

**Entwicklung, Charakterisierung und Funktionalisierung von
isoporösen Blockcopolymermembranen**

**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften**

**Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg**

Christian Höhme

Universität Hamburg

2018

Datum der Druckfreigabe: 15.03.2019

Tag der Disputation: 15.03.2019

Erster Gutachter: Prof. Dr. Volker Abetz

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2015 bis März 2018 am Institut für Polymerforschung des Helmholtz-Zentrums Geesthacht unter der Leitung von Prof. Dr. Volker Abetz angefertigt.

Publikationsliste

- C. Höhme, J. Hahn, B. Lademann, A. Meyer, B. Bajer, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, Formation of High Thermally Stable Isoporous Integral Asymmetric Block Copolymer Membranes. *European Polymer Journal* **2016**, 72-81.
- C. Höhme, V. Filiz, C. Abetz, P. Georgopoulos, N. Scharnagl, V. Abetz, Postfunctionalization of nanoporous block copolymer membranes via Click reaction on polydopamine for liquid phase separation. *ACS Applied Nano Materials* **2018**, 1, 3124-3136.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	I
Symbolverzeichnis	III
1. Einleitung	1
1.1 Zielsetzung der Arbeit	2
2. Wissenschaftlicher Hintergrund	5
2.1 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren.....	5
2.2 Polymerbasierte Nanolithographie.....	10
2.3 Membranen und Membranprozesse	13
2.4 Membranherstellung.....	18
2.5 Isoporöse, integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen	21
2.6 Postfunktionalisierungsstrategien	26
2.7 Charakterisierungsmethoden	31
3. Experimenteller Teil.....	38
3.1 Verwendete Chemikalien	38
3.2 Verwendete Geräte und Methoden.....	41
3.3 Methoden zur Herstellung von Replikaten	53
3.4 Synthese „Click“-reaktiver Verbindungen	57
3.5 Methoden zur Postfunktionalisierung von Blockcopolymermembranen	59
4. Isoporöse, integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen aus Poly(4-methylstyrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin) und Poly(α -methylstyrol)- <i>block</i> -poly(4- vinylpyridin)	62
4.1 Einleitung	62
4.2 Ergebnisse und Diskussion	64
4.2.1 Bestimmung der Molmasse und der Zusammensetzung der verwendeten Diblockcopolymere	64
4.2.2 Thermische Analyse.....	65
4.2.3 Morphologie im Bulk-Zustand.....	66
4.2.4 Membranentwicklung	71

4.2.4.1	Entwicklung von Membranen aus Poly(4-methylstyrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin)	72
4.2.4.2	Entwicklung von Membranen aus Poly(α -methylstyrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin)	79
4.2.5	Charakterisierung der entwickelten Blockcopolymermembranen	85
4.2.5.1	Bestimmung der Wasser-Permeanz	85
4.2.5.2	Bestimmung der thermischen und chemischen Stabilität	90
4.2.5.3	Bestimmung des Kontaktwinkels	94
4.3	Zusammenfassung	95
5.	Replikation von isoporösen Blockcopolymermembranen	96
5.1	Einleitung	96
5.2	Ergebnisse und Diskussion	97
5.2.1	Herstellung von Negativ-Strukturen mit Poly(dimethylsiloxan)	97
5.2.2	Herstellung von Negativ-Strukturen mit Poly(ethylenterephthalat)	101
5.2.3	Herstellung von Negativ-Strukturen mit Fieldschem Metall	107
5.2.4	Herstellung von Replikaten auf der Grundlage von Negativ-Strukturen aus Fieldschem Metall	134
5.3	Zusammenfassung	139
6.	Postfunktionalisierung von isoporösen Blockcopolymermembranen	141
6.1	Einleitung	141
6.2	Ergebnisse und Diskussion	141
6.2.1	„Click“-Reaktion an polydopaminbeschichteten Blockcopolymermembranen	141
6.2.1.1	Beschichtung von PS- <i>b</i> -P4VP Membranen	141
6.2.1.2	„Click“-Reaktion an der Azid-funktionalisierten Polydopaminschicht	143
6.2.1.3	Charakterisierung der Membranen mittels Rasterelektronenmikroskopie	145
6.2.1.4	Charakterisierung der Membranen mittels Rasterkraftmikroskopie	147
6.2.1.5	Bestimmung des Kontaktwinkels	149
6.2.1.6	Bestimmung der Wasser-Permeanz	151
6.2.1.7	Bestimmung der Rückhalteleistung mit Poly(ethylenglycol)	152
6.2.1.8	Bestimmung der statischen Proteinadsorption	154

6.2.1.9	Untersuchung des Foulingverhaltens	156
6.2.2	Atomlagenabscheidung von Aluminiumoxid auf Blockcopolymermembranen	158
6.2.2.1	Beschichtung von Blockcopolymermembranen mit Aluminiumoxid.....	158
6.2.2.2	Silanisierung von Al ₂ O ₃ -beschichteten Blockcopolymermembranen.....	163
6.2.2.3	Membrancharakterisierung.....	166
6.2.2.3.1	Untersuchung des Benetzungsverhaltens mittels Kontaktwinkelmessung	166
6.2.2.3.2	Bestimmung der Wasser-Permeanz.....	168
6.2.2.3.3	Foulingverhalten bei der Trennung von Emulsionen aus Dodecan und Wasser	170
6.3	Zusammenfassung.....	175
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	176
8.	Abstract.....	178
9.	Literaturverzeichnis	180
10.	Anhang	190
10.1	Auflistung der verwendeten Gefahrenstoffe nach GHS	190
10.2	Berechnung der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter	192
10.3	Berechnung der dreidimensionalen Löslichkeitsparameter nach Hansen	193
10.4	Übersicht über die Herstellungsparamater der Blockcopolymermembranen..	196
10.5	REM-Aufnahme der verwendeten PAN Supportmembran.....	202
10.6	NMR Spektren.....	202
10.7	Kalibriergerade für die Bestimmung des Dodecananteils in Dodecan-in-Wasser- Emulsionen	205
	Danksagung	206
	Eidesstattliche Versicherung.....	208

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$^1\text{H-NMR}$	Protonen-Kernresonanzspektroskopie (engl. <i>proton nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i>)
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. <i>atomic layer deposition</i>)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerisation
BSA	Rinderserumalbumin (Bovines Serumalbumin)
BSE	Rückgestreute Elektronen (engl. <i>backscattered electrons</i>)
C	Hexagonal gepackte Zylinder
CDCl_3	Deutiertes Chloroform
CHCl_3	Chloroform
CuAAC	Kupfer(I)-Ionen katalysierte Form der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Alkinen und Aziden
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMTA	Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse
F-Silan	Trichlor(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorooctyl)silan
FRR	Flux Recovery Ratio
G	Gyroid
GBL	γ -Butyrolacton
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEL	Heißprägelithographie (engl. <i>hot embossing lithography</i>)
i-Silan	<i>N</i> -[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamintrisessigsäure Trinatriumsalz
IEP	Isoelektrischer Punkt
ISL	Intermediate Segregation Limit
MWCO	Molmassengrenzwert (engl. <i>molecular weight cut-off</i>)
NIPS	Nicht-Lösungsmittel induzierte Phasenseparation (engl. <i>non-solvent induced phase separation</i>)
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation (engl. <i>nitroxide-mediated polymerisation</i>)
ODT	Ordnung-Unordnung Übergang (engl. <i>order-disorder-transition</i>)
P4MS- <i>b</i> -P4VP	Poly(4-methylstyrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin)

Abkürzung	Bedeutung
PAN	Poly(acrylnitril)
PBS	Phosphatgepufferte Salzlösung (engl. <i>phosphate buffered saline</i>)
PDMAPS	3-(Dimethyl(prop-2-in-1-yl)ammonium)propan-1-sulfonat
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PEG	Poly(ethylenglycol)
PIM	Polymer mit intrinsischer Mikroporosität (engl. <i>Polymer of Intrinsic Microporosity</i>)
PS80	Polysorbat 80
PS- <i>b</i> -P2VP	Poly(styrol)- <i>block</i> -poly(2-vinylpyridin)
PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> -PEO	Poly(styrol)- <i>block</i> -poly(2-vinylpyridin)- <i>block</i> -poly(ethylenoxid)
PS- <i>b</i> -P4VP	Poly(styrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin)
PS- <i>b</i> -PEO	Poly(styrol)- <i>block</i> -poly(ethylenoxid)
PS- <i>b</i> -PLLA	Poly(styrol)- <i>block</i> -poly(L-lactid)
PS- <i>b</i> -PMMA	Poly(styrol)- <i>block</i> -poly(methylmethacrylat)
PaMS- <i>b</i> -P4VP	Poly(α -methylstyrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin)
PtBS- <i>b</i> -P4VP	Poly(<i>tert</i> -butylstyrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin)
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIE	Reaktives Ionenätzen (engl. <i>reactive ion etching</i>)
R _{ir}	Irreversible Fouling Ratio
rpm	Umdrehungen pro Minute
R _r	Reversible Fouling Ratio
RT	Raumtemperatur
R _t	Total Fouling Ratio
S	Kugeln mit kubisch-raumzentrierter Packung
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung (engl. <i>small-angle neutron scattering</i>)
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. <i>small-angle X-ray scattering</i>)
S _{cp}	Dicht gepackte Kugelmorphologie
SDS	Natriumdodecylsulfat
SE	Sekundärelektronen (engl. <i>secondary electrons</i>)

Abkürzung	Bedeutung
SNIPS Prozess	Prozess, der die Fähigkeit zur Selbstorganisation von Blockcopolymeren mit der Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparation kombiniert (engl. <i>process combining the self-assembly of block copolymers and the non-solvent induced phase separation process</i>)
SSL	Strong Segregation Limit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
TMP	Transmembrandruck (engl. <i>trans-membrane pressure</i>)
TRIS	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
U	Ungeordnete Phase
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbar (engl. <i>visible</i>)
WSL	Weak Segregation Limit
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRF	Röntgenfluoreszenz (engl. <i>X-ray fluorescence</i>)

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
A	Fläche
c	Stoffmengenkonzentration
d	Durchmesser
D	Domänenabstand
Đ	Dispersitätsindex
D _h	Hydrodynamischer Durchmesser
dp	Differentielle Änderung des Drucks
d _{Poren}	Porendurchmesser
dx	Differentielle Änderung des Wegs
J	Volumenfluss
K	Carman-Kozeny-Konstante
k _B	Boltzmann-Konstante
L	Permeanz

Symbol	Bedeutung
L_P	Permeabilitätskoeffizient
m	Masse
M	Molmasse
M_n	Zahlenmittlere Molmasse
M_w	Massengemittelte Molmasse
N	Polymerisationsgrad
R	Allgemeine Gaskonstante
r	Radius
S	Innere Oberfläche
T	Temperatur
T_{CC}	Rekristallisationstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
V	Volumen
V_0	Mittleres Segmentvolumen
w	Massenanteil
x	Stoffmengenanteil
z	Anzahl der nächsten Nachbarn im Gitter
γ	Massenkonzentration
δ	Löslichkeitsparameter
δ_d	Disperser Anteil d. Löslichkeitsparameters
ΔG_{mix}	Freie Mischungsenthalpie
δ_h	Anteil d. Löslichkeitsparameters, der auf Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen ist
ΔH_{CC}	Rekristallisationsenthalpie
ΔH_m	Schmelzenthalpie
$\Delta H_{m, 100\%}$	Schmelzenthalpie einer vollständig kristallinen Probe
ΔH_{mix}	Mischungsenthalpie
δ_p	Polarer Anteil d. Löslichkeitsparameters
Δp	Applizierte Druckdifferenz
$\Delta p_{Laplace}$	Laplace Druck
ΔS_{mix}	Mischungsentropie
δ_t	Gesamter, dreidimensionaler Löslichkeitsparameter
Δt	Zeitintervall

Symbol	Bedeutung
ε	Wechselwirkungsenergie
$\varepsilon_{\text{Poren}}$	Volumenanteil der Poren
η	Dynamische Viskosität
θ	Kontaktwinkel
κ	Elektrische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
τ	Tortuosität
φ	Volumenanteil
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

1. Einleitung

Die stetig wachsende Weltbevölkerung und die damit einhergehende Nachfrage nach Nahrungsmitteln, sauberem Wasser und Energie stellen eine Schlüsselherausforderung an unsere Gesellschaft dar. Gleichzeitig steht diese durch den zunehmenden Ausstoß von Treibhausgasen in die Atmosphäre und den dadurch beschleunigten Klimawandel einem weiteren globalen Problem gegenüber. Daraus erwächst der Anspruch an die Entwicklung von energieeffizienten und nachhaltigen Technologien.^[1]

In vielen Bereichen dient die Natur als exzellentes Vorbild für energieeffiziente Prozesse. In Lebewesen fungieren Biomembranen nicht nur als Begrenzung zwischen dem Inneren der Zelle und der Umgebung, sondern üben zudem eine Trennfunktion aus. So erlauben sie eine selektive Abgabe von Molekülen aus der Zelle und ebenso die selektive Aufnahme von Molekülen aus der Umgebung. Biomembranen zeigen eine selektive Permeabilität.^[2] Im Vergleich sind thermische Trennverfahren in technologischen Prozessen, wie beispielsweise Destillationen, energieaufwändig. Inspiriert von der Natur gewinnen Separationsprozesse mit synthetischen Membranen immer mehr an Bedeutung.^[3] So finden diese im medizinischen Bereich, in der Lebensmittelindustrie, in der chemischen Industrie, in Brennstoffzellen und auch in der Wasseraufbereitung Anwendung. Neben der Energieeffizienz zeichnen sich Membranprozesse dadurch aus, dass diese meist bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden und im Vergleich zu rein thermischen Prozessen somit schonendere Trennverfahren darstellen, die zudem leicht in bestehende Prozesse integriert werden können.^[3]

Je nach Einsatzgebiet ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die Eigenschaften der Membran. In den vergangenen Jahrzehnten wurden daher Membranen aus verschiedensten Materialien und mit unterschiedlichen Eigenschaften entwickelt. Neben keramischen Membranen gingen auch solche aus Polymeren aus dieser Entwicklung hervor und stellen heute den Großteil der produzierten Membranen dar.^[3] Polymermembranen zeichnen sich im Vergleich zu keramischen Membranen durch geringere Herstellungskosten und oftmals durch eine einfachere Handhabbarkeit aus, sind jedoch thermisch weniger stabil. Polymermembranen finden sowohl für die Trennung von gasförmigen als auch für die Trennung von flüssigkeitsbasierten Gemischen Anwendung. Bei der Separation von Gasgemischen kommen hauptsächlich dichte Membranen zum Einsatz, wobei die trennende Wirkung auf einer Kombination aus der Löslichkeit des jeweiligen Gases in dem und der Diffusionsgeschwindigkeit des jeweiligen Gases durch das Membranmaterial beruht. Für die Trennung von flüssigkeitsbasierten Gemischen kommen in Abhängigkeit von der Größe der abzutrennenden Substanzen dichte oder poröse Membranen zum Einsatz. So werden in der

Umkehrosmose, welche unter anderem der Wasserentsalzung dient, dichte Polymermembranen verwendet, wohingegen poröse Membranen in der Ultrafiltration und Mikrofiltration Anwendung finden. Die Trennung basiert bei beiden letztgenannten Prozessen maßgeblich auf dem Größenausschluss der abzutrennenden Substanzen, beispielsweise von Bakterien und Viren bei der Sterilfiltration.^[4]

Das breite Anwendungsspektrum von Polymermembranen bedingt ein großes Interesse an deren Weiterentwicklung. In diesem Zusammenhang wurde amphiphilen Blockcopolymeren in den letzten zehn Jahren eine besondere Aufmerksamkeit zuteil, da durch die Kombination von deren Fähigkeit zur Selbstorganisation und des Vorgangs der Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparation Membranen mit einer hochgeordneten Porenstruktur zugänglich sind.^[4-6]

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung, Charakterisierung und Funktionalisierung von Blockcopolymermembranen.

Die Herstellung von isoporösen Blockcopolymermembranen durch Kombination der Fähigkeit der Blockcopolymeren zur Selbstorganisation und des Vorgangs der Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparation (engl. *self-assembly combined with non-solvent induced phase separation*, SNIPS) wurde erstmals im Jahr 2007 für das System Poly(styrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) beschrieben.^[5] Dieser SNIPS Prozess ermöglicht die Herstellung von integral-asymmetrischen Membranen mit einer hochgeordneten Porenstruktur, die eine enge Größenverteilung aufweist und von einer schwammartigen Unterstruktur aus dem gleichen Material gestützt wird.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Blockcopolymermembranen mit einer erhöhten thermischen Stabilität, aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen zu der Herstellung von Blockcopolymermembranen. Membranen aus dem Blockcopolymer PS-*b*-P4VP zeigen beispielsweise eine Stabilität bis zu einer Temperatur von 100 °C, wobei diese maßgeblich durch die Glasübergangstemperatur der Poly(styrol)-Matrix ($T_{g, PS} = 100 \text{ °C}$) bestimmt wird.^[7] In diesem Zusammenhang berichten Hahn *et al.*, dass Membranen aus Poly(*tert*-butylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) aufgrund der höheren Glasübergangstemperatur des matrixformenden Poly(*tert*-butylstyrol) ($T_{g, P\text{tBS}} = 147 \text{ °C}$) bis zu einer Temperatur von 125 °C stabil sind.^[7] Unter diesem Aspekt soll die Herstellung von isoporösen Membranen aus den Polymeren Poly(4-methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (P4MS-*b*-P4VP) und Poly(α -methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PaMS-*b*-P4VP) mittels des SNIPS Prozesses untersucht werden. Insbesondere für Membranen aus PaMS-*b*-P4VP kann aufgrund der

Glasübergangstemperatur des PαMS-Blocks ($T_{g, \text{P}\alpha\text{MS}} = 171 \text{ }^{\circ}\text{C}$) eine erhöhte thermische Stabilität erwartet werden.^[8-10] Verläuft die Membranherstellung erfolgreich, sollen die Membranen nicht nur im Hinblick auf die thermische Stabilität, sondern auch hinsichtlich der Leistungsfähigkeit (u.a. Bestimmung der Wasser-Permeanz) charakterisiert werden.

Seit der Entwicklung des SNIPS Prozesses mit PS-*b*-P4VP im Jahr 2007 wurde die Herstellung isoporöser, integral-asymmetrischer Membranen aus einer Vielzahl von Blockcopolymeren untersucht. Durch die Wahl von Blockcopolymeren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen konnten die Membraneigenschaften gezielt beeinflusst werden.^[5, 11-14] Teilweise ist die Umsetzung bestimmter Eigenschaften jedoch mit einem hohen synthetischen Aufwand verbunden (beispielsweise eine hohe chemische Stabilität durch die Einführung einer funktionellen Gruppe, die eine Quervernetzung des Membranmaterials ermöglicht). Die Strukturbildung von Blockcopolymermembranen wird durch eine Vielzahl von Parametern (bspw. Lösungsmittelzusammensetzung, Prozesszeiten und -temperaturen) beeinflusst. Die Einführung einer neuen funktionellen Gruppe in ein Polymer erfordert daher auch die erneute Bestimmung der idealen Herstellungsparameter in Versuchsreihen. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher die Fragestellung untersucht werden, ob die Struktur einer Blockcopolymermembran mittels Replizierung auf ein anderes Polymer übertragen werden kann, welches beispielsweise eine hohe chemische Stabilität aufweist, jedoch nicht die Anforderungen des SNIPS Prozesses erfüllt.

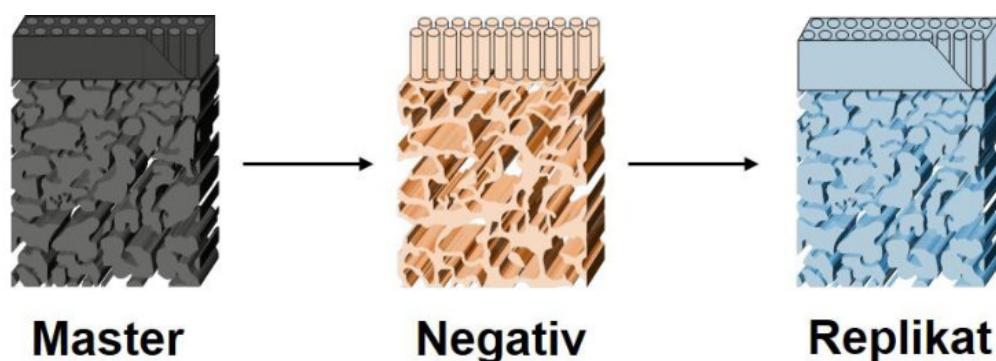


Abbildung 1.1. Schematische Darstellung der Schritte des Replizierungsvorgangs einer Blockcopolymermembran.

Wie in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt, besteht die Replizierung grundlegend aus zwei aufeinander aufbauenden Schritten. Im ersten Schritt wird ein Abdruck, das Negativ, der Membranstruktur hergestellt, indem die Freiräume der Poren und der Unterstruktur mit einem geeigneten Material gefüllt werden. Das Negativ wird im Anschluss für die Herstellung des Replikats verwendet. Verläuft die Methode der Replizierung erfolgreich, kann eine Membran

mit der für Blockcopolymermembranen typischen Struktur aus einem Material hergestellt werden, welches für den SNIPS Prozess ungeeignet ist.

Die Strategie der Postfunktionalisierung erlaubt es, funktionelle Gruppen in ein bestehendes System, wie Polymeroberflächen, einzubringen und dessen Eigenschaften nachträglich zu verändern. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher auch Methoden der Postfunktionalisierung auf deren Eignung untersucht werden, die Eigenschaften von PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen auf eine bestimmte Trennaufgabe auszurichten.

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

In dem folgenden Kapitel wird auf die für die vorliegende Arbeit wesentlichen, theoretischen Grundlagen eingegangen.

2.1 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren

Bei den zu der Klasse der Copolymere gehörenden Blockcopolymeren sind die unterschiedlichen Monomereinheiten innerhalb des Polymerrückgrats in Blöcken angeordnet. Den einfachsten Fall stellt dabei ein aus zwei Homopolymeren aufgebautes Diblockcopolymer dar. Durch die vielfältigen Eigenschaften dieser Polymere steigt die Zahl der Anwendungsgebiete stetig. So finden Blockcopolymere in den Bereichen „Advanced Materials“ (beispielsweise in Form von thermoplastischen Elastomeren), „Drug Delivery“ oder bei der Herstellung von porösen Materialien Anwendung.^[15, 16]

Für die Synthese von maßgeschneiderten Blockcopolymeren, insbesondere aus vinylischen Monomeren wie Styrol und Vinylpyridin oder anderen Monomeren wie Dienen, wird vorwiegend die „lebende“ sequentielle, anionische Polymerisation genutzt. Diese Reaktion erlaubt eine sehr gute Kontrolle der Molmasse sowie deren Verteilung und der Zusammensetzung des Polymers. Der Begriff „lebende Polymerisation“ und deren Anwendung für die Synthese von Blockcopolymeren sind auf die Arbeiten von Szwarc aus dem Jahr 1956 zurückzuführen.^[17, 18] Hierbei folgt auf die Initiierung (z.B. durch *sec*-Butyllithium), bei der durch die Übertragung einer negativen Ladung auf das Monomer ein Carbanion entsteht, das Kettenwachstum (Propagation) durch die Addition weiterer Monomereinheiten. Der „lebende“ Charakter der Polymerisation resultiert aus der Abwesenheit von Abbruch- und Übertragungsreaktionen, welche durch die Wahl der Reaktionsparameter weitestgehend verhindert werden können.^[18] An diese Polymerisationstechnik ergeben sich deshalb hohe Anforderungen hinsichtlich der Reinheit der eingesetzten Reagenzien (Lösungsmittel, Initiatoren und Monomere) sowie die Notwendigkeit des Luft- und Feuchtigkeitsausschlusses während der Reaktion. Neben der „lebenden“ anionischen Polymerisation gewinnen kontrollierte radikalische Polymerisationstechniken wie die „Atom Transfer Radical Polymerisation“ (ATRP), die „Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerisation“ oder die „Nitroxide-Mediated Polymerisation“ (NMP) für die Synthese von Blockcopolymeren zunehmend an Bedeutung. Im Vergleich zu ionischen Polymerisationen zeichnen sich diese Techniken insbesondere durch eine höhere Toleranz gegenüber Verunreinigungen aus.^[19]

Besteht ein Blockcopolymer aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Block, also aus Blöcken mit unterschiedlicher Polarität, so handelt es sich um ein amphiphiles Blockcopolymer. Unterscheiden sich die Blöcke in ihren Eigenschaften und sind daraus resultierend nicht miteinander mischbar, kommt es zu einer Entmischung. Aufgrund der kovalenten Bindung zwischen den Blöcken ist eine makroskopische Entmischung, wie sie beispielsweise bei einem Öl/Wasser-Gemisch beobachtet werden kann, nicht möglich. Die Entmischung erfolgt vielmehr in einer Größenordnung, die den Dimensionen der Polymerketten entspricht. Es kommt zu einer Mikrophasenseparation und es bilden sich periodische Nanostrukturen in einem Größenbereich von 5-100 nm.^[20]

Um die Mischbarkeit von zwei Komponenten, zum Beispiel von zwei Homopolymeren, abschätzen zu können, müssen enthalpische und entropische Effekte berücksichtigt werden. Gleichung 2.1 vereint die beiden Effekte in Form der Änderung der freien molaren Mischungsenthalpie ΔG_{mix} . Eine Mischbarkeit liegt vor, wenn der Wert für ΔG_{mix} negativ ist.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad 2.1$$

Dabei ist ΔH_{mix} die molare Mischungsenthalpie, ΔS_{mix} die molare Mischungsentropie und T die absolute Temperatur. Die bedeutendste Theorie zur Beschreibung des Mischungsverhaltens zweier Polymere geht auf Flory und Huggins zurück (Flory-Huggins Theorie).^[21, 22] Die Betrachtung erfolgt auf der Grundlage eines unelastischen Gittermodells und unter der Annahme einer zufälligen Mischung der Polymerketten.^[23] Wie aus Gleichung 2.2 hervorgeht, wird die molare Mischungsentropie ΔS_{mix} für ein System aus den Homopolymeren A und B maßgeblich durch den Polymerisationsgrad N_i und den Volumenanteil φ_i des jeweiligen Polymers bestimmt. R ist die allgemeine Gaskonstante. Die Mischung der Polymerketten führt zu einer Zunahme der Unordnung im System ($\Delta S_{mix} > 0$). Je größer der Polymerisationsgrad N_i ist, desto weniger Mischungskonfigurationen sind zugänglich und desto geringer ist der Einfluss von ΔS_{mix} auf ΔG_{mix} .^[24]

$$\Delta S_{mix} = -R \left[\frac{\varphi_A}{N_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln \varphi_B \right] \quad 2.2$$

Die molare Mischungsenthalpie ΔH_{mix} für die Homopolymere A und B beschreibt Gleichung 2.3.^[24]

$$\Delta H_{mix} = RT\varphi_A\varphi_B\chi_{A,B} \quad 2.3$$

Entscheidend dafür, ob ΔH_{mix} einen positiven oder negativen Wert annimmt, ist der dimensionslose Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$. Dieser beschreibt den Grad der Unverträglichkeit zwischen den Polymeren A und B unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergien ε zwischen den Segmenten. In Gleichung 2.4 ist k_B die Boltzmann-Konstante und z die Anzahl der nächsten Nachbarn im Gittermodell. Ein positiver Wert für $\chi_{A,B}$ weist auf eine Unverträglichkeit der Polymere A und B hin. Der Kontakt zwischen den Segmenten eines gleichen Polymers (A,A und B,B) ist gegenüber dem Kontakt zwischen den Segmenten der verschiedenen Polymere (A,B) begünstigt. Für diesen Fall wird nur dann keine Entmischung beobachtet, wenn die Mischungsentropie den enthalpischen Anteil ausgleichen kann.^[25] Ein negativer Wert für $\chi_{A,B}$ deutet darauf hin, dass die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten der verschiedenen Polymere (A,B) begünstigt sind und eine Mischbarkeit der Polymere vorliegt.

$$\chi_{A,B} = \frac{z}{k_B T} \left[\varepsilon_{A,B} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{A,A} + \varepsilon_{B,B}) \right] \quad 2.4$$

Für die freie molare Mischungsenthalpie ergibt sich für die Mischung der Homopolymere A und B unter Berücksichtigung von Gleichung 2.1-2.3 der in Gleichung 2.5 aufgeführte Ausdruck.

$$\Delta G_{mix} = RT \left[\frac{\varphi_A}{N_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln \varphi_B + \varphi_A \varphi_B \chi_{A,B} \right] \quad 2.5$$

Ist der Wert für ΔG_{mix} positiv, kommt es im Fall von zwei Homopolymeren zu einer Makrophasenseparation unter Ausbildung von Strukturen in einem Größenbereich $>1 \mu\text{m}$.^[23]

Eine Makrophasenseparation der inkompatiblen Blöcke eines Blockcopolymers ist aufgrund der kovalenten Bindung zwischen diesen nicht möglich. Um die Anzahl der Kontaktstellen und die Segment-Wechselwirkungen zwischen den inkompatiblen Segmenten der Blöcke ($\chi_{A,B}>0$) zu minimieren, kommt es stattdessen zu einer Mikrophasenseparation. Die Morphologie der durch die Phasenseparation gebildeten Domänen hängt für ein Diblockcopolymer von dem

Volumenanteil der Blöcke (ϕ_A , ϕ_B), dem Polymerisationsgrad N sowie dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$ ab. Das Phasendiagramm in Abbildung 2.1 zeigt für ein Diblockcopolymer den Grad der Entmischung (ausgedrückt als χN) in Abhängigkeit des Volumenanteils von Block A (ϕ_A) und die aus Ordnung-Unordnung- sowie Ordnung-Ordnung-Übergängen resultierenden Morphologien. Die Berechnung dieses Phasendiagramms erfolgte durch Matsen und Bates für ein konformativ symmetrisches Diblockcopolymer (Segmente der Blöcke zeigen eine ähnliche Größe und Flexibilität) auf der Grundlage der Self-Consistent Field Theorie (SCFT).^[26] Der Übergang von dem geordneten Zustand in den ungeordneten Zustand (U) (engl. *order-disorder-transition*, ODT) erfolgt für das Diblockcopolymer mit $\phi=0,5$ bei $\chi N \approx 10,5$.^[27] Im ungeordneten Zustand überwiegen die entropischen Effekte die enthalpischen Effekte, welche aus der Mischung der Blöcke entstehen, und es wird keine Mikrophasenseparation beobachtet.^[23]

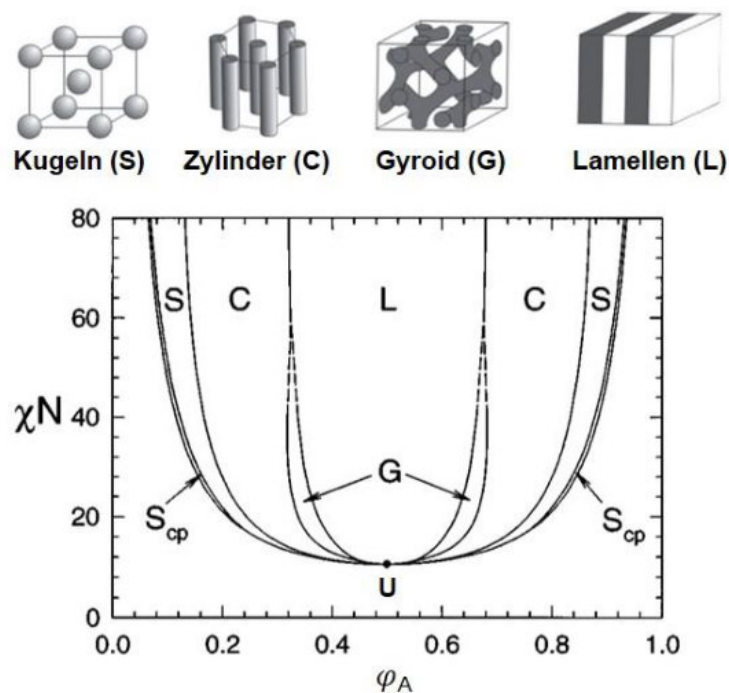


Abbildung 2.1. Durch Matsen und Bates auf der Grundlage der Self-Consistent Field Theorie (SCFT) berechnetes Mean-Field-Phasendiagramm für ein konformativ symmetrisches Diblockcopolymer in der Schmelze. Die dargestellten Phasen sind (U) ungeordnet, (S_{cp}) dicht gepackte Kugeln, (S) Kugeln mit kubisch-raumzentrierter Packung, (C) hexagonal gepackte Zylinder, (G) Gyroid und (L) Lamellen.^[25, 26] Bei höheren Volumenanteilen ϕ_A werden die inversen Strukturen beobachtet.

Im geordneten Zustand werden drei Bereiche unterschieden. Das “Weak Segregation Limit” (WSL, $\chi_{A,B}N \sim 10$), das “Intermediate Segregation Limit” (ISL, $10 < \chi_{A,B}N < 100$) und das “Strong Segregation Limit” (SSL, $\chi_{A,B}N > 100$).^[20, 26, 27]

Im Bereich des WSL kommt es zu einer lokalen Mischung der Blöcke und das Konzentrationsprofil senkrecht zur Grenzfläche zwischen den Domänen entspricht dem Verlauf einer Sinusfunktion mit einer kleinen Amplitude. Die theoretische Beschreibung von Blockcopolymeren im Bereich des "Weak Segregation Limit" ist auf die Arbeiten von Leibler^[28] und Yerukhimovich^[29] zurückzuführen. Leibler führte die Betrachtung für ein monodisperses Diblockcopolymer durch, welches über Wiederholungseinheiten mit gleichen Volumina und Segmente mit gleicher Länge verfügt.^[27] Die dabei verwendete Landau Theorie gibt einen kritischen Punkt für $\chi_{A,B}N \approx 10,5$ und $\phi = 0,5$ aus, bei dem ein Diblockcopolymer von dem ungeordneten Zustand in den geordneten Zustand (Lamellen) übergeht (Übergang 2. Ordnung).^[28] Für den Domänenabstand D an diesem Punkt wurde die Proportionalität $D \sim N^{1/2}$ bestimmt. Einen schwachen Übergang 1. Ordnung von dem ungeordneten Zustand in den geordneten Zustand (Kugeln mit kubisch-raumzentrierter Packung) sagte Leibler unter Anwendung der Landau Theorie für Blockcopolymere mit $\phi \neq 0,5$ voraus.^[28] Des Weiteren konnten unter Einbeziehung der Mean-Field Theorie auch Ordnung-Ordnung-Übergänge beschrieben werden.^[27]

Der Bereich des "Intermediate Segregation Limit" stellt einen Übergangsbereich zwischen dem WSL und SSL dar. Während die Wechselwirkungen im WSL so gering sind, dass die Polymerketten weitestgehend ungestört vorliegen, sind diese im SSL stark gestreckt.^[30] Innerhalb des Bereichs des ISL kommt es mit der Zunahme von $\chi_{A,B}N$ auch zunehmend zu Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und durch die Ausbildung von Grenzflächen wird das Konzentrationsprofil schärfer. Die Arbeit von Matsen erlaubt die Beschreibung des Phasenverhaltens von Blockcopolymeren in dem Bereich des "Intermediate Segregation Limit".^[31] Das auf der Grundlage der Self-Consistent Field Theorie (SCFT) konstruierte Phasendiagramm (vgl. Abbildung 2.1) zeigt neben den bereits durch Leibler beschriebenen Phasen (Kugeln, Zylinder und Lamellen) auch den Gyroid (häufig auch als Doppelgyroid bezeichnet) als weitere Phase. Für die Proportionalität zwischen dem Domänenabstand D und dem Polymerisationsgrad N gilt $D \sim N^{0,8}$.^[30, 32]

Im Bereich des SSL werden scharfe Grenzflächen beobachtet. Die Domänen bestehen nur aus einer Komponente und der Konzentrationsverlauf entspricht einem Rechteckprofil.^[20] Die theoretische Beschreibung des "Strong Segregation Limit" erfolgte zunächst durch Meier^[33] und später durch Helfand^[34, 35]. Die Betrachtung durch Helfand erfolgte auf Grundlage der Self-Consistent Field Theory und unter Berücksichtigung der Enthalpie, die sich durch den Kontakt an den Grenzflächen der Mikrodomänen sowie dem Entropieverlust aufgrund der Streckung der Polymerketten, und der verringerten Entropie durch die Lokalisierung der Verknüpfungspunkte an den Grenzflächen ergibt.^[27] Semenov entwickelte eine Methode zur Bestimmung der freien Energie unter der Annahme, dass sich das Produkt $\chi_{A,B}N$ asymptotisch

dem Wert $\chi_{A,B}N \rightarrow \infty$ nähert und dass eine starke Streckung der Polymerketten vorliegt.^[36] Für den Domänenabstand D formulierte Semenov die in Gleichung 2.6 dargestellte Proportionalität.

$$D \sim \alpha N^{\frac{2}{3}} \chi^{\frac{1}{6}} \quad 2.6$$

2.2 Polymerbasierte Nanolithographie

Die Nanolithographie ist eine Methode, welche mit hoher Präzision die Erzeugung zwei- und dreidimensionaler, nanoskaliger Strukturen ermöglicht. Zu den nanolithographischen Methoden zählen unter anderem die Fotolithographie, oder auch die Elektronen- oder Ionenstrahlolithographie.^[37, 38] So werden beispielsweise bei der Elektronenstrahlolithographie die nanoskaligen Strukturen mit einem fokussierten Elektronenstrahl in dem jeweiligen Substrat erzeugt. Begrenzte Anwendbarkeit findet diese Methode bei der Strukturierung von großen oder nicht planaren (gewölbten oder rauen) Flächen sowie bei der Erzeugung von Strukturen in einem Größenbereich unterhalb von 50 nm.^[38] Zudem sind der apparative Aufwand und die Prozesszeiten dieser Methode hoch.^[39] Daher wurden alternative Prozesse zur Erzeugung nanoskaliger Strukturen, darunter auch polymerbasierte nanolithographische Methoden, entwickelt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Replikation der Struktur einer Ultrafiltrationsmembran erfordert nanolithographische Methoden.

Ein wesentlicher Schritt im Verlauf der Replikation einer Membranstruktur ist die Herstellung des Negativs, einer Form, welche die inverse Struktur der Membran aufweist. Die Anwendbarkeit einer Vielzahl von polymeren Materialien zur Herstellung von Negativ-Strukturen wurde untersucht. Die Fähigkeit von Strukturen unterschiedlicher Größe und Geometrie stabile Abbilder (Negative) zu erzeugen, wird dabei wesentlich durch die mechanischen Eigenschaften des zur Abbildung verwendeten Materials bestimmt.

Eine im Rahmen der Lithographie verwendete Methode zur Herstellung von Negativ-Strukturen basiert auf niederviskosen Präpolymeren. Diese werden auf die abzubildenden Strukturen (Master) aufgebracht, in der Folge polymerisiert und dann von dem Master, häufig durch Abziehen, abgelöst. Ein Beispiel dafür ist die kommerziell verfügbare Poly(dimethylsiloxan)-Präpolymermischung (PDMS-Präpolymermischung) Sylgard® 184, die thermisch in Anwesenheit eines Platin-Katalysators ausgehärtet wird. Dieses Material erlaubt mit vergleichsweise geringem Aufwand die Herstellung von Negativ-Strukturen verschiedener

Master, wenngleich die mechanischen Eigenschaften des gehärteten PDMS, insbesondere der Elastizitätsmodul (~ 2 MPa), die Anwendbarkeit begrenzen. Somit ist die Abbildung von Strukturen oberhalb von 500 nm möglich, während kleinere Strukturen häufig kollabieren.^[40] Aufbauend darauf untersuchten Schmid und Michel die Herstellung von quervernetztem PDMS aus unterschiedlichen Vinyl-funktionellen und Hydrosilan-funktionellen PDMS-Präpolymeren.^[40] Es konnte gezeigt werden, dass durch das Einstellen der Vernetzungsdichte ein Material mit einem höheren Elastizitätsmodul (~ 9 MPa) erhalten werden kann, welches die Herstellung von Negativ-Strukturen in einem Größenbereich von (80×80) nm² ermöglicht. Die Strukturen wurden auf einer Fläche von (5×5) cm² von einem Silicium-Wafer (Master) abgeformt, wobei das Negativ durch Abziehen zerstörungsfrei von dem Wafer gelöst werden konnte. Im Allgemeinen weist quervernetztes PDMS eine geringe Lösungsmittelstabilität auf.^[40]

Williams *et al.* beschreiben die Synthese eines photopolymerisierbaren Perfluorpolyethers, welcher sich nach der Härtung im Vergleich zu dem quervernetzten PDMS durch eine höhere Lösungsmittelstabilität auszeichnet.^[41] Wie durch Schmid und Michel für PDMS gezeigt, konnten auch Williams *et al.* eine Abhängigkeit der Auflösungsgrenze von dem Elastizitätsmodul des gehärteten Negativ-Materials ausmachen. Durch die Verwendung von Präpolymeren mit unterschiedlichen Anteilen an polymerisierbaren Acrylat-Gruppen und eines kurzkettigen Vernetzers wurden Materialien mit unterschiedlicher Auflösungsgrenze erzeugt. Strukturen mit einer Größe von ≥ 20 nm können auf diese Weise von einer Silicium-Vorlage abgebildet werden.^[41] Einen ähnlichen Ansatz verfolgen Campos *et al.* mit einem PDMS-basierten Präpolymer, das mittels Thiol-En „Click“ Chemie unter Verwendung verschiedener, vernetzend wirkenden Verbindungen photochemisch polymerisiert wird.^[42] Diese Methode ermöglicht die Abbildung von Strukturen mit einer Größe von ≥ 50 nm von einem Aluminiumoxid-Master. Diese Methode zeichnet sich insbesondere durch eine geringere Sauerstoffempfindlichkeit der photochemischen Reaktion aus.^[42]

Eine weitere Methode zur Herstellung von Negativ-Strukturen im Nanometerbereich besteht darin, anstelle eines Präpolymers, welches zunächst die Master-Struktur infiltriert und dort gehärtet wird, einen Thermoplast (beispielsweise Poly(methylmethacrylat)) zu verwenden. Dieser wird in einem Heißprägelithographie-Verfahren (engl. *hot embossing lithography*) oberhalb seiner Glasübergangstemperatur und unter Druck in die Master-Struktur „geprägt“. Die Infiltrierung der nanoskaligen Strukturen des Masters durch den Thermoplast ist dabei aufgrund dessen verringerter Viskosität oberhalb des Glasübergangspunktes möglich. Die Ablösung erfolgt unterhalb der Glasübergangstemperatur. Auf diese Weise können Strukturen bis zu einer Größe von 10 nm abgebildet werden.^[43-45]

Die Abformung mit den zuvor genannten Materialien erfolgt häufig von einem stabilen Master wie einem Si-Wafer, einer Aluminiumoxidoberfläche oder einer steifen Polymeroberfläche (wie einer Compact Disc (CD)). Die abzubildenden Strukturen werden beispielsweise mittels Elektronenstrahlolithographie oder mittels eines fokussierten Ionenstrahls auf den Master aufgebracht und können von diesem im Anschluss unter Verwendung des Negativ-Materials wiederholt abgeformt werden.^[43]

Blockcopolymere können durch Selbstorganisation periodische Nanostrukturen wie Kugeln, Zylinder, Gyroide oder Lamellen in einem Größenbereich von 5-100 nm bilden.^[20] Diese zeichnen sich durch eine hohe Regelmäßigkeit aus und sind daher als Master für lithographische Methoden von Interesse. Gegenüber Master-Strukturen, die mit Methoden wie der Elektronenstrahlolithographie erzeugt werden, sind durch die Verwendung von Blockcopolymeren kleinere Strukturen zugänglich. Lithographische Verfahren auf der Grundlage eines Blockcopolymers als Master sind Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen.^[46-51]

Erstmalig wurde ein solches Verfahren auf der Grundlage eines Blockcopolymers durch Park *et al.* beschrieben.^[51] Dabei erfolgte zunächst die Aufbringung von Poly(styrol)-*block*-poly(butadien) mittels Rotationsbeschichtung auf einen mit Siliciumnitrid (Si_3N_4) beschichteten Silicium-Wafer, gefolgt von einer thermischen Behandlung, wodurch sphärische Poly(butadien)-Domänen in einer Poly(styrol)-Matrix resultierten. Im Anschluss wurde durch Ozonolyse respektive durch eine Behandlung mit Osmiumtetroxid der Kontrast für das darauffolgende reaktive Ionenätzen (engl. *reactive ion etching*, RIE) erhöht. Infolge des Ätzzvorgangs wurden periodisch angeordnete Vertiefungen in Si_3N_4 respektive Pfeiler aus Si_3N_4 in einem Größenbereich von 20 nm erhalten.^[51] Seit den Untersuchungen von Park *et al.* wurden verschiedene Methoden entwickelt, die basierend auf einem Ätzverfahren die Übertragung der Morphologie von Blockcopolymeren auf unterschiedliche Untergründe ermöglichen.^[52] So gelang Zhou *et al.* durch die Abscheidung von Al_2O_3 in den PMMA-Domänen eines PMMA-*b*-PS Blockcopolymerfilms und die anschließende Entfernung des Polymers mittels Sauerstoffplasma die Herstellung einer circa 60 nm dicken, porösen Schicht aus AlO_x .^[53]

Eine weitere Methode besteht darin, die Freiräume innerhalb eines porösen Blockcopolymer-Masters mit einem geeigneten Material zu füllen und durch die Entfernung des Masters eine Negativ-Struktur zu erhalten. Hsueh *et al.*^[47] beschreiben die Herstellung einer Negativ-Struktur aus Nickel auf Basis eines Poly(styrol)-*block*-poly(L-lactid) (PS-*b*-PLLA) Blockcopolymers mit gyroidaler Struktur, aus dem zunächst durch saure Hydrolyse der PLLA-Block gelöst wurde. In der daraus resultierenden Struktur erfolgte die Abscheidung des Metalls

aus einer Nickelsalzlösung durch Reduktion. Die Trennung des Negativs, welches die Struktur des PLLA-Blocks aufweist, von dem Master wurde im Anschluss durch Auflösen des Poly(styrol)s in Tetrahydrofuran realisiert. Nguyen *et al.* konnten in einem ähnlichen Verfahren unter Verwendung eines PS-*b*-PLLA Blockcopolymeren, das zylindrische Strukturen bildet und aus dem der PLLA-Block ebenfalls gelöst wurde, durch die Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat Negativ-Strukturen aus SiO₂ in einem Größenbereich von 20 nm erzeugen.^[48]

Neben PS-*b*-PLLA Blockcopolymeren wurden beispielsweise auch Poly(styrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) und Poly(styrol)-*block*-poly(methylmethacrylat) (PS-*b*-PMMA) Blockcopolymeren für die Herstellung von metallischen Negativ-Strukturen verwendet.^[49, 50] Vukovic *et al.* beschreiben die Herstellung eines Masters aus PS-*b*-P4VP in Anwesenheit von 3-Pentadecylphenol, welches nach der Filmherstellung mit Ethanol aus der gebildeten bikontinuierlichen, gyroidalen Struktur ausgewaschen wird.^[50] Induziert durch das Auswaschen kollabiert die P4VP-Matrix und legt sich auf das PS-Netzwerk. Basierend auf der gebildeten, gyroidalen Master-Struktur erfolgt dann die Herstellung eines Negativs aus Nickel durch chemische Abscheidung. Die Trennung von Negativ und Master ist durch die Pyrolyse des Polymers möglich.^[50] Ein ähnliches Verfahren beschreiben Gu *et al.*, ebenfalls unter Verwendung eines PS-*b*-P4VP Blockcopolymeren als Master.^[54] Weiterhin wird auch die elektrolytische Abscheidung von Metallen, beispielsweise von Cobalt in einem PS-*b*-PMMA Blockcopolymer, beschrieben.^[49]

2.3 Membranen und Membranprozesse

Eine Membran ist eine permselektive Grenzschicht zwischen zwei Phasen und ermöglicht eine Trennung, da sie den Stofftransport zwischen den Phasen kontrolliert beeinflusst. Die Selektivität und der Fluss einer Membran stellen für einen Membranprozess wichtige Kenngrößen dar.^[55]

Die Unterteilung von Membranen kann nach unterschiedlichsten Kriterien erfolgen. Eine Möglichkeit bietet die Unterscheidung zwischen biologischen und synthetischen Membranen. In Lebewesen bilden Biomembranen nicht nur die Begrenzung zwischen dem Inneren der Zelle und der Umgebung, sondern üben zudem eine Transportfunktion aus. So erlauben diese eine selektive Abgabe von Molekülen aus der Zelle und ebenso die selektive Aufnahme von Molekülen aus der Umgebung.^[2] Die Anwendung von synthetischen Membranen erfolgte erstmals im Jahr 1861 durch Graham im Rahmen von Dialyse-Experimenten.^[55] Die Klasse der synthetischen Membranen kann weiterhin in anorganische und organische Membranen unterteilt werden. Anorganische Membranen (beispielsweise aus Al₂O₃ oder ZrO₂) zeigen eine

hohe chemische und thermische Stabilität. Polymermembranen gehören zu den organischen Membranen und weisen im Vergleich zu den anorganischen Membranen häufig eine geringere chemische und thermische Stabilität auf, zeichnen sich jedoch durch geringere Herstellungskosten und oftmals durch eine einfachere Handhabbarkeit aus. Eine weitere Differenzierung von Membranen kann unter dem Gesichtspunkt der Membranstruktur erfolgen. Wie in Abbildung 2.2 gezeigt, kann zwischen symmetrischen und asymmetrischen Membranen sowie zwischen porösen und nicht porösen Membranen unterschieden werden. Symmetrische Membranen weisen über den Querschnitt eine einheitliche Struktur auf und folglich trägt die gesamte Membran, deren Dicke im Bereich von 10-200 μm liegt, zum Transportwiderstand bei. Asymmetrische Membranen zeigen eine dünne trennaktive Schicht ($<500\text{ nm}$) an der Membranoberfläche, die von einer schwammartigen Unterstruktur gestützt wird. Unter idealen Bedingungen beruht die Trennwirkung bei diesen Membranen lediglich auf der dünnen, oberflächennahen Schicht und auch nur diese bewirkt einen signifikanten Transportwiderstand.^[55] Wenngleich die Strukturen nicht abgebildet sind, können auch Kompositmembranen hergestellt werden. Bei diesem Typ besteht die trennaktive Schicht aus einem anderen Material als die Stützschrift. Nicht poröse (dichte) Membranen, bei denen die Trennung auf einem Lösungs-Diffusions-Mechanismus beruht, finden beispielsweise in der Gasseparation und Pervaporation Anwendung. Poröse Membranen kommen dagegen vorwiegend in der Mikro- oder Ultrafiltration zum Einsatz.^[56]

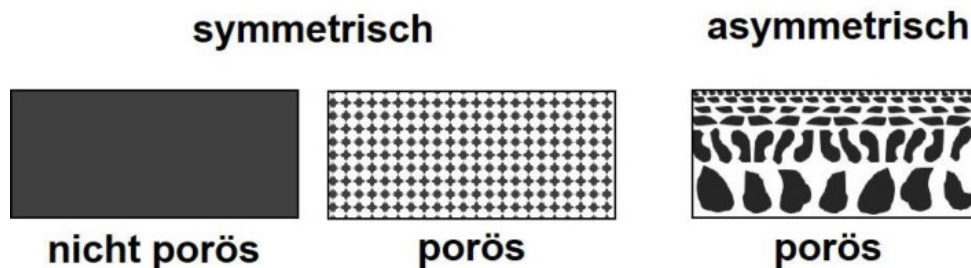


Abbildung 2.2. Schematische Darstellung symmetrischer und asymmetrischer Membranstrukturen.^[56]

Die Porengröße einer Membran bestimmt maßgeblich deren Anwendungsgebiet und ergibt somit ein häufig angewandtes Kriterium, welches die Differenzierung zwischen Membranen erlaubt (s. Abbildung 2.3). Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen werden unter anderem in der Wasserreinigung, in der Lebensmittel- sowie Pharmaindustrie genutzt. Mikrofiltrationsmembranen ermöglichen die Abtrennung von großen Partikeln und Bakterien, während unter Anwendung von Ultrafiltrationsmembranen auch Proteine und Makromoleküle abgetrennt werden können. Die trennende Wirkung der Membranen beruht im Wesentlichen auf dem Prinzip des Größenausschlusses und die Selektivität wird durch die Porengröße und

deren Verteilung bestimmt.^[55, 57] Dispergierte oder gelöste Substanzen, welche größer als die Poren sind, werden zurückgehalten, während kleinere Substanzen die Poren passieren können.

