die Übertragung der Kristallisationsphänomene könnte außerdem an PESU in Gegenwart schlechterer Lösemittel untersucht werden, erst kürzlich wurde derselbe Mechanismus der lösemittelinduzierten Kristallisation von PESU an anderer Stelle von Samitsu (2022)²²⁶ publiziert.

11 Literatur

- (1) Connor, R. *Water for a Sustainable World*; UNESCO World Water Assessment Programme, 2015.
- (2) Connor, R.; Renata, A.; Ortigara, C.; Koncagül, E.; Uhlenbrook, S.; Lamizana-Diallo, B. M.; Zadeh, S. M.; Qadir, M.; Kjellén, M.; Sjödin, J. *Wastewater: The Untapped Resource*; UNESCO World Water Assessment Programme, 2017.
- (3) Nationen, V. d. V. Resolution 64/292. In *Recht auf Zugang zu sauberem Wasser*, 2010.
- (4) Koncagül, E.; Tran, M.; Connor, R. *Valuing water*; UNESCO World Water Assessment Programme, 2021.
- (5) Connor, R. M., Michaela *Grundwasser - Unsichtbares sichtbar machen*; UNESCO World Water Assessment Programme, 2022.
- (6) Destatis. Umwelt - Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung: Strukturdaten zur Wasserwirtschaft. Statistisches Bundesamt: Deutschland, 2019; Vol. 19.
- (7) C. Bannick, B. E., R. Fendler. Grundwasser in Deutschland. (BMU), B. f. U. N. u. R., Ed.; 2008; p 72.
- (8) Kang, S.; Asatekin, A.; Mayes, A. M.; Elimelech, M. Protein antifouling mechanisms of PAN UF membranes incorporating PAN-g-PEO additive. *Journal of Membrane Science* **2007**, 296 (1), 42-50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.012>.
- (9) Mansourpanah, Y.; Habili, E. M. Preparation and modification of thin film PA membranes with improved antifouling property using acrylic acid and UV irradiation. *Journal of membrane science* **2013**, 430, 158-166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.065>.
- (10) Scharnagl, N.; Buschatz, H. Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra-and microfiltration. *Desalination* **2001**, 139 (1-3), 191-198. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00310-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00310-1).
- (11) Vijesh, A. M.; Krishnan, P. V. A.; Isloor, A. M.; Shyma, P. C. Fabrication of PPSU/PANI hollow fiber membranes for humic acid removal. *Materials Today: Proceedings* **2020**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.247>.
- (12) Li, J.-H.; Shao, X.-S.; Zhou, Q.; Li, M.-Z.; Zhang, Q.-Q. The double effects of silver nanoparticles on the PVDF membrane: Surface hydrophilicity and antifouling

- performance. *Applied Surface Science* **2013**, *265*, 663-670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.072>.
- (13) Rahimpour, A.; Madaeni, S.; Zereshki, S.; Mansourpanah, Y. Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting. *Applied Surface Science* **2009**, *255* (16), 7455-7461. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.021>.
- (14) Wang, D.; Li, K.; Teo, W. K. Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives. *Journal of Membrane Science* **2000**, *178* (1-2), 13-23. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00460-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00460-9).
- (15) Boom, R. M. Membrane Formation by Immersion Precipitation: The Role of a Polymeric Additive. Ph.D Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1992, Dissertation.
- (16) Boom, R. M.; van den Boomgaard, T.; Smolders, C. a. Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system. *Journal of Membrane Science* **1994**, *90* (3), 231-249. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)80074-X](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(94)80074-X).
- (17) Castrillón, S. R.-V.; Lu, X.; Shaffer, D. L.; Elimelech, M. Amine enrichment and poly (ethylene glycol)(PEG) surface modification of thin-film composite forward osmosis membranes for organic fouling control. *Journal of Membrane Science* **2014**, *450*, 331-339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.028>.
- (18) Chakrabarty, B.; Ghoshal, A.; Purkait, M. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Journal of membrane science* **2008**, *309* (1-2), 209-221. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.027>.
- (19) Yunos, M. Z.; Harun, Z.; Basri, H.; Ismail, A. F. Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes: Effect of polyethylene glycol (PEG). *Desalination* **2014**, *333* (1), 36-44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.019>.
- (20) Ma, W.; Rajabzadeh, S.; Shaikh, A. R.; Kakihana, Y.; Sun, Y.; Matsuyama, H. Effect of type of poly (ethylene glycol)(PEG) based amphiphilic copolymer on antifouling properties of copolymer/poly (vinylidene fluoride)(PVDF) blend membranes. *Journal of Membrane Science* **2016**, *514*, 429-439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.021>.
- (21) Maartens, A.; Jacobs, E. P.; Swart, P. UF of pulp and paper effluent: membrane fouling-prevention and cleaning. *Journal of Membrane Science* **2002**, *209* (1), 81-92. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00266-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00266-1).
- (22) Zhao, W.; Su, Y.; Li, C.; Shi, Q.; Ning, X.; Jiang, Z. Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent. *Journal of Membrane Science* **2008**, *318* (1-2), 405-412. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.013>.
- (23) Kingma, A. J. Compatibility of nonionic surfactants with membrane materials and their cleaning performance. *Food and Bioproducts Processing* **2015**, *93*, 304-309. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.10.002>.
- (24) Baker, R. W. *Membrane technology*; Wiley Online Library, 2000.

- (25) Baker, R. W.; Cussler, E.; Eykamp, W.; Koros, W.; Riley, R.; Strathmann, H. *Membrane Separation Systems - A Research and Development Needs Assessment*; USDOE Office of Energy Research, Washington, DC (USA). Office of Program ..., 1990.
- (26) Panglisch, S.; Kouchaki Shalmani, A.; Weber, M.; Gronwald, O.; Berg, P.; Heijnen, M.; Krug, M.; Koti, M.; Nahrstedt, A.; Abetz, V.; et al. Material Selection Box for the Production of Advanced Polymer Membranes for Water Treatment. *Chemie Ingenieur Technik* **2019**, *91* (8), 1162-1167. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201900038>.
- (27) Basile, A.; Cassano, A.; Rastogi, N. K. *Advances in membrane technologies for water treatment: Materials, processes and applications*; Woodhead Publishing (Elsevier), 2015.
- (28) Curcio, E.; Profio, G.; Fontananova, E.; Drioli, E.; Basile, A.; Rastogi, A. *Membrane technologies for seawater desalination and brackish water treatment*; Woodhead Publishing, Oxford, United Kingdom, 2015.
- (29) Heijnen, M.; Winkler, R.; Berg, P. Optimisation of the geometry of a polymeric Multibore® ultrafiltration membrane and its operational advantages over standard single bore fibres. *Desalination and Water Treatment* **2012**, *42* (1-3), 24-29. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.682968>.
- (30) Boschetti-de-Fierro, A.; Voigt, M.; Storr, M.; Krause, B. Extended characterization of a new class of membranes for blood purification: the high cut-off membranes. *The International journal of artificial organs* **2013**, *36* (7), 455-463. DOI: <https://doi.org/10.5301/ijao.5000220>.
- (31) Krause, B.; Storr, M.; Ertl, T.; Buck, R.; Hildwein, H.; Deppisch, R.; Göhl, H. Polymeric membranes for medical applications. *Chemie Ingenieur Technik* **2003**, *75* (11), 1725-1732. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.200306149>.
- (32) Kosiol, P.; Kahrs, C.; Thom, V.; Ulbricht, M.; Hansmann, B. Investigation of virus retention by size exclusion membranes under different flow regimes. *Biotechnology Progress* **2019**, *35* (2), e2747. DOI: <https://doi.org/10.1002/btpr.2747>.
- (33) Brans, G.; Schroën, C.; Van der Sman, R.; Boom, R. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges. *Journal of Membrane Science* **2004**, *243* (1-2), 263-272. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.029>.
- (34) Gijsbertsen-Abrahamse, A. J.; van der Padt, A.; Boom, R. M. Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application. *Journal of Membrane Science* **2004**, *230* (1-2), 149-159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.11.006>.
- (35) Echavarría, A.; Torras, C.; Pagán, J.; Ibarz, A. Fruit juice processing and membrane technology application. *Food Engineering Reviews* **2011**, *3*, 136-158. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12393-011-9042-8>.
- (36) Mulder, M.; Mulder, J. *Basic principles of membrane technology*; Springer science & business media, 1996.
- (37) Gerthsen, K.; Vogel, H. *Physik*; Springer-Verlag, 2013.
- (38) Poiseuille, H. Experimentelle Untersuchungen über die Bewegung der Flüssigkeiten in Röhren von sehr kleinen Durchmessern. *Annalen der Physik* **1843**, *134* (3), 424-448. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.18431340306>.
- (39) Darcy, H. *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon Paris: Victor Dalmont 1856*.

- (40) Verruijt, A. Darcy's Law. In *Theory of Groundwater Flow*, Civil Engineering Hydraulics (CEH), Palgrave, London, 1970; pp 6-13.
- (41) Baker, R. W. Overview of membrane science and technology. *Membrane Technology and Applications, Third Edition* **2012**, 1-14.
- (42) Nunes, S. P.; Peinemann, K.-V. *Membrane technology*; Wiley Online Library, 2001.
- (43) Peinemann, K.-V.; Nunes, S. P. *Membrane Technology, Volume 4: Membranes for Water Treatment*; John Wiley & Sons, 2010.
- (44) Peinemann, K.-V.; Nunes, S. P. *Membrane Technology, Volume 1: Membranes for Life Sciences*; John Wiley & Sons, 2011.
- (45) Emonds, S.; Kamp, J.; Borowec, J.; Roth, H.; Wessling, M. Polyelectrolyte complex tubular membranes via a salt dilution induced phase inversion process. *Advanced Engineering Materials* **2021**, 23 (5), 2001401. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.202001401>.
- (46) Roth, H.; Luelf, T.; Koppelman, A.; Abel, M.; Wessling, M. Chemistry in a spinneret–composite hollow fiber membranes in a single step process. *Journal of Membrane Science* **2018**, 554, 48-58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.051>.
- (47) Donnan, F. G. Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen Physiologie. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1911**, 17 (14), 572-581. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19110171405>.
- (48) Llenas, L.; Martínez-Lladó, X.; Yaroshchuk, A.; Rovira, M.; de Pablo, J. Nanofiltration as pretreatment for scale prevention in seawater reverse osmosis desalination. *Desalination and Water Treatment* **2011**, 36 (1-3), 310-318. DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2767>.
- (49) Mondal, S.; Wickramasinghe, S. R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* **2008**, 322 (1), 162-170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.039>.
- (50) Arnot, T.; Field, R.; Koltuniewicz, A. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions: Part II. Mechanisms and modelling of flux decline. *Journal of Membrane Science* **2000**, 169 (1), 1-15. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00321-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00321-X).
- (51) Koltuniewicz, A. B.; Field, R.; Arnot, T. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline. *Journal of membrane science* **1995**, 102, 193-207. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00320-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00320-X).
- (52) Baker, R. W. *Membrane technology and applications*; John Wiley & Sons, 2012.
- (53) Bouwmeester, H. J. M. Dense ceramic membranes for methane conversion. *Catalysis Today* **2003**, 82 (1), 141-150. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00222-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00222-0).
- (54) Anderson, M. A.; Gieselmann, M. J.; Xu, Q. Titania and alumina ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* **1988**, 39 (3), 243-258. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80932-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80932-1).

- (55) Nandi, B. K.; Uppaluri, R.; Purkait, M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. *Applied Clay Science* **2008**, 42 (1), 102-110. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.001>.
- (56) Craig, L.; Konigsberg, W. Dialysis studies. III. Modification of pore size and shape in cellophane membranes. *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65 (1), 166-172.
- (57) Stein, M.; Hedgepeth, J. M. *Analysis of partly wrinkled membranes*; National Aeronautics and Space Administration, 1961.
- (58) Fleischer, R. L.; Price, P. B.; Symes, E. M. Novel Filter for Biological Materials. *Science* **1964**, 143 (3603), 249-250. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.143.3603.249>.
- (59) Apel, P. Track etching technique in membrane technology. *Radiation Measurements* **2001**, 34 (1), 559-566. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00228-1).
- (60) Kesting, R. E. The Evolution of Phase Inversion Membranes. In *Permeability of Plastic Films and Coatings: To Gases, Vapors, and Liquids*, Springer, 1974; pp 389-406.
- (61) Wienk, I. M.; Boom, R. M.; Beerlage, M. A. M.; Bulte, A. M. W.; Smolders, C. A.; Strathmann, H. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. *Journal of Membrane Science* **1996**, 113 (2), 361-371. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00256-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00256-1).
- (62) Ismail, N.; Venault, A.; Mikkola, J.-P.; Bouyer, D.; Drioli, E.; Tavajohi Hassan Kiadeh, N. Investigating the potential of membranes formed by the vapor induced phase separation process. *Journal of Membrane Science* **2020**, 597, 117601. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117601>.
- (63) Khare, V.; Greenberg, A.; Krantz, W. Vapor-induced phase separation—Effect of the humid air exposure step on membrane morphology: Part I. Insights from mathematical modeling. *Journal of Membrane Science* **2005**, 258 (1-2), 140-156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.015>.
- (64) Park, H. C.; Kim, Y. P.; Kim, H. Y.; Kang, Y. S. Membrane formation by water vapor induced phase inversion. *Journal of Membrane Science* **1999**, 156 (2), 169-178. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00359-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00359-7).
- (65) Peinemann, K.-V.; Abetz, V.; Simon, P. F. W. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nature Materials* **2007**, 6 (12), 992-996. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2038>.
- (66) Abetz, V. Isoporous block copolymer membranes. *Macromolecular rapid communications* **2015**, 36 (1), 10-22. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.201400556>.
- (67) Belfort, G. Membrane modules: comparison of different configurations using fluid mechanics. *Journal of Membrane Science* **1988**, 35 (3), 245-270. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80299-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80299-9)
- Get rights and content.
- (68) Schwinge, J.; Neal, P.; Wiley, D.; Fletcher, D.; Fane, A. Spiral wound modules and spacers: Review and analysis. *Journal of membrane science* **2004**, 242 (1-2), 129-153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.031>.
- (69) Yang, X.; Wang, R.; Fane, A. G.; Tang, C. Y.; Wenten, I. Membrane module design and dynamic shear-induced techniques to enhance liquid separation by