Umkehrosmosemembranen, die zu den dichten Membranen zählen, ermöglichen beispielsweise die Entsalzung von Brack- und Meerwasser.^[55, 58]

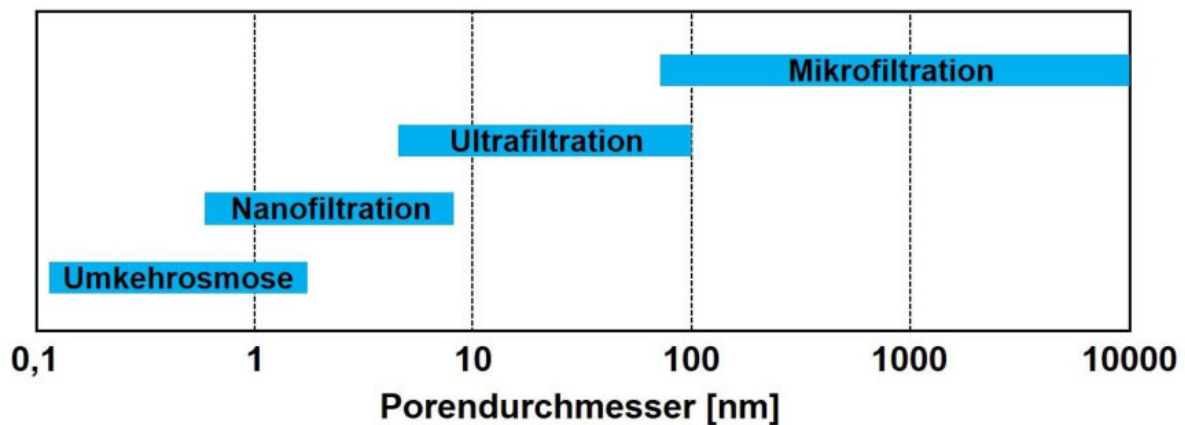


Abbildung 2.3. Schematische Einordnung der unterschiedlichen Membranen in ein Filtrationsspektrum.^[57]

Ausgehend von der Mikrofiltration bis hin zur Umkehrosmose steigt der hydrodynamische Widerstand der Membran an und höhere Triebkräfte (im Regelfall höhere Transmembrandrücke) sind erforderlich.^[55]

Die Selektivität und der Fluss einer Membran sind für einen Membranprozess von zentraler Bedeutung. Die Selektivität kann in Form der Rückhaltung R oder des Trennfaktors α ausgedrückt werden. Der Begriff „Rückhaltung“ wird vornehmlich in Verbindung mit verdünnten Lösungen einer gelösten Substanz verwendet (Feed), wobei die gelöste Substanz von der Membran zurückgehalten wird (Retentat), während das Lösungsmittel die Membran frei passiert (Permeat).^[55] Die Rückhaltung ist definiert als

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad 2.7$$

mit der Konzentration der gelösten Substanz in dem Permeat (c_p) und in dem Feed (c_f). Zeigt die Membran lediglich für die gelöste Substanz eine Rückhaltung von 100%, ist diese ideal semipermeabel. Eine Rückhaltung von 0% bedeutet, dass neben dem Lösungsmittel auch der gelöste Stoff die Membran frei passieren kann. Für Ultrafiltrationsmembranen wird häufig der

„molecular weight cut-off“ (MWCO) bestimmt, welcher als die Molmasse definiert ist, bei der die gelöste Substanz von der Membran zu 90% zurückgehalten wird.^[55]

Sind hingegen mehrere Substanzen in einer Lösung enthalten oder erfolgt die Trennung von Gasgemischen, wird die Selektivität der Membran durch den Trennfaktor α beschrieben.

$$\alpha_{A,B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad 2.8$$

Wie in Gleichung 2.8 gezeigt, erfolgt die Berechnung des Trennfaktors für ein Gemisch aus den Komponenten A und B auf der Grundlage der Konzentrationen im Permeat (y_A bzw. y_B) und der Konzentrationen im Feed (x_A bzw. x_B).

Der Volumenfluss J durch eine Ultrafiltrationsmembran ist das Resultat einer treibenden Kraft auf das Feed-Volumen. Die Proportionalität zwischen dem Volumenfluss J und der treibenden Kraft, der Druckdifferenz über den Membranquerschnitt, wird durch das Darcy-Gesetz ausgedrückt. Dabei werden Effekte wie Fouling und die Konzentrationspolarisation nicht berücksichtigt.^[55]

$$J = -L_P \cdot \frac{dp}{dx} \quad 2.9$$

In den Permeabilitätskoeffizienten L_P fließt die Struktur der Membran sowie die Viskosität des Permeats ein. Für eine weiterführende mathematische Beschreibung des Permeat-Volumenflusses müssen, insbesondere hinsichtlich der Porengeometrie der Membran, Annahmen getroffen werden.

Der Fluss kann unter der Annahme, dass die Membran aus einer Vielzahl zylindrischer Poren besteht, die sich über den gesamten Membranquerschnitt erstrecken, durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille (s. Gleichung 2.10) beschrieben werden. Die Berechnung erfolgt zudem unter der Annahme, dass alle Poren den gleichen Radius r aufweisen. Bei der Anwendung des Gesetzes von Hagen-Poiseuille muss beachtet werden, dass Membranen nur selten die Anforderungen an die idealisierte Beschaffenheit der Porenstruktur erfüllen. In die Berechnung gehen des Weiteren die Porosität $\varepsilon_{\text{Poren}}$, die Viskosität η , die Tortuosität τ sowie die applizierte Druckdifferenz Δp (der Transmembrandruck) und die Membrandicke Δx (äquivalent zu der Länge der zylindrischen Poren) ein.^[55]

$$J = \frac{\varepsilon_{\text{Poren}} r^2}{8 \eta \tau} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad 2.10$$

Die Carman-Kozeny-Gleichung (2.11) erlaubt die Beschreibung des Permeat-Volumenflusses einer Membran, deren Struktur als dichte Packung von Kugeln angenommen wird. Membranen, die durch Sintern hergestellt wurden, oder Phasenseparationsmembranen mit einer kugelartigen (nodularen) Oberfläche zeigen eine derartige Struktur. In die Berechnung gehen neben dem Volumenanteil der Poren $\varepsilon_{\text{Poren}}$, die innere Oberfläche S sowie die Carman-Kozeny-Konstante K (beeinflusst durch die Form der Poren und die Tortuosität) ein.^[55]

$$J = \frac{\varepsilon_{\text{Poren}}^3}{K \eta S^2 (1 - \varepsilon_{\text{Poren}})^2} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad 2.11$$

Die irreversible Ablagerung von zurückgehalten Substanzen wie Partikeln oder Makromolekülen auf der Membranoberfläche oder in der Membranstruktur während des Prozesses führt zu einem erhöhten Strömungswiderstand und bei gleichbleibendem Transmembrandruck somit zu einer Abnahme des Permeatflusses. Diese durch Adsorption, Porenverblockung oder Bildung eines Filterkuchens bedingte Flussabnahme wird als „Fouling“ bezeichnet. Das Ausmaß des Foulings kann durch verschiedene Parameter beeinflusst werden, wie beispielsweise durch die Anpassung der Betriebsparameter des Membranprozesses.^[55]

Für Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen wird zwischen dem „Dead-End“ Betrieb und dem „Cross-Flow“ Betrieb differenziert (s. Abbildung 2.4).

Im „Dead-End“ Betrieb trifft der Zustrom (Feed) senkrecht auf die Membranoberfläche und wird vollständig durch diese hindurchgeführt. Alle Substanzen, die zurückgehalten werden, sammeln sich auf der Membran an und bilden eine Deckschicht, wodurch der Strömungswiderstand steigt. Die Membran muss daher in regelmäßigen Abständen, beispielsweise durch Rückspülen oder durch eine chemische Behandlung, gereinigt werden. Der „Dead-End“ Betrieb eignet sich folglich nur für Prozesse, bei denen der Anteil an zurückzuhaltenden Substanzen gering ist.^[57]

Bei dem „Cross-Flow“ Betrieb erfolgt eine Überströmung der Membran durch den Feed-Strom. Wenngleich zurückgehaltene Substanzen auch bei dieser Betriebsart zu der Bildung einer Deckschicht führen, können durch die Überströmung induzierte Scherkräfte die abgelagerten

Substanzen teilweise aus der Deckschicht lösen. Es erfolgt eine Rückführung in den Feed/Retentat-Strom. Stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Ablagerung und Ablösung von Substanzen ein, erreicht die Abnahme des Permeatflusses einen stationären Zustand.^[57]

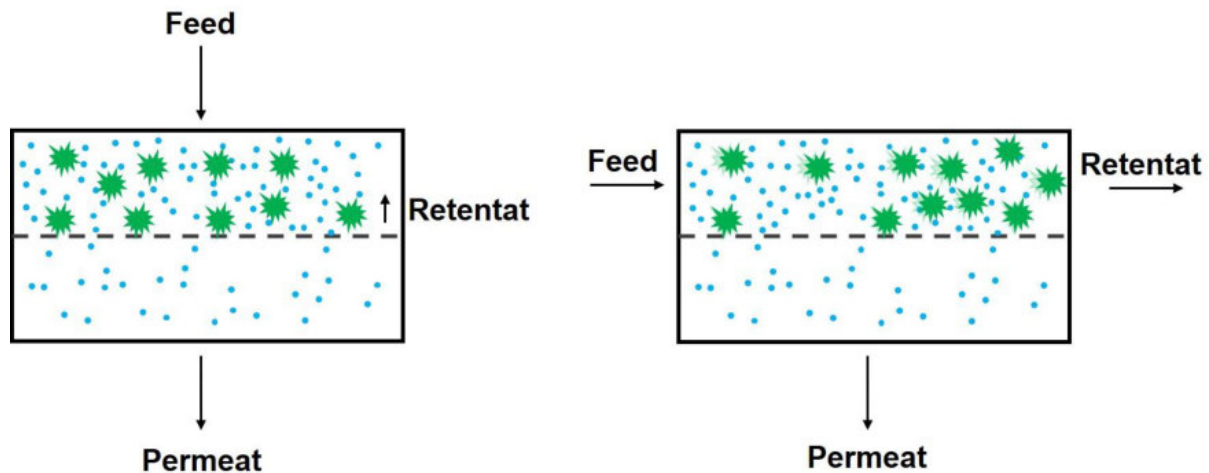


Abbildung 2.4. Schematische Darstellung der Betriebsarten „Dead-End“ (links) und „Cross-Flow“ (rechts).^[55]

2.4 Membranherstellung

Eine Vielzahl von Prozessen erlaubt die Herstellung von synthetischen Membranen. So können poröse Membranen beispielsweise durch Sintern, Strecken, eine Kombination aus Ionenbeschuss und einem Ätzworgang (Track-Etching) sowie durch den Phasenseparationsprozess hergestellt werden. Die Methoden des Sinterns und Streckens erlauben die Generierung von Poren mit einem Durchmesser $\geq 0,1 \mu\text{m}$ und eignen sich daher lediglich zur Herstellung von Mikrofiltrationsmembranen. Mittels Track-Etching und des Phasenseparationsprozesses können hingegen sowohl Mikro-, als auch Ultrafiltrationsmembranen hergestellt werden.^[55]

Im Kontext der Membranherstellung beschreibt die Phasenseparation einen Vorgang, bei dem ausgehend von einer homogenen Polymerlösung unter kontrollierten Bedingungen eine Fest-Flüssig Phasentrennung herbeigeführt wird. Wenngleich die Phasenseparation auf unterschiedliche Weise induziert werden kann, wird hier nur die Phasenseparation durch Überführung in ein Bad aus Nicht-Lösungsmittel (in der Folge als „Nicht-Lösungsmittel induzierter Phasenseparationsprozess“ bezeichnet) betrachtet.

Der Prozess der Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparation (engl. *non-solvent induced phase separation*, NIPS) findet insbesondere bei der Herstellung asymmetrischer Membranen Anwendung. Die Entwicklung asymmetrischer Membranen in der Mitte des letzten

Jahrhunderts führte zu einem starken Anstieg der industriellen Membrananwendungen. Dieser Membrantyp zeigt eine dünne, trennaktive Schicht ($<500\text{ nm}$) an der Membranoberfläche, die von einer schwammartigen Unterstruktur mechanisch gestützt wird. Unter idealen Bedingungen beruht die Trennwirkung bei asymmetrischen Membranen lediglich auf der dünnen, oberflächennahen Schicht und auch nur diese bewirkt einen signifikanten Transportwiderstand. Asymmetrische Membranen zeigen daher eine hohe Selektivität und gleichzeitig einen hohen Fluss.^[55]

Für den Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparationsprozess müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein: Das Polymer muss in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelsystem löslich sein und das Lösungsmittel/-system muss mit dem Nicht-Lösungsmittel mischbar sein. Weiterhin muss das System aus Polymer, Lösungsmittel/-system und Nicht-Lösungsmittel eine Mischungslücke aufweisen. Für die Herstellung von Flachmembranen wird die Polymerlösung zunächst auf einen Support, beispielsweise auf ein Polyestervlies oder auf Glas, gegeben. Mit einer Rakel wird im Anschluss ein $50\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$ dicker Film der Polymerlösung auf dem Support ausgestrichen. Nach einer definierten Zeit, innerhalb der ein Teil des Lösungsmittels, insbesondere aus oberflächennahen Bereichen des Films, verdampft, wird dieser in das Nicht-Lösungsmittelbad überführt. Initiiert durch den Austausch zwischen Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel, erfolgt die Phasenseparation und es resultiert eine fixierte Membranstruktur. Ein häufig verwendetes Nicht-Lösungsmittel ist Wasser.^[55] Neben Flachmembranen können auf diese Weise auch Membranen mit anderer Geometrie, beispielsweise Hohlfäden, hergestellt werden.

An dem Beispiel des in Abbildung 2.5 gezeigten Phasendiagramms für ein ternäres Gemisch aus einem Polymer, Lösungsmittel und einem Nicht-Lösungsmittel soll der Phasenseparationsprozess näher beschrieben werden. Das Phasendiagramm ist gekennzeichnet durch einen homogenen, thermodynamisch stabilen Bereich, einen metastabilen und einen instabilen Bereich. Der stabile Bereich ist durch die Trübungskurve von dem metastabilen Bereich und dieser wiederum durch die Spinodalkurve von dem instabilen Bereich abgegrenzt. Ausgehend von dem homogenen Bereich erfolgt die Phasentrennung in dem metastabilen Bereich durch Keimbildung und -wachstum, während in dem instabilen Bereich eine spinodale Entmischung beobachtet wird.^[55] Der Startpunkt für den Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparationsprozess ist eine thermodynamisch stabile Polymerlösung, aus der ein Film auf den Support (bspw. Glas) aufgetragen wird (Zeitpunkt t_0). Bis zu dem Zeitpunkt, an dem der Film in das Nicht-Lösungsmittelbad überführt wird, verdampft das Lösungsmittel teilweise und die Polymerkonzentration steigt an. Es bildet sich ein Konzentrationsgradient senkrecht zur Filmoberfläche aus und folglich unterscheidet sich die Konzentration im Inneren des Films von jener an der Filmoberfläche. Nach der

Überführung in das Nicht-Lösungsmittelbad findet der Austausch zwischen Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel statt und die Lösung gelangt an einem bestimmten Punkt in den metastabilen oder instabilen Bereich. Das System strebt dann durch die Entmischung in zwei Phasen, eine polymerreiche und eine polymerarme Phase, den Zustand mit der geringsten freien Mischungsenthalpie ΔG_m an. Die schwammartige Unterstruktur, durch die asymmetrischen Membranen gekennzeichnet sind, ist dabei eine Folge der spinodalen Entmischung. Die gebildeten Phasen sind umso kleiner, je weiter entfernt die Entmischung, ausgehend von dem homogenen Bereich, in dem instabilen Bereich erfolgt respektive je stärker die Inkompatibilität der Komponenten ist. Die Entmischung startet an der Oberfläche der Polymerlösung (t_1). Die Inkompatibilität ist in dem Moment der Überführung in das Nicht-Lösungsmittelbad an der Oberfläche am höchsten. Der dabei gebildete, verfestigte Film verzögert den Austausch zwischen Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel in Bereichen, die tiefer innerhalb des Films der Polymerlösung liegen. Anschließend diffundiert das Nicht-Lösungsmittel in den Film. Die Konzentration des Nicht-Lösungsmittels nimmt von der Oberfläche zum Boden des Films hin graduell ab. Das bedeutet, dass der Anteil an Nicht-Lösungsmittel im Lösungsmittel-/Nicht-Lösungsmittel-Gemisch am Filmboden am geringsten ist, und dass, bedingt durch diesen Gradienten, die Inkompatibilität zwischen Polymer und Lösungsmittel/Nicht-Lösungsmittel über den Querschnitt abnimmt. Die Entmischung im Inneren des Films erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt (t_2) und mit einer Zusammensetzung, die weniger weit entfernt von dem homogenen Bereich in dem instabilen Bereich liegt.^[4]

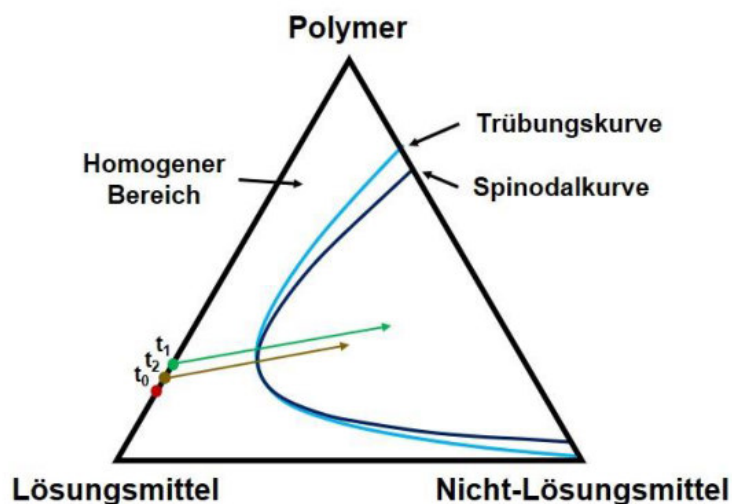


Abbildung 2.5. Ternäres Phasendiagramm für ein System aus einem Polymer, Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel. Das Ausstreichen der Lösung erfolgt zum Zeitpunkt t_0 und die Überführung des Polymerfilms in das Nicht-Lösungsmittelbad nach der Abdampfzeit t_1 .^[4]

Die bei diesem Prozess gebildete Membranstruktur und somit auch die Eigenschaften der Membran hängen von einer Vielzahl von Parametern ab. Hierzu zählen die Molmasse des Polymers und dessen Konzentration in der Gießlösung, die Lösungsmittelzusammensetzung, die Verdampfungsrate des Lösungsmittels sowie die Zeit zwischen der Erzeugung des Polymerfilms und der Überführung in das Nicht-Lösungsmittelbad (Abdampfzeit).^[4]

Asymmetrische Membranen können unterhalb der dünnen trennaktiven Schicht durch eine schwammartige Struktur oder auch durch Makrohohlräume (Kavernen) geprägt sein. Die Bildung von solchen Hohlräumen sollte insbesondere dann vermieden werden, wenn bei hohen Transmembrandrücken operiert wird, da sie die mechanische Stabilität der Membran verringern und die Anfälligkeit für Kompaktierung steigt. Eine Kompaktierung der Membran kann zu einer signifikanten Abnahme des Flusses führen.^[55, 59]

Die Bildung von Makrohohlräumen ist von den Diffusionsgeschwindigkeiten des Nicht-Lösungsmittels in und des Lösungsmittels aus den gebildeten polymerarmen Phasen abhängig. Die Diffusionsgeschwindigkeiten werden dabei maßgeblich durch den vorherrschenden osmotischen Druck bestimmt. Diffundiert das Nicht-Lösungsmittel schneller in die polymerarmen Phasen als das Lösungsmittel hinaus diffundiert, kann es zur Ausbildung von Makrohohlräumen kommen. Die Bildung dieser Hohlräume kann dabei auf eine geringe Stabilität der Wände, welche die polymerarme von der polymerreichen Phase während der Phasenseparation trennt, zurückgeführt werden. Strömt das Nicht-Lösungsmittel in die polymerarme Phase und ist die Stabilität der Wände gering, können diese deformiert werden und platzen. Das Resultat sind Makrohohlräume.^[59] Die Stabilität der Wände kann durch die Erhöhung der Polymerkonzentration und, damit verbunden, der Viskosität der Polymerlösung gesteigert und die Bildung von Makrohohlräumen vermieden werden.^[60] Durch die Zugabe von Lösungsmittel zu dem Nicht-Lösungsmittelbad oder durch Zugabe von Nicht-Lösungsmittel zu der Polymerlösung kann zudem der osmotische Druck reduziert werden.^[59]

2.5 Isoporöse, integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen

Die ideale Ultrafiltrationsmembran weist eine hohe Selektivität bei gleichzeitig hohem Fluss auf. Diesen Anforderungen kann durch eine isoporöse, dünne Trennschicht und einer darunter liegenden, stabilen, integral-asymmetrischen Unterstruktur entsprochen werden. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, zeigen Blockcopolymere aufgrund ihrer Fähigkeit zur Selbstorganisation ein hohes Potential hinsichtlich der Herstellung von nanostrukturierten Materialien.

Eine Verfahrensweise zur Herstellung von porösen Membranen aus Blockcopolymeren beruht auf der Erzeugung eines Films unter Ausnutzung der Fähigkeit der Polymere zur Selbstorganisation und der nachfolgenden Generierung der porösen Struktur durch das gezielte Entfernen einer Komponente aus dem Film.^[61-63] Yang *et al.* gelang die Herstellung einer nanoporösen Membran aus einem durch Rotationsbeschichtung hergestellten Film aus Poly(styrol)-*block*-poly(methylmethacrylat) (PS-*b*-PMMA) und PMMA Homopolymer durch gezielte Hydrolyse des PMMA.^[61] Häufig erfordert diese Strategie zur Herstellung einer Blockcopolymermembran neben dem porenerzeugenden Schritt auch die Übertragung der hergestellten Membran auf einen mechanisch stabilen und porösen Support.

Die Kombination der Fähigkeit zur Selbstorganisation mit dem Prozess der Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparation (engl. *non-solvent induced phase separation*, NIPS) zu dem sogenannten SNIPS Prozess, erlaubt die Herstellung von isoporösen, integral-asymmetrischen Blockcopolymermembranen. Mit diesem Prozess können Membranen, die eine hochgeordnete Porenstruktur mit eng verteiltem mittleren Porendurchmesser und darunterliegender, schwammartiger Stützstruktur aufweisen, in einem Schritt und direkt auf einem porösen Träger generiert werden.

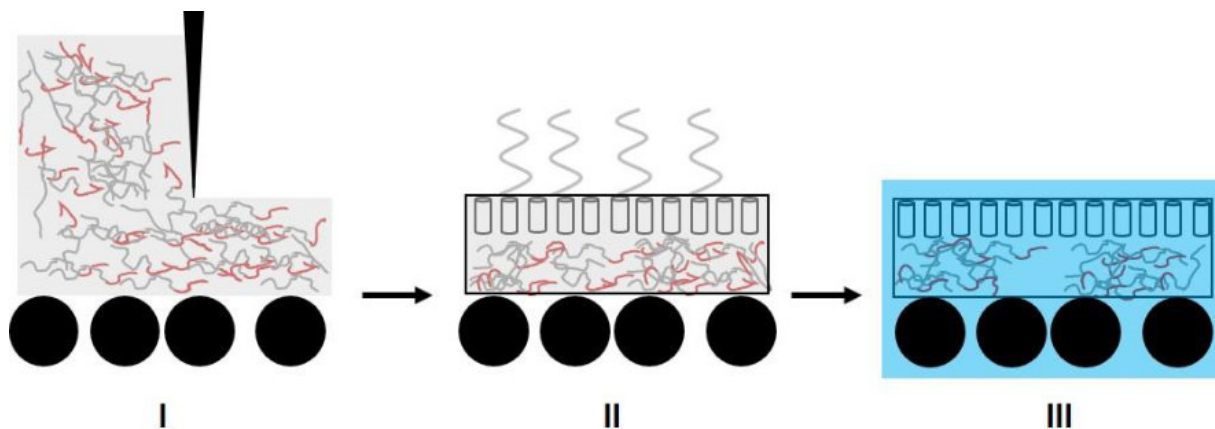


Abbildung 2.6. Schematische Darstellung des SNIPS Prozesses zur Herstellung von isoporösen, integral-asymmetrischen Blockcopolymermembranen. Das Vlies ist in Form von schwarzen Kreisen dargestellt.

Der Vorgang der Herstellung von Flachmembranen (s. Abbildung 2.6) unterscheidet sich dabei nicht wesentlich von dem in Abschnitt 2.4 beschriebenen NIPS Prozess. Mit einer Rakel wird im ersten Schritt die Polymerlösung mit einer definierten Schichtdicke auf einem Vlies ausgestrichen (I). Anschließend erfolgt innerhalb eines festgelegten Zeitfensters ein teilweises Verdampfen des Lösungsmittels (II), bevor der Polymerfilm in ein Nicht-Lösungsmittelbad überführt wird (III). Erst die Fähigkeit zur Selbstorganisation der Blockcopolymere in Kombination mit dem NIPS Prozess führt zu einer integral-asymmetrischen Membran mit

hochgeordneter Porenstruktur. Die Bildung der Strukturen an der Membranoberfläche, einschließlich der darunterliegenden, senkrecht zur Oberfläche orientierten, zylindrischen Strukturen, findet im Wesentlichen während der teilweisen Verdampfung des Lösungsmittels statt. Die Herstellung von Blockcopolymermembranen erfordert eine genaue Abstimmung der Parameter des SNIPS Prozesses. Dazu zählen neben der Auswahl des Blockcopolymers auch das verwendete Lösungsmittelsystem sowie Parameter wie die Abdampfzeit.^[4]

Ebenso hat die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels während des Abdampfschrittes einen Einfluss auf die gebildeten Strukturen. Unter diesem Gesichtspunkt untersuchten Phillip *et al.* die Strukturbildung an der Oberfläche eines Poly(styrol)-*block*-poly(L-lactid) (PS-*b*-PLLA) Blockcopolymers bei der Herstellung dünner Filme aus unterschiedlichen Lösungsmitteln.^[64] Die poröse Struktur wurde durch selektive Hydrolyse des Poly(L-lactid)-Blocks erhalten. Bedingt durch die Verdampfung des Lösungsmittels erfolgt an der Oberfläche des Films eine Mikrophasenseparation, die sich innerhalb des Films fortsetzt. Die Konzentration des Lösungsmittels beeinflusst sowohl die Relaxationsrate des Polymers, als auch die effektive Inkompatibilität der Blöcke. Bei einer hohen Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und einem daraus resultierenden steilen Konzentrationsgradienten innerhalb des Films erfolgt die Bildung von senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten Zylindern aus Poly(L-lactid). Ist die Verdampfungsgeschwindigkeit hingegen gering, kommt es zur Bildung von zylindrischen Strukturen mit einer parallelen Ausrichtung zur Oberfläche.^[64]

Die Herstellung einer isoporösen, integral-asymmetrischen Blockcopolymermembran wurde zuerst unter Verwendung des Blockcopolymers Poly(styrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP), in dem die Blöcke eine hohe Inkompatibilität aufweisen, beschrieben.^[5] Für die Membranherstellung wurde das Polymer in einer binären Mischung aus *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Tetrahydrofuran (THF) gelöst. DMF ist wenig flüchtig und zeigt eine Selektivität gegenüber P4VP, während das flüchtigere THF eine Selektivität gegenüber PS zeigt. Infolge des schnelleren Verdampfens des THF an der Oberfläche des Polymerfilms kommt es zu einer Mikrophasenseparation unter Ausbildung einer weniger gequollenen PS-Matrix und stark gequollenen P4VP-Domänen.^[5, 65] Im Vergleich zu den Versuchen von Philipp *et al.*^[64] mit nur einem Lösungsmittel, bedingt die geringe Flüchtigkeit des DMF bei der Mischung aus DMF/THF, dass eine senkrecht zur Oberfläche ausgerichtete Struktur in einem gequollenen Zustand vorliegt und dass aufgrund der resultierenden, höheren Kettenbeweglichkeit eine Umordnung stattfinden kann. Entscheidend ist daher, dass durch das Überführen des Polymerfilms in das Nicht-Lösungsmittel die Struktur fixiert wird, noch bevor der Konzentrationsgradient schwächer wird.^[4]

Die genaue Strukturbildung während des SNIPS Prozesses ist Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen.^[66-68] Radjabian *et al.* erforschten mit unterschiedlichen Methoden, darunter die Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. *small-angle X-ray scattering*, SAXS) und die Rasterelektronenmikroskopie (REM), den Einfluss des Lösungsmittels auf die von PS-*b*-P4VP in der Membranziehlösung gebildeten Strukturen sowie auf die durch den SNIPS Prozess gebildete Membranstruktur.^[66] Für ein selektives Lösungsmittel wie Dioxan konnte bereits bei sehr niedrigen Polymerkonzentrationen (<1%) die Bildung von Mizellen in der Membranziehlösung nachgewiesen werden. Weiterhin konnte unter diesen Bedingungen mit zunehmender Polymerkonzentration die Selbstorganisation der Mizellen in ein kubisches Gitter beobachtet werden. Die Selbstorganisation zu mizellenartigen Strukturen in wenig selektiven Lösungsmitteln (beispielsweise in einer Mischung aus DMF/THF) wurde hingegen erst bei deutlich höheren Polymerkonzentrationen nachgewiesen. Die aus dem SNIPS Prozess erhaltenen Membranen zeigten eine höhere Regelmäßigkeit der Porenstruktur, wenn die Herstellung ausgehend von einer Polymerlösung mit schwacher Ordnung oder ausgehend von einer Polymerlösung ohne Ordnung erfolgte.^[66] Ein ähnliches Verhalten wird auch für das Blockcopolymer Poly(styrol)-*block*-poly(ethylenoxid) beschrieben.^[69]

Auch die Fragestellung, ob PS-*b*-P4VP in einem System aus Lösungsmitteln unterschiedlicher Selektivität Mizellen mit PS-Kern/P4VP-Schale oder Mizellen mit P4VP-Kern/PS-Schale bildet, ist für das Verständnis des Strukturbildungsprozesses von entscheidender Bedeutung.

In diesem Zusammenhang führten Oss-Ronen *et al.* Untersuchungen an mehrheitlich aus PS bestehenden PS-*b*-P4VP Blockcopolymeren in dem für den SNIPS Prozess verwendeten Lösungsmittelsystem DMF/THF mittels Cryo-REM, Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie und Neutronenkleinwinkelstreuung (engl. *small-angle neutron scattering*, SANS) durch. Die Ergebnisse zeigen, dass in der Polymerlösung vorwiegend sphärische und kurze fadenförmige Mizellen mit stark gequollenem P4VP-Kern und PS-Schale vorliegen. Während des Abdampfschrittes, in dem vorwiegend THF verdampft, wachsen sphärische Mizellen an der Filmoberfläche zu fadenförmigen Mizellen zusammen.^[67] Wie von Phillip *et al.* gezeigt, erfolgt die Ausbildung der fadenförmigen Mizellen senkrecht zur Filmoberfläche, wenn die Verdampfungs geschwindigkeit hoch genug ist.^[64] Innerhalb des Polymerfilms ist die Verdampfungsrate geringer und die Strukturbildung weniger ausgeprägt. Infolge des Eintauchens des Polymerfilms in das Wasserbad (Nicht-Lösungsmittelbad) kollabiert der PS-Block, der den Hauptbestandteil des Blockcopolymers ausmacht, und bildet die Membranmatrix. Durch das Eindringen des Wassers in die Kerne der Mizellen kollabieren die P4VP-Ketten und es entstehen die mit P4VP ausgekleideten Poren. Aufgrund des schnellen Einstromens des Wassers in den Polymerfilm erfolgt die Fixierung einer Struktur weit entfernt von dem thermodynamischen Gleichgewicht.^[67]

Für das System PS-*b*-P2VP zeigen die Untersuchungen von Stegelmeier *et al.*, die mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM), REM und *in-situ* SAXS erfolgten, vergleichbare Ergebnisse.^[68] Durch das teilweise Verdampfen des THF schrumpfen die zunächst gequollenen PS-Ketten und bilden zunehmend die Matrix. In dieser verbinden sich die unverändert in DMF gequollenen P4VP-Kerne der sphärischen Mizellen zu zylindrischen Strukturen.^[68] Durch die Überführung in das Wasserbad kollabiert das P4VP und bildet die Poren der Membran. Mit dem Lösungsmittelsystem DMF/THF werden Membranen mit isoporöser Porenstruktur erhalten, wenn eine Polymerkonzentration in der Ziehlösung am oder kurz unterhalb des Ordnung-Unordnung-Übergangs gewählt wird.^[68] SAXS Untersuchungen an den verwendeten Membranziehlösungen zeigen zu Beginn des Abdampfschrittes ein für eine unstrukturierte Polymerlösung typisches Streumuster und belegen eine Mikrophasenseparation mit zunehmender Abdampfzeit.^[68] Basierend auf SAXS Untersuchungen beschreiben Radjabian *et al.* ebenfalls, dass die ideale Polymerlösung zur Herstellung von Hohlfäden aus PS-*b*-P4VP in einem Lösungsmittelsystem aus DMF/THF keine Ordnung zeigt, jedoch sehr nah am Ordnung-Unordnung-Übergang liegt.^[70]

Im Gegensatz zu den Resultaten von Oss-Ronen^[67] und Stegelmeier^[68] beschreiben Nunes *et al.* für ein mehrheitlich aus PS bestehendes PS-*b*-P4VP Blockcopolymer die Existenz von Mizellen mit einem PS-Kern und einer P4VP-Schale in einem Lösungsmittelsystem aus DMF/THF (7/3).^[71]

Um Blockcopolymermembranen mit einer hochgeordneten Porenstruktur zu erhalten, ist die genaue Abstimmung der Parameter des SNIPS Prozesses erforderlich. Um die Toleranz der Strukturbildung hinsichtlich geringen Abweichungen gegenüber den idealen Prozessparametern zu erhöhen, wurde der Einfluss von verschiedenen Additiven, wie Salzen^[71, 72] und organischen Verbindungen^[73, 74], auf die Strukturbildung untersucht.

Der mittlere Porendurchmesser einer Ultrafiltrationsmembran ist ein Parameter, der deren Leistungsfähigkeit wesentlich bestimmt. Die umfangreichen Untersuchungen von Rangou *et al.* zeigen, dass der Porendurchmesser einer PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran durch die Molmasse des Polymers sowie dessen Zusammensetzung beeinflusst wird.^[65] So nimmt der Porendurchmesser mit zunehmender Molmasse und zunehmendem P4VP-Anteil zu, wenngleich die Abhängigkeit von der Zusammensetzung weniger stark ausgeprägt ist. Der Durchmesser der Poren kann folglich durch die Auswahl der Molmasse und der Zusammensetzung gesteuert werden.^[65] Diese Methode zur Steuerung des Porendurchmessers erfordert jedoch die gezielte Synthese eines Polymers mit exakt definierter Molmasse und Zusammensetzung. Radjabian *et al.* zeigen in ihrer Arbeit, dass dies auch durch das Mischen von Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Molmassen und unterschiedlichen Zusammensetzungen erfolgen kann.^[75]

Die isoporöse Oberflächenstruktur von Blockcopolymermembranen führt zu einer hohen Selektivität, die sich durch einen scharfen Molmassengrenzwert (engl. *molecular weight cut-off*) darstellt, und in Kombination mit der schwammartigen Unterstruktur auch zu hohen Flüssen.^[76] Membranen aus PS-*b*-P4VP und PS-*b*-P2VP zeigen zudem pH-abhängige Eigenschaften. So erfolgt bei einem ausreichend niedrigen pH-Wert des zu filtrierenden Mediums die Protonierung des Stickstoffatoms der P4VP- bzw. P2VP-Einheit und somit des porenformenden Blocks. Der auf diese Weise veränderte Porendurchmesser beeinflusst insbesondere den Fluss der Membran.^[71, 77]

Seit der Entwicklung des SNIPS Prozesses unter Verwendung von PS-*b*-P4VP wurde nicht nur eine Vielzahl von Diblockcopolymeren, sondern auch Triblockterpolymere auf ihre Eignung zur Herstellung von isoporösen, integral-asymmetrischen Blockcopolymermembranen untersucht.^[11, 12, 14, 78] So zeigen Jung *et al.*, dass durch den in das Triblockterpolymer PS-*b*-P2VP-*b*-PEO eingeführten, kurzen Poly(ethylenoxid)-Block (PEO) im Vergleich zu dem Diblockcopolymer PS-*b*-P2VP der Herstellungsprozess der Membran deutlich optimiert werden kann.^[12]

Neben der bereits beschriebenen Herstellung von Flachmembranen wird auch die Bildung von isoporösen Hohlfadenmembranen aus Blockcopolymeren beschrieben.^[70, 79] Weiterhin wurden Herstellungsprozesse für Blockcopolymer-Kompositmembranen entwickelt, die auf eine Reduzierung des Polymerverbrauchs pro hergestellter Membranfläche abgestimmt sind. Grundlage für diese Prozesse ist eine vergleichsweise kostengünstige und mechanisch stabile Membran (aus Poly(ethersulfon), Poly(acrylnitril) oder Poly(vinylidenfluorid)), welche als Support genutzt wird. Für Flachmembranen erfolgt die Auftragung der dünnen Blockcopolymerschicht mithilfe einer Profilwalze oder durch das Versprühen einer verdünnten Lösung des Blockcopolymers.^[80, 81] Sankhala *et al.* zeigen ferner, dass durch die Beschichtung einer kommerziell erhältlichen Poly(ethersulfon)-Hohlfadenmembran mit PS-*b*-P4VP Kompositmembranen in Hohlfadengeometrie mit der isoporösen Schicht auf der Innenseite herstellbar sind.^[82]

2.6 Postfunktionalisierungsstrategien

Seit der Entwicklung des SNIPS Prozesses mit PS-*b*-P4VP im Jahr 2007 wurde die Herstellung isoporöser, integral-asymmetrischer Membranen aus einer Vielzahl von Blockcopolymeren untersucht. Durch die Wahl von Blockcopolymeren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, beispielsweise Hydroxyl-, Thiol oder Amino-Gruppen, konnten die Eigenschaften der Membran gezielt beeinflusst werden.^[13, 14, 83, 84] Wenngleich die

Eigenschaften einer Membran auf diese Weise eingestellt werden können, erfordert die Einführung einer neuen funktionellen Gruppe die erneute Bestimmung der idealen Parameter des SNIPS Prozesses.

Die Strategie der Postfunktionalisierung erlaubt das Einbringen von funktionellen Gruppen sowohl auf die Oberfläche als auch an die Porenwände und in die Unterstruktur einer Membran. Durch eine Postfunktionalisierung können die Eigenschaften von bereits entwickelten Membranen gezielt an die Anforderungen einer spezifischen Anwendung angepasst werden. Auf diesem Weg ist es beispielsweise möglich, den mittleren Porendurchmesser einer Membran zu verändern oder Effekte wie Fouling zu reduzieren, ohne dass eine Anpassung der Membranherstellungsparameter erforderlich ist.^[58, 85]

In der Literatur werden unterschiedliche Strategien zur Postfunktionalisierung von Membranen beschrieben. Neben der chemischen Modifizierung des Membranmaterials^[86-88] wurde auch das Aufpfropfen von Polymeren^[89, 90] sowie die Aufbringung von Beschichtungen^[4, 91, 92] detailliert untersucht. So zeigen Akon *et al.*, dass durch die chemische Modifizierung von Hohlfadenmembranen aus Poly(ethersulfon) deren Rückhaltecharakteristik verändert werden kann.^[86] Die Sulfonierung der Hohlfadenmembranen führt demnach zu keiner signifikanten Veränderung des Flusses, bedingt jedoch eine deutlich höhere Rückhaltung von Poly(ethylenglycol) im Vergleich zu der unfunktionalisierten Membran.^[86] Chang *et al.* beschreiben die Aufpfropfung eines Poly(ethylenglycol)-haltigen Methacrylats auf Membranen aus Poly(vinylidenfluorid) und eine daraus resultierende verbesserte Benetzbarkeit sowie eine geringere Tendenz zu der Adsorption von Proteinen.^[90]

Eine Anforderung an eine Reaktion zur Postfunktionalisierung von Polymermembranen ist, dass diese unter möglichst milden Bedingungen erfolgt, sodass eine ungewollte Veränderung der Membranstruktur vermieden wird. In diesem Zusammenhang nimmt die durch natürliche Prozesse inspirierte und Catechol-basierte Beschichtung mit Polydopamin seit der Beschreibung durch Messersmith *et al.* eine besondere Rolle ein.^[93] Die Beschichtung mit Polydopamin erfolgt ausgehend von Dopamin häufig in wässriger Lösung, in Anwesenheit von (Luft-)Sauerstoff und unter leicht alkalischen Bedingungen (beispielsweise in TRIS-Puffer oder Phosphat-Puffer). Die genaue Struktur von Polydopamin wird in der Literatur kontrovers diskutiert und ist trotz einer Vielzahl von Studien noch nicht zweifelsfrei aufgeklärt.^[94, 95] Liebscher *et al.* beschreiben beispielsweise die in Abbildung 2.7 dargestellte Struktur, die aus kovalent verbundenen Einheiten von 5,6-Indoldion, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin sowie Dopamin besteht.^[94] Auch die Beteiligung von Wasserstoffbrückenbindungen und π - π Stacking bei der Bildung von Polydopamin wird beschrieben.^[95]

Die Dopamin-Konzentration in der Beschichtungslösung, ebenso wie die Beschichtungszeit, beeinflussen die Schichtdicke und die Struktur des abgeschiedenen Polydopamins

signifikant.^[93, 96] Die Dicke der aufgetragenen Polydopaminschicht ist umso größer, desto höher die Dopamin-Konzentration zu Beginn der Beschichtung ist respektive desto länger die Beschichtung erfolgt. Bei hohen Konzentrationen und langen Beschichtungszeiten konnten Ball *et al.* Schichten mit einer Dicke von bis zu 90 nm abscheiden.^[96] Dahingegen erlauben kurze Beschichtungszeiten die Abscheidung einer wenige Nanometer dicken Schicht aus Polydopamin.

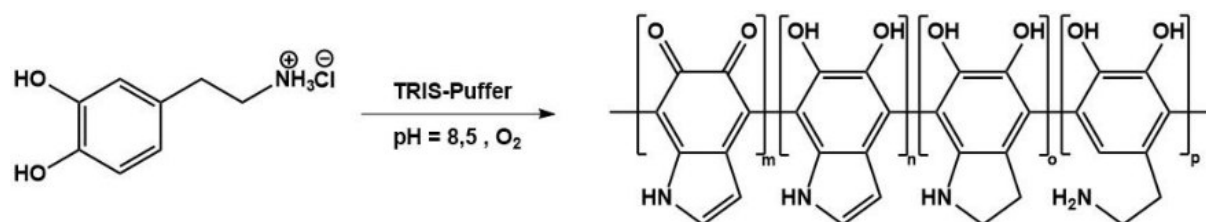


Abbildung 2.7. Mögliche chemische Struktur von Polydopamin nach Liebscher *et al.* infolge der oxidativen Polymerisation von Dopamin in Anwesenheit von Luftsauerstoff in leicht alkalischem Milieu.^[94]

Aufgrund der guten Kontrollierbarkeit der Schichtdicke und der Tatsache, dass Polydopamin an vielen Materialien eine starke Adhäsion zeigt, stellt diese Beschichtung eine vielseitige Möglichkeit zur Postfunktionalisierung dar. Zudem kann Polydopamin aufgrund seiner Reaktivität als Grundlage für weitere Modifizierungsreaktionen dienen. So funktionalisierten Clodt *et al.* eine PS-*b*-P4VP Membran zunächst mit einer Schicht aus Polydopamin und brachten diese in einer weiterführenden Michael-Addition mit Amin-terminiertem Poly(*N*-isopropylacrylamid) zur Reaktion. Durch die Einführung des thermo-responsiven Polymers im zweiten Schritt wird eine Membran erhalten, deren Eigenschaften nicht nur durch den pH-Wert der Feed-Lösung, sondern auch durch deren Temperatur beeinflusst werden können.^[92]

Hinsichtlich Postfunktionalisierungsreaktionen hat die Klasse der „Click“-Reaktionen seit deren erstmaliger Definition im Jahr 2001 in vielen Bereichen Anwendung gefunden. Sharpless *et al.* verstehen darunter organische Reaktionen, die unter milden Bedingungen zu einem hohen Umsatz führen, stereospezifisch verlaufen und deren Nebenprodukte sich leicht abtrennen lassen.^[97] Zu dieser Klasse an Reaktionen zählen unter anderem die Diels-Alder-Reaktion, die Thiol-En Reaktion und ebenfalls die durch Kupfer(I)-Ionen katalysierte Form der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Alkinen und Aziden (CuAAC). Bei der CuAAC handelt es sich um die Kupfer(I)-katalysierte Variante der 1,3-dipolaren Cycloaddition von terminalen Alkinen und aliphatischen Aziden, aus der regioselektiv 1,4-disubstituierte [1,2,3]-Triazole hervorgehen. Abbildung 2.8 zeigt den von Worrell *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus der CuAAC-Reaktion. Die katalysierte Reaktion verläuft bei Raumtemperatur um den Faktor 10^7 mal

schneller als die nicht katalysierte Variante.^[98] Die CuAAC-Reaktion zeichnet sich durch eine Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen und dem pH-Wert (4-11) aus. Zudem lässt sich die Reaktion in einem breiten Spektrum an organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Tetrahydrofuran, *N,N*-Dimethylformamid und Alkoholen, jedoch auch in Wasser durchführen. Die katalytisch aktive Cu(I)-Spezies kann in Form von Kupfer(I)-Salzen wie Kupfer(I)iodid oder Kupfer(I)-tris(triphenylphosphin)chlorid bereitgestellt werden. Insbesondere für Reaktionen in Mischungen aus Alkoholen und Wasser findet die Kombination aus einem Kupfer(II)-Salz (beispielsweise $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und einem Reduktionsmittel wie Natriumascorbat Anwendung.^[98] Ein entscheidender Faktor im Verlauf der Reaktion ist die Vermeidung der Oxidation der Cu(I)-Spezies und somit der Erhalt der katalytischen Aktivität. Die Reaktion erfolgt daher unter dem Ausschluss von Sauerstoff.

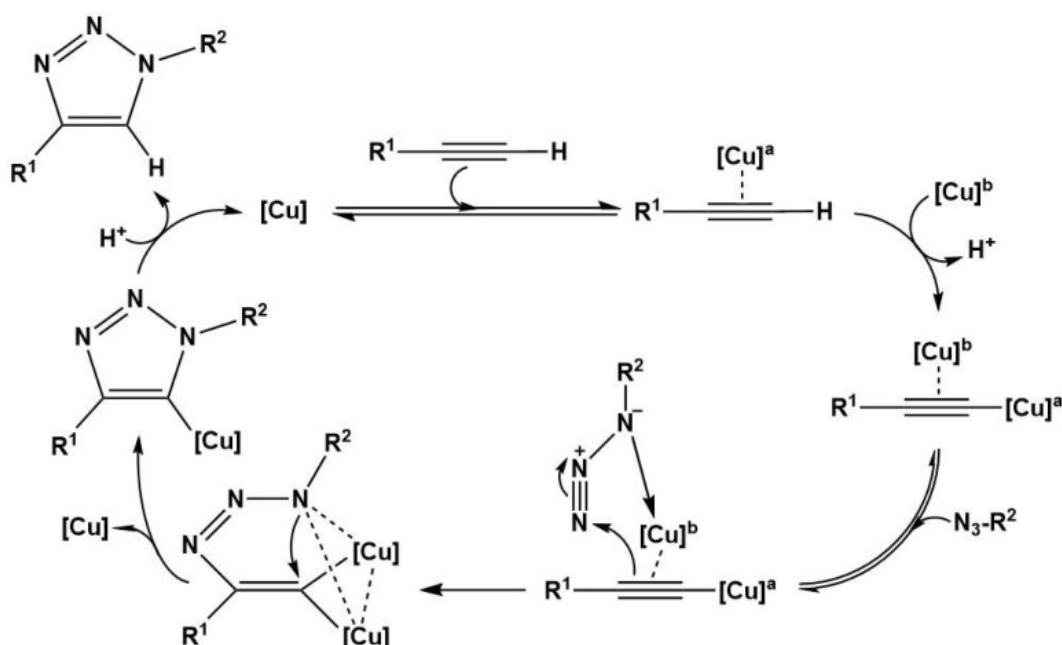


Abbildung 2.8. Möglicher Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Variante der 1,3-dipolaren Cycloaddition von terminalen Alkinen und aliphatischen Aziden (CuAAC) gemäß Worrell *et al.*^[99]

Die Verfügbarkeit einer Vielzahl von Aziden und terminalen Alkinen sowie deren gute synthetische Zugänglichkeit eröffnen ein breites Spektrum an Funktionalisierungsmöglichkeiten auf der Grundlage der CuAAC-Reaktion. Weiterhin erlaubt deren Ausführbarkeit unter milden Bedingungen, beispielsweise bei Raumtemperatur in Alkoholen oder wässrigen Lösungen, nicht nur die Modifizierung von Verbindungen wie Peptiden oder DNA, sondern auch von Polymeroberflächen.^[98] Bryan *et al.* zeigen beispielsweise die Kopplung von Azidoalkylglykosiden mit einer zuvor Alkin-funktionalisierten Oberfläche aus Poly(styrol) unter Anwendung der CuAAC-Reaktion.^[100]

Die Atomlagenabscheidung (engl. *atomic layer deposition*, ALD) stellt ein Verfahren dar, welches die Abscheidung einer Vielzahl von Materialien (beispielsweise von Metallen, Metalloxiden und Metallnitriden) in homogenen, wenige Nanometer dicken Schichten ermöglicht.^[101] Abbildung 2.9 zeigt schematisch die Sequenzfolge am Beispiel der Atomlagenabscheidung von Al_2O_3 aus den Reaktanden Trimethylaluminium (TMA) und Wasser.

Die Reaktandenzugabe erfolgt sequentiell und überschüssige Reaktanden werden durch Spülschritte entfernt, wodurch die Reaktionen einen selbstlimitierenden Charakter erhalten. Ausreichend lange Spülschritte sind erforderlich, um Gasphasenreaktionen zwischen TMA und Wasser sowie die Ablagerung der dabei entstehenden Partikel auf der Substratoberfläche zu vermeiden. Infolge der selbstlimitierenden Reaktion lässt sich die Dicke der abgeschiedenen Schicht sehr gut kontrollieren. Weiterhin resultieren sehr glatte Schichten, die sich der Topographie der Substratoberfläche anpassen. Die Wachstumsrate von Al_2O_3 liegt im Bereich von 1,1-1,2 Å.^[101]

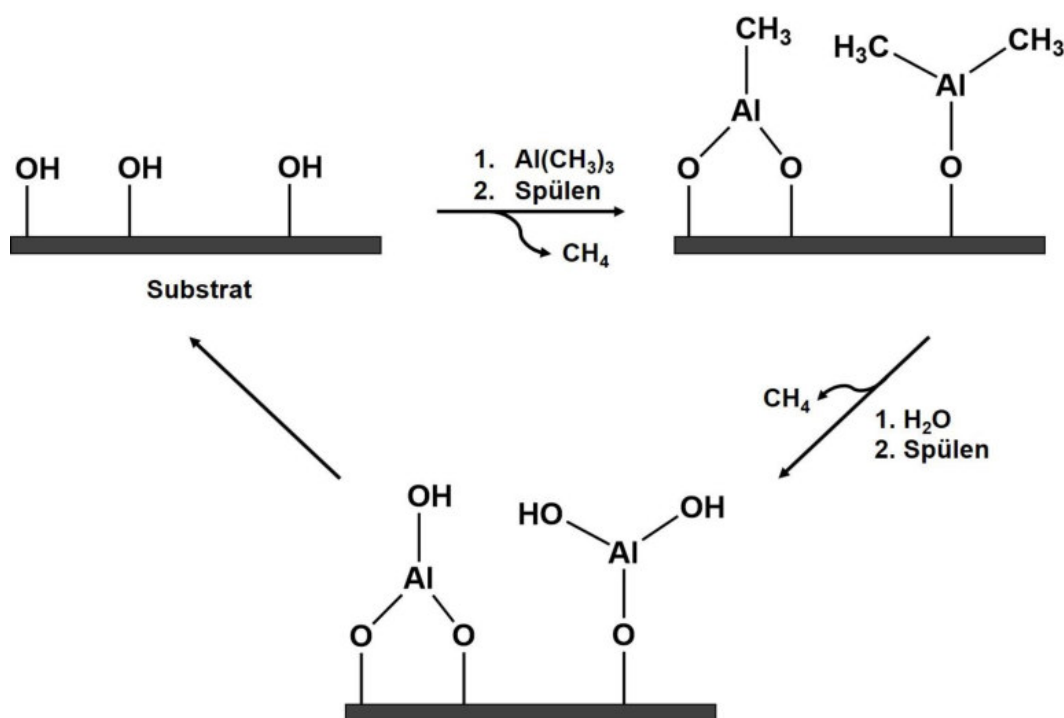


Abbildung 2.9. Schematische Darstellung der Sequenzfolge der Atomlagenabscheidung von Al_2O_3 unter Verwendung von Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) und Wasser (H_2O).

Für die Beschichtung von Polymeroberflächen eignet sich die Atomlagenabscheidung, beispielsweise von Aluminiumoxid, da auch bei Temperaturen unterhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$ gleichmäßige Schichten erzeugt werden können. Eine verringerte Abscheidungstemperatur

bedingt jedoch häufig deutlich längere Prozesszeiten, da die Zeit für die vollständige Entfernung überschüssiger Reaktanden von wenigen Sekunden bis auf einige Minuten ansteigen kann. Dies ist insbesondere auf die hohe Aktivierungsenergie, welche für die Desorption des Wassers von den Wänden des ALD-Reaktors erforderlich ist, zurückzuführen.^[101]

Die Atomlagenabscheidung auf Polymeren ist häufig auch dann möglich, wenn die Polymere *per se* nicht über funktionelle Gruppen wie Hydroxyl-Gruppen verfügen, die als Grundlage für die Beschichtung dienen können. So wurde Al_2O_3 bei 85 °C unter Verwendung von TMA und Wasser auf Poly(ethylen), Poly(methylmethacrylat) und Poly(styrol) abgeschieden.^[102] Dabei diffundiert vorwiegend TMA in oberflächennahe Schichten des Polymers und reagiert dort im nächsten Schritt mit Wasser unter Ausbildung von Clustern, von denen das weitere Wachstum ausgeht. Es erfolgt die Bildung eines durchgängigen Films aus Al_2O_3 , der auch eine weitere Diffusion der Reaktanden in das Polymer verhindert.^[102]

2.7 Charakterisierungsmethoden

Im folgenden Abschnitt werden die Prinzipien der im Rahmen dieser Arbeit wesentlichen Charakterisierungsmethoden beschrieben.

2.7.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) liefert wichtige Hinweise zu der Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und weist ein Auflösungsvermögen von bis zu 1 nm auf. Hierbei wird die Probe von einem fokussierten Elektronenstrahl in Form eines Rasters abgetastet. Der Elektronenstrahl, der beispielsweise von einer Quelle aus Wolfram oder einer Feldemissionsquelle erzeugt und im Anschluss durch eine Anode beschleunigt wird (Beschleunigungsspannung von 0,5-30,0 kV), wird dabei durch ein System aus magnetischen Kondensor- und Objektivlinsen auf die Probe gelenkt (s. Abbildung 2.10). Die Kondensorlinsen bestimmen die Durchflussstärke des Elektronenstrahls, der im Anschluss auf die Objektivlinsen trifft. Die Objektivlinsen definieren die Größe des Primärelektronenstrahls, bevor dieser auf die Probe trifft, und somit die Auflösung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung. Elektromagnetische Spulen ermöglichen die Ablenkung des Primärelektronenstrahls und somit die gezielte Steuerung der Position auf der Probenoberfläche.^[103] Die Eindringtiefe der Primärelektronen in die Probe ist dabei von der

Probezusammensetzung sowie von der Beschleunigungsspannung abhängig. Je größer die Beschleunigungsspannung und je kleiner die Ordnungszahl der Elemente, aus denen die Probe zusammengesetzt ist, desto größer ist das Interaktionsvolumen.

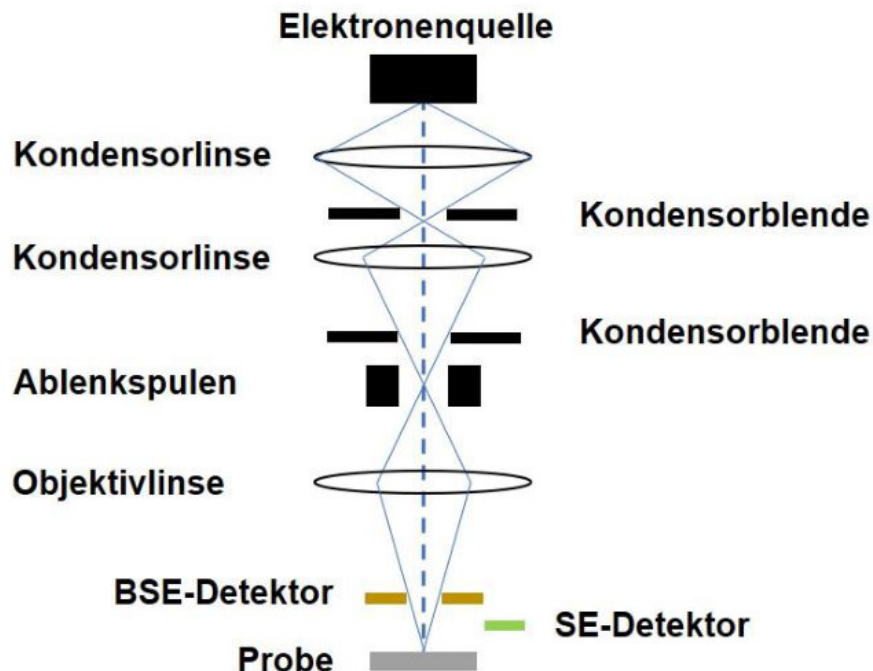


Abbildung 2.10. Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops nach ^[103].

Bei der Abtastung der Probe durch den Primärelektronenstrahl entstehen durch Wechselwirkung rückgestreute (engl. *backscattered electrons*, BSE), Sekundär- (engl. *secondary electrons*, SE) und Auger-Elektronen sowie Röntgenfluoreszenz (engl. *X-ray fluorescence*, XRF) (s. Abbildung 2.11). Rückgestreute Elektronen entstehen durch nahezu elastische Streuung der Primärelektronen an den Atomen der Probe und unterscheiden sich in ihrer Energie deshalb nur geringfügig von den Primärelektronen. Elemente mit einer höheren Ordnungszahl streuen die Elektronen stärker und erzeugen somit ein größeres Signal. Die Detektion von rückgestreuten Elektronen erlaubt daher die Abbildung eines Materialkontrasts. Die Austrittstiefe der BSE und daraus resultierend die Informationstiefe sind dabei abhängig von der Beschleunigungsspannung der Primärelektronen.^[104] Bei inelastischen Zusammenstößen der Primärelektronen mit den Atomen der Probe werden Sekundärelektronen erzeugt, indem Elektronen der Probenatome herausgeschlagen werden. Die SE weisen eine deutlich geringere Energie als die Primärelektronen auf und können die Probe daher auch nur aus oberflächennahen Bereichen verlassen. Die Austrittstiefe der SE ist dabei unabhängig von der Beschleunigungsspannung. Die Detektion von SE liefert im Wesentlichen Informationen zur Topographie der Probe. Im Vergleich zu dem Strahl aus

rückgestreuten Elektronen erfährt der Strahl aus Sekundärelektronen relativ zum Primärstrahl nur wenig Aufweitung, wodurch die Ortsauflösung bei der Detektion von SE sehr hoch ist.^[104]

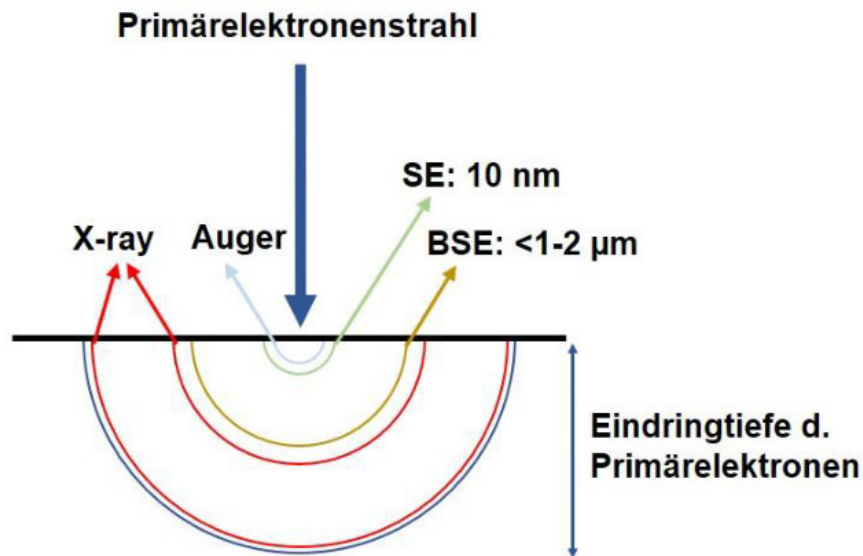


Abbildung 2.11. Schematische Darstellung des Interaktionsvolumens der Primärelektronen innerhalb der Probe sowie der aus den Wechselwirkungen mit der Probe resultierende Signale.^[103]

2.7.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Wie die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die Aufklärung von makromolekularen Strukturen. Die TEM weist dabei ein Auflösungsvermögen von 0,1 nm und darunter auf. Die Behandlung der Probe mit geeigneten Reagenzien in einem Kontrastierverfahren vor der mikroskopischen Untersuchung ermöglicht die Erhöhung des Kontrasts zwischen den unterschiedlichen Phasen der Probe.^[103] Die Transmissionselektronenmikroskopie eignet sich beispielsweise für die Untersuchung des Mikrophasenseparationsverhaltens von Blockcopolymeren.

Da bei der TEM die Elektronen nach dem Durchdringen der Probe detektiert werden, muss die zu analysierende Probe ausreichend dünn sein. Im Vergleich zur REM ergeben sich daher höhere Anforderungen an die Probenpräparation. Beispielsweise werden für die Untersuchung von Polymerproben mittels Ultramikrotomie ultradünne Schnitte mit Dicken im Bereich von 30-100 nm hergestellt. Diese dünnen Filme werden zur Stabilisierung auf ein Metallnetz übertragen (ggf. einem Kontrastierverfahren unterzogen) und anschließend analysiert.

In Abbildung 2.12 ist der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops schematisch dargestellt. In der Strahlquelle werden die Elektronen beispielsweise durch eine Feldemissionskathode erzeugt, im Anschluss durch eine Anode beschleunigt (Beschleunigungsspannung 80-300 kV) und durch ein System aus elektromagnetischen Linsen (Kondensorlinsen) gelenkt. Die Kondensorlinsen erlauben dabei die Einstellung der Größe und der Intensität des Primärelektronenstrahls, mit der dieser auf die Probe trifft.

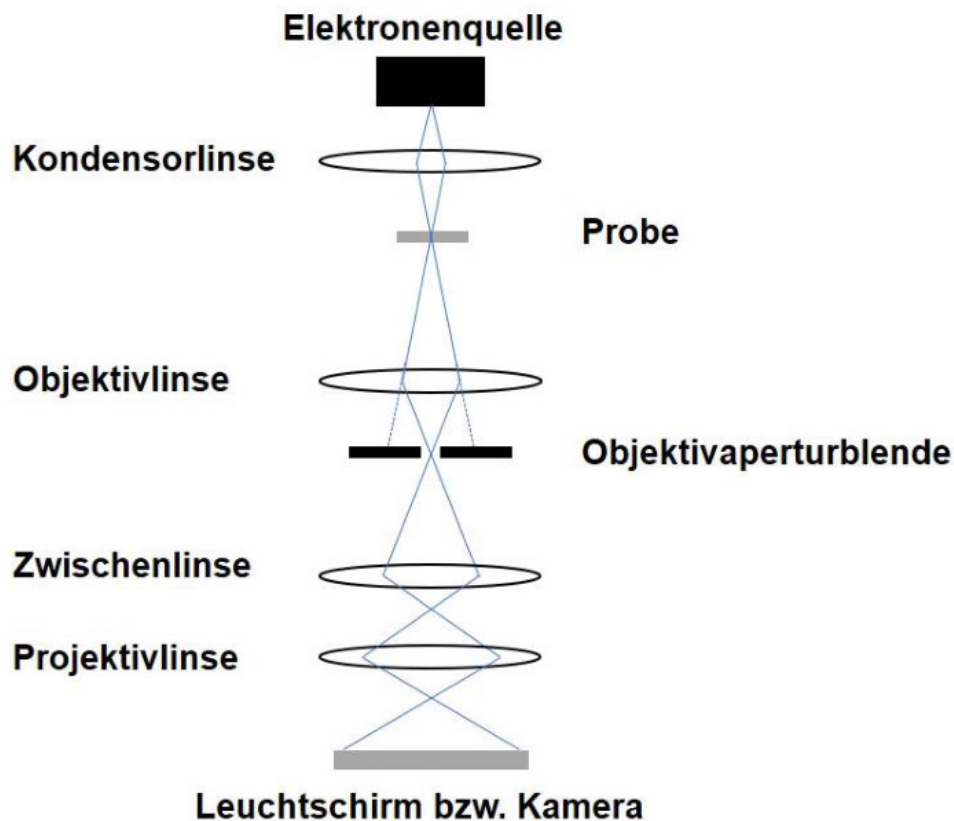


Abbildung 2.12. Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops nach ^[103].

Erfolgt keine Wechselwirkung innerhalb der Probe, treten die Elektronen ungestreut aus der Probe aus. Kommt es hingegen zu Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und den Probenatomen, resultieren daraus elastisch oder inelastisch gestreute Elektronen. Die Elektronen werden umso stärker von der Bahn des Primärstrahls abgelenkt, je höher die Dichte des Probenmaterials beziehungsweise die Ordnungszahl der Elemente ist, aus denen sich die Probe zusammensetzt. Nach der Fokussierung durch die Objektivlinse treffen die Elektronen auf das kontrastgebende Element (Dichte/Dicke- bzw. Materialkontrast), die Objektivaperturblende. Durch diese Blende werden alle Elektronen abgeschirmt, die unter einem größeren Winkel vom Primärelektronenstrahl abgelenkt wurden, als es die variable Blendenöffnung vorgibt.^[103] Bei der sogenannten Hellfeldabbildung tragen diese Elektronen in

der Folge nicht zu dem Zwischenbild bei und Bereiche mit höherer Dichte/Dicke beziehungsweise bestehend aus Elementen mit höherer Ordnungszahl erscheinen daher dunkler. Entgegen wird bei der Dunkelfeldabbildung der Primärstrahl ausgeblendet und nur die gestreuten Elektronen tragen zu dem Zwischenbild bei, wodurch die Bereiche mit höherer Dichte/Dicke bzw. bestehend aus Elementen mit höherer Ordnungszahl heller erscheinen. Das jeweils resultierende Zwischenbild wird in der Folge durch ein Linsensystem stark vergrößert und schlussendlich auf einem Leuchtschirm bzw. Kamerasensor abgebildet.^[103]

Bietet die Probe aufgrund einer ähnlichen Zusammensetzung der unterschiedlichen Phasen einen zu niedrigen Kontrast, ermöglichen selektive Kontrastiermethoden eine Erhöhung dessen. Dies wird durch die selektive Einlagerung von schweren Atomen, wie beispielsweise Iod oder Ruthenium, in eine der Phasen realisiert.

2.7.3 Rasterkraftmikroskopie

Mithilfe der Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) kann die Topographie einer Probe, ebenso wie deren mechanische Eigenschaften (beispielsweise Elastizität) mit einer Auflösung bis hin zu atomaren Größenordnungen analysiert werden. Die Messung kann im trockenen Zustand, unter Verwendung eines entsprechenden Versuchsaufbaus jedoch auch in Flüssigkeiten erfolgen.

Die Probe wird dabei von einer feinen Messspitze, die an einer Blattfeder (engl. *cantilever*) befestigt ist, abgerastert. Der Durchmesser der Spitze beeinflusst die Genauigkeit der Messung und liegt typischerweise unterhalb von 10 nm. Die Steuerung der Probe in x,y,z-Richtung erfolgt durch einen piezoelektrischen Scanner (x,y,z-Scanner).^[105]

Zwischen der Messspitze und der Probe kommt es bei der Annäherung dieser beiden zu Wechselwirkungen, die die Messung wesentlich beeinflussen. Van der Waals Kräfte, Kapillarkräfte und Adhäsionskräfte bewirken attraktive Wechselwirkungen. Repulsive Wechselwirkungen werden vorwiegend durch die Überlappung von Elektronenorbitalen der Spitzen- und Probenatome (Pauli-Prinzip) hervorgerufen und weisen eine deutlich geringere Reichweite als die attraktiven Pendanten auf. Welche Wechselwirkungen dominieren, hängt folglich von dem Abstand zwischen Messspitze und Probe ab.^[105, 106]

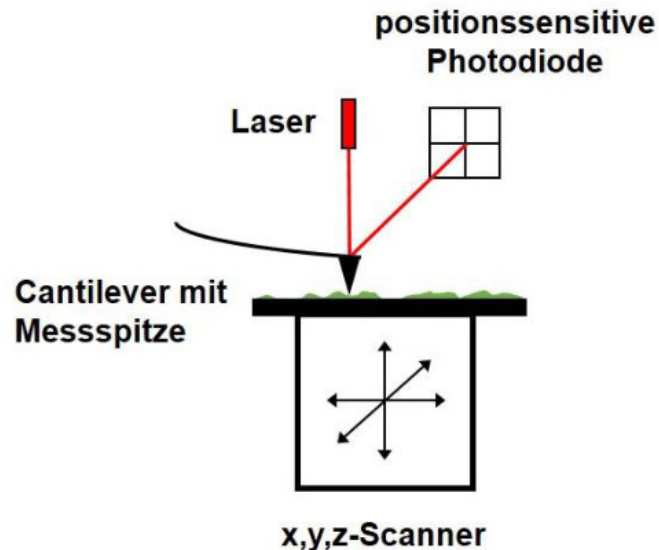


Abbildung 2.13. Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.^[107]

Die Messung kann in unterschiedlichen Modi durchgeführt werden. Im „contact mode“ stehen die Messspitze und die Probe dauerhaft in Kontakt. Erfolgt während der Messung eine Veränderung der Wechselwirkungen, beispielsweise durch eine veränderte Probentopographie, führt dies zu einer veränderten Auslenkung des Cantilevers. Diese Veränderung wird mittels eines Laserstrahls, welcher über die Rückseite des Cantilevers auf eine positionssensitive Photodiode reflektiert wird, als Signal detektiert (s. Abbildung 2.13). Entsprechend dieses Signals regelt der piezoelektrischen Scanner die Probenposition, sodass die ursprüngliche Auslenkung des Cantilevers wiederhergestellt wird. Aufgrund des ständigen Kontakts können insbesondere weiche Proben während der Messung verändert oder zerstört werden.^[105, 108]

Für die Untersuchung empfindlicher Proben ist der „tapping mode“ geeignet. Der Cantilever oszilliert dabei mit einer Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz und mit einer Amplitude von 20-200 nm. In diesem Modus tippt die Messspitze bei jedem Oszillationszyklus auf die Probe, berührt diese jedoch nicht dauerhaft. Infolge der Wechselwirkungen zwischen der Messspitze und der Probe kommt es zu einer Veränderung der Amplitude, Resonanzfrequenz und des Phasenwinkels des schwingenden Cantilevers. Wie im „contact mode“ werden diese Veränderungen von der positionssensitiven Photodiode detektiert.^[107]

2.7.4 Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessung erlaubt die Analyse der Benetzbarkeit einer Feststoffoberfläche durch eine Flüssigkeit. Der Kontaktwinkel θ ist der Winkel, welcher sich am Dreiphasenpunkt, also an der fest/flüssig und flüssig/gasförmig Grenzfläche, einstellt (s. Abbildung 2.14). Die Bestimmung des Winkels erfolgt durch die Analyse der Tropfenkontur. Die Genauigkeit der Kontaktwinkelmessung wird wesentlich von der Beschaffenheit der Probe (Homogenität, Rauheit) beeinflusst.

Abbildung 2.14 zeigt schematisch unterschiedliche Fälle der Benetzung einer festen Probe durch eine Flüssigkeit. Ist die Probenoberfläche, wie in Abbildung 2.14a gezeigt, mit der Flüssigkeit benetzbar, wird ein Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ gemessen. Liegt keine Benetzung der Oberfläche vor, ist der Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ (s. Abbildung 2.14b). Die Verwendung von Wasser als Flüssigkeit erlaubt die Beurteilung, ob eine Probenoberfläche hydrophil ($\theta < 90^\circ$) oder hydrophob ($\theta > 90^\circ$) ist.

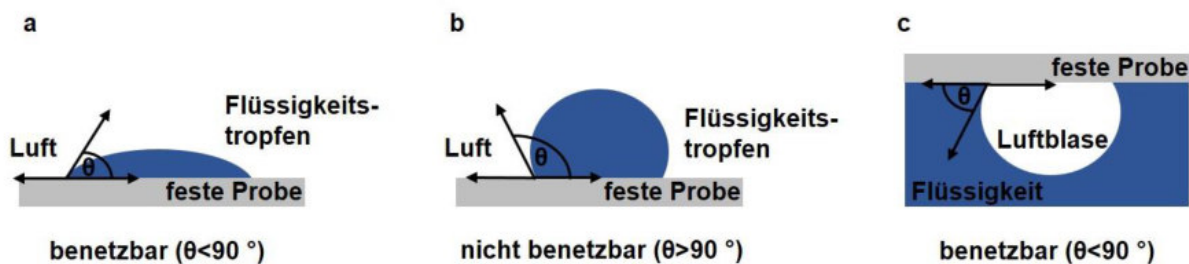


Abbildung 2.14. Schematische Darstellung (a) eines liegenden Flüssigkeitstropfens auf einer benetzbaren, festen Probe und (b) eines liegenden Flüssigkeitstropfens auf einer nicht benetzbaren, festen Probe sowie (c) einer Luftblase unterhalb einer in Flüssigkeit getauchten, benetzbaren, festen Probe (Captive Bubble).

In Abbildung 2.14a&b ist die Kontaktwinkelmessung am liegenden Tropfen gezeigt. Bei einer sehr guten Benetzung spreitet der Flüssigkeitstropfen auf der Probenoberfläche stark und die Kontaktwinkelbestimmung ist erschwert. Für diese Fälle ist die Kontaktwinkelmessung unter Verwendung der Methode „Captive Bubble“ geeignet. Dabei wird der Kontaktwinkel an einer Luftblase bestimmt, die unterhalb der Probenoberfläche platziert wird, während sich die Probe in der entsprechenden Flüssigkeit befindet.

3. Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in dem folgenden Abschnitt aufgeführt.

Tabelle 3.1. Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalien	Hersteller, CAS-Nummer
1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan	Gelest CAS-Nr.: 2554-06-5
1,4-Dioxan	Merck, CAS-Nr.: 123-91-1
1-Nonin	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 3452-09-3
3-Dimethylamino-1-propin	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 7223-38-3
6-Bromhexansäure	Alfa Aesar, CAS-Nr.: 4224-70-8
Aceton	Merck, CAS-Nr.: 67-64-1
Bismut	Alfa Aesar, CAS-Nr.: 7440-69-9
Chloroform	Merck, CAS-Nr.: 67-66-3
Deuteriertes Chlorform	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 865-49-6
Deuteriertes Dimethylsulfoxid	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 2206-27-1
Deuteriumoxid	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 7789-20-0
Dichlormethan	Merck, CAS-Nr.: 75-09-2
Dinatriumhydrogenphosphat-Dodecahydrat	Merck, CAS-Nr.: 10039-32-4

Chemikalien	Hersteller, CAS-Nummer
Dodecan	Merck, CAS-Nr.: 112-40-3
Dopaminhydrochlorid	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 62-31-7
EPO-TEK® 301, 2-Komponenten Epoxidharz	Epoxy Technology CAS-Nr.: 68478-92-2
Ethylacetat	Merck, CAS-Nr.: 141-78-6
Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 6381-92-6
Hämoglobin (aus Rinderblut)	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 9008-02-0
Indium	Alfa Aesar, CAS-Nr.: 7440-74-6
Indium(III)chlorid	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 13465-10-6
Kaliumdihydrogenphosphat	Merck, CAS-Nr.: 7778-77-0
Kieselgel 60	Merck, CAS-Nr.: 7631-86-9
Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat	Merck, CAS-Nr.: 7758-99-8
Lithiumchlorid	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 7447-41-8
<i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N</i> -ethylcarbodiimidhydrochlorid	Alfa Aesar, CAS-Nr.: 25952-53-8
<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin	Alfa Aesar, CAS-Nr.: 3030-47-5
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 127-19-5
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Merck, CAS-Nr.: 68-12-2
<i>N</i> -[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamintriessigsäure, Trinatriumsalz; 45% in Wasser	ABCR CAS-Nr.: 128850-89-5

Chemikalien	Hersteller, CAS-Nummer
Natriumascorbat	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 134-03-2
Natriumazid	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 26628-22-8
Natriumchlorid	Merck, CAS-Nr.: 7647-14-5
Natriumdodecylsulfat	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 151-21-3
Natriumsulfat, wasserfrei	Merck, CAS-Nr.: 7757-82-6
<i>n</i> -Heptan	Merck, CAS-Nr.: 142-82-5
<i>N</i> -Hydroxysuccinimid	Alfa Aesar, CAS-Nr.: 6066-82-6
Platin-Divinyltetramethyldisiloxan Komplex, 2% Pt in Xylol	Gelest CAS-Nr.: 68478-92-2
Poly(4-methylstyrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin)	Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Poly(4-vinylpyridin), $M_w=160000 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 25232-41-1
Poly(dimethylsiloxan- <i>co</i> -methylvinylsiloxan), Trimethylsilyl-terminiert	Gelest, CAS-Nr.: 67762-94-1
Poly(ethylenglycol)	Polymer Standards Service CAS-Nr.: 25322-68-3
Poly(ethylenterephthalat)	GoodFellows CAS-Nr.: 25038-59-9
Poly(methylhydrosiloxan- <i>co</i> -dimethylsiloxan), Trimethylsilyl-terminiert	Gelest, CAS-Nr.: 68037-59-2
Poly(styrol), $M_w=280000 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 9003-53-6
Poly(styrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin)	Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Poly(α -methylstyrol)- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin)	Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Polysorbat 80	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 9005-65-6
Propan-1,3-sulton	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 1120-71-4

Chemikalien	Hersteller, CAS-Nummer
Rinderserumalbumin	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 9048-46-8
SPAN®80	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 1338-43-8
Tetrahydrofuran	Merck, CAS-Nr.: 109-99-9
Trichlor(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorooctyl)silan	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 78560-45-9
Triethylamin	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 121-44-8
Tris(hydroxymethyl)aminomethanhydrochlorid	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 1185-53-1
Tris(hydroxymethyl)aminomethan	Sigma Aldrich, CAS-Nr.: 77-86-1
Zinn	Alfa Aesar, CAS-Nr.: 7440-31-5

3.2 Verwendete Geräte und Methoden

In dem folgenden Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräte und Methoden vorgestellt.

3.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Syntheseprodukte wurden mittels Protonen-Kernresonanzspektroskopie (engl. *proton nuclear magnetic resonance spectroscopy*, ^1H -NMR) unter Verwendung eines Bruker Advance 300 NMR (300 MHz, Bruker) oder eines Bruker Ascend 500 NMR (500 MHz, Bruker) charakterisiert. Die Proben wurden dazu in deuteriertem Chloroform (CDCl_3), deuteriertem Dimethylsulfoxid ($\text{DMSO}-d_6$) oder Deuteriumoxid (D_2O) gelöst. Die Messungen erfolgten bei 25 °C.

3.2.2 Gelpermeationschromatographie

Mithilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden die zahlenmittlere sowie die massenmittlere Molmasse der Blockcopolymerstufe und der Dispersitätsindex ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) bestimmt. Die Untersuchungen wurden bei 50 °C in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) unter dem Zusatz von Lithiumchlorid (LiCl) durchgeführt. Hierbei fanden PSS GRAM Säulen [GRAM Vorsäule (8·50 mm), GRAM Säule (Porosität 3000 Å, Partikelgröße 10 µm, 8·300 mm) und GRAM Säule (Porosität 1000 Å, Partikelgröße 10 µm, 8·300 mm) bei einem Fluss von 1,0 mL·min⁻¹ (VWR-Hitachi 2130 Pumpe) Anwendung. Die Detektion erfolgte mit einem Brechungsindexdetektor (Shodex RI-101) und die Auswertung auf der Grundlage einer Poly(styrol)-Kalibrierung.

Die Konzentrationsbestimmung von Poly(ethylenglycol) (PEG) in wässrigen Lösungen erfolgte ebenfalls mittels Gelpermeationschromatographie. Die Messungen wurden bei 35 °C in destilliertem Wasser unter dem Zusatz von Natriumazid ($\gamma = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) durchgeführt. Dabei fanden PSS SUPREMA Säulen [SUPREMA Vorsäule (8·50 mm), SUPREMA Säule (100 Å, Partikelgröße 10 µm, 8·300 mm) und zwei SUPREMA Säulen (3000 Å, Partikelgröße 10 µm, 8·300 mm)] bei einem Fluss von 0,5 mL·min⁻¹ (VWR-Hitachi 2130 Pumpe) Anwendung. Für die Detektion wurde ein Brechungsindexdetektor (Waters 410) genutzt. Die Auswertung erfolgte auf der Grundlage einer PEG-Kalibrierung.

3.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für thermische Analysen bei Umgebungsdruck wurde eine dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) DSC 1 (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) verwendet. Die Messungen wurden unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom (60 mL·min⁻¹) in gelochten Tiegeln aus Aluminium durchgeführt. Die Bestimmung der Werte für die Glasübergangstemperatur erfolgte stets aus dem Datensatz des zweiten Heizzyklus. Der Messbereich und die Heizrate wurden der Probe angepasst und sind im Abschnitt „Ergebnisse und Diskussion“ (Abschnitt 4-6) an der entsprechenden Stelle genannt.

Die thermischen Analysen von Fieldschem Metall (51% Indium, 32,5% Bismut und 16,5% Zinn; Angaben stellen Massenanteile dar) bei Drücken zwischen 10 bar und 70 bar erfolgten mit der Hochdruck-DSC HP-DSC 1 (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) in mehrfach gelochten Tiegeln aus Aluminium in statischer Stickstoffatmosphäre. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 110 °C mit einer Heiz- und Abkühlrate von 0,5 K·min⁻¹ durchgeführt.

Für die Bestimmung des Dodecananteils in Wasserproben erfolgten DSC Messungen mit dem DSC 1 System in einem Temperaturbereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Heizrate von $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Messungen wurden unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom ($60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) in hermetisch verschlossenen Tiegeln aus Aluminium durchgeführt. Auf der Grundlage von Dodecan-in-Wasser-Emulsionen mit bekanntem Anteil an Dodecan (Massenanteil 0,01%-7,50%, $\gamma(\text{SDS})=1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) wurde durch Auswertung der Schmelzenthalpie des Dodecans eine Kalibriergerade erstellt (s. Abschnitt 10.7). Um eine möglichst niedrige Bestimmungsgrenze zu erreichen, wurde ein Probenvolumen von $70\text{ }\mu\text{L}$ gewählt. Die Bestimmung des Dodecananteils in den Permeat-Proben der Separationsversuche von Dodecan-in-Wasser-Emulsionen erfolgte entsprechend.

3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Charakterisierung von Bulk-Proben der Blockcopolymere und von Querschnitten der Blockcopolymermembranen erfolgte an ultradünnen Schnitten mit einem Transmissionselektronenmikroskop Tecnai G² F20 der Firma FEI (Eindhoven, Niederlande). Die Hellfeldaufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen.

Für die Untersuchung der Bulkmorphologie der Blockcopolymere wurden zunächst dünne Filme hergestellt (s. Abschnitt 3.2.16), während Membranproben zur Stabilisierung in ein 2-Komponenten Epoxidharz (EPO-TEK[®] 301) eingebettet wurden. Von der jeweiligen Probe wurden bei Raumtemperatur ultradünne Schnitte (circa 50 nm) an einem Leica EM UCT Ultramikrotom (Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland) unter Verwendung eines Diamantmessers hergestellt und auf ein TEM-Grid überführt. Bei einem Teil der Schnitte erfolgte anschließend eine Kontrastierung der P4VP-Domänen für $1\text{-}1,5\text{ h}$ mit Iod in der Gasphase. Für die Bildanalyse der Aufnahmen wurde die Software „ImageJ“ (Version 1.46r, Wayne Rasband, National Institutes of Health, Bethesda, USA) verwendet.

3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden die Geräte LEO Gemini 1550 VP und Merlin (jeweils Zeiss, Oberkochen, Deutschland) bei Beschleunigungsspannungen zwischen $0,7$ und $10,0\text{ kV}$ verwendet. Für die Charakterisierung der Oberfläche wurden die Proben mit einem leitfähigen Kohlekleber auf Probenhalter aus Aluminium aufgebracht und zusätzlich mit selbstklebendem Kupferband fixiert. Die Präparation von Querbrüchen erfolgte in flüssigem Stickstoff. Da das Stützvlies der Membranen unter diesen Bedingungen nicht bricht, wurde es nach dem Bruch der

Polymerschicht mit einer Rasierklinge durchtrennt. Die Querbrüche wurden in der Folge mit Kohlekleber und Kupferband auf Querbruch-Haltern fixiert.