- hollow fiber modules: a review. *Desalination and Water Treatment* **2013**, 51 (16-18), 3604-3627. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.751146>.
- (70) Li, D.; Chung, T.-S.; Wang, R. Morphological aspects and structure control of dual-layer asymmetric hollow fiber membranes formed by a simultaneous co-extrusion approach. *Journal of Membrane Science* **2004**, 243 (1-2), 155-175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.014>.
- (71) Setiawan, L.; Shi, L.; Krantz, W. B.; Wang, R. Explorations of delamination and irregular structure in poly (amide-imide)-polyethersulfone dual layer hollow fiber membranes. *Journal of membrane science* **2012**, 423, 73-84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.030>.
- (72) Bonyadi, S.; Chung, T. S. Flux enhancement in membrane distillation by fabrication of dual layer hydrophilic-hydrophobic hollow fiber membranes. *Journal of membrane science* **2007**, 306 (1-2), 134-146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.034>.
- (73) Ding, X.; Cao, Y.; Zhao, H.; Wang, L.; Yuan, Q. Fabrication of high performance Matrimid/polysulfone dual-layer hollow fiber membranes for O₂/N₂ separation. *Journal of Membrane Science* **2008**, 323 (2), 352-361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.042>.
- (74) Edwie, F.; Teoh, M. M.; Chung, T.-S. Effects of additives on dual-layer hydrophobic-hydrophilic PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation and continuous performance. *Chemical Engineering Science* **2012**, 68 (1), 567-578.
- (75) Grünig, L.; Handge, U. A.; Koll, J.; Gronwald, O.; Weber, M.; Hankiewicz, B.; Scharnagl, N.; Abetz, V. Hydrophilic Dual Layer Hollow Fiber Membranes for Ultrafiltration. *Membranes* **2020**, 10 (7), 143. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes10070143>.
- (76) Naderi, A.; Chung, T.-S.; Weber, M.; Maletzko, C. High performance dual-layer hollow fiber membrane of sulfonated polyphenylsulfone/Polybenzimidazole for hydrogen purification. *Journal of Membrane Science* **2019**, 591, 117292. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117292>.
- (77) Wang, P.; Teoh, M. M.; Chung, T.-S. Morphological architecture of dual-layer hollow fiber for membrane distillation with higher desalination performance. *water research* **2011**, 45 (17), 5489-5500. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.012>.
- (78) Yang, Q.; Wang, K. Y.; Chung, T.-S. Dual-layer hollow fibers with enhanced flux as novel forward osmosis membranes for water production. *Environmental Science & Technology* **2009**, 43 (8), 2800-2805. DOI: <https://doi.org/10.1021/es803360t>.
- (79) Akhondi, E.; Zamani, F.; Law, A. W. K.; Krantz, W. B.; Fane, A. G.; Chew, J. W. Influence of backwashing on the pore size of hollow fiber ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **2017**, 521, 33-42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.070>.
- (80) Kimura, K.; Hane, Y.; Watanabe, Y.; Amy, G.; Ohkuma, N. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water research* **2004**, 38 (14-15), 3431-3441. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.05.007>.

- (81) Yamamura, H.; Kimura, K.; Watanabe, Y. Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41* (19), 6789-6794. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0629054>.
- (82) Panglisch, S. Formation and prevention of hardly removable particle layers in inside-out capillary membranes operating in dead-end mode. *Water Supply* **2003**, *3* (5-6), 117-124. DOI: <https://doi.org/10.2166/ws.2003.0157>.
- (83) Laine, J.-M.; Campos, C.; Baudin, I.; Janex, M.-L. Understanding membrane fouling: a review of over a decade of research. *Water Supply* **2003**, *3* (5-6), 155-164. DOI: <https://doi.org/10.2166/ws.2003.0162>.
- (84) Tepper, M.; Eminoglu, Y.; Mehling, N.; Walorski, J.; Roth, H.; Wessling, M. Rotation-in-a-Spinneret integrates static mixers inside hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* **2022**, *656*, 120599. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120599>.
- (85) Tepper, M.; Fehlemann, L.; Rubner, J.; Luelf, T.; Roth, H.; Wessling, M. Rotating microstructured spinnerets produce helical ridge membranes to overcome mass transfer limitations. *Journal of Membrane Science* **2022**, *643*, 119988. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119988>.
- (86) Tepper, M.; Padligur, M.; Wypysek, D.; Budeus, L.; Mueller-Dott, J.; Roth, H.; Wessling, M. Helical-Ridge-Membranes from PVDF for enhanced gas-liquid mass transfer. *Journal of Membrane Science* **2023**, 121471. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121471>.
- (87) Strathmann, H.; Giorno, L.; Drioli, E. *Introduction to membrane science and technology*; Wiley-VCH Weinheim, 2011.
- (88) Guo, W.; Ngo, H.-H.; Li, J. A mini-review on membrane fouling. *Bioresour Technol* **2012**, *122*, 27-34. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>.
- (89) Banerjee, I.; Pangule, R. C.; Kane, R. S. Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms. *Advanced Materials* **2011**, *23* (6), 690-718. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201001215>.
- (90) Fang, L.-F.; Jeon, S.; Kakihana, Y.; Kakehi, J.-i.; Zhu, B.-K.; Matsuyama, H.; Zhao, S. Improved antifouling properties of polyvinyl chloride blend membranes by novel phosphate based-zwitterionic polymer additive. *Journal of Membrane Science* **2017**, *528*, 326-335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.044>.
- (91) Filloux, E.; Labanowski, J.; Croue, J. P. Understanding the fouling of UF/MF hollow fibres of biologically treated wastewaters using advanced EfOM characterization and statistical tools. *Bioresour Technol* **2012**, *118*, 460-468. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.05.081 PubMed.
- (92) Gunkel, G.; Weinhart, M.; Becherer, T.; Haag, R.; Huck, W. T. Effect of polymer brush architecture on antibiofouling properties. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (11), 4169-4172. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm200943m>.
- (93) Li, F.; Meng, J.; Ye, J.; Yang, B.; Tian, Q.; Deng, C. Surface modification of PES ultrafiltration membrane by polydopamine coating and poly (ethylene glycol)

- grafting: Morphology, stability, and anti-fouling. *Desalination* **2014**, *344*, 422-430. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.011>.
- (94) Magin, C. M.; Cooper, S. P.; Brennan, A. B. Non-toxic antifouling strategies. *Materials today* **2010**, *13* (4), 36-44. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70058-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70058-4).
- (95) Maximous, N.; Nakhla, G.; Wan, W. Comparative assessment of hydrophobic and hydrophilic membrane fouling in wastewater applications. *Journal of Membrane Science* **2009**, *339* (1-2), 93-99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.034>.
- (96) Lieu Le, N.; Quilitzsch, M.; Cheng, H.; Hong, P.-Y.; Ulbricht, M.; Nunes, S. P.; Chung, T.-S. Hollow fiber membrane lumen modified by polyzwitterionic grafting. *Journal of Membrane Science* **2017**, *522*, 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.038>.
- (97) Susanto, H.; Ulbricht, M. Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans. *Journal of Membrane Science* **2005**, *266* (1-2), 132-142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.018>.
- (98) Tian, J.-y.; Ernst, M.; Cui, F.; Jekel, M. Correlations of relevant membrane foulants with UF membrane fouling in different waters. *Water Research* **2013**, *47* (3), 1218-1228. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.043>.
- (99) Gao, L.; McCarthy, T. J. The "lotus effect" explained: two reasons why two length scales of topography are important. *Langmuir* **2006**, *22* (7), 2966-2967. DOI: <https://doi.org/10.1021/la0532149>.
- (100) Blanco, J. F.; Nguyen, Q. T.; Schaetzel, P. Novel hydrophilic membrane materials: sulfonated polyethersulfone Cardo. *Journal of Membrane Science* **2001**, *186* (2), 267-279. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00331-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00331-3).
- (101) Feng, Y.; Han, G.; Chung, T.-S.; Weber, M.; Widjojo, N.; Maletzko, C. Effects of polyethylene glycol on membrane formation and properties of hydrophilic sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) membranes. *Journal of Membrane Science* **2017**, *531*, 27-35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.040>.
- (102) Jaleh, B.; Parvin, P.; Wanichapichart, P.; Saffar, A. P.; Reyhani, A. Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O₂ plasma. *Applied Surface Science* **2010**, *257* (5), 1655-1659. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.117>.
- (103) Liu, F.; Xu, Y.-Y.; Zhu, B.-K.; Zhang, F.; Zhu, L.-P. Preparation of hydrophilic and fouling resistant poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* **2009**, *345* (1-2), 331-339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.020>.
- (104) Wang, H.; Yu, T.; Zhao, C.; Du, Q. Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by adding polyvinylpyrrolidone. *Fibers and polymers* **2009**, *10* (1), 1. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12221-009-0001-4>.
- (105) Wang, Y.; Kim, J.-H.; Choo, K.-H.; Lee, Y.-S.; Lee, C.-H. Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science* **2000**, *169* (2), 269-276. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00345-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00345-2).