Um Aufladungseffekte während der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zu verringern, wurden die Proben (solange nicht anders angegeben) mit 2 nm Platin beschichtet. Hierzu wurde eine Beschichtungsanlage der Firma Baltec (Baltec MED020) verwendet. Die Bildanalyse der Aufnahmen erfolgte mit der Software „ImageJ“ (Version 1.46r, Wayne Rasband, National Institutes of Health, Bethesda, USA). Auf diese Weise wurden mittlere Porendurchmesser, Schichtdicken und Werte für die Porosität bestimmt.

3.2.6 Rasterkraftmikroskopie

Membran-, Polymerfilm- und Metalloberflächen wurden mittels Rasterkraftmikroskopie unter Verwendung eines Bruker MultiMode 8 (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) bei Raumtemperatur untersucht.

Die Charakterisierung der Membranen erfolgte im Modus „PeakForce QNM[®]“ (Quantitative Nanomechanical Mapping[®]). Für Messungen an den Membranen und Polymerfilmen im trockenen Zustand wurden „ScanAsyst-Air“ Messspitzen genutzt. Messungen unter Flüssigkeit wurden, solange nicht anders angegeben, nach Konditionierung der Probe für mindestens 24 h in der jeweiligen Flüssigkeit mit „ScanAsyst-Fluid+“ Messspitzen in einer Flüssigkeits-Messzelle durchgeführt. Die Oberflächen aus Fieldschem Metall wurden im Modus „Tapping[®]“ mit „TESP-SS“ Messspitzen vermessen.

Die Auswertung aller Messergebnisse erfolgte mit der Software „NanoScope Analysis“ (Version 1.5, Bruker, Karlsruhe, Deutschland).

3.2.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Für Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) wurde ein Kratos AXIS Ultra DLD Spektrometer (Kratos, Manchester, Vereinigtes Königreich) mit einer Al-K_α Quelle (225 W) verwendet. Die Messungen wurden winkelabhängig durchgeführt (engl. *angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy*, ARXPS), um die Oberflächensensitivität der Messung zu erhöhen. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Gegenspannung von 160 eV und die N1s Spektren mit einer Gegenspannung von 20 eV aufgenommen. Die Kalibrierung erfolgte auf das C1s Signal (284.5 eV). Für die Auswertung wurde die Software CASA-XPS (Version 2.3.18, CASA Software Ltd., Teignmouth, Vereinigtes Königreich) verwendet. Es wurde eine lineare Untergrundkorrektur respektive Shirley-Untergrundkorrektur durchgeführt.

3.2.8 Kontaktwinkelbestimmung

Die Kontaktwinkelbestimmung an Membranen und Polymerfilmen erfolgte mit einem DSA 100 der Firma Krüss (Hamburg, Deutschland) unter Verwendung der Software DSA 3 (ebenfalls Fa. Krüss). Die vermessenen Proben wurden vor Wiederholungsmessungen getrocknet (im Vakuum bei 60 °C).

Für die Ermittlung des dynamischen Kontaktwinkels an einem liegenden Tropfen wurde die Membranprobe zunächst auf einem Objektträger fixiert. Anschließend wurde durch ein automatisiertes Dosiersystem ein Tropfen Reinstwasser ($V=5\text{ }\mu\text{L}$, elektrische Leitfähigkeit $\kappa=0,055\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) auf der Oberfläche der unbenetzten Membran positioniert. Die Kontur des auf der Membranoberfläche liegenden Tropfens wurden von einer Kamera erfasst. Aus den erhaltenen Bildern wurde der Kontaktwinkel direkt nach Applizierung des Tropfens ($t=0\text{ s}$) bestimmt.

Messungen des Kontaktwinkels an benetzten Membranen wurden in einem mit dem jeweiligen Umgebungsmedium gefüllten Quarzglasgefäß durchgeführt. Durch ein automatisiertes Dosiersystem wurde ein liegender Tropfen des Mediums, welches eine größere Dichte als das Umgebungsmedium aufweist, auf der Membranoberfläche positioniert. Aus den von einer Kamera aufgenommenen Bildern der Tropfenkontur wurde der Kontaktwinkel bestimmt.

Die Bestimmung des Kontaktwinkels an benetzten Membranen mit einem Tropfenmedium, welches eine geringere Dichte als das Umgebungsmedium hat, erfolgte nach der „Captive Bubble“ Methode. Die zu vermessende Membranoberfläche zeigte dabei in Richtung des Gefäßbodens. Das Gefäß war mit dem Umgebungsmedium gefüllt. Mit einer gebogenen Nadel wurde ein Tropfen des Mediums, welches eine geringere Dichte als das Umgebungsmedium aufweist, von unten an der Membranoberfläche positioniert. Aus den von einer Kamera aufgenommenen Bildern der Tropfenkontur wurde der Kontaktwinkel bestimmt.

Die Kontaktwinkelmessung zwischen Fieldschem Metall und Membranen/Polymerfilmen erfolgte bei 90 °C in einer Stickstoffatmosphäre. Die Probe wurde auf einer Heizplatte fixiert und mit einem Glasgefäß abgedeckt, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu reduzieren. Ein Tropfen des flüssigen Metalls ($V=20\text{--}30\text{ }\mu\text{L}$) wurde auf der erwärmten Probe positioniert. Die Tropfenkontur wurde von einer Kamera erfasst und aus den erhaltenen Bildern der Kontaktwinkel bestimmt.

3.2.9 Bestimmung der Wasser-Permeanz

Die Bestimmung der Wasser-Permeanz (L) erfolgte im „Dead-End“ Betrieb bei Raumtemperatur. Reinstwasser, dessen elektrische Leitfähigkeit zu $\kappa=0,055\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bestimmt

wurde, diente als Feed-Medium. In Abhängigkeit von dem zu applizierenden Transmembrandruck wurde der Messaufbau gewählt.

Für Messungen mit einem Transmembrandruck von bis zu 2 bar wurde ein am HZG entwickelter, automatisierter Messaufbau verwendet. Der Aufbau verfügte über drei Messzellen ($A_{\text{Membran}}=1,77 \text{ cm}^2$) und einen Feed-Behälter mit einem Volumen von 4 L. Die Bestimmung des Permeat-Volumens ($\Delta V_{\text{Permeat}}$), welches die Membran pro Zeiteinheit (Δt) durchdringt, erfolgte für jede Zelle getrennt und mittels einer digitalen Waage (Kern EG 4200-2NM, Kern&Sohn, Balingen, Deutschland). Der Transmembrandruck (Δp) wurde aus den Werten zweier digitaler Drucksensoren des Typs LEO3 (Keller, Jestetten, Deutschland) bestimmt, die zusätzlich auch die Umgebungstemperatur erfassten. Die Parameter wurden während der Messung von dem Programm LabVIEW (National Instruments, Austin, USA) in definierten Zeitabständen aufgezeichnet. Aus den Werten wurde nach der Gleichung 3.1 die Permeanz berechnet

$$L = \frac{\Delta V_{\text{Permeat}}}{A_{\text{Membran}} \cdot \Delta p \cdot \Delta t} \quad 3.1$$

Für Messungen bei einem Transmembrandruck von bis zu 6 bar wurde eine Rührzelle aus Glas (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland) mit einem Volumen von 300 mL verwendet. Der in der Membranzelle verwendete Dichtring gab eine Membranfläche (A_{Membran}) von $1,77 \text{ cm}^2$ vor. In definierten Zeitabständen wurde der Transmembrandruck mittels eines Manometers sowie der Permeat-Volumenstrom bestimmt und aus diesen Werten nach Gleichung 3.1 die Permeanz berechnet. Dieser Messaufbau wurde insbesondere für Permeanz-Bestimmungen bei variablem Transmembrandruck verwendet. Hierbei wurde dieser in dem Bereich von 2 bar bis 6 bar mit einer Schrittweite von 2 bar zunächst schrittweise erhöht und anschließend in dem gleichen Bereich wieder schrittweise verringert.

3.2.10 Bestimmung der Rückhalteleistung

Die Bestimmung der Rückhalteleistung der Blockcopolymermembranen wurde im „Dead-End“ Betrieb mit wässrigen Lösungen von Poly(ethylenglycol) (PEG) mit einem PEG-Massenanteil von 0,02% durchgeführt. Die Poly(ethylenglycol)-Standards (M_w 106 kDa, 222 kDa und 289 kDa) wurden in Reinstwasser ($\kappa=0,055 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) gelöst.

Die Messungen erfolgten in einer Rührzelle aus Glas (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland) mit einem Volumen von 300 mL. Der in die Zelle integrierte Magnetrührstab ermöglichte unter Verwendung eines Magnetrührers die Durchmischung des Feed-Volumens

während des Versuches. Um eine vollständige Benetzung der Membranstruktur zu erreichen, wurden die Membranproben unmittelbar vor der Messung für 30 s in 2-Propanol getaucht. Mit Reinstwasser wurde zunächst die Permeanz der Membranen über einen Zeitraum von 3 h bestimmt. Auf diese Weise wurde ein Gleichgewichtszustand (insbesondere hinsichtlich Quellungseffekten) erreicht. Anschließend wurde das Reinstwasser gegen 100 mL der jeweiligen PEG-Lösung ausgetauscht, die Lösung für 5 min gerührt und die Feed-Probe zur Konzentrationsbestimmung entnommen. Die Bestimmung der Rückhalteleistung erfolgte bei einem Transmembrandruck von 2 bar. Nach dem Erreichen eines Permeat-Volumens von 40 mL, wurde die Permeat-Probe zur Bestimmung der Konzentration entnommen. Die Entnahme der Retentat-Probe erfolgte aus der Rührzelle.

Mittels Gelpermeationschromatographie wurden die PEG-Konzentrationen in der Feed-Probe (c_f), in der Permeat-Probe (c_p) und in der Retentat-Probe (c_r) bestimmt (s. Abschnitt 3.2.2). Die Berechnung der Rückhaltung (R) erfolgte nach Gleichung 3.2.

$$R = 1 - \frac{c_p}{(c_f + c_r) \cdot \frac{1}{2}} \quad 3.2$$

3.2.11 Proteinadsorption

Das Proteinadsorptionsverhalten der Blockcopolymermembranen wurde mit Rinderserumalbumin oder Hämoglobin (aus Rinderblut) in phosphatgepufferter Salzlösung (engl. *phosphate buffered saline*, PBS) untersucht. Die Konzentration des jeweiligen Proteins betrug $\gamma = 1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ in PBS-Puffer (10,0 mM, pH = 7,4). Um eine vollständige Benetzung der Membranstruktur zu erreichen, wurde die jeweilige Membranprobe ($A_{\text{Membran}} = 3,1 \text{ cm}^2$) unmittelbar vor der Messung für 30 s in 2-Propanol getaucht und anschließend zwei Mal mit PBS-Puffer gewaschen. In einem dicht zu verschließenden Gefäß wurden zu der Membranprobe 2 mL der entsprechenden Proteinlösung gegeben. Um einen Gleichgewichtszustand der Adsorption zu erreichen, wurde das Gefäß auf einem temperierbaren Laborschüttler (K30-300, Incutec, Mössingen, Deutschland) bei 90 rpm und 25 °C für 24 h geschüttelt. Im Anschluss wurde die Membran zwei Mal mit jeweils 2 mL PBS-Puffer für 10 min gewaschen. Die Bestimmung der Proteinkonzentration in den jeweiligen Lösungen erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie (GENESYS 10S, Thermo Scientific, Dreieich, Deutschland) bei einer Wellenlänge von 280 nm. Hierzu wurde für das entsprechende Protein ($\gamma = 0,05\text{-}1,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) eine Kalibrierkurve bei 280 nm aufgenommen (s. Tabelle 3.2). Der Wert für die Proteinadsorption wurde nach Gleichung 3.3 ermittelt.

$$\text{Proteinadsorption} = \frac{m_0 - (m_1 + m_{w1} + m_{w2})}{A_{\text{Membran}}} \quad 3.3$$

m_0 = Masse Protein in der Lösung vor dem Experiment

m_1 = Masse Protein in der Lösung nach dem Experiment

m_{w1} = Masse Protein in der Waschlösung 1

m_{w2} = Masse Protein in der Waschlösung 2

A_{Membran} = Membranfläche

Tabelle 3.2. Kalibrierfunktionen für BSA und Hämoglobin: Absorption (y) bei 280 nm als Funktion der Massenkonzentration des Proteins (x).

Protein	Kalibrierfunktion	Bestimmtheitsmaß R^2
BSA	$y=0,64 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot x + 0,01$	0,9998
Hämoglobin	$y=1,70 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot x - 0,01$	0,9997

3.2.12 Protein-Foulingverhalten im „Cross-Flow“ Betrieb

Die Untersuchung des Protein-Foulingverhaltens von Blockcopolymermembranen erfolgte bei einem Transmembrandruck (TMP) von 1 bar im „Cross-Flow“ Betrieb mit einem hauseigen entwickelten Messstand (schematische Darstellung in Abbildung 3.1).

Der Feed-Volumenstrom von $36 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ wurde durch eine Zahnradpumpe erzeugt und über die Membran ($A_{\text{Membran}}=10 \text{ cm}^2$) geleitet. Unter Berücksichtigung der Strömungsquerschnittsfläche ($A_{\text{Strömungsquerschnitt}}=5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$) für die verwendete Messzelle ergibt sich daraus eine Überströmungsgeschwindigkeit von $20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Das Permeat und das Retentat wurden dem Feed-Behälter kontinuierlich wieder zugeführt. Die Ermittlung des Permeat-Volumenstroms ($\Delta V_{\text{Permeat}} \cdot \Delta t^{-1}$) erfolgte in definierten Abständen gravimetrisch (Kern EG 4200-2NM, Kern&Sohn, Balingen, Deutschland). Der exakte Transmembrandruck (Δp) wurde aus den Werten digitaler Drucksensoren (PI1-3) des Typs LEO3 (Keller, Jestetten, Deutschland) bestimmt. Die Berechnung der Permeanz erfolgte nach Gleichung 3.1.

Vor der Untersuchung des Foulingverhaltens wurde zunächst die Permeanz des PBS-Puffers (10,0 mM, pH=7,4) ohne Proteinzusatz über einen Zeitraum von 6 h unter den genannten Bedingungen ermittelt. Durch die Vorbehandlung wurde eine Überlagerung von Permeanz-

Verlusten durch Kompaktierungs-/Quellungseffekte der Membran oder Porenverblockung durch Partikel mit dem foulingbedingten Permeanz-Verlust verringert.

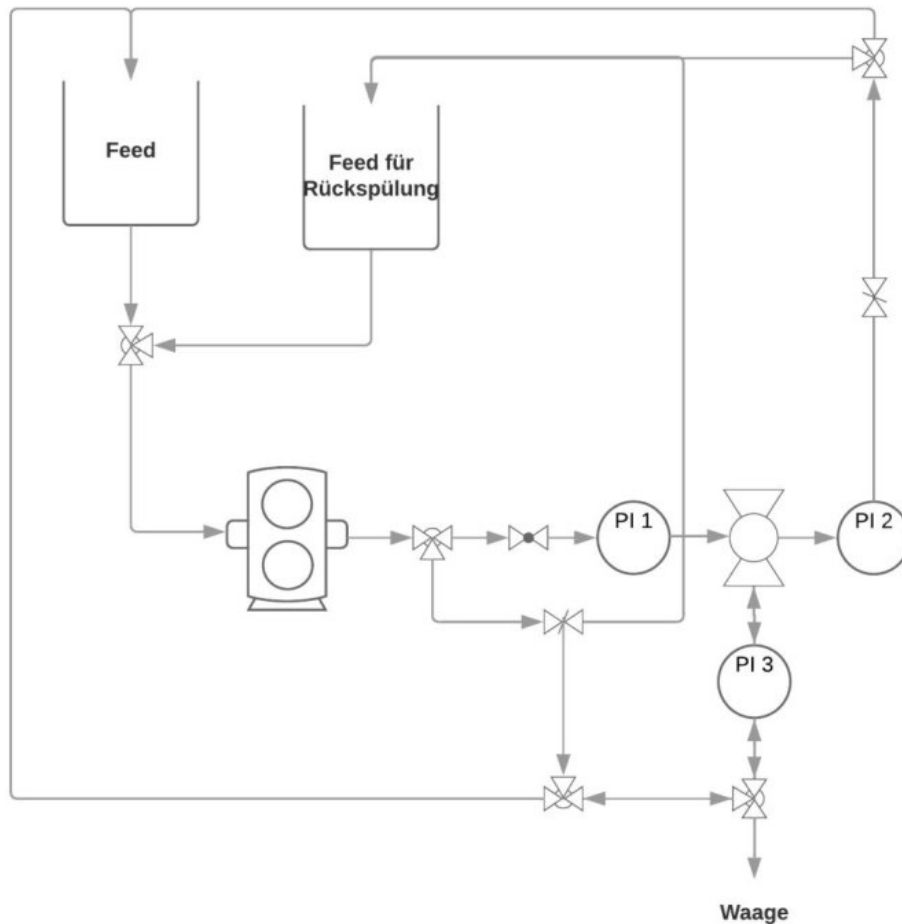


Abbildung 3.1. Schematische Darstellung des Messstandes zur Untersuchung des Protein-Foulingverhaltens von Flachmembranen im „Cross-Flow“ Betrieb.

Anschließend erfolgte die Bestimmung des Foulingverhaltens mit Rinderserumalbumin (50,0 ppm in PBS-Puffer, pH=7,4). Über einen Zeitraum von 2 h wurde in definierten Intervallen die Permeanz bestimmt. Um die Reversibilität des Protein-Foulings zu untersuchen, folgte eine Rückspül-Sequenz mit PBS-Puffer (10,0 mM, pH=7,4). Die Membran wurde dazu von der Rückseite für 5 min bei 1 bar TMP mit der proteinfreien Lösung durchströmt (1. Zyklus). Die Prozedur bestehend aus der Permeanz-Bestimmung mit der proteinhaltigen Lösung und der Rückspül-Sequenz wurde wiederholt (2. Zyklus). Abschließend wurde die Permeanz mit der proteinhaltigen Lösung über einen Zeitraum von 1 h bestimmt.

Auf der Grundlage der von Kim *et al.*^[109] beschriebenen Methode erfolgte die Berechnung der folgenden Kennwerte:

$$FRR = \frac{L_R}{L_{v.P.}} \quad 3.4$$

$$R_t = 1 - \frac{L_{n.P.}}{L_{v.P.}} \quad 3.5$$

$$R_r = \frac{L_R - L_{n.P.}}{L_{v.P.}} \quad 3.6$$

$$R_{ir} = \frac{L_{v.P.} - L_R}{L_{v.P.}} \quad 3.7$$

FRR = Flux recovery ratio

R_r = Reversible fouling ratio

R_t = Total fouling ratio

R_{ir} = Irreversible fouling ratio

Hierbei ist L_{v.P.} der Permeanz-Wert direkt vor der Zugabe des Proteins zu der Feed-Lösung. Die Werte L_{n.P.} und L_R entsprechen den Permeanz-Werten, die am Ende der zweistündigen Messung mit dem Protein bzw. direkt nach der Rückspül-Sequenz ermittelt wurden.

3.2.13 Untersuchung des Foulingverhaltens bei der Trennung von Emulsionen

Die Untersuchung des Foulingverhaltens erfolgte bei 1 bar Transmembrandruck im „Dead-End“ Betrieb in einer Rührzelle aus Glas (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland). Die Wasser-in-Dodecan und Dodecan-in-Wasser-Emulsionen wurden vor der Untersuchung hergestellt. Dazu wurde die zu dispergierende Phase mit einem Massenanteil von 1% zu der kontinuierlichen Phase gegeben, die bereits den Emulgator enthält. Als Emulgator kam für Dodecan-in-Wasser-Emulsionen Natriumdodecylsulfat ($\gamma=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) und für Wasser-in-Dodecan-Emulsionen PS80/SPAN®80 ($\gamma=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) zum Einsatz. Das jeweilige System wurde anschließend für 24 h gerührt (1100 rpm).

Zu Beginn wurde von der jeweiligen Membran der Permeat-Volumenstrom ($\Delta V_{\text{Permeat}} \cdot \Delta t^{-1}$) der reinen kontinuierlichen Phase der Emulsion (reines Dodecan respektive Wasser) über einen Zeitraum von 30 Minuten bei einem TMP von $\Delta p=1$ bar gravimetrisch ermittelt. Unter Berücksichtigung der Membranfläche ($A_{\text{Membran}}=3,1 \text{ cm}^2$) wurde anschließend die Permeanz gemäß Gleichung 3.1 berechnet. In der Folge wurden das Foulingverhalten und die Emulsions-Separationsleistung über einen Zeitraum von 2 h bei einem TMP von $\Delta p=1$ bar

untersucht. Hierzu wurde in regelmäßigen Abständen die Permeanz wie zuvor bestimmt. Der in die Messzelle integrierte Magnetrührstab ermöglichte unter Verwendung eines Magnetrührers die stetige Durchmischung des Feed-Volumens (1100 rpm) während des Versuches. Die Ermittlung des Wasseranteils im Permeat erfolgte mittels Karl-Fischer-Titration (s. Abschnitt 3.2.14) während der Dodecananteil im Permeat durch DSC-Messungen bestimmt wurde (s. Abschnitt 3.2.3). Um eine Veränderung der Feed-Zusammensetzung mit dem Fortschreiten der Messung zu verhindern, wurde das Permeat dem Feed wieder zugeführt. Auf der Grundlage der Permeanz, welche mit der reinen kontinuierlichen Phase bestimmt wurde ($L_{v.E.}$), und der Permeanz, die am Ende des Emulsion-Trennversuches ermittelt wurde ($L_{n.E.}$), erfolgte die Berechnung des Kennwerts R_t (Total fouling ratio) gemäß Gleichung 3.8.

$$R_t = 1 - \frac{L_{n.E.}}{L_{v.E.}} \quad 3.8$$

3.2.14 Karl-Fischer-Titration

Die Bestimmung des Wassergehalts in Lösungsmitteln erfolgte mit dem Titrationssystem Metrohm 684 KF Coulometer (Metrohm, Filderstadt, Deutschland). In Abhängigkeit des zu erwartenden Wassergehaltes wurden 100-500 mg der Probe in die Analysenkammer injiziert.

3.2.15 Rheologische Untersuchungen

Die Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA) der PET-Folie, die für Heißprägelithographie-Versuche verwendet wurde (s. Abschnitt 3.3.2), erfolgte mit einem ARES Rheometer (TA Instruments, New Castle, USA). Vor der Messung wurde die Probe im Vakuum bei 90 °C getrocknet und anschließend auf die Dimensionen der Probenaufnahme zugeschnitten (rechteckiger Film; Länge 22,5 mm, Breite 8,2 mm). Die Messung wurde unter Stickstoffatmosphäre in dem Temperaturbereich von 25 °C bis 180 °C mit einer Heizrate von 1 K·min⁻¹ und einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt.

Für die rheologische Untersuchung des PDMS-Präpolymers, mit dem Versuche zur Herstellung von Negativ-Strukturen erfolgten (s. Abschnitt 3.3.1), wurde das Rheometer MCR 502 (Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland) mit einer Platte-Platte Geometrie (25 mm Durchmesser, 300 µm Spalt) verwendet. Die Messung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 60 °C und einer Kreisfrequenz von 0,1 rad·s⁻¹.

3.2.16 Herstellung von Polymerfilmen

Um die Morphologie der Blockcopolymere im Bulk-Zustand mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersuchen zu können, wurden dünne Filme der entsprechenden Polymere präpariert.

Hierzu wurde eine verdünnte Lösung des Polymers ($\gamma = 60 - 70 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) hergestellt und in eine Teflonform überführt. In einem zunächst mit Lösungsmitteldämpfen gesättigten, leicht geöffneten Exsikkator wurde das Lösungsmittel über einen Zeitraum von zwei bis drei Wochen bei Raumtemperatur langsam verdampft. Der Polymerfilm wurde aus der Teflonform gelöst, zuerst bei RT im Vakuum für 12 h getrocknet und anschließend getempert. Hierzu wurde die Temperatur über einen Zeitraum von drei Tagen auf einen Endwert von 130 °C (PαMS-*b*-P4VP) bzw. 170 °C (P4MS-*b*-P4VP) erhöht. Die Endtemperatur wurde für 12 h gehalten und die Filme in der Folge langsam auf RT abgekühlt.

Die Filmherstellung für die Kontaktwinkelbestimmung an PS und P4VP wurde analog durchgeführt.

3.2.17 Herstellung von Blockcopolymermembranen

Die Herstellung von Blockcopolymermembranen erfolgte mit dem Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparationsprozess.

Zu Beginn des Herstellungsprozesses wurde eine Polymergießlösung hergestellt. Hierzu wurde eine definierte Masse des jeweiligen Blockcopolymers vorgelegt und anschließend das Lösungsmittelgemisch hinzugegeben. Bei allen Zusammensetzungsangaben handelt es sich um Massenanteile. Die Reihenfolge der Lösungsmittelzugabe ergab sich dabei aus den Dampfdrücken der Lösungsmittel, wobei jenes mit dem niedrigsten Dampfdruck zuerst zugegeben wurde. Die Polymergießlösung wurde gerührt, bis eine makroskopisch homogene Lösung erhalten wurde. Um vor dem Gießprozess eingeschlossene Luft aus der Polymerlösung zu entfernen, wurde diese für circa eine Stunde ruhen gelassen.

Zur Herstellung der Blockcopolymermembran wurde eine haus-eigen entwickelte Ziehmaschine (schematische Darstellung in Abbildung 3.2) verwendet. Als Trägermaterial für die Polymermembran diente ein Polyestervlies. Mithilfe einer Rakel wurde ein dünner Film der Polymerlösung auf dem Vlies erzeugt, wobei die Schichtdicke des Films über die Spaltbreite der Rakel in einem Bereich von 50 µm bis 200 µm frei eingestellt werden konnte. Durch den stufenlos regelbaren Motor, der die Aufwickelrolle antreibt, konnte die Abdampfzeit vor dem Erreichen des Nicht-Lösungsmittelbades in einem Bereich von 5 s bis 40 s eingestellt werden. Um einen vollständigen Lösungsmittelaustausch über den gesamten Querschnitt des

Polymerfilms sicherzustellen, wurde die Membran für mindestens 60 Minuten im Fällbad belassen.

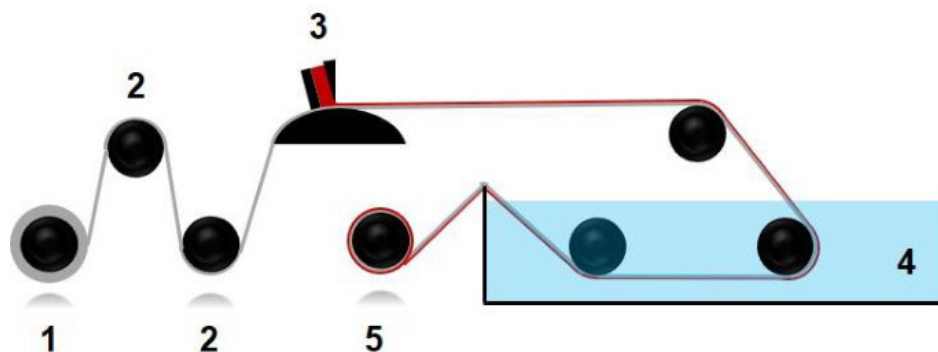


Abbildung 3.2. Schematische Darstellung der Membranziehmaschine mit dem Trägervlies, das auf der Vorratsrolle (1) aufgewickelt ist. Das Vlies wird über Umlenkrollen (2) bis zu der Rakel (3) geführt und an dieser Stelle mit der Polymergießlösung in der gewünschten Dicke beschichtet. Nach einer definierten Abdampfzeit wird das mit Polymer beschichtete Vlies in das Nicht-Lösungsmittelbad (Fällbad) geführt (4). Der Antrieb des Vlieses erfolgt über eine motorgetriebene Aufwickelrolle (5).

Neben den genannten Parametern wurden während des Herstellungsprozesses die folgenden Kenngrößen dokumentiert: Die Zusammensetzung des Blockcopolymers, dessen Anteil an der Polymergießlösung, die Lösungsmittelzusammensetzung in der Gießlösung, das verwendete Nicht-Lösungsmittel und dessen Temperatur sowie die Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit. Die hergestellten Membranen wurden zunächst bei Umgebungsbedingungen und anschließend bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

3.3 Methoden zur Herstellung von Replikaten

3.3.1 Herstellung von Negativ-Strukturen mit Poly(dimethylsiloxan)

Zu 1,70 g Trimethylsilyl-terminiertem Poly(dimethylsiloxan-*co*-methylvinylsiloxan) ($M=28000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 60,70 μmol) wurden 0,20 mg 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan (0,58 μmol) sowie 0,40 mg Platin-Divinyltetramethyldisiloxan Komplex (2% Pt in Xylol, entspricht 0,79 μg Pt) gegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und anschließend im Vakuum entgast. Nach der Zugabe von 0,50 g Trimethylsilyl-terminiertem Poly(methylhydrosiloxan-*co*-dimethylsiloxan) ($M=2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 0,25 mmol) wurde die Präpolymermischung für 15 min unter Rühren im Vakuum entgast und in der Folge für Versuche zur Herstellung von Negativ-Strukturen verwendet. Als Master dienten PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen. Die im weiteren Verlauf verwendeten

Bezeichnungen der Blockcopolymere enthalten den Massenanteil des jeweiligen Blocks im Polymer als tiefgestellte Zahl und die zahlenmittlere Gesamtmolmasse, ausgedrückt in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, als hochgestellte Zahl.

Methode 1

Auf die Oberfläche einer getrockneten $\text{PS}_{78,6}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,4}^{190}$ Blockcopolymermembran (60 °C, im Vakuum) wurde mittels einer Handrakel eine 300 μm dicke Schicht des PDMS-Präpolymers aufgetragen und dieses für 1 h bei 60 °C im Vakuum gehärtet. Darauf wurde ein dünnes Glas (Stärke 100 μm) als Support, beschichtet mit 100 μm des Präpolymers, so positioniert, dass ein vollständiger Kontakt zwischen den PDMS-Schichten vorlag. Anschließend erfolgte die Härtung für 24 h bei 60 °C im Vakuum. Das glasverstärkte PDMS-Negativ wurde bei 60 °C vorsichtig von der Membran abgezogen.

Methode 2

Dünne Gläser (Stärke 100 μm , Länge 76 mm, Breite 24 mm) wurden zunächst durch Spülen mit Aceton und *n*-Heptan gereinigt. Das Präpolymer wurde in *n*-Heptan gelöst, sodass Lösungen mit Massenanteilen an Präpolymer zwischen 0,3% und 7,0% resultierten. Die Beschichtung der Deckgläser erfolgte mittels Dip-Coating. Dazu wurden die Gläser vollständig in die jeweilige Lösung getaucht und innerhalb von 5 s mit gleichbleibender Geschwindigkeit so aus der Lösung gezogen, dass sich die Glasoberfläche möglichst senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche befand. Das Verdampfen des Lösungsmittels erfolgte im Vakuum bei Raumtemperatur.

Die getrocknete $\text{PS}_{78,6}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,4}^{190}$ Blockcopolymermembran (60 °C, im Vakuum) wurde in der Folge so auf das mit Präpolymer beschichtete Glas gelegt, dass die Oberseite der Membran in Richtung des PDMS-Präpolymers wies. Die Dimensionen des Glases und der Membran wurden für die Versuche stets abgestimmt, um eine Überlappung zu vermeiden. Die Membran wurde mit einem Gewicht beschwert, um den Kontakt zu verbessern, und das Präpolymer in der Folge bei 60 °C im Vakuum für 24 h ausgehärtet. Das glasverstärkte PDMS-Negativ wurde bei 60 °C vorsichtig von der Membran abgezogen.

3.3.2 Heißprägelithografie mit Poly(ethylenterephthalat)

Die Heißprägelithografie erfolgte mit einer PET-Folie von GoodFellows (PET ES301445) in einer beheizbaren 2-Säulen Laborpresse von P/O/Weber Laborpresstechnik (PW 10 H, Remshalden, Deutschland). Die Master-Membran und die PET-Folie wurden auf eine Fläche von (5 x 5) cm^2 zugeschnitten und die PET-Folie auf die abzubildende Oberseite der Master-

Membran gelegt. Beides wurde im Anschluss zwischen den Druckplatten der Presse, die im Vorfeld auf 95 °C temperiert wurde, positioniert. Aus der in der Folge applizierten Presskraft von 5 kN und der Fläche der Membran/PET-Folie ergibt sich ein Druck von 20 bar. Nach 3 min wurde die Temperatur durch Abkühlen gegen die Umgebung auf 50 °C reduziert und die Membran/PET-Folie aus der Presse entnommen.

3.3.3 Nanoprägelithografie mit Fieldschem Metall

Die Versuche zur Herstellung von Negativ-Strukturen mit Fieldschem Metall (51% Indium, 32,5% Bismut und 16,5% Zinn; Angaben stellen Massenanteile dar) wurden aufgrund der Anforderungen an die Druckstabilität in einer Gaspermeationszelle aus Edelstahl durchgeführt. Eine Probe der getrockneten Master-Membran (Durchmesser 25 mm, getrocknet für 24 h bei 60 °C im Vakuum) wurde zunächst mit der Unterseite auf einer Poly(acrylnitril) (PAN) Membran (Durchmesser 25 mm) platziert, die bei allen Versuchen als Support verwendet wurde (s. Abschnitt 10.5). Die Membranen wurden anschließend zusammen mit dem entsprechenden Dichtungsring auf einem Sintermetall in dem unteren Teil der Zelle positioniert. Um möglichst homogen Negativ-Strukturen herzustellen, ist es entscheidend, dass die Membranen glatt und ohne Falten in die Zelle eingelegt werden. Der untere Teil der Zelle wurde mittels einer Heizplatte auf die jeweilige Versuchstemperatur erwärmt. Die Korrelation zwischen der Temperatur der Membranen in der Zelle und der Temperatur der Heizplatte wurde in Vorversuchen mit einem Thermoelement ermittelt. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wurden vorsichtig circa 10 mL des flüssigen Fieldschen Metalls auf die Membran gegeben und die Zelle verschlossen. In der Folge wurde die Gaspermeationszelle langsam mit Stickstoffgas aus einer Druckgasflasche beaufschlagt und auf diese Weise die gewünschte Druckdifferenz erzeugt. Die Zelle wurde unter diesen Bedingungen für 30 min belassen. Ohne die Druckdifferenz zu verringern wurde das System anschließend gegen Umgebungsbedingungen abgekühlt und das feste Metall entnommen. Sofern nicht anders vermerkt, erfolgte das Ablösen der an dem Metall haftenden Membranen unter dem mehrmaligen Einsatz von Chloroform und *N,N*-Dimethylformamid. Vor der weiteren Charakterisierung wurden die Proben bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Ein Teil der PS-*b*-P4VP Membranen wurde vor der Lithographie mit einer wässrigen Lösung aus Indium(III)chlorid (Massenanteil 0,1%) behandelt. Die Membranprobe wurde zunächst für 1 h in der Lösung geschüttelt (Laborschüttler K30-300, Incutec, Mössingen, Deutschland) und dann drei Mal mit Wasser gespült. Anschließend erfolgte die Trocknung der Membran für 72 h bei 60 °C im Vakuum.

3.3.4 Herstellung eines Replikats mittels Rotationsbeschichtung auf der Grundlage eines Negativs aus Fieldschem Metall

Das Replikat-Material wurde mittels Rotationsbeschichtung auf das aus Fieldschem Metall hergestellte Negativ aufgebracht. Das Replikat-Material wurde unter Rühren in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Das Negativ wurde zunächst durch ein Sauerstoffplasma (30 s) gereinigt. Anschließend wurden 500 μL der zuvor filtrierten Polymerlösung auf das Metall aufgegeben und die Rotation gestartet ($U=3000 \text{ min}^{-1}$). Die Rotation wurde für 180 s aufrechterhalten. Die Probe wurde für 1 h bei Umgebungsbedingungen und dann für 3 h bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

3.3.5 Herstellung eines Replikats durch kontrolliertes Verdampfen einer Polymerlösung auf der Grundlage eines Negativs aus Fieldschem Metall

Das Replikat-Material (Polymer) wurde durch kontrolliertes Verdampfen einer verdünnten Polymerlösung auf das aus Fieldschem Metall hergestellte Negativ aufgebracht. Das Replikat-Material wurde unter Rühren in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Das Negativ wurde zunächst durch ein Sauerstoffplasma (30 s) gereinigt. Anschließend wurden je nach Größe des Negativs 100-500 μL der zuvor filtrierten Polymerlösung auf das Metall aufgegeben. Das kontrollierte Verdampfen des Lösungsmittels erfolgte in einem zunächst mit Lösungsmitteldämpfen gesättigten Exsikkator. Die Probe wurde für 3 h bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

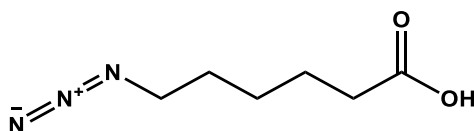
3.3.6 Trennung des Replikats von dem Negativ aus Fieldschem Metall

Das Ablösen des Replikats von dem Negativ aus Fieldschem Metall erfolgte in einem Wasserbad bei 65 °C. Die Replikat/Negativ-Probe wurde dazu in einer mit Reinstwasser ($\kappa=0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) gefüllten Schale langsam erwärmt. Die Wassertemperatur wurde mittels Temperaturfühler in unmittelbarer Nähe zu der Probe gemessen. Optional wurde das Ablösen durch die Einwirkung von Ultraschall unterstützt. Das Replikat wurde nach dem Schmelzen des Metalls vorsichtig auf einen Si-Wafer übertragen und mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

3.4 Synthese „Click“-reaktiver Verbindungen

3.4.1 Synthese von 1-(6-[[2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethyl]amino]-6-oxohexyl)triazol-1,2-dien-2-ium (Azid-modifiziertem Dopamin)

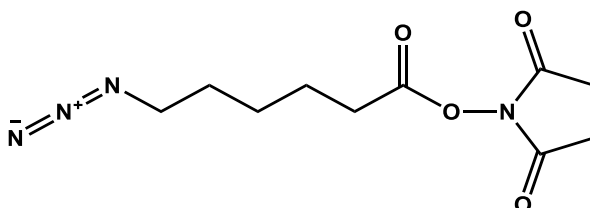
3.4.1.1 Umsetzung von 6-Bromhexansäure mit Natriumazid



Zu einer Lösung aus 6-Bromhexansäure (7,98 g, 0,04 mol) in 120 mL DMF wurden 5,60 g (0,09 mol) Natriumazid hinzugefügt. Die entstandene Suspension wurde für 18 h bei 95 °C gerührt. In der Folge wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in 150 mL Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde drei Mal mit je 50 mL Wasser extrahiert und anschließend über Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Die wässrige Phase wurde verworfen. Die Lösung wurde im Vakuum eingengt und Lösungsmittelreste im Feinvakuum (60 °C) weitestgehend entfernt. Das Produkt, 6-Azidohexansäure, fiel als gelbe, ölige Flüssigkeit an (5,74 g, 89%) und wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 3,30-3,27 (t, 2H), 2,39-2,36 (t, 1,9H), 1,71-1,60 (m, 4H), 1,47-1,41 (m, 2H)

3.4.1.2 Umsetzung von 6-Azidohexansäure zum NHS-Aktivester

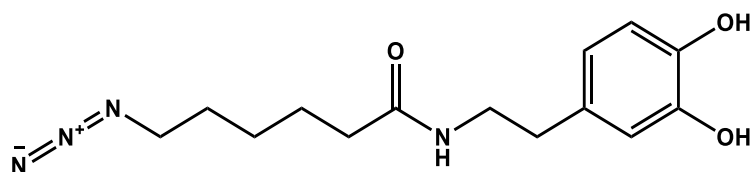


0,93 g 6-Azidohexansäure (5,92 mmol) sowie 1,17 g *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N*-ethylcarbodiimidhydrochlorid (6,10 mmol) wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde *N*-Hydroxysuccinimid (0,68 g, 5,92 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. In der Folge wurde die Reaktionslösung drei Mal mit je 10 mL Wasser extrahiert und anschließend über Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Die wässrige Phase wurde verworfen. Das Lösungsmittel wurde bei

60 °C zunächst im Grobvakuum und dann im Feinvakuum entfernt. 6-Azidohexansäure *N*-Hydroxysuccinimid-Ester (1,26 g, 85%) wurde in Form einer gelben Flüssigkeit erhalten. Das Produkt wurde mittels ¹H-NMR charakterisiert.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3,31-3,28 (t, 2,1H), 2,84 (s, 4H), 2,65-2,62 (t, 2H), 1,82-1,76 (m, 2H), 1,67-1,61 (m, 2,2H), 1,54-1,48 (m, 2H)

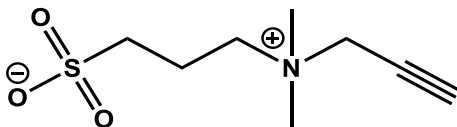
3.4.1.3 Umsetzung des 6-Azidohexansäure *N*-Hydroxysuccinimid-Esters mit Dopaminhydrochlorid



0,30 g Dopaminhydrochlorid (1,60 mmol) wurden in 25 mL Methanol gelöst. Die in der Lösung enthaltenen Gase wurden unter Verwendung der „Freeze-pump-thaw“ Methode gegen Argon ausgetauscht. Anschließend wurden 0,21 g Triethylamin (2,10 mmol) sowie 0,37 g 6-Azidohexansäure *N*-Hydroxysuccinimid-Ester (1,40 mmol) im Argon-Gegenstrom hinzugefügt. Die entstandene Lösung wurde mittels „Freeze-pump-thaw“ Methode entgast und der Druckausgleich mit Argon hergestellt, bevor die Lösung bei Raumtemperatur für 18 h gerührt wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in 100 mL Dichlormethan gegossen, die organische Phase zunächst zwei Mal mit je 30 mL Wasser extrahiert und dann über Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. In der Folge wurde das Lösungsmittel bei 60 °C zunächst im Grobvakuum und dann im Feinvakuum entfernt. Das Produkt, 1-(6-[[2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethyl]amino]-6-oxohexyl)triaz-1,2-dien-2-ium (in der Folge als Azid-modifiziertes Dopamin oder Dop-N₃ bezeichnet), wurde in Form einer gelben, leicht viskosen Flüssigkeit erhalten (0,33 g, 78%) und mittels ¹H-NMR charakterisiert.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 8,68 (s, 2H), 7,82-7,79 (t, 1H), 6,65-6,63 (d, 1H), 6,59 (d, 1H), 6,44-6,42 (m, 1H), 3,30-3,28 (t, 2,1H), 3,21-3,17 (m, 2H), 2,54-2,52 (d, 2H), 2,07-2,04 (t, 2H), 1,53-1,49 (m, 4H), 1,29-1,25 (m, 2H)

3.4.2 Synthese von 3-(Dimethyl(prop-2-yn-1-yl)ammonium)propan-1-sulfonat



1,5 g 3-Dimethylamino-1-propin (18,0 mmol) sowie 2,0 g 1,3-Propansulton (16,4 mmol) wurden in 10 mL Ethylacetat gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei 60 °C gerührt, wobei mit fortschreitender Reaktionszeit ein weißer Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, drei Mal mit je 10 mL Ethylacetat gewaschen und anschließend bei 40 °C im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt (2,7 g, 80%) wurde in Form eines weißen Feststoffs erhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , δ ppm): 4,22 (s, 2H), 3,57-3,53 (m, 2H), 3,22-3,20 (m, 1H), 3,15-3,14 (d, 6,1H), 2,95-2,92 (m, 2,1H), 2,22-2,15 (m, 2,1H)

3.5 Methoden zur Postfunktionalisierung von Blockcopolymermembranen

3.5.1 Beschichtung von Blockcopolymermembranen mit Polydopamin und dessen Derivaten

Die Beschichtung von kreisförmigen $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}$ ¹⁹⁷ Membranstamps ($A_{\text{Membran}}=3,1 \text{ cm}^2$) mit Azid-funktionalisiertem Dopamin (Dop- N_3)/Dopaminhydrochlorid (Gesamtkonzentration $\gamma=2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) erfolgte in einer mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) versetzten Mischung aus Ethanol/Wasser (1:1, v/v, pH=8,5). Um eine ausreichende Sauerstoffzufuhr zu gewährleisten, wurde die Beschichtung der Membranen auf einem Laborschüttler (K30-300, Incutec, Mössingen, Deutschland) in unverschlossenen Gefäßen durchgeführt. Das Verhältnis von Dop- N_3 zu Dopaminhydrochlorid wurde ebenso wie die Beschichtungszeit variiert. Die Membranstamps wurden nach dem Beschichtungsvorgang drei Mal mit einer Mischung aus Ethanol/Reinstwasser ($\kappa=0,055 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) gespült und vor der weiteren Verwendung für 24 h bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

3.5.2 “Click”-Reaktion an Poly(Dop-N₃/dopamin)-beschichteten PS-*b*-P4VP Membranen

An den mit Poly(Dop-N₃/dopamin) beschichteten Membranen wurde die „Click“-Reaktion mit 3-(Dimethyl(prop-2-in-1-yl)ammonium)propan-1-sulfonat (PDMAPS) oder 1-Nonin durchgeführt.

Die Reaktion mit PDMAPS (29,70 mg, 0,14 mmol) wurde in 10 mL Reinstwasser ($\kappa = 0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) an den zuvor mit Ethanol benetzten Membranen durchgeführt. Für die Reaktion mit 1-Nonin (18,00 mg, 0,14 mmol) kamen 10 mL einer Mischung aus Ethanol/Reinstwasser zum Einsatz. Zu der jeweiligen Lösung wurden schrittweise Natriumascorbat (14,50 mg, 73,20 μmol), *N,N,N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin (1,27 mg, 7,32 μmol) und Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat (1,83 mg, 7,32 μmol) hinzugefügt. Um den Sauerstoff zu verdrängen, wurde während der Zugabe der Reagenzien Stickstoffgas durch die Lösung geleitet. In der Folge wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur für 18 h geschüttelt und die Membranen anschließend gespült. Bei Membranen, die mit 1-Nonin modifiziert wurden, fand eine Mischung aus Ethanol/Reinstwasser (1:1, v/v) Verwendung. Erfolgte die Funktionalisierung mit PDMAPS, wurden die Membranen drei Mal mit Reinstwasser gespült. Zudem wurde jede Membran zunächst drei Mal mit je 10 mL EDTA-Lösung (1 mM) und abschließend mit Reinstwasser gespült. Vor der weiteren Verwendung wurden die Stamps für 24 h bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

3.5.3 Silanisierung von aluminiumoxidbeschichteten Blockcopolymermembranen

Die Funktionalisierung von PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Blockcopolymermembranen, die zuvor mittels Atomlagenabscheidung (engl. *atomic layer deposition*, ALD) mit 10 nm Aluminiumoxid (Al₂O₃) beschichtet wurden, erfolgte mit den Silanen Trichlor(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl)silan und *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamintriessigsäure Trinatriumsalz.

Die Silanisierung mit Trichlor(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl)silan erfolgte in der Gasphase. Die Membran wurde dazu zunächst in einem leeren Exsikkator, der als Reaktionsgefäß diente, bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Nach dem Abkühlen wurden 20 μL (52 mmol) des Silans in den Exsikkator gegeben und ein Vakuum von 100 mbar erzeugt. Die Reaktion erfolgte für 3 h bei Raumtemperatur. Die Membran wurde anschließend im Vakuum für 24 h bei 60 °C gelagert.

Die Reaktion mit *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamintriessigsäure Trinatriumsalz wurde in einer wässrigen Lösung (pH=8) durchgeführt. 25 mg (53 mmol) des Silans wurden in 10 mL Reinstwasser ($\kappa = 0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) gelöst, in eine Petrischale aus PS gegeben und die Membran

für 3 h in dieser Lösung geschüttelt (K30-300, Incutec, Mössingen, Deutschland). Um überschüssiges Silan zu entfernen, wurde die Membran in der Folge in 3 x 10 mL Reinstwasser für jeweils 10 min geschüttelt. Anschließend wurde sie im Vakuum für 24 h bei 60 °C getrocknet.

4. Isoporöse, integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen aus Poly(4-methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) und Poly(α -methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin)

4.1 Einleitung

Integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen zeichnen sich durch eine dünne, trennaktive Schicht mit hoher Porosität und gleichzeitig enger Porengrößenverteilung aus, die durch eine schwammartige Unterstruktur gestützt wird. Darauf basierend kann für Blockcopolymermembranen ein Rückhalteverhalten mit einem scharfen Molmassengrenzwert bei vergleichsweise hoher Permeanz erwartet werden.

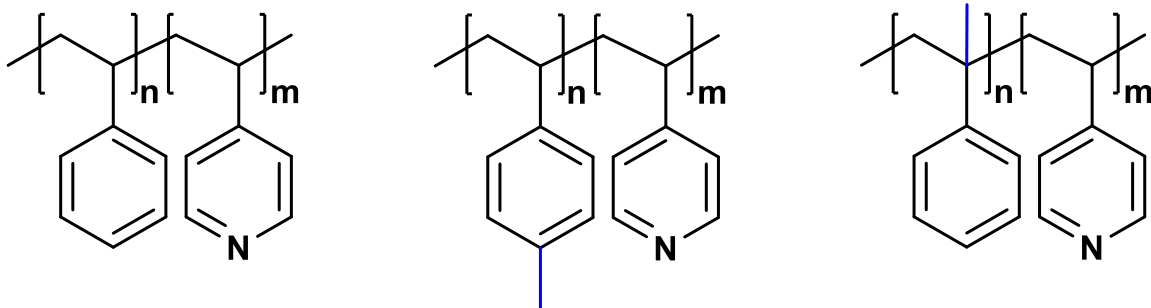


Abbildung 4.1. Chemische Strukturen von PS-*b*-P4VP (links), P4MS-*b*-P4VP (mittig) und P α MS-*b*-P4VP (rechts).

Neben diesen Kennwerten einer Ultrafiltrationsmembran sind auch die thermische und chemische Stabilität des Membranmaterials, insbesondere des matrixbildenden Blocks, ein wichtiges Kriterium. So sind beispielsweise Membranen, hergestellt aus Poly(styrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP), bis zu einer Temperatur von circa 100 °C stabil, wobei die Glasübergangstemperatur des matrixformenden Poly(styrol)-Blocks ($T_{g, PS} = 100$ °C) die thermische Stabilität begrenzt.^[7]

In diesem Kapitel wird die Entwicklung von isoporösen, integral-asymmetrischen Blockcopolymermembranen aus den Diblockcopolymeren Poly(4-methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (P4MS-*b*-P4VP) und Poly(α -methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (P α MS-*b*-P4VP) und deren Einfluss auf die thermische Stabilität der Membranen diskutiert. Die chemischen Strukturen von P4MS-*b*-P4VP und P α MS-*b*-P4VP sind in Abbildung 4.1 der chemischen Struktur von PS-*b*-P4VP gegenübergestellt. Die beiden neuen Polymersysteme unterscheiden sich von PS-*b*-P4VP demnach lediglich durch eine zusätzliche Methylgruppe. Im Fall von P4MS befindet sich die Methylgruppe in *para*-Position am sterisch anspruchsvollen Phenylrest. Im Vergleich zu PS zeigt P4MS eine höhere Glasübergangstemperatur während der Einfluss der zusätzlichen Gruppe auf die Anordnung der Polymerketten und somit auf die

Dichte im Vergleich zu PS gering ist (s. Tabelle 4.1). Im P α MS ist die Methylgruppe in α -Position am Polymerrückgrat lokalisiert. Die dadurch signifikant herabgesetzte Flexibilität der Polymerketten ist in der gegenüber PS deutlich höheren Glasübergangstemperatur zu erkennen.

Tabelle 4.1. Übersicht über die Glasübergangstemperatur T_g , die Dichte ρ , den Löslichkeitsparameter δ nach Hildebrandt und das mittlere Segmentvolumen V_0 der Homopolymere PS, P4MS und P α MS.

	PS	P4MS	P α MS	P4VP
Glasübergangstemperatur T_g [°C]	100 [8]	111 [8]	171 [9]	146 [110]
Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1,05 [111]	1,04 [112]	1,07 [111]	1,15 [113]
Löslichkeitsparameter nach Hildebrandt δ [MPa ^{1/2}]	18,7 [114]	19,3 [115]	18,6 [9]	21,8 [116, 117]
Mittleres Segmentvolumen V_0 [cm ³ ·mol ⁻¹]	99,2	113,6	110,4	91,4

In Tabelle 4.1 sind die Löslichkeitsparameter nach Hildebrandt aufgeführt. Diese erlauben eine erste Abschätzung des Löslichkeitsverhaltens des jeweiligen Polymers. Zudem kann auf deren Grundlage die Berechnung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ für das jeweilige Blockcopolymer erfolgen.^[20] Die Wechselwirkungsparameter wurden gemäß den Gleichungen 4.1 bis 4.3 berechnet (detaillierte Beschreibung in Abschnitt 10.2).

$$\chi_{A,B} = \frac{V_0}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad 4.1$$

wobei

$$V_0 = \frac{V_{0,A} + V_{0,B}}{2} \quad 4.2$$

$$V_{0,A} = \frac{M_A}{\rho_A} \quad \text{bzw.} \quad V_{0,B} = \frac{M_B}{\rho_B} \quad 4.3$$

Der literaturbekannte Wechselwirkungsparameter für PS-*b*-P4VP sowie die für P4MS-*b*-P4VP und P α MS-*b*-P4VP berechneten Werte sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2. Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter der synthetisierten Diblockcopolymere.

	PS- <i>b</i> -P4VP	P4MS- <i>b</i> -P4VP	P α MS- <i>b</i> -P4VP
Wechselwirkungsparameter χ	0,35 [110]	0,26	0,42

Auf der Grundlage dieser Werte ist bei gleichem Polymerisationsgrad für das System P4MS-*b*-P4VP ein geringerer und für das System PaMS-*b*-P4VP ein höherer Entmischungsgrad als bei PS-*b*-P4VP zu erwarten.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Bestimmung der Molmasse und der Zusammensetzung der verwendeten Diblockcopolymere

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diblockcopolymere wurden von Brigitte Lademann durch anionische Polymerisation am Institut für Polymerforschung des Helmholtz-Zentrums Geesthacht hergestellt.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der synthetisierten Diblockcopolymere erfolgte mittels ^1H -NMR Spektroskopie. Die Präkursoren der Blockcopolymere, der jeweilige P4MS- bzw. PaMS-Block, wurden mittels GPC hinsichtlich der Molmasse analysiert. Da hierbei eine Kalibrierung auf der Grundlage von Poly(styrol)-Standards verwendet wurde, stellen die ermittelten Werte lediglich Näherungen dar. Die zahlenmittlere Gesamtmolmasse (M_n) eines Blockcopolymers wurde dann unter Berücksichtigung der Präkursor-Molmasse und der aus der ^1H -NMR Spektroskopie ermittelten Zusammensetzung berechnet. In Tabelle 4.3 sind die ermittelten Kenngrößen der verwendeten Blockcopolymere aufgeführt.

Tabelle 4.3. Übersicht über die zahlenmittlere Gesamtmolmasse M_n , die Zusammensetzung, den Dispersitätsindex $\bar{D}$ und die Bezeichnung der verwendeten Blockcopolymere.

Polymer	M_n [kg·mol ⁻¹]	Massenanteil		$\bar{D}$	Bezeichnung
		P4MS/PaMS [%]	P4VP [%]		
P4MS- <i>b</i> -P4VP	83	80,5	19,5	1,06	P4MS _{80,5} - <i>b</i> -P4VP _{19,5} ⁸³
P4MS- <i>b</i> -P4VP	164	81,0	19,0	1,10	P4MS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ¹⁶⁴
PaMS- <i>b</i> -P4VP	81	78,1	21,9	1,06	PaMS _{78,1} - <i>b</i> -P4VP _{21,9} ⁸¹
PaMS- <i>b</i> -P4VP	103	78,0	22,0	1,05	PaMS ₇₈ - <i>b</i> -P4VP ₂₂ ¹⁰³
PaMS- <i>b</i> -P4VP	134	79,8	20,2	1,07	PaMS _{79,8} - <i>b</i> -P4VP _{20,2} ¹³⁴
PaMS- <i>b</i> -P4VP	270	74,5	25,5	1,22	PaMS _{74,5} - <i>b</i> -P4VP _{25,5} ²⁷⁰

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden für Blockcopolymere Bezeichnungen entsprechend Tabelle 4.3 verwendet. Diese enthalten den Massenanteil des jeweiligen Blocks im Polymer

als tiefgestellte Zahl und die zahlenmittlere Gesamtmolmasse, ausgedrückt in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, als hochgestellte Zahl.

Die verwendeten Blockcopolymere unterscheiden sich nur geringfügig hinsichtlich des P4VP-Massenanteils. Lediglich für das Polymer $\text{P}\alpha\text{MS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ wurde ein höherer Anteil von 25,5% ermittelt. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich bei der Molmasse.

4.2.2 Thermische Analyse

Die thermische Analyse der Blockcopolymere, hierbei insbesondere die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen, liefert einen Anhaltspunkt über die zu erwartende thermische Stabilität der Membranstruktur.

So zeigen Untersuchungen von Hahn *et al.* an verschiedenen Blockcopolymermembranen, darunter Membranen aus Poly(styrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) und Poly(*tert*-butylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (*PtBS-b-P4VP*), dass die Glasübergangstemperatur des matrixformenden Blocks die thermische Stabilität maßgeblich bestimmt.^[7] Für eine Membran aus *PS-b-P4VP* wurde nach zweistündiger Lagerung bei 110 °C eine Porenstruktur mit geweiteten Porenwänden beobachtet, während nach einer Lagerung bei 125 °C keinerlei Porenstruktur mehr erkennbar war. Diesen Effekt führen Hahn *et al.* auf das Erweichen der Poly(styrol)-Matrix ($T_{g, \text{PS}} = 100 \text{ °C}$) zurück. Des Weiteren konnte die Gruppe zeigen, dass Membranen aus *PtBS-b-P4VP* aufgrund der höheren Glasübergangstemperatur von Poly(*tert*-butylstyrol) ($T_{g, \text{PtBS}} = 147 \text{ °C}$) bei einer Temperatur von 125 °C stabil sind.^[7]

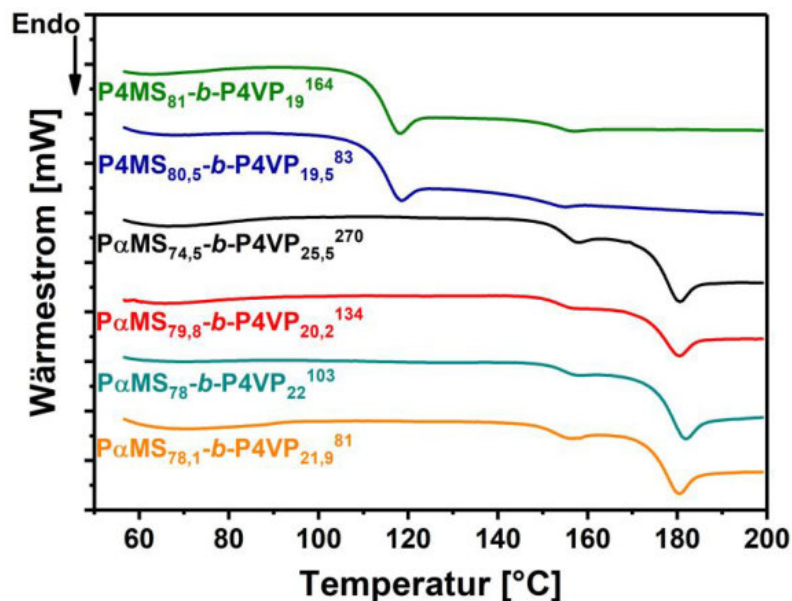


Abbildung 4.2. DSC-Thermogramme der verwendeten Diblockcopolymere. Die Messung erfolgte zwischen 50 °C und 200 °C mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere Poly(4-methylstyrol), Poly(α -methylstyrol) und Poly(4-vinylpyridin) geben einen Hinweis auf die zu erwartenden Werte für die Blockcopolymere (vgl. Tabelle 4.1). Die DSC-Thermogramme in Abbildung 4.2 zeigen für alle untersuchten Polymere zwei Glasübergänge. Dies ist ein Indiz dafür, dass die jeweiligen Blöcke innerhalb der Diblockcopolymere nicht miteinander mischbar sind und phasensepariert vorliegen.

In Tabelle 4.4 sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen aus den DSC-Messungen aufgeführt, die eine gute Übereinstimmung mit den Werten für das jeweilige Homopolymer zeigen. So wurden für die P4MS-Blöcke Glasübergangstemperaturen von 113-114 °C bestimmt, für den PaMS-Block in den entsprechenden Blockcopolymeren circa 176 °C ermittelt und die Bestimmung der Glasübergangstemperatur der P4VP-Blöcke ergab Werte zwischen 148 °C und 155 °C.

Tabelle 4.4. Glasübergangstemperaturen der P4MS-*b*-P4VP und PaMS-*b*-P4VP Diblockcopolymere.

Polymer	Glasübergangstemperatur T_g	
	P4MS/PaMS-Block [°C]	P4VP-Block [°C]
P4MS _{80,5} - <i>b</i> -P4VP _{19,5} ⁸³	113,3	148,6
P4MS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ¹⁶⁴	114,1	152,8
PaMS _{78,1} - <i>b</i> -P4VP _{21,9} ⁸¹	175,6	151,5
PaMS ₇₈ - <i>b</i> -P4VP ₂₂ ¹⁰³	176,2	152,8
PaMS _{79,8} - <i>b</i> -P4VP _{20,2} ¹³⁴	177,1	153,7
PaMS _{74,5} - <i>b</i> -P4VP _{25,5} ²⁷⁰	175,9	154,6

Aufgrund der ermittelten T_g -Werte kann im Vergleich zu Membranen aus PS-*b*-P4VP eine erhöhte thermische Stabilität, insbesondere der Membranen aus PaMS-*b*-P4VP Blockcopolymeren, erwartet werden.

4.2.3 Morphologie im Bulk-Zustand

Die Blockcopolymere wurden im Bulk-Zustand mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht, um einen Hinweis auf das Phasenseparationsverhalten und die im thermodynamischen Gleichgewicht gebildeten Morphologien zu erhalten.

Für die Untersuchungen wurden Filme der Blockcopolymere aus Lösungen durch kontrolliertes Verdampfen hergestellt, um einen Zustand nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht zu erreichen (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.2.16). Die Wahl des hierfür verwendeten Lösungsmittels ist entscheidend, da dieses einen Einfluss auf die gebildete Struktur haben

kann. So kann eine Selektivität des Lösungsmittels für einen der Blöcke zu einem verstärkten Quellen dieses Blocks und damit verbunden zu veränderten Volumenanteilen der Blöcke führen. Daraus kann eine Morphologie resultieren, die sich von jener im thermodynamischen Gleichgewicht unterscheidet.^[4] Die Güte eines Lösungsmittels für ein Polymer kann anhand der dreidimensionalen Löslichkeitsparameter nach Hansen abgeschätzt werden. Diese setzen sich aus einem dispersen und polaren Anteil sowie einem Anteil, der auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist, zusammen (s. Tabelle 4.5).^[118] Da für die Polymere P4MS und PaMS die dreidimensionalen Löslichkeitsparameter nicht literaturbekannt sind, wurden diese näherungsweise nach der Methode von Hoftyzer-Van Krevelen und nach der Methode von Hoy berechnet (s. Abschnitt 10.3).^[112]

Der Vergleich der Löslichkeitsparameter zeigt, dass Chloroform sowohl für P4MS/PaMS als auch für P4VP ein gutes Lösungsmittel darstellt. Die Herstellung der Filme aus den P4MS-*b*-P4VP und PaMS-*b*-P4VP Blockcopolymeren erfolgte daher mit Chloroform.

Tabelle 4.5. Dreidimensionale Löslichkeitsparameter nach Hansen für die verwendeten Polymere und Lösungsmittel; für P4MS und PaMS wurden die Werte näherungsweise mit der Methode von Hoftyzer-Van Krevelen und nach der Methode von Hoy berechnet und der Mittelwert gebildet.

	δ_t [MPa ^{1/2}]	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
P4MS	18,2	17,5	4,3	2,3
PaMS	17,8	16,8	3,8	3,8
P4VP ^[117, 119]	21,8	19,0	8,8	5,9
Chloroform ^[118]	19,0	17,8	3,1	5,7
THF ^[118]	19,4	16,8	5,7	8,0
DMF ^[118]	24,9	17,4	13,7	11,3

Die Bulk-Morphologien der Blockcopolymere wurden mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an ultradünnen Schnitten (ca. 50 nm) untersucht. Um den Kontrast zu erhöhen, wurden die Schnitte mit Ioddampf behandelt (s. Abschnitt 3.2.4). In den folgenden Abbildungen erscheinen die P4VP-Domänen dunkel, da das Iod selektiv mit dem P4VP-Block interagiert.

Morphologie von P4MS-*b*-P4VP Diblockcopolymeren im Bulk-Zustand

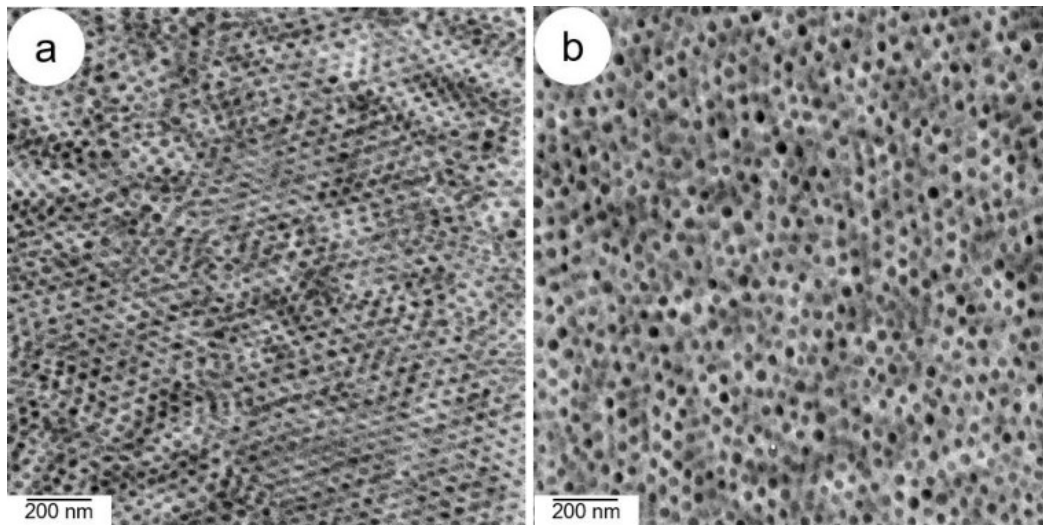


Abbildung 4.3. TEM-Aufnahmen an Filmen von (a) P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³ und (b) P4MS₈₁-*b*-P4VP₁₉¹⁶⁴, hergestellt aus Chloroform-Lösungen.

In Abbildung 4.3 sind die TEM-Aufnahmen der P4MS-*b*-P4VP Diblockcopolymere dargestellt. Für beide Polymere wird eine sphärische Struktur beobachtet. Der dunkel erscheinende P4VP-Block liegt in Form von Kugeln vor, die in eine hell erscheinende Matrix aus P4MS eingebettet sind. Die durchschnittliche Größe der P4VP-Domänen nimmt dabei mit steigender Molmasse des Blockcopolymers zu, wie anhand der mittels Bildanalyse bestimmten Werte in Tabelle 4.6 zu erkennen ist. Im Fall von P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³ ist in Teilen der Aufnahme eine hexagonale Anordnung der P4VP-Domänen erkennbar (Abbildung 4.3a). Diese Ordnung ist in der Aufnahme des P4MS₈₁-*b*-P4VP₁₉¹⁶⁴ weniger stark ausgeprägt (Abbildung 4.3b).

Tabelle 4.6. Durchmesser der P4VP-Domänen in den P4MS-*b*-P4VP Diblockcopolymeren.

	P4MS _{80,5} - <i>b</i> -P4VP _{19,5} ⁸³	P4MS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ¹⁶⁴
Durchmesser P4VP-Domänen* [nm]	23 ± 2	28 ± 3

* Die Bestimmung erfolgte durch Bildanalyse der TEM-Aufnahmen mit der Software ImageJ.

Für das System P4MS-*b*-P4VP ist die zuverlässige Aufstellung eines funktionalen Zusammenhangs zwischen der Größe der P4VP-Domänen und der Molmasse aufgrund der nicht ausreichenden Anzahl an Daten nicht möglich.

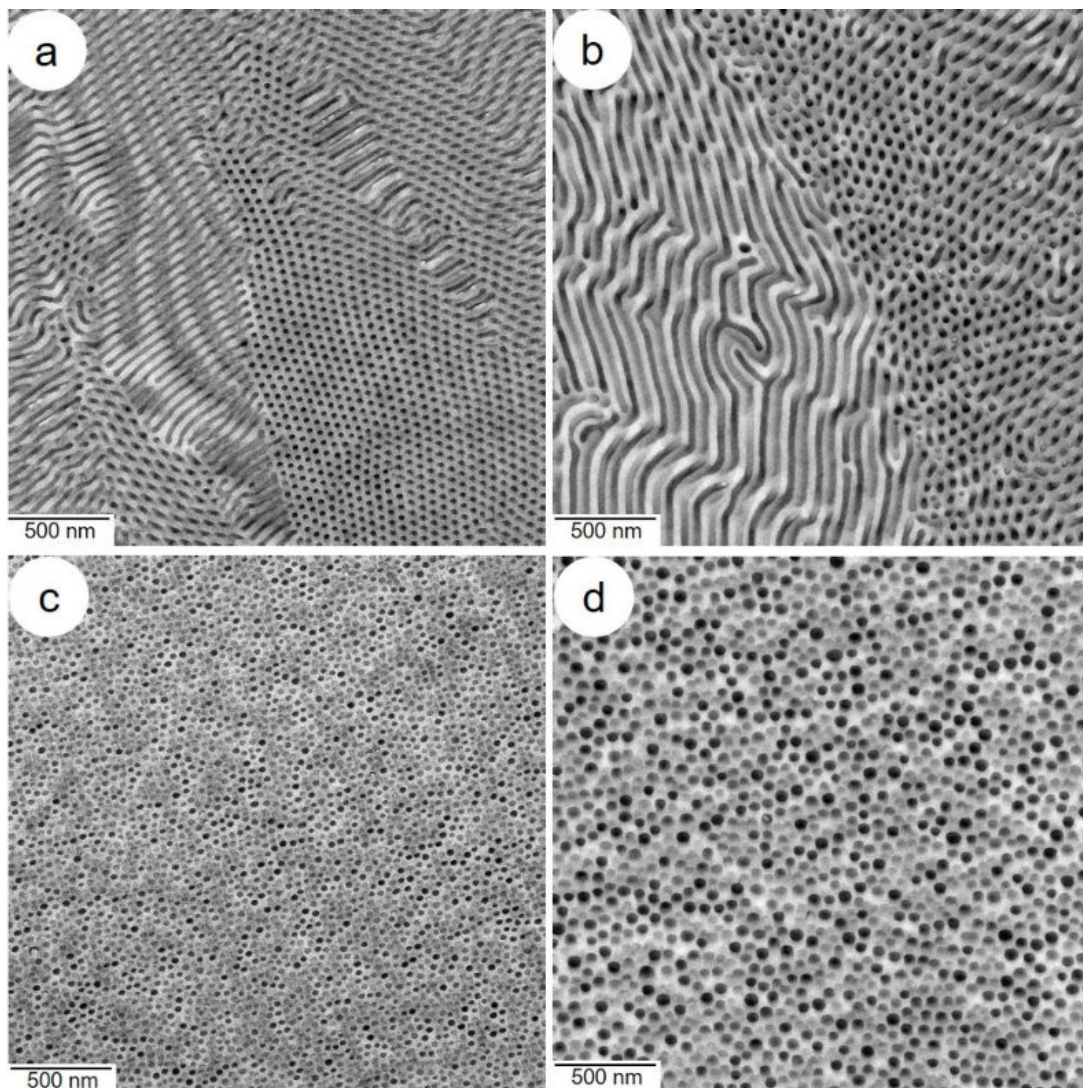
Morphologie von P α MS-*b*-P4VP Diblockcopolymeren im Bulk-Zustand

Abbildung 4.4. TEM-Aufnahmen an Filmen von (a) P α MS_{78,1}-*b*-P4VP_{21,9}⁸¹, (b) P α MS₇₈-*b*-P4VP₂₂¹⁰³, (c) P α MS_{79,8}-*b*-P4VP_{20,2}¹³⁴ und (d) P α MS_{74,5}-*b*-P4VP_{25,5}²⁷⁰, hergestellt aus Chloroform-Lösungen.

Abbildung 4.4 zeigt TEM-Aufnahmen der P α MS-*b*-P4VP Blockcopolymere. Bei der Diskussion dieser Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass es nicht möglich war, die Polymere oberhalb einer Temperatur von 130 °C zu tempern. Wurde diese Temperatur überschritten, kam es zu einer spontanen Freisetzung von Restmengen des zur Filmherstellung verwendeten Lösungsmittels und damit verbunden zu einer Blasenbildung im Film. Dieser Effekt konnte auch durch sehr langsames Aufheizen im Vakuum über mehrere Tage nicht vermieden werden. Das Tempern erfolgte demnach unterhalb der Glasübergangstemperaturen und die abgebildeten Morphologien können von denen im Gleichgewichtszustand zu erwartenden Morphologien abweichen.

Die Blockcopolymere $\text{PaMS}_{78,1}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,9}$ ⁸¹ (Abbildung 4.4a) und $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}$ ¹⁰³ (Abbildung 4.4b) zeigen zylindrische P4VP-Domänen in einer PaMS-Matrix. Die Zylinder sind teilweise parallel und teilweise senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. In den Bereichen der senkrecht ausgerichteten Zylinder ist eine hexagonale Anordnung der P4VP-Domänen erkennbar. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Ishizu *et al.* überein, die ebenfalls eine zylindrische Morphologie für ein $\text{PaMS}\text{-}b\text{-P4VP}$ Blockcopolymer mit ähnlicher Zusammensetzung beschreiben.^[120]

Im Gegensatz hierzu zeigen die TEM-Aufnahmen des $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ¹³⁴ und des $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}$ ²⁷⁰ (Abbildung 4.4c und d) ungeordnete sphärische P4VP-Domänen in einer PaMS-Matrix. Unter Berücksichtigung der zylindrischen Morphologien von $\text{PaMS}_{78,1}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,9}$ ⁸¹ und $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}$ ¹⁰³ wären auch für die Polymere mit höheren Molmassen zylindrische Morphologien zu erwarten. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte ein nicht erreichtes thermodynamisches Gleichgewicht aufgrund der zu niedrigen Temperatur während des Temperns sein. Im Vergleich von P4VP zu PaMS zeigt Chloroform gemäß der Löslichkeitsparameter eine leichte Selektivität gegenüber PaMS. Dies könnte zu einem stärkeren Quellen des PaMS-Blocks während der Filmherstellung führen und demzufolge zur Bildung von sphärischen P4VP-Domänen. Durch die höheren Molmassen des $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ¹³⁴ und des $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}$ ²⁷⁰ Blockcopolymers und der damit verbundenen geringeren Kettenbeweglichkeit ist eine Umwandlung dieser Morphologie und ein Erreichen des Gleichgewichts bei 130 °C nicht möglich.

Tabelle 4.7. Durchmesser der P4VP-Domänen in den $\text{PaMS}\text{-}b\text{-P4VP}$ Diblockcopolymeren.

	$\text{PaMS}_{78,1}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,9}$⁸¹	$\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}$¹⁰³	$\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$¹³⁴	$\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}$²⁷⁰
Durchmesser P4VP-Domänen* [nm]	26 ± 2	31 ± 2	34 ± 3	56 ± 4

* Die Bestimmung erfolgte durch Bildanalyse der TEM-Aufnahmen mit der Software ImageJ.

In Abbildung 4.5 ist der durchschnittliche Radius (R) der P4VP-Domänen in Abhängigkeit von der zahlenmittleren Molmasse des P4VP-Blocks gezeigt. In der doppelt-logarithmischen Darstellung wird eine lineare Abhängigkeit des P4VP-Domänenradius von der Molmasse des P4VP-Blocks mit einer Steigung von $0,59 \frac{\text{nm}}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$ beobachtet. In Übereinstimmung mit der Theorie von Helfand und Wasserman^[35] (vgl. Abschnitt 2.1) beschreiben Hashimoto *et al.* für Poly(styrol)-*block*-poly(isopren) ($\text{PS}\text{-}b\text{-PI}$) Blockcopolymere die Abhängigkeit des PI-Domänenradius von der PI-Molmasse mit $R \sim M^{0,66}$.^[121] Dass für das System $\text{PaMS}\text{-}b\text{-P4VP}$ ein kleinerer Exponent gefunden wurde ($R \sim M^{0,59}$), kann darin begründet liegen, dass bei der Filmherstellung das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht wurde.^[122, 123] Wie

diskutiert, lassen auch die für $\text{P}\alpha\text{MS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ¹³⁴ und $\text{P}\alpha\text{MS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}$ ²⁷⁰ beobachteten Morphologien diesen Schluss zu.

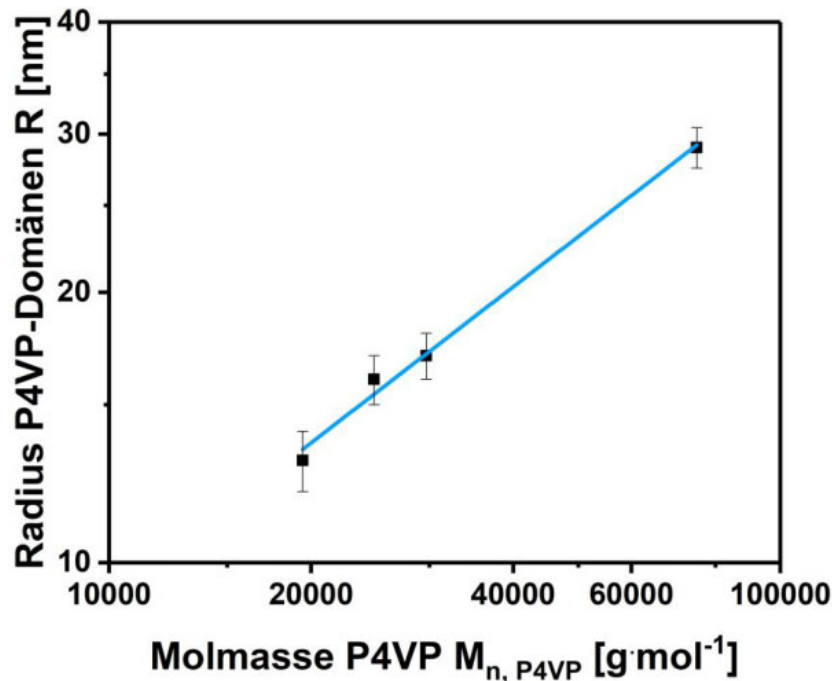


Abbildung 4.5. Abhängigkeit des Radius der P4VP-Domänen (R) von der zahlenmittleren Molmasse des P4VP-Blocks ($M_{n, P4VP}$); gezeigt für die $\text{P}\alpha\text{MS}\text{-}b\text{-P4VP}$ Polymere im Bulk-Zustand.

4.2.4 Membranentwicklung

Die Entwicklung von isoporösen Blockcopolymermembranen erfordert die genaue Abstimmung der Prozessparameter des SNIPS Prozesses. Hierzu zählen die Polymerkonzentration und die Lösungsmittelzusammensetzung in der Polymerlösung, genauso wie die Abdampfzeit vor der Überführung des Polymerfilms in das Nicht-Lösungsmittel und die Temperatur des letzteren.^[65, 67, 77]

Die Untersuchungen von Rangou *et al.* zeigen, dass für das $\text{PS}\text{-}b\text{-P4VP}$ System die Verwendung eines binären Lösungsmittelsystems aus THF/DMF zu isoporösen, integral-asymmetrischen Membranen führt.^[65] Das ideale Verhältnis zwischen THF und DMF wird dabei maßgeblich durch die Molmasse des Polymers bestimmt: Für Molmassen größer als $160 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurde eine hochgeordnete Porenstruktur bei einem Verhältnis von DMF/THF 60/40 erhalten, während bei kleineren Molmassen ein Verhältnis von DMF/THF 50/50 die ideale Zusammensetzung darstellt.^[65] Radjabian *et al.* geben in ihrer Arbeit für $\text{PS}\text{-}b\text{-P4VP}$ eine vertiefte Betrachtung des Einflusses der Lösungsmittelselektivität auf die in der

Membranziehlösung gebildeten Strukturen und auf die durch den SNIPS Prozess gebildete Struktur der Membranoberfläche und Schwammstruktur.^[66] Ein selektives Lösungsmittel (beispielsweise Dioxan) führt bereits bei einem niedrigen Polymeranteil in der Lösung zu der Bildung von Mizellen, während bei einem wenig selektiven Lösungsmittelsystem wie DMF/THF die Mizellenbildung erst bei einem höheren Polymeranteil einsetzt. Weiterhin zeigen Radjabian *et al.*, dass die Verwendung einer Membranziehlösung, die eine schwache oder keine Ordnung aufweist, zu einer Membranoberfläche mit hoch geordneter Porenstruktur führt.^[66]

Weiterhin stellt auch das verwendete Nicht-Lösungsmittel sowie dessen Temperatur einen entscheidenden Faktor während des Phasenseparationsprozesses dar. Während Hahn *et al.*^[69] für die Herstellung von Membranen aus Poly(styrol)-*block*-poly(ethylenoxid) (PS-*b*-PEO) aufgrund der guten Wasserlöslichkeit des PEO-Blocks die Verwendung von Diethylether als Nicht-Lösungsmittel beschreiben, findet für Blockcopolymere mit P4VP als porenformender Block häufig Wasser als Nicht-Lösungsmittel Anwendung.^[65] Ferner wird der Einfluss der Temperatur des Nicht-Lösungsmittels auf die erhaltene Membranstruktur beschrieben.^[7, 77] So wird bei niedrigen Wassertemperaturen (2-3 °C) eine höhere Ordnung der Oberflächenstrukturen beobachtet als bei einer Wassertemperatur nahe 20 °C. Grundlegend hierfür sind demnach Temperaturunterschiede zwischen dem Nicht-Lösungsmittel und dem Polymerfilm, der sich während des Abdampfschrittes infolge der Lösungsmittelverdampfung signifikant abkühlt. Liegt die Wassertemperatur deutlich oberhalb der Temperatur des Polymerfilms, können Konvektionsströmungen bei einer nicht ausreichenden Stabilität der bereits gebildeten Oberflächenstrukturen diese zerstören.^[124]

4.2.4.1 Entwicklung von Membranen aus Poly(4-methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin)

Die Entwicklung von Blockcopolymermembranen aus Poly(4-methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) ist in dem folgenden Kapitel anhand der Polymere P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³ und P4MS₈₁-*b*-P4VP₁₉¹⁶⁴ dargestellt. Die Polymere besitzen eine ähnliche Zusammensetzung, unterscheiden sich jedoch merklich hinsichtlich der Molmasse.

Das Blockcopolymer Poly(4-methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) weist eine hohe strukturelle Übereinstimmung mit dem von Hahn *et al.* vorgestellten System Poly(*tert*-butylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PtBS-*b*-P4VP) auf.^[7] Die Herstellung von Membranen aus PtBS-*b*-P4VP erfolgte unter Verwendung eines ternären Lösungsmittelsystems aus DMF/Dioxan/THF (14,7/44,7/40,6).^[7]

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde für das Polymer P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³ zunächst ein Lösungsmittelsystem aus DMF/Dioxan/THF (15/42,5/42,5) gewählt. In Abbildung 4.6a-c sind die Membranstrukturen, die bei der Herstellung aus einer Lösung mit einem Polymermassenanteil von 26% in DMF/Dioxan/THF (15/42,5/42,5) resultieren, dargestellt. Die Aufnahmen verdeutlichen die Rolle der Abdampfzeit während des Prozesses. Die Oberfläche der Membran, die aus dem Polymerfilm resultiert, der 5 s nach dem Auftragen in das Nicht-Lösungsmittel (Wasser) überführt wurde, ist in Abbildung 4.6a dargestellt. Diese zeigt bereits eine Porenstruktur und in einigen Bereichen ist eine hexagonale Ordnung der Poren auszumachen. Die Poren weisen unterschiedliche Durchmesser auf und in vielen Bereichen ist die Porenstruktur noch nicht vollständig ausgebildet. Nach einer Verlängerung der Abdampfzeit auf 10 s belegt die Aufnahme für einige Bereiche der Membran ein Zusammenlaufen der gebildeten Poren bzw. die Bildung von liegenden Zylindern an der Membranoberfläche (Abbildung 4.6b). Die Poren in den übrigen Bereichen zeigen einen einheitlichen Durchmesser und eine hexagonale Ordnung. Mit fortschreitender Abdampfzeit (15 s) nimmt der Anteil der zusammengelaufenen Poren resp. liegenden Zylinder zu (Abbildung 4.6c).

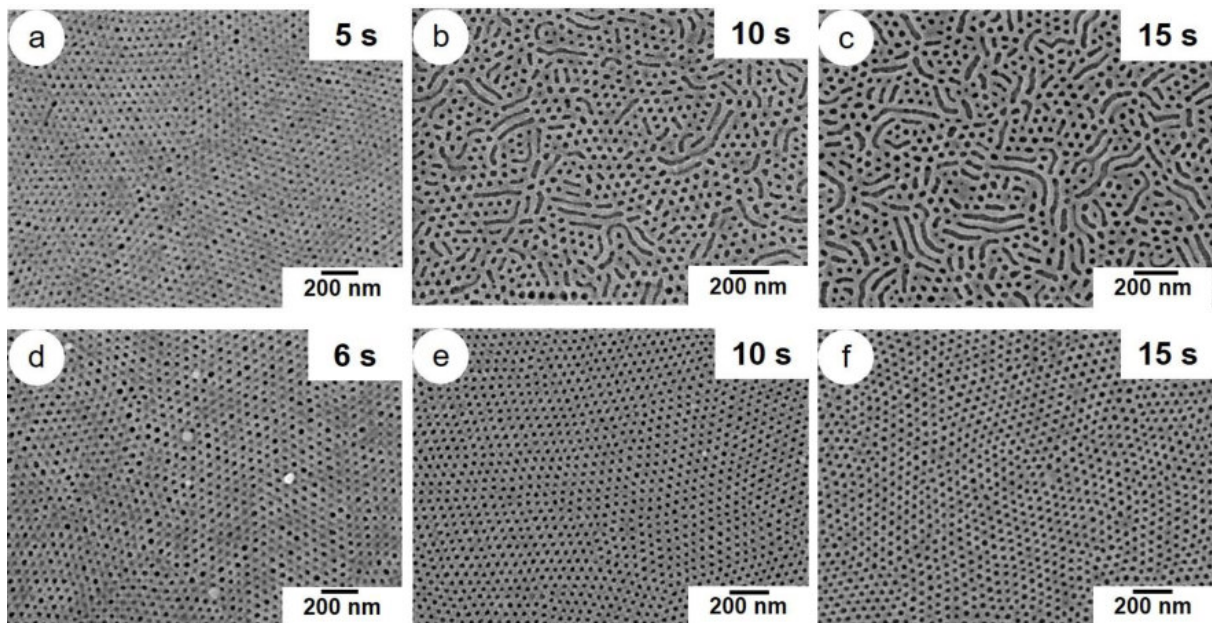


Abbildung 4.6. REM-Aufnahmen von den Oberflächen von Blockcopolymermembranen aus P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 26% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von (a) 5 s, (b) 10 s und (c) 15 s, bzw. mit einem Massenanteil des Polymers von 24% in DMF/Dioxan/THF 10/45/45 mit einer Abdampfzeit von (d) 6 s, (e) 10 s und (f) 15 s.

In diesem Zusammenhang zeigen Philipp *et al.* für Filme aus Poly(styrol)-*block*-poly(L-lactid), dass sich senkrecht zur Oberfläche orientierte Zylinder nur bei ausreichend hohen Verdampfungsraten bilden, und ein langsames Verdampfen zu parallel zur Oberfläche ausgerichteten Zylindern führt.^[64] Weiterhin zeigen Untersuchungen von Stegelmeier *et al.* an PS-*b*-P2VP, dass bei zu hohen Anteilen an DMF und folglich geringeren Anteilen an THF in der Polymerlösung der Anteil des flüchtigen THF mit fortschreitender Abdampfzeit nicht mehr ausreichend hoch ist, um den matrixformenden PS-Block zu solvatisieren.^[68] Der PS-Volumenanteil an der Oberfläche des Polymerfilms fällt ab und es werden keine senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten Strukturen in einer PS-Matrix beobachtet, sondern die Ausbildung von parallel ausgerichteten Zylindern.^[68] Die in Abbildung 4.6b&c für das System P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³ in DMF/Dioxan/THF (15/42,5/42,5) zu beobachtende Bildung liegender Zylinder deutet folglich auf einen zu hohen Anteil an schwerflüchtigem DMF (bzw. einen zu niedrigen Anteil an THF) in der Polymerlösung hin. Der DMF-Anteil in dem verwendeten Lösungsmittelsystem bedingt, dass mit zunehmender Abdampfzeit (>5 s) die Verdampfungsrate zu niedrig und der für die Ausbildung von senkrecht orientierten Zylindern erforderliche Konzentrationsgradient an der Oberfläche der Membran nicht ausreichend hoch ist. Gleichzeitig ist der THF-Anteil mit fortschreitender Abdampfzeit nicht ausreichend, um den P4MS-Block zu solvatisieren und die Bildung von senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten Strukturen in einer durchgängigen P4MS-Matrix zu ermöglichen.

Der Massenanteil von DMF in der Polymerlösung wurde daher auf 10% und die Anteile an Dioxan/THF gleichermaßen auf 45% angepasst. Die Lösung mit dem geringeren Anteil an DMF, welches ein gutes Lösungsmittel für den P4VP-Block darstellt, weist eine deutlich höhere Viskosität auf. Um die Herstellung eines gleichmäßigen Polymerfilms zu ermöglichen, musste daher der Massenanteil Polymer von 26% auf 24% reduziert werden. In Abbildung 4.6d-f sind REM-Aufnahmen der Membranoberflächen nach Abdampfzeiten von 6 s, 10 s sowie 15 s gezeigt. Auch in diesem Fall wird bereits nach einer kurzen Abdampfzeit von 6 s eine Porenstruktur beobachtet, wenngleich die Struktur in einigen Bereichen noch nicht vollständig ausgeprägt ist. Nach einer Abdampfzeit von 10 s zeigt die Oberfläche eine isoporöse Porenstruktur mit einer hohen Ordnung. Der Porendurchmesser wurde mittels Bildanalyse zu 27±2 nm bestimmt. Eine weitere Steigerung der Abdampfzeit auf 15 s führt hingegen zu keiner signifikanten Änderung der Oberflächenstruktur. Durch den geringeren Anteil an DMF konnte die Bildung von parallel zur Oberfläche angeordneten Zylindern verhindert werden.

Da neben der Porenstruktur auch die Unterstruktur der Membran einen Einfluss auf deren Leistungsfähigkeit hat, wurde von der Membran aus Abbildung 4.6e der Querbruch untersucht (s. Abbildung 4.7b). Dieser zeigt eine dünne isoporöse Trennschicht ohne darunter liegende, zylindrische Strukturen, jedoch mit einer Vielzahl an Makrohohlräumen, die von einer sehr feinporigen Unterstruktur umschlossen sind. Die Herstellung dieser Membran erfolgte mit

einem Rakelabstand von 200 μm . Die daraus resultierende Schichtdicke der Blockcopolymer­schicht wurde aus dem Querbruch zu 34 μm bestimmt.