- (106) Yang, X.; Yan, L.; Ma, J.; Bai, Y.; Shao, L. Bioadhesion-inspired surface engineering constructing robust, hydrophilic membranes for highly-efficient wastewater remediation. *Journal of Membrane Science* **2019**, *591*, 117353. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117353>.
- (107) Kim, I. C.; Choi, J. G.; Tak, T. M. Sulfonated polyethersulfone by heterogeneous method and its membrane performances. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74* (8), 2046-2055. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991121\)74:8<2046::AID-APP20>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991121)74:8<2046::AID-APP20>3.0.CO;2-3).
- (108) Naderi, A.; Tashvigh, A. A.; Chung, T.-S.; Weber, M.; Maletzko, C. Molecular design of double crosslinked sulfonated polyphenylsulfone/polybenzimidazole blend membranes for an efficient hydrogen purification. *Journal of Membrane Science* **2018**, *563*, 726-733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.033>.
- (109) Rahimpour, A.; Madaeni, S. S.; Ghorbani, S.; Shockravi, A.; Mansourpanah, Y. The influence of sulfonated polyethersulfone (SPES) on surface nano-morphology and performance of polyethersulfone (PES) membrane. *Applied surface science* **2010**, *256* (6), 1825-1831. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.014>.
- (110) Liu, S. X.; Kim, J.-T. Characterization of surface modification of polyethersulfone membrane. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2011**, *25* (1-3), 193-212. DOI: <https://doi.org/10.1163/016942410X503311>.
- (111) Liu, F.; Du, C.-H.; Zhu, B.-K.; Xu, Y.-Y. Surface immobilization of polymer brushes onto porous poly (vinylidene fluoride) membrane by electron beam to improve the hydrophilicity and fouling resistance. *Polymer* **2007**, *48* (10), 2910-2918. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.03.033>.
- (112) Schulze, A.; Maitz, M. F.; Zimmermann, R.; Marquardt, B.; Fischer, M.; Werner, C.; Went, M.; Thomas, I. Permanent surface modification by electron-beam-induced grafting of hydrophilic polymers to PVDF membranes. *Rsc Advances* **2013**, *3* (44), 22518-22526. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3RA43659D>.
- (113) Schulze, A.; Marquardt, B.; Kaczmarek, S.; Schubert, R.; Prager, A.; Buchmeiser, M. R. Electron Beam-Based Functionalization of Poly(ethersulfone) Membranes. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31* (5), 467-472. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.200900666>.
- (114) Garcia-Ivars, J.; Iborra-Clar, M.-I.; Alcaina-Miranda, M.-I.; Mendoza-Roca, J.-A.; Pastor-Alcañiz, L. Surface photomodification of flat-sheet PES membranes with improved antifouling properties by varying UV irradiation time and additive solution pH. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *283*, 231-242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.078>.
- (115) Nyström, M.; Järvinen, P. Modification of polysulfone ultrafiltration membranes with UV irradiation and hydrophilicity increasing agents. *Journal of Membrane Science* **1991**, *60* (2-3), 275-296. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81540-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81540-9).
- (116) Pieracci, J.; Crivello, J. V.; Belfort, G. Increasing membrane permeability of UV-modified poly (ether sulfone) ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **2002**, *202* (1-2), 1-16. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00624-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00624-X).

- (117) Rahimpour, A. UV photo-grafting of hydrophilic monomers onto the surface of nano-porous PES membranes for improving surface properties. *Desalination* **2011**, 265 (1-3), 93-101. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.037>.
- (118) Hilal, N.; Ismail, A. F.; Wright, C. *Membrane fabrication*; CRC Press, 2015.
- (119) Khulbe, K.; Feng, C.; Matsuura, T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 115 (2), 855-895. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.31108>.
- (120) Ulbricht, M.; Riedel, M. Ultrafiltration membrane surfaces with grafted polymer 'tentacles': preparation, characterization and application for covalent protein binding. *Biomaterials* **1998**, 19 (14), 1229-1237. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00029-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00029-5).
- (121) Kang, G.; Liu, M.; Lin, B.; Cao, Y.; Yuan, Q. A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly (ethylene glycol). *Polymer* **2007**, 48 (5), 1165-1170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.12.046>.
- (122) Tao, M.; Liu, F.; Xue, L. Hydrophilic poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membrane by in situ polymerisation of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and micro-phase separation. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (18), 9131-9137. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM30695F>
- (123) Zhang, G.; Lu, S.; Zhang, L.; Meng, Q.; Shen, C.; Zhang, J. Novel polysulfone hybrid ultrafiltration membrane prepared with TiO₂-g-HEMA and its antifouling characteristics. *Journal of Membrane Science* **2013**, 436, 163-173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.009>.
- (124) Yamagishi, H.; Crivello, J. V.; Belfort, G. Development of a novel photochemical technique for modifying poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **1995**, 105 (3), 237-247. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00063-I](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00063-I).
- (125) Asatekin, A.; Kang, S.; Elimelech, M.; Mayes, A. M. Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly (ethylene oxide) comb copolymer additives. *Journal of Membrane Science* **2007**, 298 (1), 136-146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.04.011>.
- (126) Park, J. Y.; Acar, M. H.; Akthakul, A.; Kuhlman, W.; Mayes, A. M. Polysulfone-graft-poly (ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes. *Biomaterials* **2006**, 27 (6), 856-865. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.010>.
- (127) Xue, Q.; Cao, H.; Meng, F.; Quan, M.; Gong, Y.-K. Cell membrane mimetic coating immobilized by mussel-inspired adhesion on commercial ultrafiltration membrane to enhance antifouling performance. *Journal of Membrane Science* **2017**, 528, 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.009>.
- (128) Zhao, D.; Qiu, G.; Li, X.; Wan, C.; Lu, K.; Chung, T.-S. Zwitterions coated hollow fiber membranes with enhanced antifouling properties for osmotic power generation from municipal wastewater. *Water Research* **2016**, 104, 389-396. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.045>.