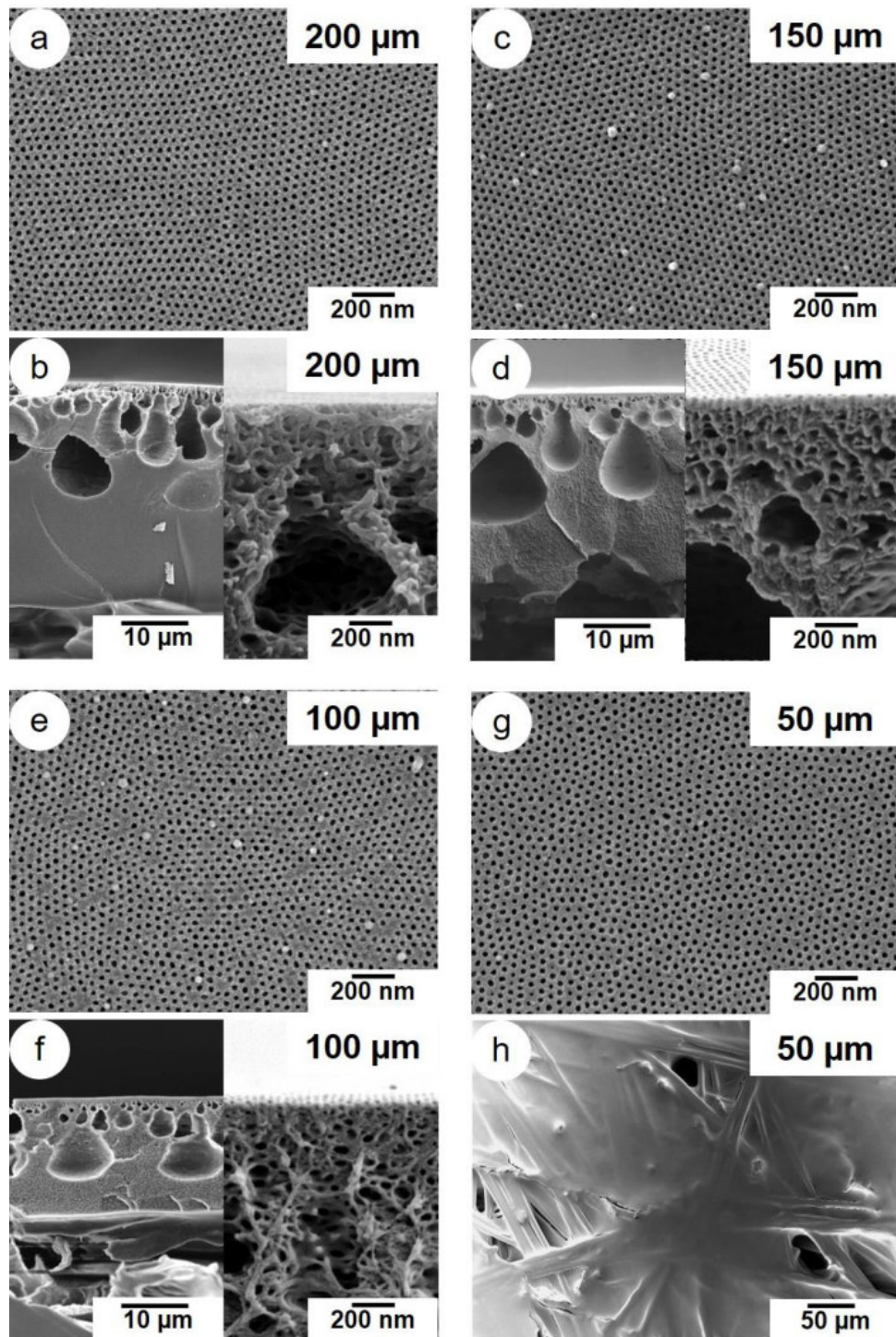


Abbildung 4.7. REM-Aufnahmen von den Oberflächen und den Querbrüchen von Blockcopolymermembranen aus $\text{P4MS}_{80,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{19,5}$ ⁸³, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 24% in DMF/Dioxan/THF 10/45/45 mit einer Abdampfzeit von 10 s mit einem Rakelspalt von (a,b) 200 μm , (c,d) 150 μm , (e,f) 100 μm und (g,h) 50 μm . Aufnahme (h) zeigt eine Übersichtsaufnahme der Membranoberfläche; die Querbruchbilder zeigen den gesamten Membranquerschnitt (links) und die oberflächennahe Unterstruktur (rechts).

Da insbesondere die Permeanz der Membran durch die Schichtdicke beeinflusst wird, erfolgte an diesem Polymer/Lösungsmittel-System eine Untersuchung der Abhängigkeit der entstehenden Schichtdicke von dem Rakelabstand. Dazu wurden unter ansonsten unveränderten Bedingungen Versuche mit 150 μm , 100 μm und 50 μm Rakelabstand durchgeführt. Unabhängig von dem Rakelabstand wurde eine isoporöse Oberfläche mit einer hohen Ordnung der Porenstruktur erhalten (Abbildung 4.7). Durch die Verwendung eines Rakelabstands von 150 μm konnte die Schichtdicke der Blockcopolymerschicht auf 27 μm reduziert werden (Abbildung 4.7d). Die Aufnahme des Querbruchs zeigt auch in diesem Fall eine Vielzahl an Makrohohlräumen, die von einer feinporigen Struktur umgeben sind. Aus dem Versuch mit einem Rakelabstand von 100 μm wurde eine Membran mit einer Dicke der Blockcopolymerschicht von 17 μm erhalten (s. Abbildung 4.7f), die im Querbruch ebenfalls große Makrohohlräume zeigt. Während mit einem Rakelabstand zwischen 200 μm und 100 μm durchgehende Polymerschichten auf dem Vlies erzeugt werden konnten, war dies mit einem Rakelabstand von 50 μm nicht möglich, wie in Abbildung 4.7h zu erkennen ist. Die Vliesstruktur ist in den REM-Aufnahmen deutlich erkennbar und die Oberfläche zeigt in einigen Bereichen Fehlstellen.

Durch die Reduktion der Schichtdicke des ausgestrichenen Polymerfilms wurde die Dicke der Blockcopolymermembran verringert. Eine Halbierung des Rakelabstands bedingt in etwa eine Halbierung der Schichtdicke der Blockcopolymermembran. Die Dimensionen der ausgeprägten Makrohohlräume direkt unterhalb der isoporösen Trennschicht zeigen hingegen keine erkennbare Abhängigkeit von der Dicke der Polymerschicht. Vielmehr wird der Anteil der unterhalb der Makrohohlräume liegenden und vliesnahen, feinporigen Unterstruktur reduziert.

Die verwendeten P4MS-*b*-P4VP Polymere, P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³ und P4MS₈₁-*b*-P4VP₁₉¹⁶⁴, unterscheiden sich nur wenig hinsichtlich des P4VP-Anteils, jedoch deutlich hinsichtlich der Molmasse. Die molare Masse des Blockcopolymers hat einen entscheidenden Einfluss auf die Viskosität der Polymerlösung. Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen über das System P4MS-*b*-P4VP erfolgte die Entwicklung der Membranen aus P4MS₈₁-*b*-P4VP₁₉¹⁶⁴ daher zunächst durch eine Anpassung des Polymermassenanteils in der Lösung und der Abdampfzeit. In Abbildung 4.8 sind die aus Versuchen mit einem Polymeranteil von 16% und 19% sowie die aus unterschiedlichen Abdampfzeiten resultierenden Membranstrukturen dargestellt.

Bei beiden Versuchsreihen zeigt sich bereits bei einer Abdampfzeit von 5 s eine Porenstruktur. Die Form der Poren, ebenso wie deren Durchmesser, ist jedoch ungleichmäßig. Mit fortschreitender Abdampfzeit wird eine Zunahme der Ordnung beobachtet. Unabhängig von dem Polymeranteil in der Lösung zeigen beide Membranen nach 15 s die höchste Ordnung und eine gleichmäßige Porengrößenverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser von

44 ± 4 nm. Für die Membran aus der Lösung mit einem Polymeranteil von 19% bewirkt eine Verlängerung des Abdampfschrittes auf 20 s keine Veränderung der gefundenen Strukturen. Die Lösung mit einem Massenanteil von 16% dringt aufgrund der relativ geringen Viskosität verstärkt in das Trägervlies ein. Dies konnte durch die Erhöhung des Polymeranteils auf 19% verhindert werden.

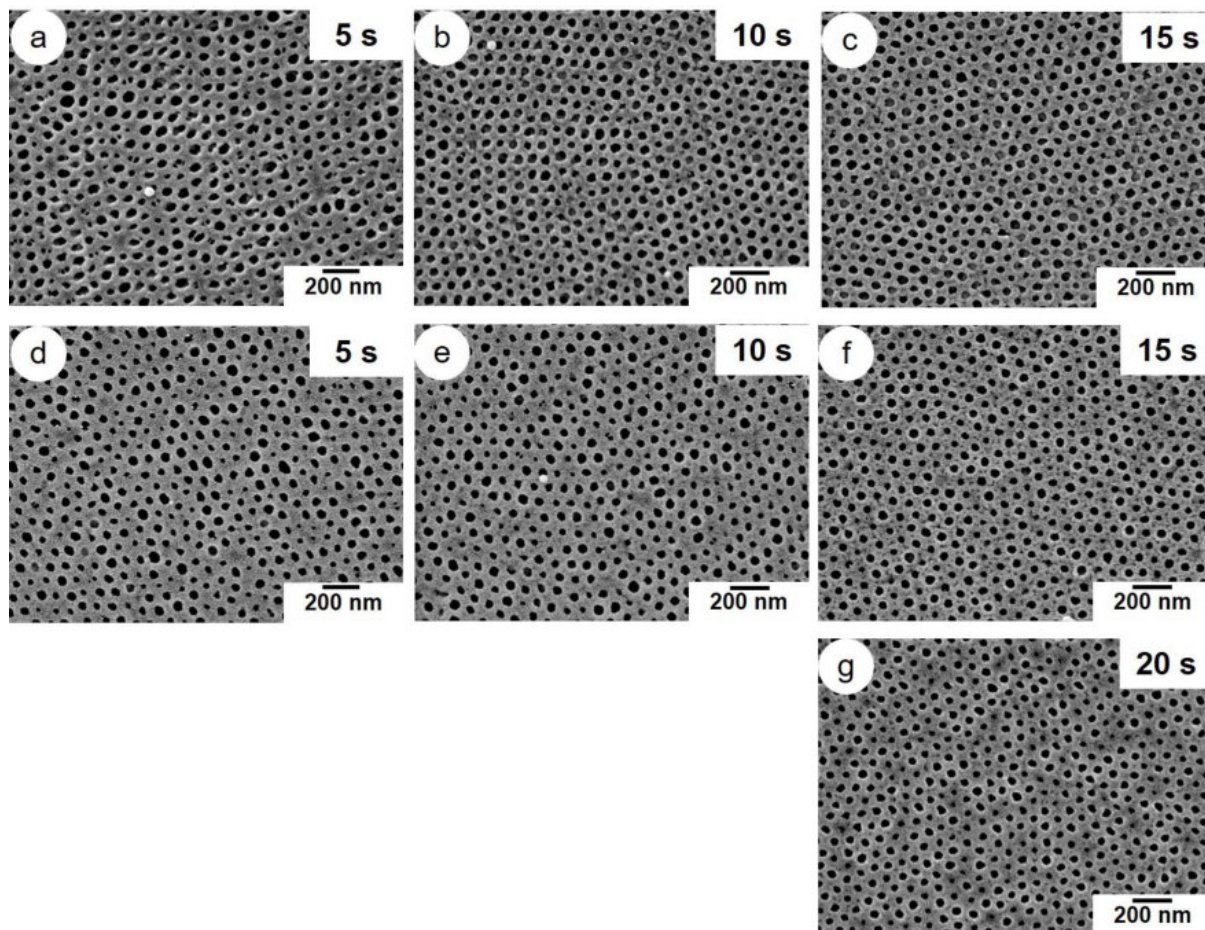


Abbildung 4.8. REM-Aufnahmen der Oberflächen von Blockcopolymermembranen aus $P4MS_{81}-b-P4VP_{19}^{164}$, hergestellt aus einer Lösung in DMF/Dioxan/THF 10/45/45 mit einem Massenanteil des Polymers von 16% mit einer Abdampfzeit von (a) 5 s, (b) 10 s und (c) 15 s, bzw. mit einem Massenanteil des Polymers von 19% mit einer Abdampfzeit von (d) 5 s, (e) 10 s, (f) 15 s und (g) 20 s.

Die Oberfläche und der Querbruch der Membran aus dem Versuch mit 19% $P4MS_{81}-b-P4VP_{19}^{164}$ in einem Lösungsmittelsystem aus DMF/Dioxan/THF (10/45/45) und einer Abdampfzeit von 15 s sind in Abbildung 4.9a-c dargestellt. Wie bereits bei den Membranen aus $P4MS_{80,5}-b-P4VP_{19,5}^{83}$ beobachtet, zeigen auch die Aufnahmen dieser Membran eine Vielzahl an Makrohohlräumen in der Unterstruktur, die sich nahezu über den gesamten Membranquerschnitt erstrecken und von einer sehr feinporigen Struktur umgeben sind. Diese feinporige Unterstruktur könnte einen Einfluss auf die Permeanz der Membran haben.

Wie in Abschnitt 2.4 erläutert, kann die Bildung von Makrohohlräumen auf unterschiedliche Weise verhindert werden. In diesem Zusammenhang wurde der Einfluss von γ -Butyrolacton (GBL) als zusätzliche Komponente in der Membranzüßlösung untersucht. Durch den Zusatz von GBL steigt die Viskosität der Polymerlösung und somit die Stabilität der Kernwände während der Phasenumkehr an. Weiterhin wird durch GBL der Phasenseparationsprozess erheblich verlangsamt.^[125] In Abbildung 4.9d-f sind die Oberfläche und die Unterstruktur einer Membran aus $P4MS_{81}-b-P4VP_{19}$ ¹⁶⁴, die unter Verwendung des Lösungsmittelsystems γ -Butyrolacton/DMF/Dioxan/THF (10/8/41/41) hergestellt wurde, abgebildet. Die Oberfläche der Membran zeigt eine geordnete Porenstruktur, die mit der Struktur der Membran in Abbildung 4.9a vergleichbar ist. Im Querschnitt werden hingegen deutlich weniger Makrohohlräume und vielmehr eine schwammartige Unterstruktur beobachtet.

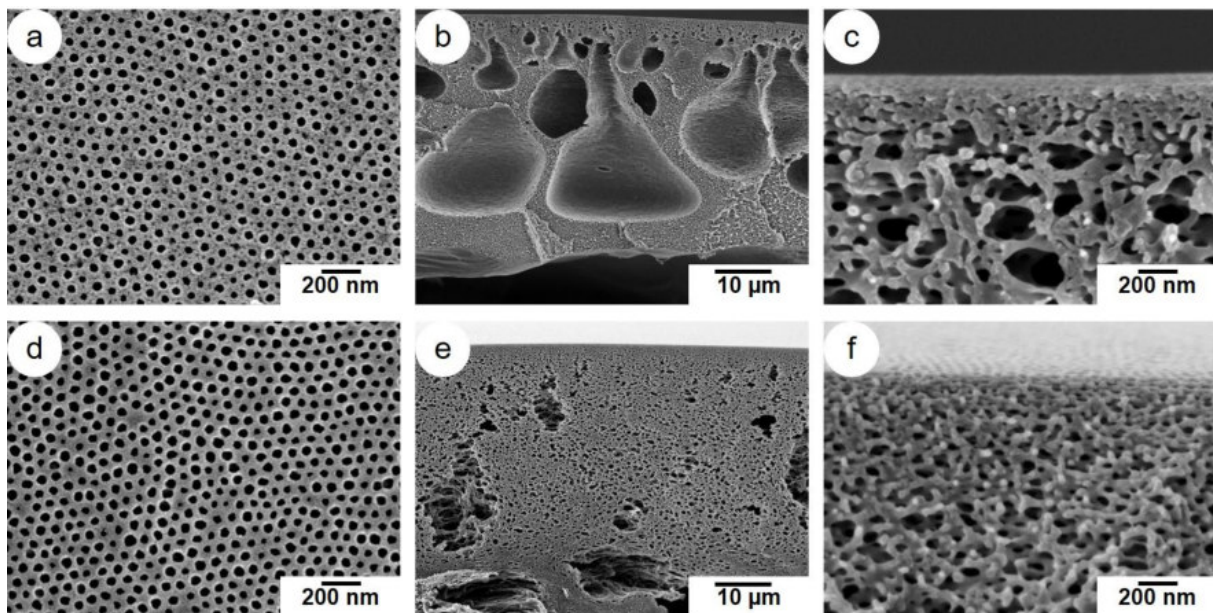


Abbildung 4.9. REM-Aufnahmen der Oberflächen und der Querbrüche von Blockcopolymermembranen aus $P4MS_{81}-b-P4VP_{19}$ ¹⁶⁴, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von (a-c) 19% in DMF/Dioxan/THF 10/45/45 mit einer Abdampfzeit von 15 s und (d-f) 18% in GBL/DMF/Dioxan/THF 10/8/41/41 mit einer Abdampfzeit von 10 s; die Querbruchbilder zeigen den gesamten Membranquerschnitt (b,e) und die oberflächennahe Unterstruktur (c,f).

Die zuverlässige Aufstellung eines funktionalen Zusammenhangs zwischen dem Porendurchmesser und der Molmasse ist für das System $P4MS-b-P4VP$ aufgrund der nicht ausreichenden Anzahl an Daten nicht möglich.

4.2.4.2 Entwicklung von Membranen aus Poly(α -methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin)

Die Erkenntnisse aus der P4MS-*b*-P4VP Membranentwicklung wurden für die Entwicklung der Membranen aus Poly(α -methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) genutzt. Die Membranen aus P4MS-*b*-P4VP wurden unter Verwendung eines ternären Lösungsmittelsystems aus DMF/Dioxan/THF hergestellt. Dieses Lösungsmittelsystem wurde auch als Ausgangspunkt für die Entwicklung von Membranen aus PaMS-*b*-P4VP gewählt. Es wurden die Diblockcopolymere PaMS_{78,1}-*b*-P4VP_{21,9}⁸¹, PaMS₇₈-*b*-P4VP₂₂¹⁰³, PaMS_{79,8}-*b*-P4VP_{20,2}¹³⁴ und PaMS_{74,5}-*b*-P4VP_{25,5}²⁷⁰ verwendet, die sich hinsichtlich des P4VP-Anteils nur wenig unterscheiden, jedoch deutlich unterschiedliche Molmassen aufweisen.

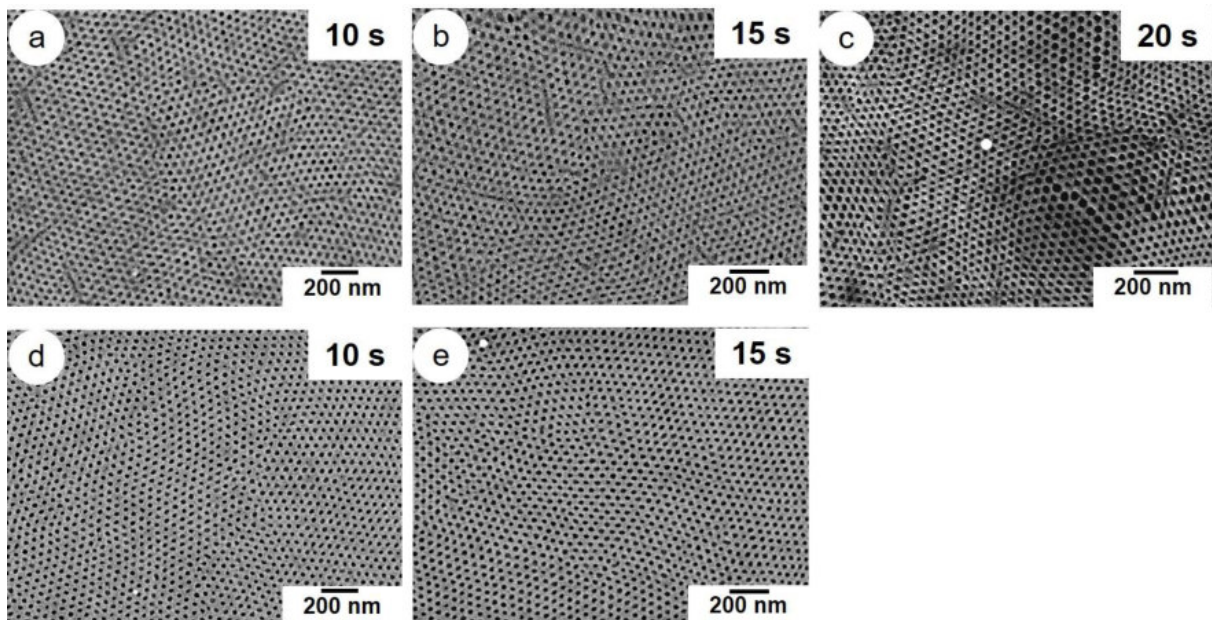


Abbildung 4.10. REM-Aufnahmen von den Oberflächen von Blockcopolymermembranen aus PaMS_{78,1}-*b*-P4VP_{21,9}⁸¹, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 23% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von (a) 10 s, (b) 15 s und (c) 20 s, bzw. in DMF/Dioxan/THF 12/44/44 mit einer Abdampfzeit von (d) 10 s und (e) 15 s.

Die in Abbildung 4.10 dargestellten REM-Aufnahmen von Membranen aus PaMS_{78,1}-*b*-P4VP_{21,9}⁸¹ verdeutlichen den Einfluss des Lösungsmittels und der Abdampfzeit. Unter Verwendung des Lösungsmittelgemisches aus DMF/Dioxan/THF (15/42,5/42,5) wurde bei einer Abdampfzeit von 10 s eine Membran mit einer regelmäßigen Porenstruktur erhalten, die zudem eine hexagonale Ordnung der Poren zeigt (Abbildung 4.10a). In einigen Bereichen werden geschlossene Poren beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Strukturbildung

noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Der Anteil der geschlossenen Poren nimmt mit dem Fortschreiten der Abdampfzeit auf 15 s ab und die Membran zeigt weiterhin eine hohe Ordnung (Abbildung 4.10b). Durch die Erhöhung der Abdampfzeit auf 20 s konnte keine Verbesserung der Oberflächenstruktur der Membran erreicht werden (Abbildung 4.10c). Vielmehr zeigt die Oberfläche in vielen Bereichen deformierte und uneinheitliche Poren. Durch die Reduktion des DMF-Massenanteils von 15% auf 12% und einhergehend damit durch die Anhebung des Dioxan/THF-Anteils von 42,5% auf 44% konnte die Regelmäßigkeit der Porenstruktur verbessert werden. So zeigen die Membranen sowohl nach einer Abdampfzeit von 10 s (Abbildung 4.10d) als auch nach 15 s (Abbildung 4.10e) Poren mit einer engen Größenverteilung und hoher Ordnung. Diese Ergebnisse belegen den immensen Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung. Deren Optimierung im Zusammenspiel mit einem angepassten Polymeranteil in der Gießlösung führt zu einem verringerten Einfluss der Abdampfzeit auf die Oberflächenstruktur der Membran und somit zu einem größeren Prozessfenster.

Aufgrund der geringen Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung und der Molmasse der beiden Polymere $\text{PaMS}_{78,1}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,9}^{81}$ und $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$, erfolgte die Entwicklung der $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ Membranen ausgehend von der Zusammensetzung der Gießlösung, die für das Polymer $\text{PaMS}_{78,1}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,9}^{81}$ evaluiert wurde. Abbildung 4.11 zeigt die Membranoberflächen, die aus Versuchen mit einem Massenanteil von 23%, 21% und 20% $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ in DMF/Dioxan/THF (15/42,5/42,5) mit einer Abdampfzeit von jeweils 15 s erhalten wurden.

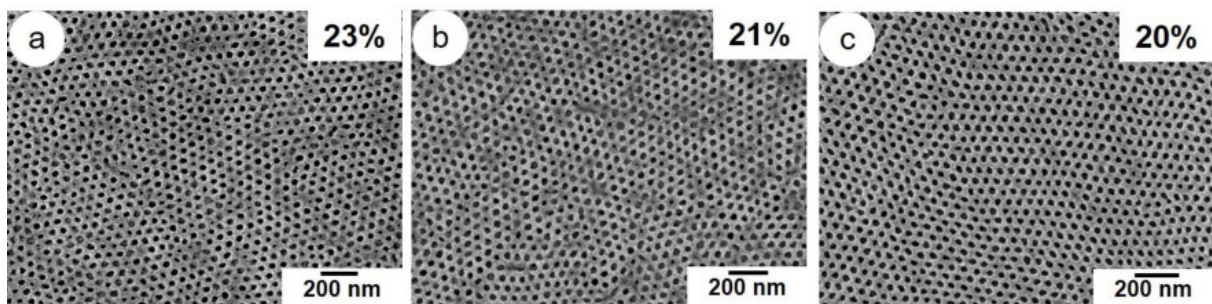


Abbildung 4.11. REM-Aufnahmen von den Oberflächen von Blockcopolymermembranen aus $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von (a) 23%, (b) 21% und (c) 20% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von 15 s.

Unabhängig von dem Polymeranteil in der Gießlösung wird nach einer Abdampfzeit von 15 s eine Porenstruktur beobachtet. Bei Massenanteilen von 23% sowie 21% $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ zeigen die Oberflächen in einigen Bereichen eine noch nicht vollständig ausgebildete Porenstruktur mit geschlossenen Poren. Die Oberfläche der Membran, die aus einer

Gießlösung mit 20% $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ hergestellt wurde, weist hingegen eine homogene Porenstruktur mit einer hohen Ordnung und einem eng verteilten Porendurchmesser auf. Durch die Verringerung des Polymeranteils in der Gießlösung und der daraus resultierenden, geringeren Viskosität sowie höheren Beweglichkeit der Polymerketten, konnte die Selbstorganisation während des Abdampfschrittes optimiert werden.

Die Herstellung von isoporösen Membranen aus $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ erfolgte aus dem bereits evaluierten Lösungsmittelsystem DMF/Dioxan/THF (15/42,5/42,5). Gegenüber den bisher betrachteten Polymeren $\text{PaMS}_{78,1}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,9}^{81}$ und $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ war aufgrund der höheren Molmasse eine Anpassung des Polymeranteils in der Gießlösung sowie der Abdampfzeit erforderlich. So konnte mit einem Massenanteil von 19% $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ bei einer Abdampfzeit von 20 s eine Membran mit einer geordneten Porenstruktur und einem eng verteilten Porendurchmesser erzeugt werden (s. Abbildung 4.13e).

Nach der erfolgreichen Entwicklung von Membranen aus den $\text{PaMS}\text{-}b\text{-P4VP}$ Blockcopolymeren mit ähnlichen Molmassen zwischen $80\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $130\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, wird in der Folge die Membranentwicklung mit dem Blockcopolymer $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ beschrieben. Dieses Polymer weist im Vergleich zu den bisher vorgestellten $\text{PaMS}\text{-}b\text{-P4VP}$ Blockcopolymeren nicht nur eine signifikant höhere Molmasse, sondern auch einen höheren P4VP-Anteil auf. Abbildung 4.12a-c zeigt REM-Aufnahmen der Membranoberflächen, die aus einer Lösung mit einem Massenanteil von 16% $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ in DMF/Dioxan/THF (15/42,5/42,5) bei Abdampfzeiten von 5 s, 10 s und 15 s erhalten wurden. Nach 5 s (Abbildung 4.12a) weist die Oberfläche eine heterogene Porenstruktur ohne erkennbare Ordnung und eine geringe Porosität auf. Mit dem Fortschreiten der Abdampfzeit auf 10 s (Abbildung 4.12b) beziehungsweise 15 s (Abbildung 4.12c) nimmt die Porosität der Oberfläche zu. In einigen Bereichen in Abbildung 4.12c ist eine hexagonale Ordnung der Poren zu erkennen, wenngleich die Strukturbildung noch nicht abgeschlossen ist und ein Porendurchmesser mit einer breiten Verteilung zwischen 35 nm und 90 nm vorliegt. Um die Strukturbildung zu optimieren, wurde zunächst das Lösungsmittelsystem variiert. Aufgrund des höheren P4VP-Anteils des Blockcopolymeres, wurde der DMF-Anteil von 15% auf 20% erhöht und der Anteil an THF/Dioxan gleichermaßen von 42,5% auf 40% reduziert. Unter Verwendung dieses Lösungsmittelgemisches wurden mit einem Massenanteil von 16% $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ Membranen mit Abdampfzeiten von 5 s, 15 s und 30 s hergestellt (s. Abbildung 4.12d-f). Auf den Oberflächen dieser Membranen sind, unabhängig von der Abdampfzeit, Porenstrukturen angedeutet, die im Vergleich zu der Membran in Abbildung 4.12c gleichmäßiger erscheinen. Der Großteil dieser Poren ist jedoch geschlossen. Dies deutet auf einen zu hohen Polymeranteil in der Gießlösung und daraus resultierend auf eine geringe Kettenbeweglichkeit in dem Polymerfilm hin, die eine effektive Strukturbildung erschwert.

Der Massenanteil wurde folglich von 16% auf 14% $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ reduziert (s. Abbildung 4.12g-i). Die Homogenität der Porenstruktur der aus dieser Lösung hergestellten Membranen nimmt mit steigender Abdampfzeit von 5 s auf 30 s zu. Unter Verwendung einer Abdampfzeit von 30 s konnte eine Membran mit poröser Oberfläche und gleichmäßiger Porenstruktur hergestellt werden. Wie in Abbildung 4.12h&i erkennbar, befindet sich unterhalb der obersten Lage Poren eine weitere Lage mit kleineren Poren.

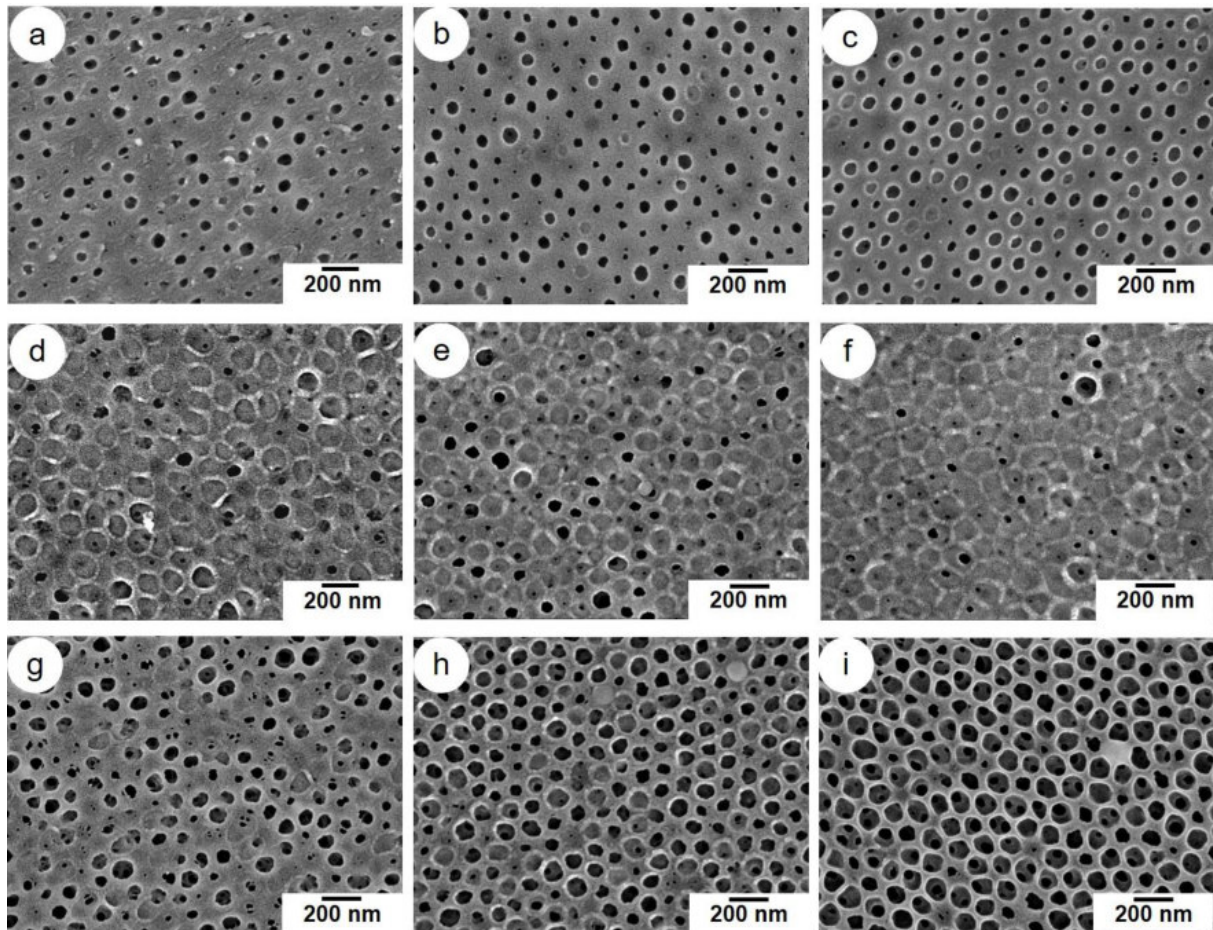


Abbildung 4.12. REM-Aufnahmen von den Oberflächen von Blockcopolymermembranen aus $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 16% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von (a) 5 s, (b) 10 s und (c) 15 s, bzw. mit einem Massenanteil des Polymers von 16% in DMF/Dioxan/THF 20/40/40 mit einer Abdampfzeit von (d) 5 s, (e) 15 s und (f) 30 s, bzw. mit einem Massenanteil des Polymers von 14% in DMF/Dioxan/THF 20/40/40 mit einer Abdampfzeit von (g) 5 s, (h) 15 s und (i) 30 s.

In Abbildung 4.13 sind REM-Aufnahmen der Oberflächen und der Querbrüche der Membranen aus den Blockcopolymeren $\text{PaMS}_{78,1}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,9}^{81}$, $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$, $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ und $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ gezeigt, die unter optimierten Bedingungen hergestellt wurden. Im Querbruch wird für alle Membranen eine schwammartige Unterstruktur ohne große Makrohohlräume beobachtet. Die Aufnahmen des oberflächennahen Teils der Unterstruktur in

Abbildung 4.13f&h zeigen eine dünne, poröse Trennschicht. Wie am Beispiel dieser Membranen dargestellt, wurden bei allen entwickelten PaMS-*b*-P4VP keine ausgeprägten zylindrischen Strukturen direkt unterhalb der Poren beobachtet.

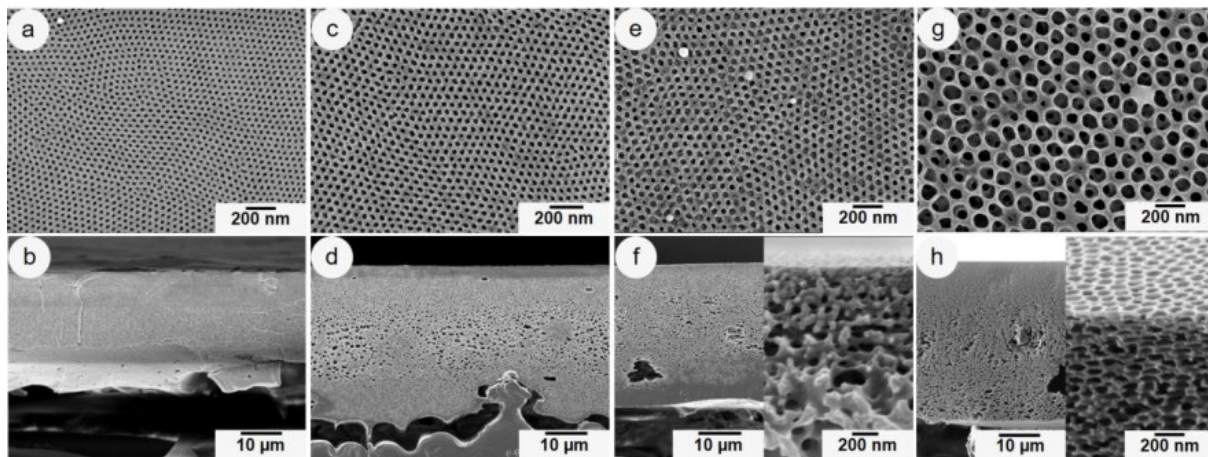


Abbildung 4.13. REM-Aufnahmen von den Oberflächen und den Querbrüchen von Blockcopolymermembranen aus (a,b) PaMS_{78,1}-*b*-P4VP_{21,9}⁸¹, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 23% in DMF/Dioxan/THF 12/44/44 mit einer Abdampfzeit von 15 s; (c,d) PaMS₇₈-*b*-P4VP₂₂¹⁰³, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 20% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von 15 s; (e,f) PaMS_{79,8}-*b*-P4VP_{20,2}¹³⁴, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 19% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von 20 s; (g,h) PaMS_{74,5}-*b*-P4VP_{25,5}²⁷⁰ mit einem Massenanteil des Polymers von 14% in DMF/Dioxan/THF 20/40/40 mit einer Abdampfzeit von 30 s, in Abbildung (f) & (h) ist zusätzlich der oberflächennahe Teil der Unterstruktur dargestellt.

In Tabelle 4.8 sind die mittleren Porendurchmesser und die Werte für die Oberflächenporosität der PaMS-*b*-P4VP Membranen aufgeführt. Zudem ist die Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers von der Molmasse des Blockcopolymers in Abbildung 4.14a dargestellt.

Tabelle 4.8. Übersicht über den mittleren Porendurchmesser und die Oberflächenporosität der PaMS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen.

Membran	Mittlerer Porendurchmesser [nm]*	Porosität [%]*
PaMS _{78,1} - <i>b</i> -P4VP _{21,9} ⁸¹	30±3	21,9
PaMS ₇₈ - <i>b</i> -P4VP ₂₂ ¹⁰³	39±4	26,0
PaMS _{79,8} - <i>b</i> -P4VP _{20,2} ¹³⁴	48±4	28,5
PaMS _{74,5} - <i>b</i> -P4VP _{25,5} ²⁷⁰	105±9	46,7

* Die Bestimmung erfolgte durch Bildanalyse mit der Software ImageJ an REM-Aufnahmen der Membranoberfläche.

Bei dem Vergleich der Porendurchmesser der Membranen muss berücksichtigt werden, dass die für die verschiedenen Polymere individuell angepassten Herstellungsparameter

(Lösungsmittelzusammensetzung, Polymeranteil und Abdampfzeit) die Strukturbildung und somit ebenfalls den Porendurchmesser beeinflussen.^[66, 126]

Es wird, wie von Rangou *et al.*^[65] für PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen beschrieben, für die Membranen aus PaMS-*b*-P4VP eine lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Molmasse beobachtet (Abbildung 4.14a). Eine Verdopplung der Molmasse führt zu einem doppelt so großen mittleren Porendurchmesser. Weiterhin zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der Werte für den Porendurchmesser von den Werten für die P4VP-Domänengröße (Abbildung 4.14b), welche für die PaMS-*b*-P4VP Polymere im Bulk-Zustand bestimmt wurden (s. Abschnitt 4.2.3). Die Bildung der Membranstruktur erfolgt ausgehend von mizellaren Strukturen in der Membranziehlösung. Die aus dem Blockcopolymer gebildeten Mizellen, deren Dimensionen im weiteren Verlauf des SNIPS Prozesses den Porendurchmesser der Membran beeinflussen, sind umso größer, je höher die Molmasse des Polymers ist. Einhergehend mit dem Porendurchmesser steigt auch die Oberflächenporosität der PaMS-*b*-P4VP Membranen.

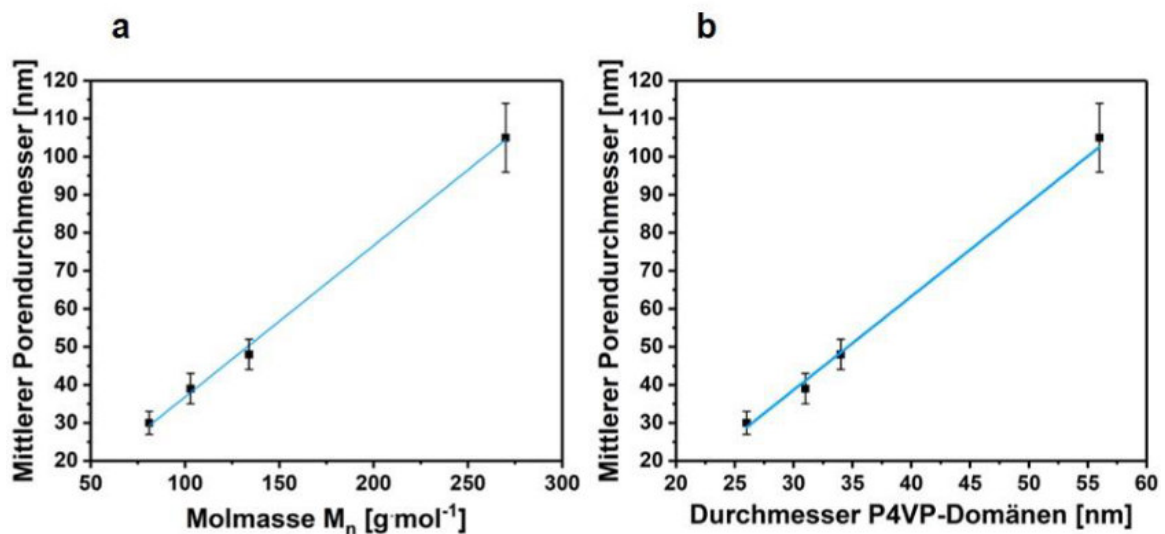


Abbildung 4.14. Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers von der zahlenmittleren Gesamtmolmasse M_n des für die Membranherstellung verwendeten Polymers (a) sowie Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers von dem P4VP-Domänendurchmesser im Bulk-Zustand (b); dargestellt für die PaMS-*b*-P4VP Polymere.

4.2.5 Charakterisierung der entwickelten Blockcopolymermembranen

Die entwickelten P4MS-*b*-P4VP und PαMS-*b*-P4VP Membranen wurden hinsichtlich der Wasser-Permeanz, der thermischen und chemischen Stabilität sowie der Benetzbarkeit mit Wasser charakterisiert.

4.2.5.1 Bestimmung der Wasser-Permeanz

Die Permeanz stellt ein wichtiges Leistungsmerkmal einer Ultrafiltrationsmembran dar. Daher wurden die Membranen hinsichtlich dieses Kriteriums im „Dead-End“ Betrieb mit Reinstwasser ($\kappa=0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) charakterisiert.

In Abbildung 4.15 sind der zeitliche Verlauf der Wasser-Permeanz der Membranen aus P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³, die mit verschiedenen Rakelabständen hergestellt wurden und folglich unterschiedliche Schichtdicken aufweisen, sowie die REM-Aufnahmen der entsprechenden Querbrüche gezeigt. Die Bestimmung der Permeanz wurde bei einem Transmembrandruck (engl. *trans-membrane pressure*, TMP) von 1 bar durchgeführt. Der Vergleich der Werte zeigt einen deutlichen Einfluss des Rakelabstandes auf die Permeanz. So werden für die Membranen, die mit einem Rakelabstand von 200 μm und 150 μm hergestellt wurden, initiale Permeanz-Werte von $30\pm 10 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bzw. $20\pm 11 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ beobachtet, die über den Messzeitraum auf $16\pm 10 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bzw. $10\pm 6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ abnehmen. Die Membran, die mit einem Rakelabstand von 100 μm hergestellt wurde, zeigt hingegen eine deutlich höhere initiale Permeanz von $235\pm 15 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, die innerhalb von 2 h auf $150\pm 7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ fällt. Unabhängig von dem Rakelabstand kann die Abnahme der Permeanz, insbesondere zu Beginn der Messung, auf die Quellung des P4VP-Blocks zurückgeführt werden. Dieser kleidet die Porenwände der Membran aus und daher verringert die Quellung des P4VP-Blocks den effektiven Porendurchmesser, woraus eine Abnahme der Permeanz resultiert (vgl. Abschnitt 6.2.1.6). Weiterhin ist auch ein Verblocken von Poren durch Partikel nicht vollständig auszuschließen. Unabhängig von dem Rakelabstand zeigen die untersuchten P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³ Membranen ähnliche Oberflächenporositäten und Porendurchmesser (vgl. Abbildung 4.7). Daher sind die unterschiedlichen Permeanz-Werte auf die Unterstruktur und hier insbesondere auf die Dicke der Blockcopolymerschicht zurückzuführen. Diese wurde aus den Aufnahmen der Querbrüche für die Rakelabstände von 200 μm , 150 μm und 100 μm zu 34 μm , 27 μm beziehungsweise 17 μm bestimmt.

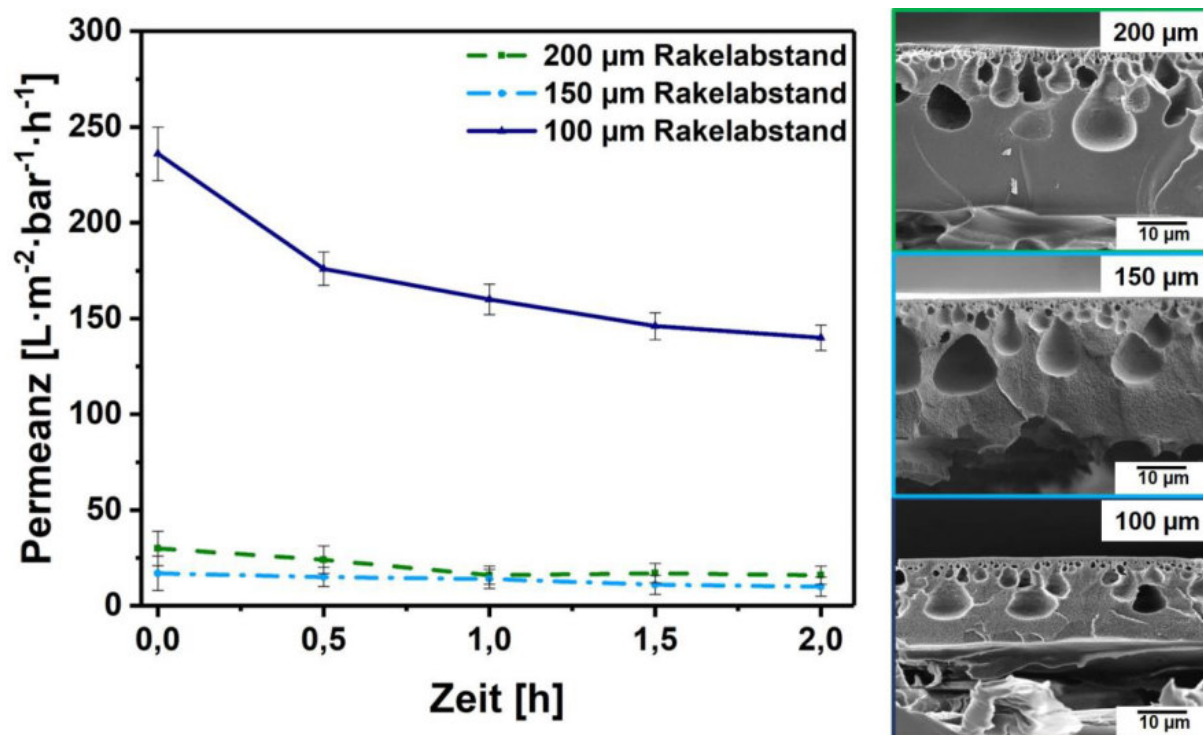


Abbildung 4.15. Zeitabhängige Wasser-Permeanz, gemessen bei 1 bar TMP im „Dead-End“ Betrieb von Membranen aus $\text{P4MS}_{80,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{19,5}^{83}$, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 24% in DMF/Dioxan/THF 10/45/45 mit einer Abdampfzeit von 10 s mit einem Rakelabstand von 200 μm , 150 μm , 100 μm ; gezeigt sind zudem REM-Aufnahmen von den Querbrüchen der Membranen vor der Messung.

Die Querschnitte der Membranen belegen, dass mit abnehmendem Rakelabstand die Dicke der unterhalb der Makrohohlräume liegenden, feinporigen Unterstruktur reduziert wird. Dadurch sinkt der Widerstand der Membran und es resultiert eine erhöhte Permeanz.

Neben der Dicke hat auch die Struktur der stützenden Schicht einen Einfluss auf die Permeanz einer Membran. In Abbildung 4.16 sind die zeitabhängigen Permeanz-Werte von Membranen aus $\text{P4MS}_{81}\text{-}b\text{-P4VP}_{19}^{164}$ und Aufnahmen der entsprechenden Querbrüche gezeigt. Für die Membran, welche im Querbruch ausgeprägte Makrohohlräume aufweist (Abbildung 4.16a), konnte keine Permeanz bestimmt werden ($<10 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Wie bei den Membranen aus $\text{P4MS}_{80,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{19,5}^{83}$ ist dies vermutlich auf die feinporige Unterstruktur unterhalb der Makrohohlräume und in unmittelbarer Nähe zum Vlies zurückzuführen, da diese Struktur einen hohen Widerstand erzeugt. Diese Membran wurde unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus DMF/Dioxan/THF (10/45/45) hergestellt.

Durch die Zugabe von GBL zu der Membrangießlösung steigt deren Viskosität sowie die Stabilität der Kernwände während des Phasenseparationsprozess. Der Prozess wird zudem verlangsamt.^[125] Es resultiert eine $\text{P4MS}_{81}\text{-}b\text{-P4VP}_{19}^{164}$ Membran mit einer schwammartigen Unterstruktur ohne ausgeprägte Makrohohlräume (Abbildung 4.16b). Für diese Membran wurde eine signifikant höhere initiale Permeanz von $715 \pm 35 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bestimmt.

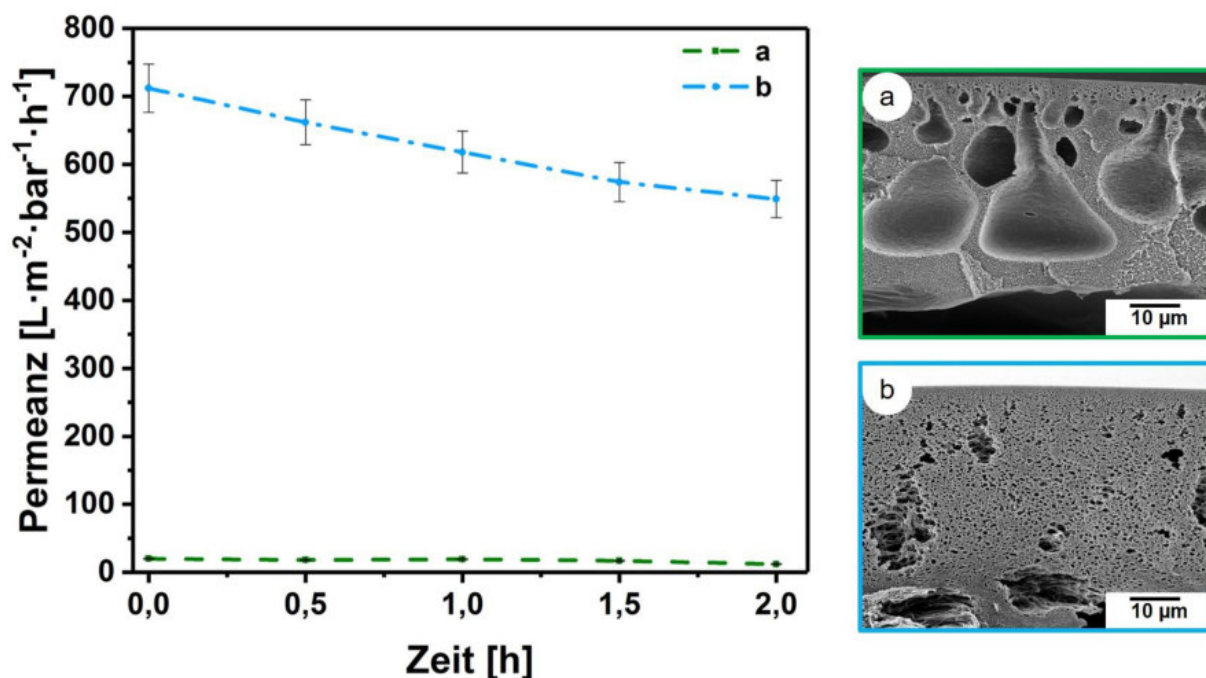


Abbildung 4.16. Zeitabhängige Wasser-Permeanz, gemessen bei 1 bar TMP im „Dead-End“ Betrieb von Membranen aus $\text{P4MS}_{81}\text{-}b\text{-P4VP}_{19}$ ¹⁶⁴, hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von (a) 19% in DMF/Dioxan/THF 10/45/45 mit einer Abdampfzeit von 15 s und (b) 18% in GBL/DMF/Dioxan/THF 10/8/41/41 mit einer Abdampfzeit von 10 s; gezeigt sind zudem REM-Aufnahmen von den Querbrüchen der Membranen vor der Messung.

In dem vorliegenden Fall der Membranen aus $\text{P4MS}_{81}\text{-}b\text{-P4VP}_{19}$ ¹⁶⁴ führt bei vergleichbaren Oberflächenstrukturen (vgl. Abbildung 4.9) eine schwammartige Unterstruktur im Vergleich zu jener mit ausgeprägten Makrohohlräumen zu einer höheren Permeanz.

Während die Membranen aus $\text{P4MS-}b\text{-P4VP}$ unabhängig von der Molmasse des Polymers mechanisch stabil sind, sind insbesondere die Membranen aus $\text{PaMS}_{78,1}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,9}$ ⁸¹ spröde. Ursächlich hierfür ist vermutlich die geringe Molmasse des Polymers in Verbindung mit der hohen Glasübergangstemperatur des matrixformenden PaMS -Blocks. Aufgrund einer Vielzahl von Rissen konnte die Permeanz dieser Membran nicht bestimmt werden, während dies für die übrigen Membranen aus $\text{PaMS-}b\text{-P4VP}$ problemlos möglich war.

In Abbildung 4.17 ist der zeitliche Verlauf der Permeanz für die Membranen aus $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}$ ²⁷⁰, $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ¹³⁴ und $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}$ ¹⁰³ dargestellt. Von den untersuchten Membranen zeigt jene aus $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}$ ²⁷⁰ die höchste initiale Permeanz ($1615 \pm 60 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), die innerhalb von 2 h auf $1250 \pm 50 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ abfällt. Die Membran aus $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ¹³⁴ weist zu Beginn der Messung eine Permeanz von $1158 \pm 50 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ und nach 2 h eine Permeanz von $590 \pm 30 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ auf. Die niedrigsten Werte werden für die Membran aus $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}$ ¹⁰³ beobachtet (initial

$873 \pm 40 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bzw. $587 \pm 25 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ nach 2 h). Auch in diesem Fall kann die Abnahme der Permeanz über den Verlauf der Messung in der Quellung des porenformenden P4VP-Blocks begründet liegen (vgl. Abschnitt 6.2.1.6). Jedoch ist auch eine Abnahme aufgrund der Verblockung von Poren z.B. durch Partikel oder Bakterien möglich. Letzteres wird durch die REM-Aufnahme der Membran aus $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ nach der Permeanz-Bestimmung bestätigt (s. Abbildung 4.17), die Bereiche mit verblockten Poren zeigt.

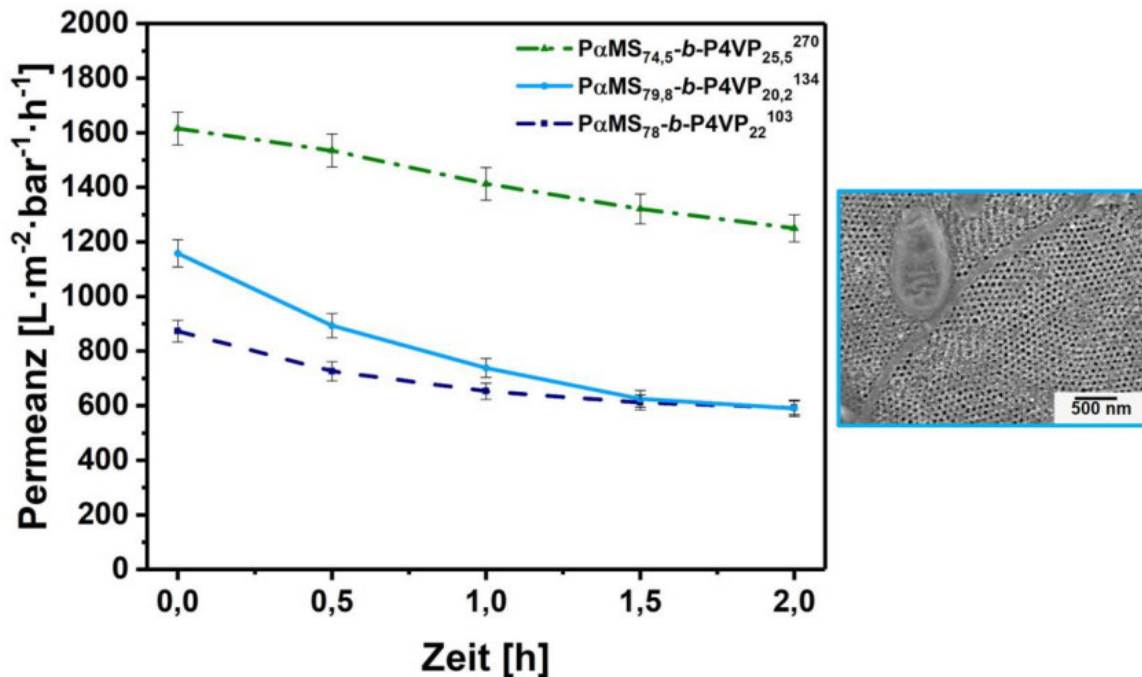


Abbildung 4.17. Zeitabhängige Wasser-Permeanz, gemessen bei 1 bar Transmembrandruck im „Dead-End“ Betrieb von Membranen aus $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ (hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 14% in DMF/Dioxan/THF 20/40/40 mit einer Abdampfzeit von 30 s), Membranen aus $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ (hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 19% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von 20 s) und Membranen aus $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ (hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 20% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von 15 s); gezeigt ist zudem die REM-Aufnahme der Membran aus $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ nach einer Messzeit von 2 h.

Die Ergebnisse belegen, dass die Permeanz mit der Molmasse des Blockcopolymers, aus welchem die Membranen hergestellt wurde, ansteigt. Die $\text{PaMS}\text{-}b\text{-P4VP}$ Membranen zeigen keine ausgeprägten zylindrischen Strukturen direkt unterhalb der Oberfläche (s. Abbildung 4.13). Unterschiede in der Länge der Zylinderporen der verschiedenen Membranen sind demnach nicht der Grund für die unterschiedlichen Permeanz-Werte. Vielmehr sind diese auf den mit der Molmasse ansteigenden mittleren Porendurchmesser sowie auf die ebenfalls ansteigende Oberflächenporosität der Membran zurückzuführen (vgl. Tabelle 4.8). Um eine effektive Strukturbildung während des Abdampfschrittes zu ermöglichen und eine gute

Streichfähigkeit der Polymerlösung zu gewährleisten, wurde der Polymeranteil in der Lösung an die Molmasse des Polymers angepasst. Der Massenanteil des Polymers in der Gießlösung ist umso geringer, desto höher die Molmasse ist. Ein geringerer Polymeranteil in der Lösung führt zu einer weniger dicht gepackten Unterstruktur und zu einer höheren Permeanz.

Um die Druckstabilität der Membranen zu untersuchen, wurde die Bestimmung der Permeanz auch in Abhängigkeit des Transmembrandrucks durchgeführt (s. Abbildung 4.18). Dazu wurde dieser zunächst schrittweise von 2 bar auf 6 bar erhöht und in der Folge schrittweise von 6 bar auf 2 bar reduziert (Schrittweite: 2 bar). Der jeweilige Transmembrandruck wurde für 2 h konstant gehalten, bevor die Bestimmung der Permeanz erfolgte. Die untersuchten Membranen zeigen eine Abnahme der Permeanz mit zunehmendem Transmembrandruck. Durch die Reduktion des Transmembrandrucks steigt die Permeanz wieder an und erreicht im Fall der Membranen aus $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ und $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ einen Wert nahe des Ausgangswertes. Dabei beträgt die Abnahme der Permeanz zwischen Beginn und Ende der Messung 5-6%. Dagegen zeigt die Membran aus $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ nach der druckabhängigen Messung eine Permeanz, die signifikant geringer ist als die Permeanz zu Beginn der Messung.

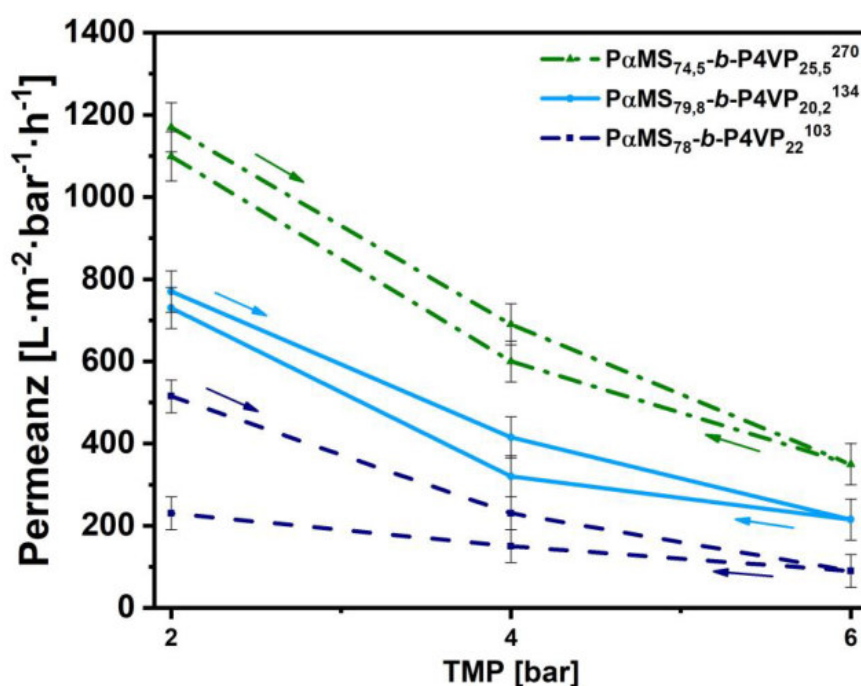


Abbildung 4.18. Wasser-Permeanz in Abhängigkeit des Transmembrandrucks im „Dead-End“ Betrieb von Membranen aus $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ (hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 14% in DMF/Dioxan/THF 20/40/40 mit einer Abdampfzeit von 30 s), Membranen aus $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ (hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 19% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von 20 s) und Membranen aus $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ (hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 20% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von 15 s).

Für die Membranen wurde nach der druckabhängigen Messung die Dicke der Blockcopolymerschicht anhand von REM-Aufnahmen des Querbruches bestimmt (s. Tabelle 4.9). In Übereinstimmung mit den Permeanz-Werten zeigen die Membranen aus $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ und $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ keine Veränderung hinsichtlich der Schichtdicke. Die Abnahme der Permeanz mit steigendem Transmembrandruck ist folglich auf eine reversible Kompaktierung der Membranstruktur zurückzuführen. Hingegen ist die Schicht aus $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ nach der Beaufschlagung mit 6 bar um 33% dünner als vor der Messung. Dies korreliert mit der Permeanz-Abnahme und deutet auf eine irreversible Kompaktierung der Membranstruktur hin.

Tabelle 4.9. Dicke der Blockcopolymerschicht der $\text{PaMS-}b\text{-P4VP}$ Membranen vor und nach der druckabhängigen Permeanz-Messung mit einem Transmembrandruck zwischen 2 bar und 6 bar sowie die relative Permeanz-Abnahme zwischen Beginn und Ende der Messung.

Membran	Dicke der Blockcopolymerschicht* [μm]		Permeanz- Abnahme [%]
	vor der Messung	nach der Messung	
$\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$	38 ± 2	40 ± 2	6
$\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$	29 ± 2	28 ± 2	5
$\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$	33 ± 2	22 ± 2	55

* Die Bestimmung erfolgte durch eine Bildanalyse der REM-Aufnahmen.

4.2.5.2 Bestimmung der thermischen und chemischen Stabilität

$\text{PS-}b\text{-P4VP}$ Blockcopolymermembranen sind bis circa 100 °C thermisch stabil, wobei die Glasübergangstemperatur des matrixformenden Poly(styrol)-Blocks ($T_{g, \text{PS}} = 100 \text{ °C}$) die thermische Stabilität begrenzt. Insbesondere für Prozesse, in denen die Membranen beispielsweise mittels Dampfsterilisation gereinigt werden müssen, ist die Anwendbarkeit von $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ Membranen limitiert.^[127] $\text{P4MS-}b\text{-P4VP}$ und $\text{PaMS-}b\text{-P4VP}$ Blockcopolymere zeichnen sich im Vergleich zu $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ jeweils durch eine höhere Glasübergangstemperatur des matrixformenden Blocks aus und daher ist von einer erhöhten thermischen Stabilität der Membranen auszugehen. In dem folgenden Abschnitt werden die thermische Stabilität der Membranen aus $\text{P4MS-}b\text{-P4VP}$ und $\text{PaMS-}b\text{-P4VP}$ sowie die Stabilität gegenüber 2-Propanol, welches in diesem Fall als Modellsubstanz für einen chemischen Membranreiniger dient, diskutiert.

Für die Bestimmung der thermischen Stabilität wurden die Membranen bei unterschiedlichen Temperaturen für 2 h gelagert und anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie

untersucht. In Abbildung 4.19 sind die Aufnahmen der Membranoberflächen vor und nach der Temperaturbehandlung gezeigt.

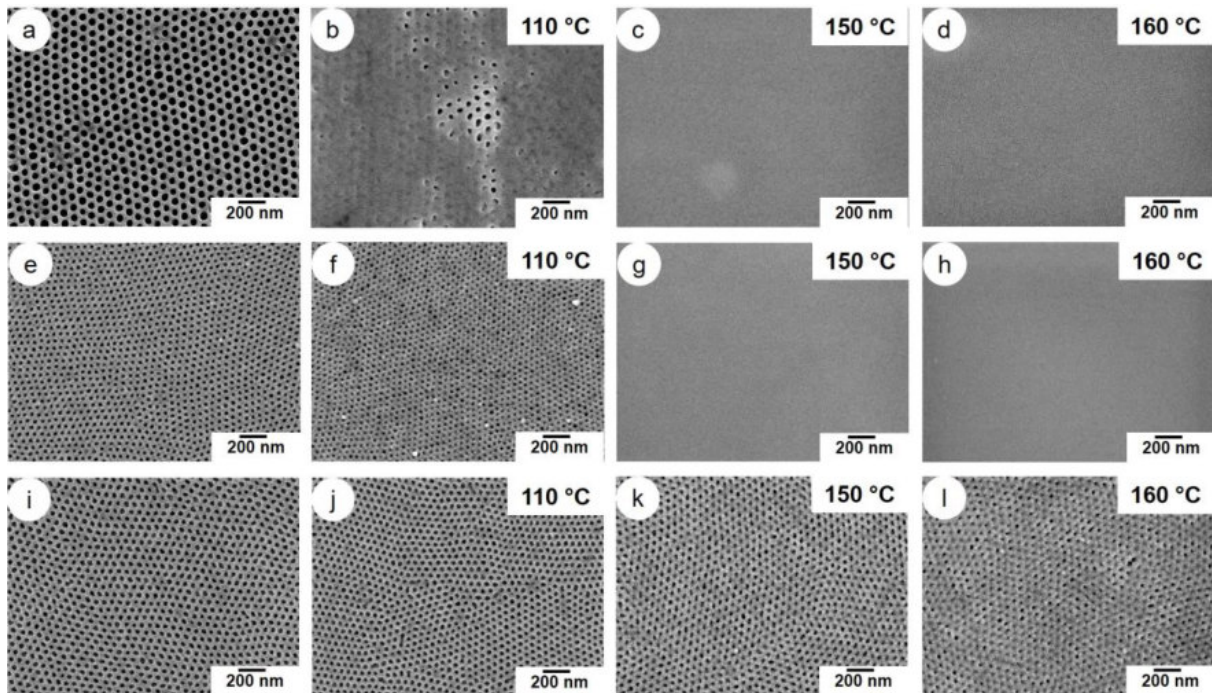


Abbildung 4.19. REM-Aufnahmen von den Oberflächen von Blockcopolymermembranen aus $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ²⁵² (a) ohne Temperaturbehandlung, (b) nach 110 °C, (c) nach 150 °C und (d) nach 160 °C; aus $\text{P4MS}_{80,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{19,5}$ ⁸³ (e) ohne Temperaturbehandlung, (f) nach 110 °C, (g) nach 150 °C und (h) nach 160 °C; aus $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}$ ¹⁰³ (i) ohne Temperaturbehandlung, (j) nach 110 °C, (k) nach 150 °C und (l) nach 160 °C.

Die $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ Membran weist vor der Behandlung eine isoporöse Oberfläche mit hexagonal geordneten Poren auf (s. Abbildung 4.19a). Nach der Behandlung bei 110 °C werden nur vereinzelt Poren beobachtet, während der Großteil der Oberfläche keine Porenstruktur, sondern geschlossene Bereiche zeigt (s. Abbildung 4.19b). Dies ist auf das Erweichen des matrixformenden PS-Blocks und die damit fehlende Stabilität der Membranstruktur zurückzuführen. Behandlungen bei 150 °C bzw. 160 °C führen zu Oberflächen, die keinerlei Poren erkennen lassen (s. Abbildung 4.19c&d).

Dahingegen wird die geordnete Porenstruktur der Membran aus $\text{P4MS-}b\text{-P4VP}$ auch nach der Behandlung bei 110 °C beobachtet (Abbildung 4.19f). In einigen Bereichen sind die Poren jedoch aufgeweitet. Dies deutet auf ein Erweichen der Membranmatrix aus P4MS hin, wenngleich die Glasübergangstemperatur des P4MS-Blocks im Bulk zu $T_{g, \text{P4MS}} = 113 \text{ °C}$ bestimmt wurde. Die Glasübergangstemperatur der Strukturen im Nanometerbereich kann jedoch von diesem Wert abweichen und der Grund für die Deformation der Poren bei 110 °C sein. Nach der thermischen Behandlung bei 150 °C bzw. 160 °C zeigen die Membranen aus $\text{P4MS-}b\text{-P4VP}$ keine Porenstruktur auf der Oberfläche (s. Abbildung 4.19g&h).

In guter Übereinstimmung mit den ermittelten Glasübergangstemperaturen wird für die Membranen aus P α MS-*b*-P4VP die höchste thermische Stabilität beobachtet. Nach der Behandlung bei 110 °C besitzt die Membran nach wie vor offene, hexagonal geordnete Poren (s. Abbildung 4.19j). Auch nach der Lagerung bei einer Temperatur von 150 °C ist die Ordnung der Poren unverändert, jedoch sind die Poren im Vergleich zu der unbehandelten Membran kleiner und vereinzelt werden geschlossene Bereiche beobachtet (s. Abbildung 4.19k). Dieses Ergebnis kann auf das Erweichen des P4VP-Blocks, der die Poren auskleidet und für den eine Glasübergangstemperatur im Bulk von $T_{g, P4VP} = 153 \text{ °C}$ bestimmt wurde, zurückgeführt werden (vgl. Abschnitt 4.2.2). Wenngleich für P α MS ein Wert von $T_{g, P\alpha MS} = 176 \text{ °C}$ im Bulk ermittelt wurde, kann auch ein Erweichen des matrixformenden Blocks ein Grund für die veränderte Porenstruktur sein, da die Glasübergangstemperatur von P α MS-Schichten mit Dicken im Nanometerbereich niedriger ist. So bestimmten Kim *et al.* für eine 20 nm dicke Schicht aus P α MS eine Glasübergangstemperatur von circa 160 °C.^[128]

Die Veränderungen der Porenstruktur werden nach der Behandlung bei 160 °C verstärkt beobachtet und die Membran zeigt Bereiche mit geschlossenen Poren, wenngleich die ursprüngliche Ordnung noch zu erkennen ist (Abbildung 4.19l).

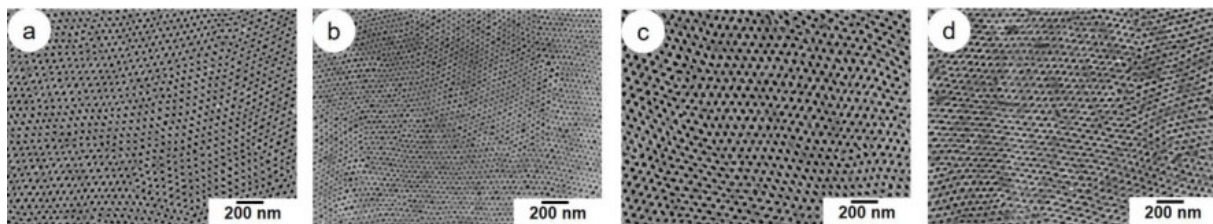


Abbildung 4.20. REM-Aufnahmen von den Oberflächen von Blockcopolymermembranen aus P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³ (a) vor und (b) nach der Behandlung mit 2-Propanol sowie von Blockcopolymermembranen aus P α MS₇₈-*b*-P4VP₂₂¹⁰³ (c) vor und (d) nach der Behandlung mit 2-Propanol.

Neben der thermischen Stabilität wurde auch die Stabilität der Membranen gegenüber 2-Propanol untersucht. In Abbildung 4.20 sind die REM-Aufnahmen der Membranoberflächen vor und nach der Behandlung mit 2-Propanol für 2 h dargestellt. Sowohl für die Membranen aus P4MS-*b*-P4VP als auch für die Membranen aus P α MS-*b*-P4VP kann keine Veränderung der Porenstruktur infolge der Behandlung festgestellt werden.

Um die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen zu bestätigen, wurden die Permeanz-Werte von P α MS-*b*-P4VP Membranen nach deren Behandlung bei 150 °C bestimmt. Entscheidend war hierbei, die Membranen über einen Zeitraum von 2 h langsam auf die Zieltemperatur zu erwärmen und ebenso langsam auf Raumtemperatur abzukühlen. Andernfalls wurde die Bildung von Rissen in der Blockcopolymerschicht beobachtet, wahrscheinlich aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten des Vlieses und

des Blockcopolymers. In Abbildung 4.21 ist der zeitliche Verlauf der Permeanz für die Membranen aus $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$, $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ und $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ dargestellt. Ferner ist die REM-Aufnahme des Querbruchs der $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ Membran nach der Behandlung bei 150 °C gezeigt.

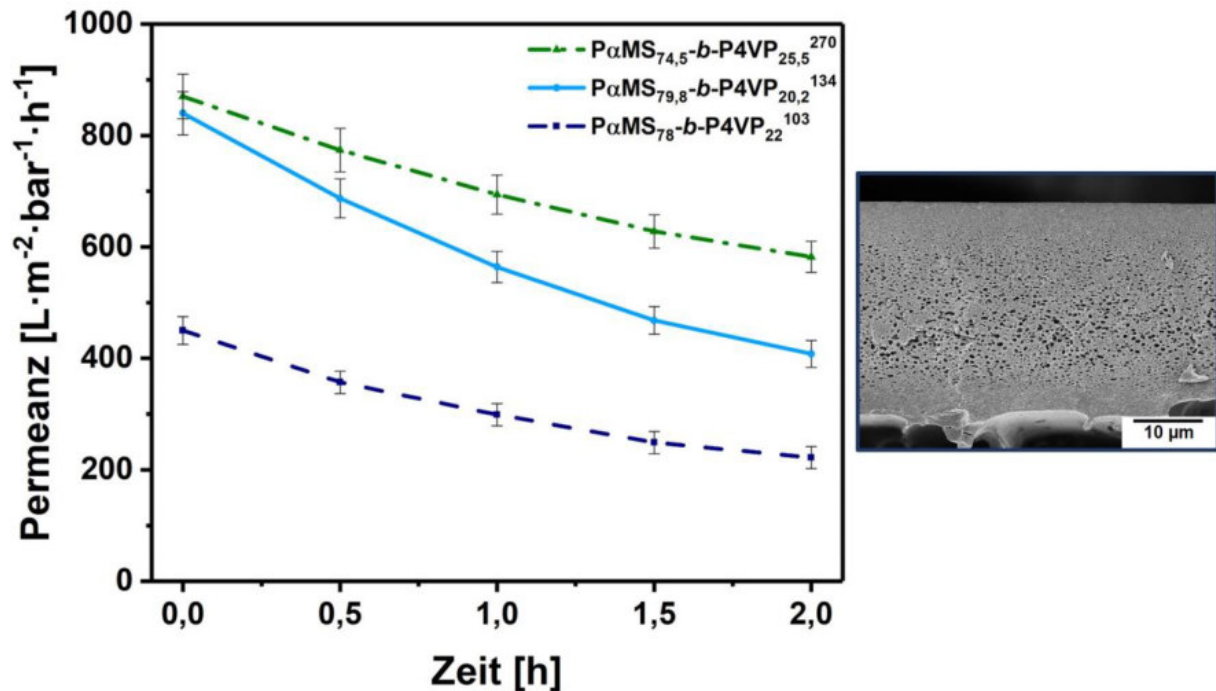


Abbildung 4.21. Zeitabhängige Wasser-Permeanz nach der Behandlung bei 150 °C, gemessen bei 1 bar Transmembrandruck im „Dead-End“ Betrieb von Membranen aus $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ (hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 14% in DMF/Dioxan/THF 20/40/40 mit einer Abdampfzeit von 30 s), Membranen aus $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{134}$ (hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 19% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von 20 s) und Membranen aus $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ (hergestellt aus einer Lösung mit einem Massenanteil des Polymers von 20% in DMF/Dioxan/THF 15/42,5/42,5 mit einer Abdampfzeit von 15 s); die REM-Aufnahme zeigt den Querbruch der $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ Membran nach der Behandlung bei 150 °C.

Die untersuchten Membranen zeigen auch nach der Behandlung eine Permeanz, wenngleich die Werte um circa 50% niedriger sind als die Permeanz-Werte, die für die unbehandelten Membranen bestimmt wurden. Dies bestätigt die Beobachtungen aus den mikroskopischen Untersuchungen der Membranoberflächen, die einen kleineren Porendurchmesser für die thermisch behandelten Membranen zeigen (s. Abbildung 4.19) und ist ein Hinweis darauf, dass das Membranmaterial unter den gewählten Bedingungen in einem gewissen Ausmaß erweicht. In der Aufnahme des Querbruchs in Abbildung 4.21 wird im Vergleich zu der unbehandelten Membran (s. Abbildung 4.13) keine Veränderung der Unterstruktur beobachtet.

Die geringere Permeanz wird demnach maßgeblich durch die Veränderungen an der Oberfläche und innerhalb der oberflächennahen Schichten verursacht.

4.2.5.3 Bestimmung des Kontaktwinkels

Die Benetzbarkeit mit Wasser stellt ein wichtiges Kriterium einer Ultrafiltrationsmembran dar. Wird die Membran von Wasser benetzt, dringt dieses bereits ohne die Applizierung eines Drucks in die Membranstruktur ein. Wird die Membran nicht benetzt, muss Druck aufgebracht werden, damit das Wasser eindringt.

Die Benetzbarkeit wurde mittels Kontaktwinkelmessung an der Membranoberfläche untersucht. Abbildung 4.22 zeigt die Tropfenkonturen sowie die daraus ermittelten Kontaktwinkel.

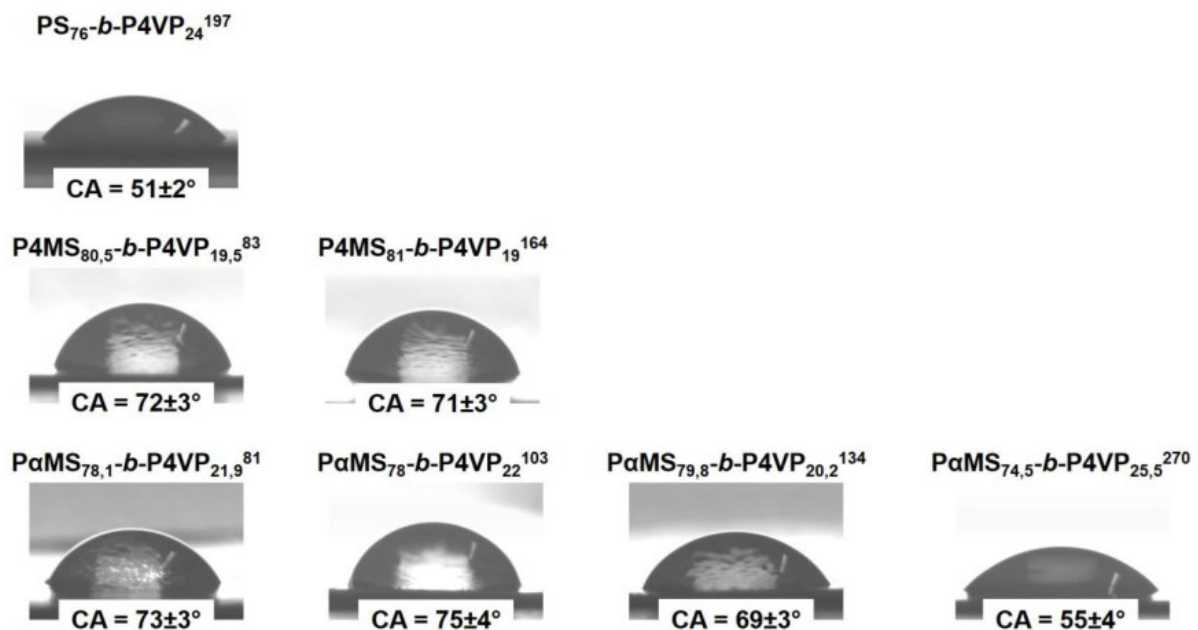


Abbildung 4.22. Kontaktwinkel zwischen einem Wassertropfen ($V = 5 \mu L$) und Membranen aus $PS-b-P4VP$, $P4MS-b-P4VP$ sowie $PaMS-b-P4VP$ direkt nach der Applizierung des Tropfens.

Zum Vergleich ist neben den Kontaktwinkeln, die an den $P4MS-b-P4VP$ und $PaMS-b-P4VP$ Membranen bestimmt wurden, auch der Kontaktwinkel einer $PS-b-P4VP$ Membran gezeigt. Dieser wurde in guter Übereinstimmung mit bisher für $PS-b-P4VP$ Membranen ermittelten Werten zu $51 \pm 2^\circ$ bestimmt und belegt die gute Benetzbarkeit der Membran mit Wasser.^[92] Die Membranen aus $P4MS-b-P4VP$ und $PaMS-b-P4VP$ zeigen höhere Kontaktwinkel. Eine Ausnahme bildet dabei die Membran aus $PaMS_{74,5}-b-P4VP_{25,5}^{270}$, für die ein Kontaktwinkel ähnlich jenem der $PS-b-P4VP$ Membran bestimmt wurde. Dies ist auf den deutlich größeren

Porendurchmesser der $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}$ ²⁷⁰ Membran zurückzuführen (vgl. Tabelle 4.8), der ein schnelleres Eindringen des Tropfens in die Membranstruktur erlaubt, woraus bei der Kontaktwinkelmessung ein niedrigerer Wert resultiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die $\text{P4MS-}b\text{-P4VP}$ und $\text{PaMS-}b\text{-P4VP}$ Membranen, die sich von $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ Membranen jeweils durch eine Methylgruppe in dem matrixformenden Block unterscheiden, weniger hydrophil sind, jedoch von Wasser benetzt werden.

4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Herstellung von Membranen aus den Blockcopolymeren Poly(4-methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) ($\text{P4MS-}b\text{-P4VP}$) und Poly(α -methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) ($\text{PaMS-}b\text{-P4VP}$) und deren Charakterisierung beschrieben.

Zunächst wurde das Mikrophasenseparationsverhalten der Blockcopolymere im Bulk-Zustand mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Für $\text{P4MS}_{80,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{19,5}$ ⁸³, $\text{P4MS}_{81}\text{-}b\text{-P4VP}_{19}$ ¹⁶⁴, $\text{PaMS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ¹³⁴ und $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}$ ²⁷⁰ wurden ungeordnete sphärische P4VP-Domänen in einer P4MS/PaMS-Matrix gefunden. Die TEM-Aufnahmen von $\text{PaMS}_{78,1}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,9}$ ⁸¹ und $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}$ ¹⁰³ zeigen hingegen hexagonal geordnete Zylinder.

Aus den untersuchten Polymeren konnten unter Verwendung des Lösungsmittelsystems DMF/Dioxan/THF im SNIPS Prozess isoporöse, integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen hergestellt werden. Die hergestellten Membranen zeigen gegenüber $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ Membranen eine verbesserte thermische Stabilität, die in Übereinstimmung mit den Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Polymerblöcke steht. So wurde für Membranen aus $\text{P4MS-}b\text{-P4VP}$ eine Stabilität der Membranstruktur bis 110 °C gefunden, während Membranen aus $\text{PaMS-}b\text{-P4VP}$ bis zu einer Temperatur von 150 °C stabil sind. Die Membranen aus $\text{PaMS-}b\text{-P4VP}$ zeigen auch nach einer Temperaturbehandlung bei 150 °C eine Wasser-Permeanz, die jedoch circa 50% niedriger ist als die Permeanz der unbehandelten Membranen. Dies ist auf das Erweichen des porenformenden P4VP-Blocks während der thermischen Behandlung und den daraus resultierenden kleineren Porendurchmesser zurückzuführen.

Im Vergleich zu $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ Membranen konnte die thermische Stabilität deutlich verbessert werden. Beispielsweise für Prozesse im medizinischen Bereich, bei denen die Membran mittels Dampfsterilisation gereinigt werden muss, sind Membranen mit erhöhter thermischer Stabilität von Interesse.^[127]

5. Replikation von isoporösen Blockcopolymermembranen

5.1 Einleitung

Die dünne, poröse Schicht, welche aus senkrecht zur Oberfläche stehenden, zylindrischen Strukturen mit enger Größenverteilung besteht, und die stützende, schwammartige Unterstruktur zeichnen isoporöse, integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen aus. Die Herstellung dieser Membranen erfolgt im SNIPS Prozess, welcher auf der Kombination der Fähigkeit amphiphiler Blockcopolymerer zur Selbstorganisation und des Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparationsprozesses basiert. Ausgehend von der Entwicklung der PS-*b*-P4VP Membran wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl unterschiedlicher Blockcopolymerer hinsichtlich ihrer Eignung für den SNIPS Prozess untersucht.^[5, 7, 14, 69, 83] Diese Untersuchungen zeigen, dass die Eigenschaften der Membran in gewissen Grenzen durch die Auswahl der Blöcke des Blockcopolymeres beeinflusst werden können. Andererseits können Anforderungen, die sich beispielsweise aus der Membrananwendung ergeben, wie etwa eine hohe Lösungsmittelbeständigkeit, von den für den SNIPS Prozess geeigneten Polymeren nicht immer erfüllt werden.^[4]

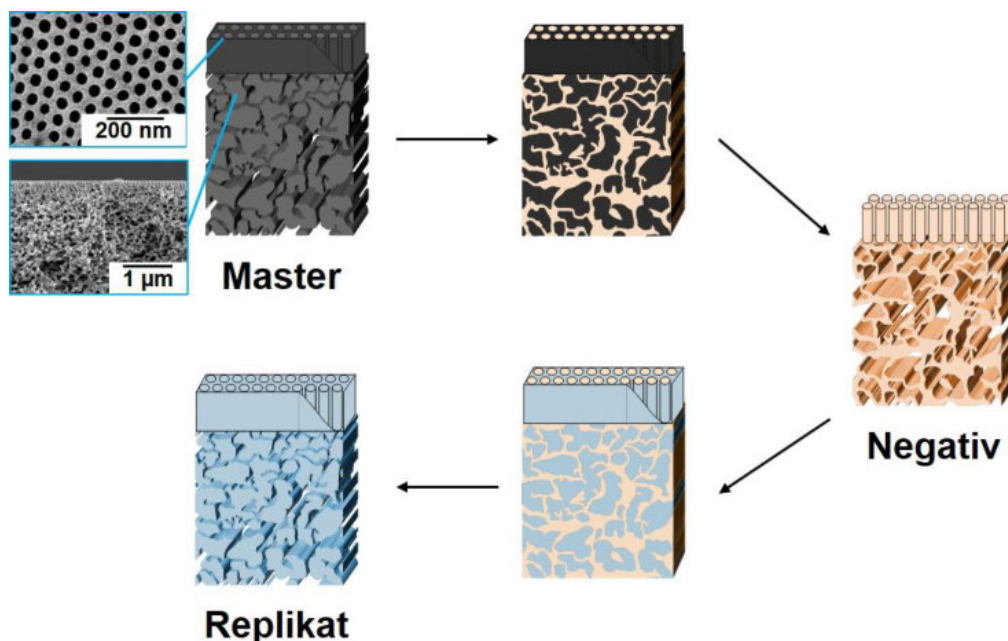


Abbildung 5.1. Schematische Darstellung der Schritte des Replizierungsvorgangs einer Blockcopolymermembran.

In diesem Kapitel wird die Strategie der Replizierung zur Herstellung einer isoporösen, integral-asymmetrischen Membran vorgestellt. Dieser Ansatz könnte die Herstellung einer

Membran erlauben, die die strukturellen Eigenschaften einer Blockcopolymermembran besitzt, jedoch aus einem Polymer besteht, welches für den SNIPS Prozess nicht geeignet ist.

Die Replizierung beinhaltet zwei Schritte (s. Abbildung 5.1). Zunächst erfolgt die Herstellung einer Negativ-Form (orange dargestellt), indem der Master, in diesem Fall die poröse Struktur der Blockcopolymermembran (schwarz dargestellt), mit einem Negativ-Material gefüllt und die Blockcopolymermembran im Anschluss entfernt wird. Dieses Negativ wird im zweiten Schritt genutzt, um die ursprüngliche Struktur der Blockcopolymermembran wiederherzustellen, jedoch mit einem Material (blau dargestellt), welches die erforderliche Eigenschaft (bspw. hohe Lösungsmittelbeständigkeit) besitzt.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Herstellung von Negativ-Strukturen mit Poly(dimethylsiloxan)

Die Herstellung von Negativ-Strukturen durch Abformung von einem Master wird häufig unter Verwendung von Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), beispielsweise mit dem kommerziell verfügbaren Sylgard 184[®], beschrieben.^[40, 129] In dem genannten Beispiel reagiert ein Vinyl-terminiertes Präpolymer mit einem Hydrosilan-funktionellen Vernetzer in Anwesenheit eines Platin-Katalysators zu quervernetztem PDMS. Sylgard 184[®] erlaubt die Abbildung von Strukturen oberhalb von 500 nm, wohingegen kleinere Negativ-Strukturen aus diesem Material häufig kollabieren.^[129] Die Größe der Strukturen, die mit einem Negativ-Material defektfrei abgebildet werden können, wird dabei wesentlich von dessen mechanischen Eigenschaften beeinflusst.

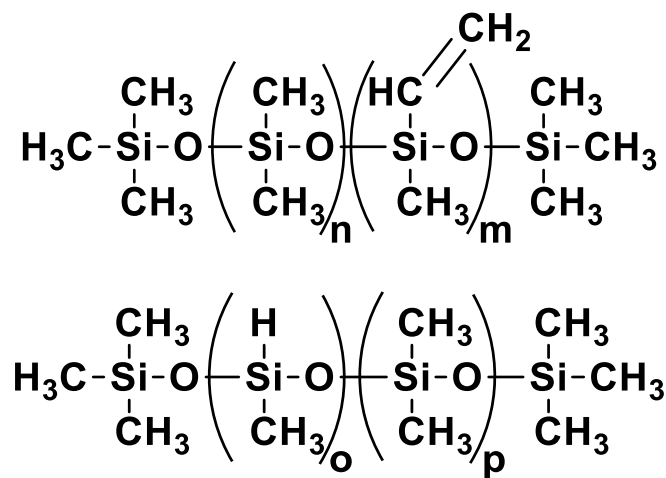


Abbildung 5.2. Chemische Strukturen von Trimethylsilyl-terminiertem Poly(dimethylsiloxan-co-methylvinylsiloxan) (oben) und Trimethylsilyl-terminiertem Poly(methylhydrosiloxan-co-dimethylsiloxan) (unten).