- (129) Krüger, R.; Vial, D.; Arifin, D.; Weber, M.; Heijnen, M. Novel ultrafiltration membranes from low-fouling copolymers for RO pretreatment applications. *Desalination and Water Treatment* **2016**, 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1153906>.
- (130) Li, X.; Huang, K.; Xu, Y.; Liu, H. Interaction of sodium and potassium ions with PEO-PPO copolymer investigated by FTIR, Raman and NMR. *Vibrational Spectroscopy* **2014**, 75, 59-64. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.10.001>.
- (131) Zhao, Y.-F.; Zhang, P.-B.; Sun, J.; Liu, C.-J.; Zhu, L.-P.; Xu, Y.-Y. Electrolyte-responsive polyethersulfone membranes with zwitterionic polyethersulfone-based copolymers as additive. *Journal of Membrane Science* **2016**, 510, 306-313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.006>.
- (132) Wienk, I. M.; Meuleman, E. E. B.; Borneman, Z.; Van Den Boomgaard, T.; Smolders, C. A. Chemical treatment of membranes of a polymer blend: mechanism of the reaction of hypochlorite with poly (vinyl pyrrolidone). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33 (1), 49-54. DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330105>.
- (133) Vatsha, B.; Ngila, J. C.; Moutloali, R. M. Preparation of antifouling polyvinylpyrrolidone (PVP 40K) modified polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane for water purification. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **2014**, 67, 125-131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.044>.
- (134) Dzinun, H.; Othman, M. H. D.; Ismail, A.; Puteh, M. H.; Rahman, M. A.; Jaafar, J. Morphological study of co-extruded dual-layer hollow fiber membranes incorporated with different TiO₂ loadings. *Journal of Membrane Science* **2015**, 479, 123-131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.052>.
- (135) Hilke, R.; Pradeep, N.; Behzad, A. R.; Nunes, S. P.; Peinemann, K.-V. Block copolymer/homopolymer dual-layer hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* **2014**, 472, 39-44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.031>.
- (136) Sun, S.-P.; Chan, S.-Y.; Chung, T.-S. A slow-fast phase separation (SFPS) process to fabricate dual-layer hollow fiber substrates for thin-film composite (TFC) organic solvent nanofiltration (OSN) membranes. *Chemical Engineering Science* **2015**, 129, 232-242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.02.043>.
- (137) Mansouri, J.; Charlton, T.; Chen, V.; Weiss, T. Biofouling performance of silver-based PES ultrafiltration membranes. *Desalination and Water Treatment* **2016**, 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1183231>.
- (138) Sawada, I.; Fachrul, R.; Ito, T.; Ohmukai, Y.; Maruyama, T.; Matsuyama, H. Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties. *Journal of Membrane Science* **2012**, 387, 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.020>.
- (139) Marambio-Jones, C.; Hoek, E. M. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, 12, 1531-1551. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9900-y>.

- (140) Shrivastava, S.; Bera, T.; Roy, A.; Singh, G.; Ramachandrarao, P.; Dash, D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology* **2007**, *18* (22), 225103. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/22/225103>.
- (141) Jesline, A.; John, N. P.; Narayanan, P.; Vani, C.; Murugan, S. Antimicrobial activity of zinc and titanium dioxide nanoparticles against biofilm-producing methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Applied Nanoscience* **2015**, *5*, 157-162. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0301-x>.
- (142) Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* **2007**, *2* (4), MR17-MR71. DOI: <https://doi.org/10.1116/1.2815690>.
- (143) Li, X.; Wang, L.; Fan, Y.; Feng, Q.; Cui, F.-Z. Biocompatibility and toxicity of nanoparticles and nanotubes. *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 6. DOI: <https://doi.org/10.1155/2012/548389>.
- (144) Navarro, E.; Piccapietra, F.; Wagner, B.; Marconi, F.; Kaegi, R.; Odzak, N.; Sigg, L.; Behra, R. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42* (23), 8959-8964. DOI: <https://doi.org/10.1021/es801785m>.
- (145) Weber, M.; Janssen, N.; Voss, H.; Malisz, J.; Heijnen, M.; Menozzi, E. Process for making membranes. WO patent, 2016/023765 A1, 2016.
- (146) Lodge, T. P. Dynamic light scattering from multicomponent polymer solutions. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **1996**, *2* (4), 323-334. DOI: <https://doi.org/10.1080/10236669608033353>.
- (147) Siegert, A. J. F. Radiation Laboratory report no. 465. *Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA* **1943**.
- (148) Provencher, S. W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications* **1982**, *27* (3), 213-227. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(82\)90173-4](https://doi.org/10.1016/0010-4655(82)90173-4).
- (149) Regula, C.; Carretier, E.; Wyart, Y.; Sergent, M.; Gésan-Guiziou, G.; Ferry, D.; Vincent, A.; Boudot, D.; Moulin, P. Ageing of ultrafiltration membranes in contact with sodium hypochlorite and commercial oxidant: Experimental designs as a new ageing protocol. *Separation and Purification Technology* **2013**, *103*, 119-138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.010>.
- (150) Pellegrin, B.; Prulho, R.; Rivaton, A.; Thérias, S.; Gardette, J.-L.; Gaudichet-Maurin, E.; Causserand, C. Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation. *Journal of Membrane Science* **2013**, *447*, 287-296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.026>.
- (151) Prulho, R.; Therias, S.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L. Ageing of polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98* (6), 1164-1172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.011>.

- (152) Tougaard, S. Practical guide to the use of backgrounds in quantitative XPS. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2021**, 39 (1), 011201. DOI: <https://doi.org/10.1116/6.0000661>.
- (153) Kouchaki Shalmani, A.; ElSherbiny, I. M. A.; Panglisch, S. Application-oriented mini-plant experiments using non-conventional model foulants to evaluate new hollow fiber membrane materials. *Separation and Purification Technology* **2020**, 251, 117345. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117345>.
- (154) Mahmoudi, N.; Reed, L.; Moix, A.; Alshammari, N.; Hestekin, J.; Servoss, S. L. PEG-mimetic peptoid reduces protein fouling of polysulfone hollow fibers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2017**, 149, 23-29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.09.038>.
- (155) Sharma, S.; Johnson, R. W.; Desai, T. A. XPS and AFM analysis of antifouling PEG interfaces for microfabricated silicon biosensors. *Biosensors and Bioelectronics* **2004**, 20 (2), 227-239. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2004.01.034>.
- (156) Cross, M. M. Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science* **1965**, 20 (5), 417-437. DOI: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90022-X).
- (157) Cox, W.; Merz, E. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science* **1958**, 28 (118), 619-622. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202811812>.
- (158) Ferry, J. D. *Viscoelastic properties of polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
- (159) Graessley, W. W. Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymer* **1980**, 21 (3), 258-262. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90266-9](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(80)90266-9).
- (160) Mezger, T. G. *Das Rheologie Handbuch: 5*; FARBE UND LACK, 2016.
- (161) Handge, U. A.; Gronwald, O.; Weber, M.; Koll, J.; Abetz, C.; Hankiewicz, B.; Abetz, V. Fabrication of membranes of polyethersulfone and poly(*N*-vinyl pyrrolidone): influence of glycerol on processing and transport properties. *Polymer International* **2020**, 69 (5), 502-512. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.5984>.
- (162) Ohya, H.; Shiki, S.; Kawakami, H. Fabrication study of polysulfone hollow-fiber microfiltration membranes: Optimal dope viscosity for nucleation and growth. *Journal of Membrane Science* **2009**, 326 (2), 293-302. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.001>.
- (163) Cabasso, I.; Klein, E.; Smith, J. K. Polysulfone hollow fibers. I. Spinning and properties. *Journal of Applied Polymer Science* **1976**, 20 (9), 2377-2394. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1976.070200908>.
- (164) Barton, B.; Reeve, J.; McHugh, A. Observations on the dynamics of nonsolvent-induced phase inversion. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1997**, 35 (4), 569-585. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199703\)35:4<569::AID-POLB5>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199703)35:4<569::AID-POLB5>3.0.CO;2-L).
- (165) Torrestiana-Sanchez, B.; Ortiz-Basurto, R.; Brito-De La Fuente, E. Effect of nonsolvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber

- ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **1999**, 152 (1), 19-28. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00172-0).
- (166) Handge, U. A.; Gronwald, O.; Weber, M.; Hankiewicz, B.; Abetz, V. Phase behavior and dynamics of Pluronic®-based additives in semidilute solutions of poly(ethersulfone) and poly(*N*-vinyl pyrrolidone): rheological and dynamic light scattering experiments. *Rheologica Acta* **2019**, 58 (9), 591-602, journal article. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01160-0>.
- (167) Amirilargani, M.; Saljoughi, E.; Mohammadi, T.; Moghbeli, M. Effects of coagulation bath temperature and polyvinylpyrrolidone content on flat sheet asymmetric polyethersulfone membranes. *Polymer Engineering & Science* **2010**, 50 (5), 885-893. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.21603>.
- (168) Duda, J. L.; Vrentas, J. S.; Ju, S. T.; Liu, H. T. Prediction of diffusion coefficients for polymer-solvent systems. *AIChE Journal* **1982**, 28 (2), 279-285. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690280217>.
- (169) Kahrs, C.; Metze, M.; Fricke, C.; Schwellenbach, J. Thermodynamic analysis of polymer solutions for the production of polymeric membranes. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, 291, 111351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111351>.
- (170) Causserand, C.; Pellegrin, B.; Rouch, J.-C. Effects of sodium hypochlorite exposure mode on PES/PVP ultrafiltration membrane degradation. *Water research* **2015**, 85, 316-326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.028>.
- (171) Kourde-Hanafi, Y.; Loulergue, P.; Szymczyk, A.; Van der Bruggen, B.; Nachtnebel, M.; Rabiller-Baudry, M.; Audic, J.-L.; Pölt, P.; Baddari, K. Influence of PVP content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition. *Journal of Membrane Science* **2017**, 533, 261-269. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.050>.
- (172) Weber, M. G., Oliver. MABMEM (Entwicklung einer Material-Auswahlbox zur Herstellung von Hochleistungsmembranen für die Wasseraufbereitung): Abschlussbericht 2020 der BASF SE : Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2016-31.07.2019, Berichtszeitraum: 01.05.2016-31.07.2019; SE, B., Ed.; Technische Informationsbibliothek (TIB), 2020. DOI: <https://doi.org/10.2314/KXP:1698721773>
- (173) Dal-Cin, M. M.; Tam, C. M.; Guiver, M. D.; Tweddle, T. A. Polysulfone membranes. V. Poly (phenyl sulfone) (Radel R)-poly (vinyl pyrrolidone) membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 54 (6), 783-792. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1994.070540609>.
- (174) Plisko, T. V.; Bildyukevich, A. V.; Karslyan, Y. A.; Ovcharova, A. A.; Volkov, V. V. Development of high flux ultrafiltration polyphenylsulfone membranes applying the systems with upper and lower critical solution temperatures: Effect of polyethylene glycol molecular weight and coagulation bath temperature. *Journal of Membrane Science* **2018**, 565, 266-280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.038>.
- (175) Pandit, N. K.; Kanjia, J. Phase behavior of nonionic surfactant solutions in the presence of polyvinylpyrrolidone. *International Journal of Pharmaceutics* **1996**, 141 (1-2), 197-203. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(96\)04637-6](https://doi.org/10.1016/0378-5173(96)04637-6).

- (176) Pandit, N. K.; Kanjia, J.; Patel, K.; Pontikes, D. G. Phase behavior of aqueous solutions containing nonionic surfactant-polyethylene glycol mixtures. *International Journal of Pharmaceutics* **1995**, *122* (1-2), 27-33. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(95\)00032-E](https://doi.org/10.1016/0378-5173(95)00032-E).
- (177) Chanamai, R.; McClements, D. Depletion flocculation of beverage emulsions by gum arabic and modified starch. *Journal of Food Science* **2001**, *66* (3), 457-463. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb16129.x>.
- (178) Dickinson, E.; Golding, M. Depletion flocculation of emulsions containing unadsorbed sodium caseinate. *Food Hydrocolloids* **1997**, *11* (1), 13-18. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(97\)80005-7](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(97)80005-7).
- (179) Jenkins, P.; Snowden, M. Depletion flocculation in colloidal dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science* **1996**, *68*, 57-96. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(96\)90046-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(96)90046-9).
- (180) Tuinier, R.; Rieger, J.; De Kruif, C. G. Depletion-induced phase separation in colloid-polymer mixtures. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *103* (1), 1-31. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00081-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00081-7).
- (181) Schmitz, K. S. *Introduction to dynamic light scattering by macromolecules*; Elsevier, 2012.
- (182) Ajinjeru, C.; Kishore, V.; Chen, X.; Lindahl, J.; Sudbury, Z.; Hassen, A. A.; Kunc, V.; Post, B.; Love, L.; Duty, C. The influence of rheology on melt processing conditions of amorphous thermoplastics for big area additive manufacturing (BAAM). In *2016 International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2016; University of Texas at Austin. DOI: <https://hdl.handle.net/2152/89629>.
- (183) Nara, S.; Oyama, H. T. Effects of partial miscibility on the structure and properties of novel high performance blends composed of poly (p-phenylene sulfide) and poly (phenylsulfone). *Polymer Journal* **2014**, *46* (9), 568-575. DOI: <https://doi.org/10.1038/pj.2014.21>.
- (184) Li, S.-G.; Van den Boomgaard, T.; Smolders, C. A.; Strathmann, H. Physical gelation of amorphous polymers in a mixture of solvent and nonsolvent. *Macromolecules* **1996**, *29* (6), 2053-2059. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma9508966>.
- (185) Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*; CRC press, 2007.
- (186) Barton, A. F. M. *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters-2nd ed.*; CRC Press LLC, 1991.
- (187) Berghmans, M.; Govaers, S.; Berghmans, H.; De Schryver, F. Study of polymer gelation by fluorescence spectroscopy. *Polymer Engineering & Science* **1992**, *32* (20), 1466-1470. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760322004>.
- (188) De Rudder, J.; Bergé, B.; Berghmans, H. Competition between gelation and crystallization in solutions of syndiotactic polystyrene in cis-decalin. *Macromolecular chemistry and physics* **2002**, *203* (14), 2083-2088. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(200210\)203:14<2083::AID-MACP2083>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3935(200210)203:14<2083::AID-MACP2083>3.0.CO;2-N).
- (189) Keshavarz, L.; Khansary, M. A.; Shirazian, S. Phase diagram of ternary polymeric solutions containing nonsolvent/solvent/polymer: Theoretical calculation

- and experimental validation. *Polymer* **2015**, 73, 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.027>.
- (190) Lin, K.-Y.; Wang, D.-M.; Lai, J.-Y. Nonsolvent-induced gelation and its effect on membrane morphology. *Macromolecules* **2002**, 35 (17), 6697-6706. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma020073y>.
- (191) Alemán, J. V.; Chadwick, A. V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R. G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and Applied Chemistry* **2007**, 79 (10), 1801-1829. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>.
- (192) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book")*; Blackwell Scientific Publications, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (193) Winter, H. H. Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover? *Polymer Engineering & Science* **1987**, 27 (22), 1698-1702. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760272209>.
- (194) Winter, H. H.; Chambon, F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of rheology* **1986**, 30 (2), 367-382. DOI: <https://doi.org/10.1122/1.549853>.
- (195) van de Witte, P. J. D. P.; Dijkstra, P. J.; Van den Berg, J. W. A.; Feijen, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of membrane science* **1996**, 117 (1-2), 1-31. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00088-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00088-9).
- (196) Ehrenstein, G. *Polymer-Werkstoffe: Struktur-Eigenschaften-Anwendung*; München, 1999.
- (197) Reiter, G.; Strobl, G. R. *Progress in understanding of polymer crystallization*; Springer, 2007.
- (198) Durning, C.; Rebenfeld, L.; Russel, W.; Weigmann, H. Solvent-induced crystallization. II. Morphology. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1986**, 24 (6), 1341-1360. DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.1986.090240611>.
- (199) Grünig, L. E.; Meyer, A.; Emmler, T.; Abetz, V.; Handge, U. A. Solvent-Induced Crystallization of Poly(phenylene sulfone). *Macromolecules* **2021**, 54 (10), 4816-4826. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00323>.
- (200) Lee, W.-H.; Ouyang, H.; Shih, M.-C.; Wu, M.-H. Kinetics of solvent-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) at the final stage. *Journal of Polymer Research* **2003**, 10 (2), 133-137. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1024917228811>.
- (201) Mensitieri, G.; Del Nobile, M.; Apicella, A.; Nicolais, L.; Garbassi, F. Solvent induced crystallization in poly (aryl-ether-ether-ketone). *Journal of materials science* **1990**, 25, 2963-2970. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00584912>.
- (202) Ouyang, H.; Lee, W.-H.; Ouyang, W.; Shiue, S.-T.; Wu, T.-M. Solvent-induced crystallization in poly (ethylene terephthalate) during mass transport: Mechanism and boundary condition. *Macromolecules* **2004**, 37 (20), 7719-7723. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma0400416>.

- (203) Xu, W.; Li, L.; Tang, H.; Li, H.; Zhao, X.; Yang, X. Solvent-induced crystallization of poly (3-dodecylthiophene): Morphology and kinetics. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (20), 6412-6420. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp201044b>.
- (204) Sato, S.; Gondo, D.; Wada, T.; Kanehashi, S.; Nagai, K. Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly (lactic acid) film. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *129* (3), 1607-1617. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.38833>.
- (205) Tashiro, K.; Ueno, Y.; Yoshioka, A.; Kobayashi, M. Molecular mechanism of solvent-induced crystallization of syndiotactic polystyrene glass. 1. Time-resolved measurements of infrared/Raman spectra and X-ray diffraction. *Macromolecules* **2001**, *34* (2), 310-315. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma001659s>.
- (206) Zhao, N.; Weng, L.; Zhang, X.; Xie, Q.; Zhang, X.; Xu, J. A Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Surface Prepared by Solvent-Induced Crystallization. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (4), 824-827. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.200500698>.
- (207) Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals 2e*; International Union of Crystal, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760322004>.
- (208) Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Milanesio, M.; Gilli, G.; Gilli, P.; Zanotti, G.; Ferraris, G.; Catti, M. *Fundamentals of crystallography*; Oxford University Press, 2002.
- (209) Lehmann, O. *Das Kristallisationsmikroskop und die damit gemachten Entdeckungen insbesondere die der flüssigen Kristalle*; Friedrich Vieweg und Sohn, 1910.
- (210) Benecke, G.; Wagermaier, W.; Li, C.; Schwartzkopf, M.; Flucke, G.; Hoerth, R.; Zizak, I.; Burghammer, M.; Metwalli, E.; Müller-Buschbaum, P. A customizable software for fast reduction and analysis of large X-ray scattering data sets: applications of the new DPDAK package to small-angle X-ray scattering and grazing-incidence small-angle X-ray scattering. *Journal of Applied Crystallography* **2014**, *47* (5), 1797-1803. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714019773>
- (211) Bassett, D.; Olley, R. On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites. *Polymer* **1984**, *25* (7), 935-943. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90076-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90076-4).
- (212) Gránásy, L.; Pusztai, T.; Tegze, G.; Warren, J. A.; Douglas, J. F. Growth and form of spherulites. *Physical Review E* **2005**, *72* (1), 011605. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.011605>.
- (213) Hoffman, J. D.; Lauritzen Jr, J. I. Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory of growth of lamellar spherulites. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry* **1961**, *65* (4), 297. DOI: <https://doi.org/10.6028/jres.065A.035>.
- (214) Chen, J.; Yang, D. Phase behavior and rhythmically grown ring-banded spherulites in blends of liquid crystalline poly (aryl ether ketone) and poly (aryl ether ether ketone). *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3371-3379. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma047904f>.
- (215) Meyer, A.; Yen, K. C.; Li, S.-H.; Förster, S.; Woo, E. M. Atomic-force and optical microscopy investigations on thin-film morphology of spherulites in melt-

- crystallized poly (ethylene adipate). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49 (23), 12084-12092. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie901356q>.
- (216) Byrn, S. R.; Pfeiffer, R. R.; Stowell, J. G. *Solid-State Chemistry of Drugs*, SSCI. Inc.: West Lafayette, IN **1999**, 243-245.
- (217) Roth®, C. Sicherheitsdatenblatt N,N-Dimethylformamid PEPTIPURE® ≥99,8 % für die Peptidsynthese. 3.0 de ed.; Roth®, C., Ed.; Schweiz, 2022.
- (218) Glocker, R. Die Erzeugung der Röntgenstrahlen. In *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde*, 1949; pp 3-41.
- (219) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1913**, 88 (605), 428-438. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
- (220) Feng, Y.; Han, G.; Zhang, L.; Chen, S.-B.; Chung, T.-S.; Weber, M.; Staudt, C.; Maletzko, C. Rheology and phase inversion behavior of polyphenylenesulfone (PPSU) and sulfonated PPSU for membrane formation. *Polymer* **2016**, 99, 72-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.064>.
- (221) Dudenko, D.; Kiersnowski, A.; Shu, J.; Pisula, W.; Sebastiani, D.; Spiess, H. W.; Hansen, M. R. A Strategy for Revealing the Packing in Semicrystalline Π -Conjugated Polymers: Crystal Structure of Bulk Poly-3-Hexyl-Thiophene (P3HT). *Angewandte Chemie* **2012**, 124 (44), 11230-11234. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201205075>.
- (222) Parenti, F.; Tassinari, F.; Libertini, E.; Lanzi, M.; Mucci, A. π -Stacking signature in NMR solution spectra of thiophene-based conjugated polymers. *ACS Omega* **2017**, 2 (9), 5775-5784. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00943>.
- (223) Gomes, J. A. N. F.; Mallion, R. B. Aromaticity and ring currents. *Chemical Reviews* **2001**, 101 (5), 1349-1384. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr990323h>.
- (224) Platzer, G.; Mayer, M.; Beier, A.; Brüscheiler, S.; Fuchs, J. E.; Engelhardt, H.; Geist, L.; Bader, G.; Schörghuber, J.; Lichtenecker, R. PI by NMR: Probing CH- π Interactions in Protein-Ligand Complexes by NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (35), 14861-14868. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.202003732>.
- (225) Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K. *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*; Thieme, 1982.
- (226) Samitsu, S. Fabrication of mesoporous crystalline microparticles of poly (ether sulfone) via solvent-induced crystallization. *Polymer* **2022**, 248, 124744. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124744>.

12 Anhang

12.1 Sicherheitshinweise der verwendeten chemischen Substanzen

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	GHS02, GHS07, GHS08	H226, H312 + H332, H319, H360D	P201, P280, P305 + P351 + P338, P308 + P313
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	GHS07, GHS08	H312+H332- H319-H360D	P201-P261-P280- P305+P351+P338- P308+P313
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone	GHS07, GHS08	H315, H319, H335, H360D	P201, P280, P305 + P351 + P338, P308 + P313
Aceton	GHS02, GHS07	H225, H319, H336	P210, P233, P261, P280, P303 + P361 + P353, P370 + P378
Ethanol	GHS07	H225-H319	210-240- 305+315+338- 403+233

Natriumhypochlorit (12 % Cl, aq)	GHS05, GHS09	H290+H314+H410	P273+ P280
Natriumbisulfit	GHS07	H302	P264+ P270, P301 + P312, P501
Polyethersulfon	-	-	-
Polyphenylensulfon	-	-	-
Polyvinylpyrrolidon	-	-	-

12.2 Peakidentifikation FTIR

Nach Abb. 69:

Gruppe	Absorption [cm ⁻¹]	Absorption im Spektrum [cm ⁻¹]				
		DMAc	DMF	PPSU	PPSU/DMAc	PPSU/DMF
⊙CH _{2/3}	3000-2800	2928	2926, 2852		2928	2926, 2852
⊙C=O	1675-1630	1635	1661	0	1637	1665
⊙C=C (ring)	1600, 1500	0	0	1582, 1482	1580, 1482	1582, 1482
⊙C=C (ring)	1000			1003	1009	1005

		1353,	1251,		
@C-N	1360-1030	1264,	1086,	1353, 1252, 1186	1253, 1192, 1088
		1184	1060		
$\nu_{S=O}^{as}$	1350-1300		1319, 1292	1319, 1292	1317, 1294
$\nu_{S=O}^s$	1160-1120		1145*	1168, 1147*	1166, 1150*
@C-O	1225-1200		1229	1231	1233
ν_{C-O-C}^{as}	1150-1060		1145*, 1103, 1072	1147*, 1103, 1070	1150*, 1103, 1088
ν_{C-O-C}^s	970-800		866*, 825*	868*, 848-825*	872*, 843-819*
@C-S	800-600		717*, 683*	715*, 679*	787*, 683*
@C-H (o.o.p. subst. benzol)	900-670		866*, 825*, 717*, 683*	868*, 848-825*, 785*, 736*, 715*, 679*	872*, 843-819*, 787*, 734*, 713*, 683*

*Absorptionspeaks sind mehrdeutig und daher in mehreren Gruppen gelistet.

12.3 Peakidentifikation NMR

PESU Additive Cloud Point Separation (Abb. 47):

Untere Peaks:

^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ 8.00, 8.00, 7.98, 7.98, 7.28, 7.26, 7.26, 4.46, 4.45, 4.39, 4.38, 4.37, 3.51, 3.51, 3.49, 3.45, 3.44, 3.43, 3.41, 3.39, 3.38, 3.37, 3.36, 3.35, 3.33, 3.32, 3.31, 3.30, 3.30, 3.30, 3.29, 3.28, 3.27, 2.80, 2.73, 2.70, 2.70, 2.69, 2.61, 2.51, 2.51, 2.50, 2.50, 2.19, 2.18, 2.16, 2.13, 1.93, 1.93, 1.92, 1.92, 1.91, 1.90, 1.90, 1.89, 1.89, 1.89, 1.88, 1.88, 1.87, 1.86, 1.24, 1.23, 0.00.

Obere Peaks:

^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ 8.02 – 7.92 (m, 2H), 7.29 – 7.23 (m, 2H), 4.45 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 4.38 (t, J = 5.7 Hz, 1H), 3.48 (s, 1H), 3.47 – 3.23 (m, 5H), 2.69 (s, 1H), 2.17 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 1.90 (qd, J = 8.1, 7.7, 6.7 Hz, 1H).

PPSU in NMP (Abb. 72):

^1H NMR (500 MHz, DMF) δ 8.26, 8.24, 8.21, 8.01, 8.01, 7.99, 7.99, 7.44, 7.43, 7.41, 7.26, 4.03, 3.80, 3.09, 2.93.

13 Danksagung

Wenn erst einmal alle Ergebnisse einer Dissertation zusammengetragen sind, sieht der Weg zu den Daten klar und einfach aus. Dass der Weg dorthin in Wirklichkeit viele Stolpersteine und Fehlschläge beinhaltet zeigt diese Arbeit nur in begrenztem Maße. Für mich leben die Ergebnisse dieser Arbeit, daher durch die Unterstützung, die ich von so vielen Seiten während der letzten Jahre erfahren habe. Dieser Unterstützung widme ich an dieser Stelle meine Dankbarkeit.

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich A. Handge danken, für die fortwährende Unterstützung, Rückendeckung und Motivation bei allen Themen, die diese Arbeit bearbeitet hat. Ulrich, deine Tür war immer offen für meine Anliegen ich danke dir herzlich für dein Vertrauen und die enge Begleitung durch die letzten Jahre!

Herrn Prof. Dr. Gerrit Luinstra danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Volker Abetz danke ich für die Möglichkeit meine Dissertation am Institut für Membranforschung des Helmholtz-Zentrums Hereon durchzuführen.

Ein großer Dank geht an die Kollegen, die die vielen DSC, TGA, NMR, DLS oder rheologische Messungen, sowie WAXS-, XPS-, REM- und AFM-Aufnahmen durchgeführt haben: Ivonne Ternes, Melanie Reyes, Kristian Buhr, Silvio Neumann,

Thomas Emmler, Petra Mertens, Andreas Meyer, Nico Scharnagl, Anke-Lisa Höhme, Clarissa Abetz, Erik Schneider, Martin Held und Evgeni Sperling- vielen Dank für eure Geduld, ich weiß, manchmal war es zäh und nicht immer sind Wiederholungsmessungen spannend, aber ohne eure Fachexpertise wären die Ergebnisse nicht so klar wie sie heute sind.

Ein besonderer Dank geht an Dipl.-Ing. Joachim Koll, von dessen Erfahrung, Wissen, technischem Geschick und steter Hilfsbereitschaft ich persönlich und auch diese Arbeit in besonderem Maße profitiert habe/hat. Joachim, du bist ein großartiger Mensch, vielen Dank für deine Unterstützung.

Lachen und der Spaß bei der Arbeit fördern eine produktive Arbeitsatmosphäre - für mich waren dabei besonders Fynn Weigelt, Kirti Sankhala, Kristian Buhr, Volkan Filiz, Sophia Dami und natürlich Joachim Koll besonders hilfreich- Danke euch, für die großartige Zeit!

Teile dieser Arbeit sind in Kooperation mit Industriepartnern und anderen Forschungsinstituten im Rahmen des MABMEM-Projektes (Förderkennzeichen 03XP0043E) entstanden. Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung beim BMBF, sowie für die gute Zusammenarbeit bei allen Projektpartnern. Bei der BASF SE bedanke ich mich für die großzügige Bereitstellung der copolymeren Additive, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Insbesondere Oliver Gronwald, Martin Weber (beide BASF SE) und Martin Heijnen (inge GmbH) danke ich außerdem für das stets offene Ohr bezüglich Fragestellungen aller Art.

Meine Familie und meine Freunde tragen immer dazu bei, dass mein Leben ein bisschen schöner ist- ihr seid wundervoll und ich habe euch alle sehr lieb.

Dass der größte Dank immer an letzter Stelle steht, ist wirklich eine unglückliche Konvention: Jonte und Oke, wenn ihr es durchgehalten habt bis hierhin zu lesen, fühlt euch umarmelt! Ihr seid diejenigen die mein Leben bunt, froh, lebendig und

abwechslungsreich machen, ihr tragt die Last, dass ich spät nach Hause komme, die letzten Monate viel am Computer gesessen habe und es ständig Nudeln mit Tomatensauce gab. Ihr seid die allertollsten Kinder, die ich mir wünschen könnte und ich verspreche: ich schreibe nie wieder eine Doktorarbeit!

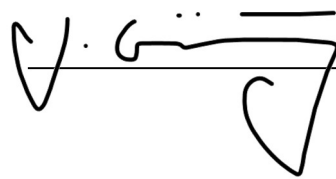
Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst habe und keine anderen Hilfsmittel als in der Arbeit angegeben verwendet habe. Diese Arbeit wurde nie in irgendeiner Form einer anderen Form zur Prüfung eingereicht. Kein anderes Promotionsverfahren wurde an anderer Stelle versucht oder durchgeführt.

Statement in Lieu of an Oath

I hereby confirm that I have written this thesis on my own and that I have not used any other media or materials than the ones referred to in this thesis. This doctoral thesis has never been submitted in any form for any other examination. No other doctorate was attempted or pursued at a different location.

Hamburg, 10.02.2024

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'L. Grünig', written over a horizontal line.

Lara Elena Grünig