Schmid und Michel beschreiben in diesem Zusammenhang die Herstellung von quervernetztem PDMS aus unterschiedlichen Vinyl-funktionellen und Hydrosilan-funktionellen Poly(dimethylsiloxan)-Präpolymeren, den Einfluss der Zusammensetzung der Präpolymere auf die mechanischen Eigenschaften sowie die daraus resultierende Auflösungsgrenze bei der Negativ-Herstellung ^[40]. Die Auflösungsgrenze von Sylgard 184[®] liegt demnach hauptsächlich in dem geringen Elastizitätsmodul (~ 2 MPa) begründet. Anstelle des Vinyl-terminierten Präpolymers, welches in Sylgard 184[®] Anwendung findet, beschreiben Schmid und Michel die Herstellung des quervernetzten PDMS mit Präpolymeren, deren Strukturen Abbildung 5.2 und deren Zusammensetzungen Tabelle 5.1 zeigt, und die ebenfalls kommerziell verfügbar sind. Die Vernetzungsreaktion erfolgt in Anwesenheit eines Platin-Katalysators bei einer Temperatur von circa 60 °C. Insbesondere durch das kurzkettige, Hydrosilan-funktionelle Präpolymer mit hohem Funktionalisierungsgrad wird ein höherer Elastizitätsmodul (~ 9 MPa) erreicht. Das quervernetzte Material erlaubt die Herstellung von Negativ-Strukturen in einem Größenbereich von (80×80) nm², die von einem Silicium-Wafer (Master) auf einer Fläche von (5×5) cm² abgeformt wurden.^[40]

Tabelle 5.1. Zusammensetzung des Trimethylsilyl-terminierten Poly(dimethylsiloxan-co-methylvinylsiloxan) und des Trimethylsilyl-terminierten Poly(methylhydrosiloxan-co-dimethylsiloxan) Präpolymers.

	Anteil Methylvinylsiloxan/ Methylhydrosiloxan x_i [%]*	Molmasse [g·mol⁻¹]*
Poly(dimethylsiloxan-co-methylvinylsiloxan)	7,5	28000
Poly(methylhydrosiloxan-co-dimethylsiloxan)	25,0	2000

* Herstellerangabe (Gelest, Morrisville, USA).

Da mit dem von Schmid und Michel beschriebenen System Negativ-Strukturen im Größenbereich der Poren von Blockcopolymermembranen hergestellt werden können, wurde das System für Versuche an PS-*b*-P4VP Membranen verwendet.

Zunächst wurde die Benetzbarkeit des matrixformenden PS-Blocks bzw. des porenformenden P4VP-Blocks mit dem PDMS-Präpolymer durch Bestimmung des Kontaktwinkels ermittelt. Zwischen dem Präpolymer und Filmen aus PS und P4VP wurden statische Kontaktwinkel von $\theta_{\text{PDMS, PS}} = 31^\circ$ und $\theta_{\text{PDMS, P4VP}} = 30^\circ$ bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Polymere von dem PDMS-Präpolymer gut, wenngleich nicht vollständig, benetzt werden.

Die Bestimmung der dynamischen Viskosität des PDMS-Präpolymers bei 60 °C ergab einen Wert von $\eta = 0,53$ Pa·s (vgl. Abschnitt 3.2.15).

Die Versuche zur Herstellung von Negativ-Strukturen wurden mit einer $\text{PS}_{78,6}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,4}$ ¹⁹⁰ Blockcopolymermembran als Master durchgeführt (die Herstellungsparameter sind im Anhang in Abschnitt 10.4.2 detailliert aufgeführt). Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.3 zeigen die Oberfläche und den Querbruch dieser Membran, für die mittels Bildanalyse ein mittlerer Porendurchmesser von 51 ± 2 nm und eine mittlere Länge der oberflächennahen, zylindrischen Strukturen von 400 nm bestimmt wurden.

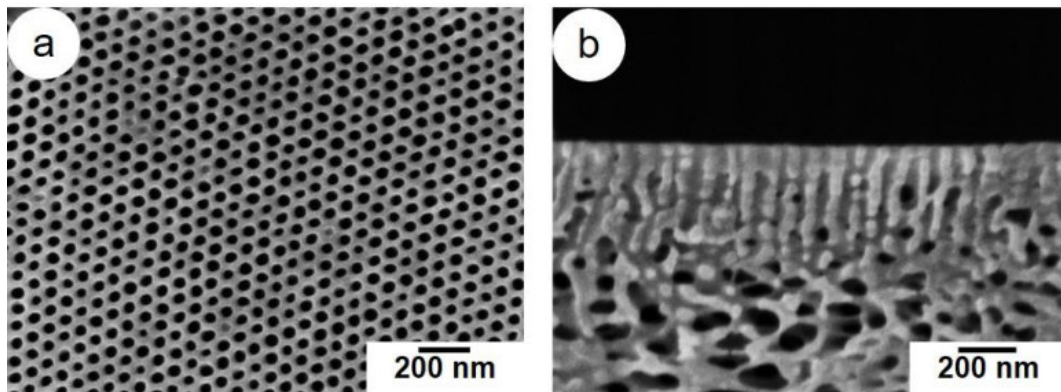


Abbildung 5.3. REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querbruchs der als Master verwendeten $\text{PS}_{78,6}\text{-}b\text{-P4VP}_{21,4}$ ¹⁹⁰ Blockcopolymermembran.

Für die Applizierung des PDMS auf die Blockcopolymermembran wurde zunächst die von Schmidt *et al.* beschriebene Methode angewandt (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.3.1).^[40] Die Membran wurde mit einer 300 µm dünnen Schicht des PDMS-Präpolymers beschichtet und dieses für 1 h bei 60 °C gehärtet. Auf diese PDMS-Schicht wurde im Anschluss ein dünnes Glas, das ebenfalls mit PDMS-Präpolymer beschichtet wurde, aufgelegt, gefolgt von einem weiteren Härtungsschritt. Das dünne Glas dient dabei als flexibler Support und erleichtert das Ablösen des Negativs von dem Master.^[49] In Abbildung 5.4 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche der Blockcopolymermembran (a) und des PDMS-Negativs (b) dargestellt, nachdem das Negativ bei 60 °C vorsichtig von der Membran abgezogen wurde. Dabei wurde das Blockcopolymer teilweise vom Vlies getrennt und haftete an dem PDMS. Da sowohl auf der Membranoberfläche als auch auf der Unterseite des Negativs kein Hinweis auf die Membranstruktur zu erkennen ist, wurde diese folglich komplett von dem Präpolymer durchdrungen. Dies wird durch die gute Benetzbarkeit des Membranmaterials mit dem Präpolymer und dessen vergleichsweise geringe Viskosität begünstigt. Das Eindringen des PDMS über die zylindrischen Strukturen hinaus in die Membranstruktur verhindert ein Ablösen des Negativs. Daher wurden die Versuche mit einer geringeren Schichtdicke des PDMS-Präpolymers wiederholt.

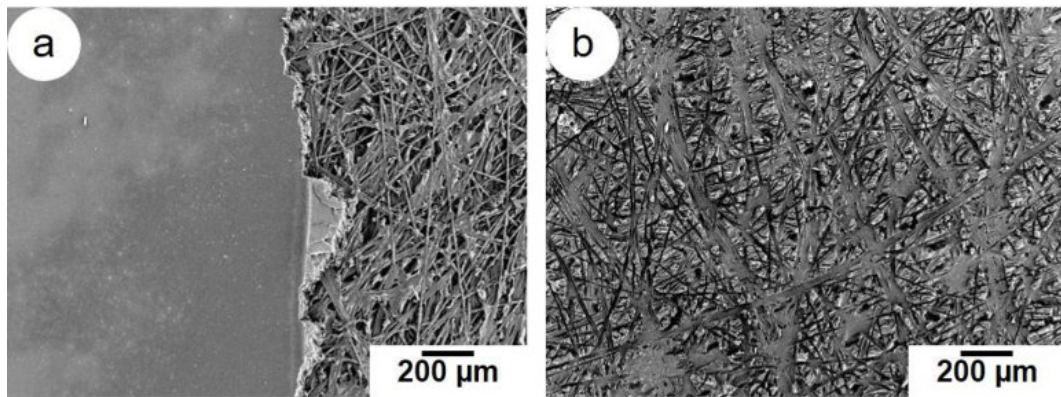


Abbildung 5.4. REM-Aufnahmen der Oberfläche (a) des PS-*b*-P4VP Masters und (b) des auf die Membran aufgetragenen PDMS-Negativs; beide Oberflächen nach dem Abziehen des Negativs von dem Master.

Um dünnere Schichten zu erzeugen, wurde das Präpolymer mittels Tauchbeschichtung (engl. *Dip-Coating*) aus einer Lösung in *n*-Heptan auf ein dünnes Glas aufgetragen (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.3.1). Nach der Verdampfung des Lösungsmittels wurde die Blockcopolymermembran mit der Oberseite auf dem beschichteten Glas positioniert, beschwert und das Präpolymer gehärtet. Im Anschluss wurde das glasverstärkte Negativ bei 60 °C vorsichtig von dem Master abgezogen. Diese Versuche erfolgten mit unterschiedlichen PDMS-Schichtdicken, resultierend aus Lösungen mit Präpolymermassenanteilen zwischen 0,3% und 7%.

In Abbildung 5.5 sind beispielhaft REM-Aufnahmen des Masters (a) und des Negativs (b) nach dem Abziehen des Negativs gezeigt, wobei die Beschichtung des Glases aus einer 5%igen Lösung des Präpolymers in *n*-Heptan erfolgte. Die Blockcopolymermembran zeigt unverändert hexagonal geordnete Poren, während auf dem PDMS-Negativ keine Strukturen zu erkennen sind. Dies deutet darauf hin, dass die Membran von dem Präpolymer nicht benetzt wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für dünnere Schichten erhalten. Diese Ergebnisse können auf Unebenheiten auf der Membranoberfläche zurückgeführt werden, die verhindern, dass das Präpolymer die Porenstruktur erreicht. Bei Versuchen mit höheren Präpolymeranteilen in der Lösung (beispielsweise 7%) und folglich dickeren Präpolymerschichten auf dem Glas, konnte das Blockcopolymer nicht mehr von dem Negativ abgelöst werden. Hierbei hatte die Temperatur, bei der die Ablöseversuche erfolgten (60 °C, Raumtemperatur oder bei -196 °C in flüssigem Stickstoff), keinen Einfluss auf das Ergebnis. Dies lässt auf ein durch Kapillarkräfte bedingtes Vordringen des Präpolymers aus den Unebenheiten der Membranoberfläche in die Unterstruktur schließen.

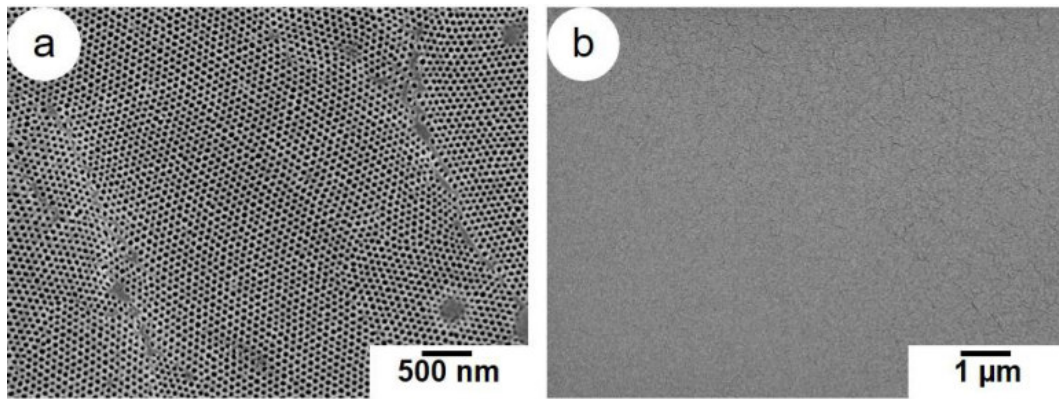


Abbildung 5.5. REM-Aufnahmen der Oberflächen (a) des PS-*b*-P4VP-Masters und (b) des PDMS-Negativs jeweils nach der Härtung bei 60 °C und nach dem Abziehen des Negativs von dem Master; Auftragung des PDMS-Präpolymers erfolgte mittels Dip-Coating aus einer 5%igen Lösung in *n*-Heptan auf Glas.

Die Kontrolle der Eindringtiefe des PDMS-Präpolymers in die Unterstruktur der Blockcopolymermembran erwies sich als schwierig. Ein Eindringen des Präpolymers in die zylindrischen Strukturen an der Membranoberfläche bedingt stets auch ein Eindringen in die Unterstruktur. Dies verhindert ein zerstörungsfreies Ablösen des Negativs von dem Master. Ein Lösen der Blockcopolymermembran mittels Lösungsmittel ist aufgrund des Quellverhaltens des PDMS-Negativs nicht möglich. Hier stellen lösungsmittelstabile Negativ-Materialien, wie der von Williams *et al.*^[41] beschriebene, photopolymerisierbare Perfluorpolyether, eine Alternative zum PDMS-Präpolymer dar. Eine Kontrolle der Eindringtiefe ist jedoch auch bei diesem Material erforderlich, da im zweiten Schritt der Replizierung ein Negativ aus einem unlöslichen Polymer nur durch Abziehen von dem Replikat getrennt werden kann. In der Folge wurden daher Alternativen zu Präpolymeren auf ihre Eignung zur Herstellung von Negativ-Strukturen untersucht.

5.2.2 Herstellung von Negativ-Strukturen mit Poly(ethylenterephthalat)

Die Eindringtiefe des PDMS-Präpolymers in die Membranstruktur kann insbesondere aufgrund dessen geringer Viskosität nicht ausreichend genau gesteuert werden. Das niederviskose Präpolymer dringt nicht nur in die zylindrische Porenstruktur, sondern auch in die Unterstruktur ein.

In dem folgenden Abschnitt wird die Herstellung von Negativ-Strukturen mit der Methode der Heißprägelithographie (engl. *hot embossing lithography*, HEL) diskutiert. Die Herstellung der Negativ-Strukturen erfolgt dabei typischerweise mit einem Thermoplast, der oberhalb der Glasübergangstemperatur und häufig unter dem Einwirken von Druck (bis zu 100 bar) in die Strukturen des Masters „geprägt“ wird.^[43] Mit Poly(methylmethacrylat) (PMMA) und

Poly(styrol) können auf diese Weise Negativ-Strukturen im Bereich von 100 nm hergestellt werden.^[44] Cecchini *et al.* zeigen, dass die Herstellung derartiger Strukturen auch mit kommerziell erhältlichen Folien aus Poly(ethylenterephthalat) (PET) möglich ist.^[130] PET zeichnet sich dabei durch eine vergleichsweise niedrige Glasübergangstemperatur ($T_{g, PET} = 70-85\text{ °C}$ ^[130]) aus und ist somit auch für Versuche mit PS-*b*-P4VP Membranen geeignet. In Anlehnung an die Methode von Cecchini *et al.* wurde eine kommerzielle PET-Folie (GoodFellows, ES 301445) für die Versuche verwendet.

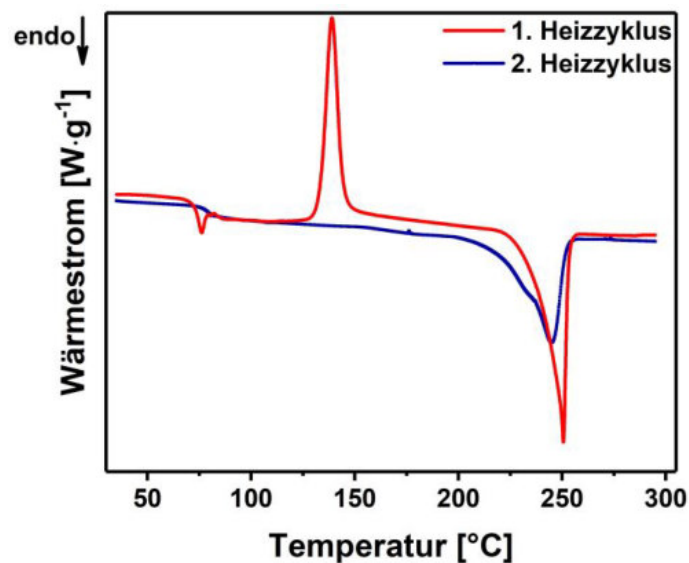


Abbildung 5.6. DSC-Thermogramm der teilkristallinen PET-Folie (GoodFellows, ES 301445). Die Messung erfolgte zwischen 30 °C und 300 °C mit einer Heizrate von 10 K·min⁻¹.

Mittels thermischer Analyse wurden zunächst die Eigenschaften der PET-Folie ermittelt (s. Abbildung 5.6 und Tabelle 5.2). Das DSC-Thermogramm zeigt für den 1. Heizzyklus insgesamt drei Signale. Neben dem Glasübergangspunkt ist ein exothermes Signal ($T_{cc, PET} = 139,1\text{ °C}$) zu erkennen, welches der Rekristallisation der amorphen Bereiche zugeordnet werden kann. Die kristallinen Bereiche schmelzen bei einer Temperatur von $T_{m, PET} = 250,3\text{ °C}$. Im 2. Heizzyklus sind der Glasübergangspunkt sowie der Schmelzpunkt sichtbar. Ein Rekristallisationsprozess wird nicht beobachtet. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur ($T_{g, PET} = 78,5\text{ °C}$) erfolgte aus dem 2. Heizzyklus.

Aus dem DSC-Thermogramm wurden die Werte für die Rekristallisationsenthalpie (ΔH_{cc}) und die Schmelzenthalpie (ΔH_m), soweit vorhanden, für beide Heizzyklen ermittelt (s. Tabelle 5.3).

Tabelle 5.2. Glasübergangstemperatur T_g , Rekristallisationstemperatur T_{cc} und Schmelztemperatur T_m der teilkristallinen PET-Folie.

Glasübergangstemperatur	Rekristallisationstemperatur	Schmelztemperatur
T_g [°C]*	T_{cc} [°C]	T_m [°C]
78,5	139,1	250,3

* Aus dem 2. Heizzyklus bestimmt

Tabelle 5.3. Rekristallisationsenthalpie ΔH_{cc} , Schmelzenthalpie ΔH_m sowie der daraus bestimmte Kristallinitätsgrad der PET-Folie.

Heizzyklus	Rekristallisationsenthalpie	Schmelzenthalpie	Kristallinitätsgrad
	ΔH_{cc} [J·g ⁻¹]	ΔH_m [J·g ⁻¹]	[%]
1	24,1	31,5	5,3
2	-	28,8	20,6

Nach Gleichung 5.1 konnte unter Berücksichtigung der Schmelzenthalpie einer vollständig kristallinen PET-Probe ($\Delta H_{m,100\%} = 140,0 \text{ J·g}^{-1}$ [10, 131]) der Kristallinitätsgrad der Probe vor dem ersten und dem zweiten Heizzyklus bestimmt werden (s. Tabelle 5.3). Für den zweiten Heizzyklus wurde bei der Berechnung eine Rekristallisationsenthalpie von $\Delta H_{cc} = 0 \text{ J·g}^{-1}$ angenommen, da kein Rekristallisationsprozess beobachtet wurde.

$$\text{Kristallinitätsgrad} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m,100\%}} \quad 5.1$$

Die Werte zeigen, dass der Kristallinitätsgrad der PET-Folie, bedingt durch die Rekristallisation während des 1. Heizzyklus, deutlich ansteigt. Dies zeigt sich auch in einer deutlichen Trübung der vorher transparenten PET-Folie. Um die Eigenschaften der Folie für die Nanoprägelithographie zu erhalten, muss die Versuchstemperatur folglich unterhalb der Rekristallisationstemperatur liegen.

Mittels Dynamisch-Mechanisch-Thermischer Analyse (DMTA) wurden die Eigenschaften der PET-Folie temperaturabhängig untersucht. In Abbildung 5.7 sind der Speichermodul E' , der Verlustmodul E'' und die Viskosität η in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

Bis zu einer Temperatur von 60 °C werden keine signifikanten Veränderungen beobachtet. Bei der Annäherung an die Glasübergangstemperatur steigt zunächst der Verlustmodul E'' und erreicht am Glasübergangspunkt ein Maximum. Der Anstieg ist auf den Energiebedarf zur

Erhöhung der Kettenbeweglichkeit zurückzuführen. Der Abfall des Speichermoduls am Glasübergangspunkt zeigt, dass das Polymer seine elastischen Eigenschaften verliert. Auch die Viskosität nimmt deutlich ab. Die geringere Viskosität begünstigt das Eindringen des Polymers in die Master-Struktur während des lithographischen Prozesses. Oberhalb der Glasübergangstemperatur erfahren der Speicher- und Verlustmodul sowie die Viskosität mit steigender Temperatur nur eine geringe Änderung. Erst mit dem Einsetzen der Rekristallisation bei circa 120 °C zeigen E' , E'' sowie η einen starken Anstieg und in der Folge einen erneuten Abfall mit steigender Temperatur.

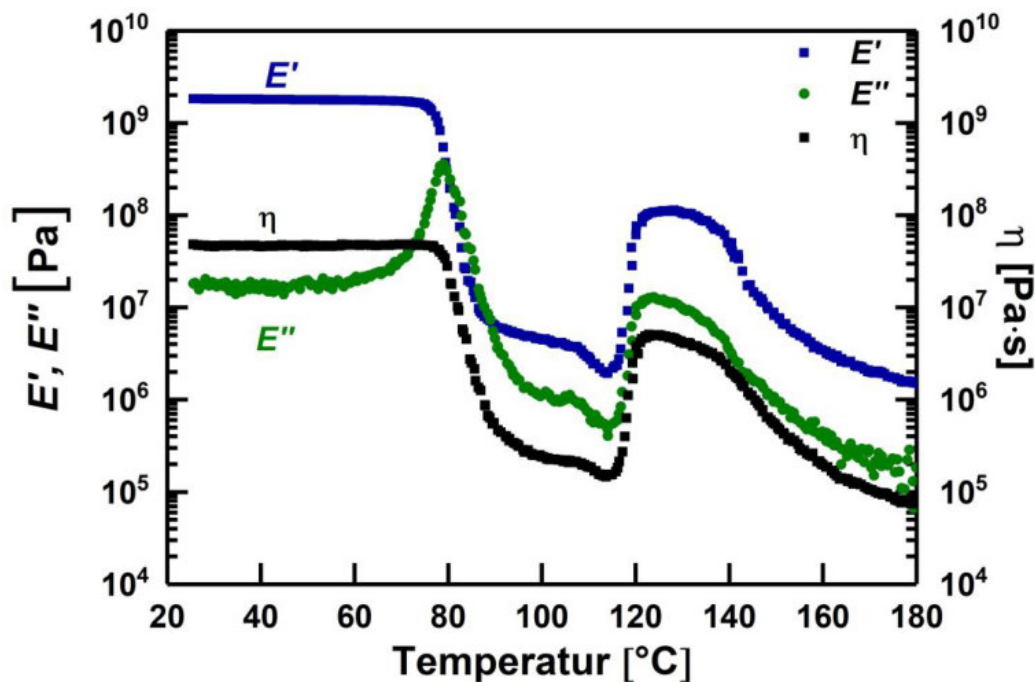


Abbildung 5.7. DMTA-Thermogramm der teilkristallinen PET-Folie durchgeführt bei einer Heizrate von 1 K·min⁻¹ und einer Frequenz von 1 Hz; gezeigt sind der Speichermodul E' , der Verlustmodul E'' und die Viskosität η .

Auf der Grundlage der DSC- und DMTA-Ergebnisse wurde für die Versuche zur Herstellung von Negativ-Strukturen mit der PET-Folie eine Versuchstemperatur von 95 °C gewählt. Die Nanoprägelithographie-Versuche wurden in einer 2-Säulen Laborpresse und in Anlehnung an die von Cecchini *et al.* beschriebene Methode bei einem Druck von 20 bar durchgeführt (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.3.2).^[130] Die kleinste an der Laborpresse einzustellende Presskraft beträgt 5 kN. Damit ein Druck von 20 bar auf die Membran/PET-Folie wirkt, muss deren Fläche folglich 25 cm² betragen.

Das Potential der PET-Folie für die Herstellung von Negativen der Porenstruktur einer Polymermembran wurde zunächst an einer PIM-1/PAN Kompositmembran untersucht. Die Membran resultiert aus der Tauchbeschichtung (engl. *Dip-Coating*) einer PAN-Membran mit

einer Lösung von PIM-1 in Chloroform bei hoher Luftfeuchtigkeit. Die Herstellung erfolgte durch Petra Merten und Silvio Neumann am HZG. PIM-1 (engl. *Polymer of Intrinsic Microporosity*, PIM) ist ein Polymer, welches durch die Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan und 2,3,5,6-Tetrafluorterephthalonitril hergestellt wird.^[132] Nach der Beschichtung der PAN-Membran kondensieren Wassertröpfchen auf der Oberfläche des sich durch die Verdampfung des Chloroforms abkühlenden Films der Lösung von PIM-1 in Chloroform. Durch diesen Effekt, bekannt als „breath figure self-assembly“, entsteht die in Abbildung 5.8a gezeigte Oberflächenstruktur.^[133]

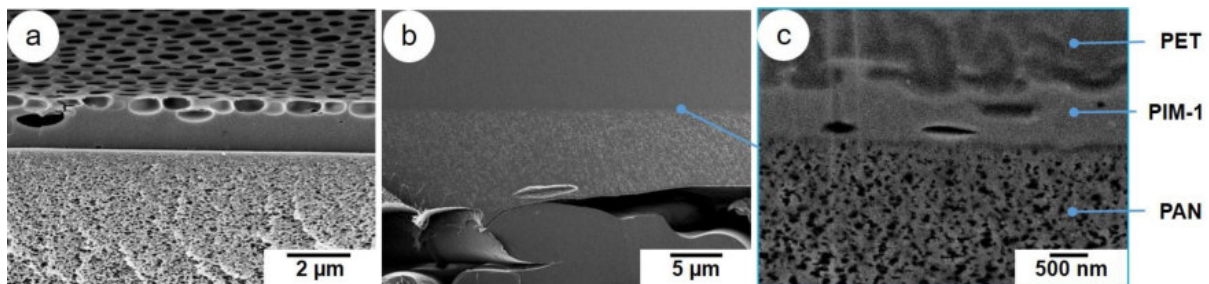


Abbildung 5.8. REM-Aufnahmen an (a) dem Querbruch einer PIM-1/PAN Kompositmembran vor dem Lithographie-Versuch und (b,c) dem Querschnitt nach dem Lithographie-Versuch mit PET bei 95 °C und 20 bar, wobei (c) mithilfe eines Rückstreudetektor aufgenommen wurde.

Wie in Abbildung 5.8a zu erkennen ist, weist die PIM-1/PAN Kompositmembran einen mittleren Porendurchmesser von 500 nm und eine regelmäßige Oberflächenstruktur auf. Ein weiterer Grund für die Auswahl der Membran ist, dass zusammenhängende Membranflächen von mindestens 25 cm² zur Verfügung stehen.

Abbildung 5.8b und c zeigen REM-Aufnahmen am Querschnitt der Membran, nachdem die PET-Folie auf diese aufgeprägt wurde. Das PET liegt gleichmäßig auf der Kompositmembran auf und es wird keine Delaminierung der Schichten beobachtet (Abbildung 5.8b). In Abbildung 5.8c ist die Grenzfläche zwischen dem PET und der PIM-1 Schicht dargestellt. Die Aufnahme wurde mit einem Rückstreudetektor, der die Abbildung eines Materialkontrasts erlaubt, erzeugt. Die Aufnahme belegt, dass das PET unter den Versuchsbedingungen vollständig in die Oberflächenstruktur der Kompositmembran eindringt.

Ein Ablösen der PET-Folie von der Kompositmembran durch Abziehen führt zur Delaminierung der PIM-1/PAN-Schicht von dem als Support verwendeten Vlies. Eine Trennung des PET-Negativs von dem Master ist auf diese Weise nicht möglich. Ablöseversuche bei verschiedenen Temperaturen (50 °C, Raumtemperatur oder bei -196 °C in flüssigem Stickstoff) führten zu dem gleichen Ergebnis. Dies deutet auf eine hohe Adhäsion zwischen den Polymeren hin. Die Strukturen der PIM-1/PAN Kompositmembran weisen eine Aufweitung

des Durchmessers direkt unterhalb der Oberfläche auf (s. Abbildung 5.8a). Folglich kann auch die Form der Strukturen ein Grund dafür sein, dass das Negativ nicht durch Abziehen von dem Master abgelöst werden kann.

Auch nach Lithographie-Versuchen mit einer PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran als Master konnte der PET-Film nicht durch Abziehen von der Membranoberfläche getrennt werden. Die geringe Dicke der Blockcopolymerschicht erschwert das Abziehen zusätzlich. Eine Trennung des Negativs von dem Master durch Auflösen des Blockcopolymers mit Lösungsmitteln ist ebenfalls nicht möglich. Wenngleich sich das PET beispielsweise in Chloroform nicht unmittelbar auflöst, induzieren bereits Dämpfe des Lösungsmittels eine Trübung und einhergehend damit eine deutliche Deformation des PET-Films. Auf einem auf diese Weise abgelösten PET-Film (s. Abbildung 5.9b) sind keine Negativ-Strukturen zu erkennen, die der Porenstruktur der Master-Membran (s. Abbildung 5.9a) zugeordnet werden können.

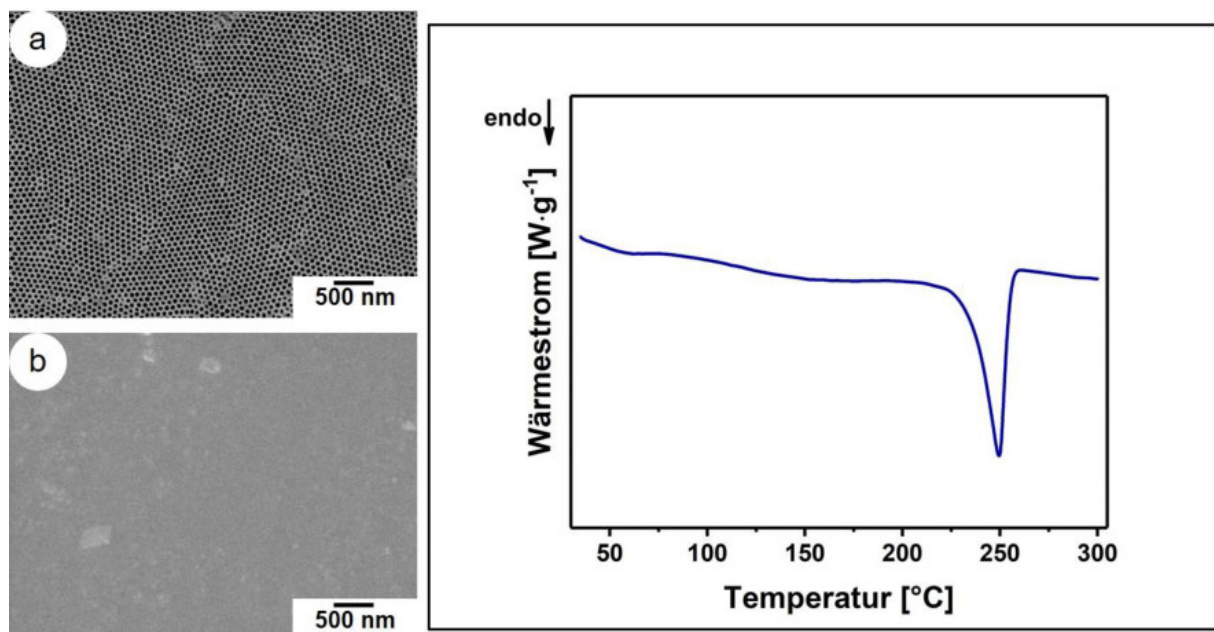


Abbildung 5.9. REM-Aufnahmen von der Oberfläche der (a) PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran, die als Master verwendet wurde und (b) PET-Folie nach dem Lithographie-Versuch und dem Ablösen der PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran mit Chloroform; DSC-Thermogramm der PET-Folie nach dem Kontakt mit Chloroform (Messung zwischen 30 °C und 300 °C mit einer Heizrate von 10 K·min⁻¹).

Die DSC-Analyse einer Probe des PET-Films, die zuvor mit Chloroform in Kontakt stand, belegt, dass das Lösungsmittel den Rekristallisationsprozess induziert (s. Abbildung 5.9). Der Kristallinitätsgrad der Probe wurde nach Gleichung 5.1 zu 19,6% bestimmt.

Die nicht-destruktive Trennung des PET-Films von der Master-Membran war nicht erfolgreich. Daher wurde der Ansatz, Negativ-Strukturen aus PET mittels Nanoprägelithographie herzustellen, nicht weiterverfolgt.

5.2.3 Herstellung von Negativ-Strukturen mit Fieldschem Metall

5.2.3.1 Einführung

Die Versuche mit PET sowie mit quervernetztem PDMS als Negativ-Material haben gezeigt, dass eine Trennung von Negativ und Master durch Abziehen aufgrund der geringen Schichtdicke der Blockcopolymermembran und der damit verbundenen schwierigen Handhabbarkeit nicht möglich ist. Die starke Adhäsion zwischen den Polymeren erschwert das Abziehen zusätzlich. Gleichzeitig kann die Eindringtiefe des niedrigviskosen PDMS-Präpolymers nicht ausreichend genau gesteuert werden. Es dringt stets auch in die Unterstruktur der Blockcopolymermembran ein, welche folglich mit abgebildet wird und eine Trennung durch Abziehen verhindert. Die geringen Stabilitäten des PDMS und des PET gegenüber Lösungsmitteln verhindern zudem eine Trennung basierend auf der Auflösung des Masters.

Auf der Grundlage der Ergebnisse der bisherigen Versuche, ergeben sich für ein Negativ-Material, welches die Abbildung der Struktur einer Blockcopolymermembran erlaubt, folgende Kriterien:

- Das Material muss sich in seiner Stabilität (chemisch oder thermisch) hinreichend von der Stabilität des Masters unterscheiden, sodass ein Auflösen des Masters nach der Herstellung des Negativs möglich ist.
- Das Negativ muss aus dem Replikat entfernenbar sein, ohne dass die Struktur des Replikats dabei beeinflusst oder zerstört wird.

Insbesondere die Anforderungen hinsichtlich der unterschiedlichen Stabilität verringern die Zahl der zur Auswahl stehenden, geeigneten Materialien. Auf dieser Grundlage scheinen insbesondere Metalle als Negativ-Material für die Replizierung der Struktur einer Blockcopolymermembran geeignet zu sein. Hsueh *et al.*^[47] beschreiben die Herstellung einer Negativ-Struktur aus Nickel auf Basis eines PS-*b*-PLLA Blockcopolymers mit gyroidaler Struktur, aus dem zunächst durch saure Hydrolyse der PLLA-Block gelöst wurde. In der daraus resultierenden Struktur erfolgte die Abscheidung des Metalls aus einer Nickelsalzlösung durch Reduktion. Der Master wurde im Anschluss in Tetrahydrofuran gelöst. Ähnliche Verfahren wurden zur Herstellung von Negativ-Strukturen aus Nickel unter Verwendung eines PS-*b*-P4VP Blockcopolymers als Master und von Nanostrukturen aus Cobalt unter Verwendung eines PS-*b*-PMMA Blockcopolymers als Master angewendet.^[49, 50] Wenngleich diese Verfahren für die Herstellung der Negativ-Struktur einer Blockcopolymermembran geeignet scheinen, erfordert die Toxizität der verwendeten Nickel- und Cobaltsalze eine restlose Entfernung des Negativs aus dem Replikat, wenn letzteres als UF-Membran

eingesetzt werden soll. Zudem lassen sich Nickel und Cobalt zwar in saurer Lösung auflösen, sodass eine Trennung von dem Replikat möglich wäre, jedoch stellt dieser Schritt Anforderungen an die Hydrolysestabilität des Replikat-Materials.

Niedrigschmelzende Legierungen stellen in diesem Zusammenhang eine vielversprechende Alternative dar. Ein Beispiel für eine niedrigschmelzende Legierung ist Fieldsches Metall, ein eutektisches Gemisch aus Indium, Bismut und Zinn, dessen Zusammensetzung in Tabelle 5.4 dargestellt ist.^[134] Fieldsches Metall zeichnet sich gegenüber anderen niedrigschmelzenden Legierungen insbesondere dadurch aus, dass es keine giftigen Elemente wie Cadmium (Woodsches Metall) oder Blei (Roses Metall) enthält.

Tabelle 5.4. Zusammensetzung von Fieldschem Metall, Woodschem Metall und Roses Metall.^[134, 135]

Zusammensetzung in Massenanteilen				
Fieldsches Metall	51,0% In	32,5% Bi	16,5% Sn	-
Woodsches Metall	50,0% Bi	25,0% Pb	12,5% Cd	12,5% Sn
Roses Metall	50,0% Bi	25,0% Pb	25,0% Sn	-

5.2.3.2 Charakterisierung von Fieldschem Metall

Wie in dem DSC-Thermogramm in Abbildung 5.10 gezeigt, schmilzt Fieldsches Metall bei circa $T_m=61\text{ °C}$ und erstarrt bei circa $T_c=54\text{ °C}$. Somit liegen beide Phasenübergangstemperaturen deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur des matrixformenden PS-Blocks ($T_{g, PS} = 100\text{ °C}$) einer PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran. Hieraus resultiert ein Temperaturbereich von circa 40 °C , in dem die flüssige Legierung zur Herstellung eines Negativs verwendet werden kann. Da beide Phasenübergangstemperaturen deutlich oberhalb der durchschnittlichen Umgebungstemperatur (ca. 25 °C) liegen, ist zudem davon auszugehen, dass eine Handhabung des Negativs aus Fieldschem Metall bei Umgebungstemperatur möglich ist, ohne dass das Metall erweicht und gebildete Strukturen kollabieren.

Es gilt jedoch zu beachten, dass die Eigenschaften von Strukturen im Nanometerbereich, wie sie bei der Herstellung eines Negativs einer Blockcopolymermembran entstehen, von den Eigenschaften eines Bulk-Materials abweichen können. So wird beispielsweise eine signifikante Schmelzpunktniedrigung für Strukturen aus Metall im Nanometerbereich ($<10\text{ nm}$) beobachtet.^[136] Untersuchungen an den einzelnen Komponenten von Fieldschem Metall zeigen jedoch, dass die Schmelzpunktniedrigung für Strukturen $\geq 20\text{ nm}$ zu vernachlässigen ist.^[137]

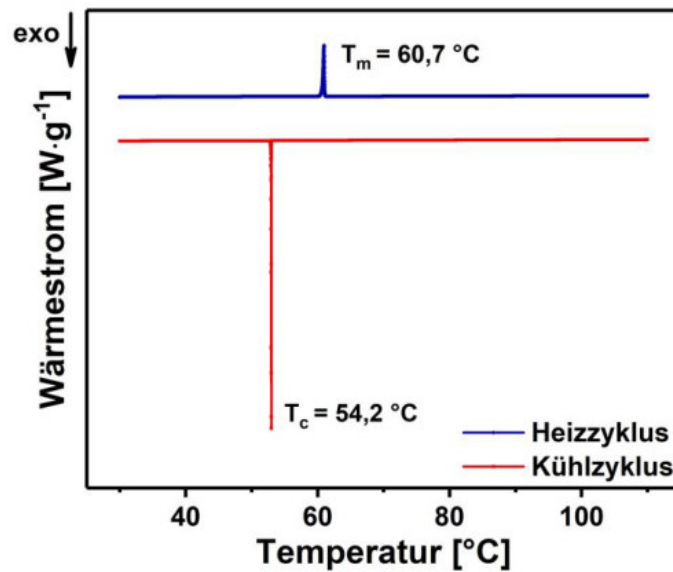


Abbildung 5.10. DSC-Thermogramm von Fieldschem Metall: Heizzyklus und Kühlzyklus erfolgten in einem Bereich zwischen 30 °C und 110 °C mit einer Rate von 0,5 K·min⁻¹.

Für die Abbildung der Membranstruktur ist es entscheidend, dass das Fieldsche Metall in die Membranstruktur eindringt. Ausschlaggebend dafür ist der Kontaktwinkel zwischen dem Master-Material und dem flüssigen Metall. Nur wenn der Kontaktwinkel $\theta < 90\text{ °}$ ist und das Membranmaterial somit von dem Fieldschen Metall benetzt wird, dringt das flüssige Metall ohne das Einwirken einer äußeren Kraft in die Membranstruktur ein.^[55]

Daher wurden zunächst die Kontaktwinkelwerte von flüssigem Fieldschen Metall auf den Membranmaterialien bestimmt. Für die Versuche zur Negativ-Herstellung mit Fieldschem Metall wurden vorerst kommerziell erhältliche Kernspurmembranen (engl. *track-etched membrane*, TE membrane) aus Poly(carbonat) verwendet, um die idealen Versuchsparameter zu erarbeiten. Aus diesem Grund erfolgte neben der Bestimmung des Kontaktwinkelwertes des Fieldschen Metalls auf einer PS-*b*-P4VP Membran auch die Messung des Kontaktwinkels auf einer Poly(carbonat) Kernspurmembran. Um einen detaillierten Einblick in das System der PS-*b*-P4VP Membran zu erhalten, wurden zudem die Werte zwischen PS bzw. P4VP und Fieldschem Metall bestimmt. Die Messungen wurden bei 90 °C in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt (s. Abschnitt 3.2.8). Das Inertgas dient der Vermeidung der Oxidschichtbildung auf der Tropfenoberfläche, wenngleich diese nicht vollständig verhindert werden konnte. Die Dosierung eines Tropfens des flüssigen Metalls mit einem Volumen von wenigen Mikrolitern stellte bei der Messung eine besondere Herausforderung dar. Tropfen dieser Größe kühlen aufgrund des großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses sehr schnell ab, erstarren und können nicht mehr auf der Probenoberfläche platziert werden. Aus diesem Grund wurden größere Tropfen (circa 20-30 μL) verwendet. Obwohl das Tropfenvolumen gerade so groß gewählt wurde, dass eine reproduzierbare Platzierung des Metalltropfens möglich war, kann

ein Einfluss des Tropfengewichts auf die Tropfenkontur nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die für die unterschiedlichen Master-Materialien in Tabelle 5.5 aufgeführten Werte sind daher als Anhaltswerte zu betrachten.

Tabelle 5.5. Kontaktwinkel von Fieldschem Metall auf einer Poly(carbonat) Membran, einer PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran sowie auf Filmen aus Poly(styrol) und Poly(4-vinylpyridin) bei 90 °C.

	Kontaktwinkel θ [°]
Poly(carbonat) Kernspurmembra	101 ± 6
PS ₇₆ - <i>b</i> -P4VP ₂₄ ¹⁹⁷ Membran	99 ± 7
Poly(styrol) Film	99 ± 6
Poly(4-vinylpyridin) Film	132 ± 7

Die ermittelten Werte zeigen, dass das Fieldsche Metall keines der verwendeten Polymere benetzt. Während das Metall auf Poly(carbonat) und Poly(styrol) jeweils einen Kontaktwinkel im Bereich von 100 ° aufweist, ist dieser zwischen dem Metall und Poly(4-vinylpyridin) deutlich größer. Aus dem Wert für die PS-*b*-P4VP Membran lässt sich ableiten, dass das Metall auf der Membranoberfläche vorwiegend mit dem matrixformenden Poly(styrol) und nicht mit dem porenformenden Poly(4-vinylpyridin) wechselwirkt.

Da das flüssige Metall die Membranmaterialien nicht benetzt, ist eine äußere Kraft (beispielsweise eine Druckdifferenz) erforderlich, damit dieses in die Membranstruktur eindringt. Anhand der modifizierten Laplace Gleichung (5.2) lässt sich abschätzen, welcher Druck ($\Delta p_{\text{Laplace}}$) erforderlich ist, damit das flüssige Metall in die Poren mit dem Radius r eindringt.^[55]

$$\Delta p_{\text{Laplace}} = - \frac{2 \cdot \gamma_l \cdot \cos \theta}{r} \quad 5.2$$

Da Effekte wie nicht parallel verlaufende Porenwände durch diese Gleichung nicht berücksichtigt werden, handelt es sich bei den $\Delta p_{\text{Laplace}}$ -Werten um Anhaltswerte.^[44] Wie anhand Gleichung 5.2 zu erkennen ist, hat die Oberflächenspannung des flüssigen Metalls Einfluss auf den $\Delta p_{\text{Laplace}}$ -Wert, da diese für das Eindringen in die Poren überwunden werden muss. Kouraytem *et al.* ermittelten für Fieldsches Metall eine Oberflächenspannung von $\gamma_l = 0,41 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ (bei 103 °C).^[134] Das Metall weist demnach eine um den Faktor 16 höhere Oberflächenspannung auf als das verwendete PDMS-Präpolymer ($\gamma = 25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$).^[41]

Auf Basis der modifizierten Laplace Gleichung wurden die Werte für $\Delta p_{\text{Laplace}}$ berechnet und somit der Druck, der aufgebracht werden muss, damit das flüssige Metall in die Poren eindringt (s. Tabelle 5.6). Der aufzubringende Druck ist umso größer, je kleiner die Poren der Membran sind, die von dem Metall infiltriert werden sollen. Die symmetrischen Kernspurmembranen weisen über den gesamten Membranquerschnitt kanalartig geformte Poren auf. Die dünne, poröse Trennschicht der integral-asymmetrischen Blockcopolymermembran wird von einer schwammartigen Unterstruktur gestützt. Für die verwendeten Membrantypen ist folglich davon auszugehen, dass der größte Widerstand gegen das Eindringen des Metalls in die Membranstruktur von den Poren an der Membranoberfläche ausgeht. Die vergleichsweise großen Fehlerbereiche der berechneten $\Delta p_{\text{Laplace}}$ -Werte werden durch deren Abhängigkeit von dem Kontaktwinkel und dem Fehler, der bei dessen Bestimmung resultiert, verursacht.

Tabelle 5.6. Für Poly(carbonat) Kernspurmembranen und eine PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran auf Basis der modifizierten Laplace Gleichung ermittelte Werte für $\Delta p_{\text{Laplace}}$.

	Porendurchmesser d_{Poren} [nm]	$\Delta p_{\text{Laplace}}$ [bar]
Poly(carbonat) Kernspurmembran	200 ¹⁾	16±9
	100 ¹⁾	31±17
	50 ¹⁾	63±33
PS ₇₆ - <i>b</i> -P4VP ₂₄ ¹⁹⁷ Membran	50 ²⁾	51±40

¹⁾ Mittlerer Porendurchmesser laut Hersteller (GE Healthcare, Chicago, USA).

²⁾ Die Bestimmung erfolgte durch Bildanalyse von REM-Aufnahmen mit der Software ImageJ.

Damit das Metall in die Poren der unterschiedlichen Membranen eindringt, wurde die entsprechende Druckdifferenz mit Stickstoff über der Membran erzeugt. Dazu wurde das Metall im flüssigen Zustand auf die in einer beheizten Gaspermeationszelle befindliche Membran gegeben und dann mit Stickstoff beaufschlagt (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.3.3). Um einen etwaigen Einfluss des applizierten Drucks auf die Schmelz- und Kristallisationstemperatur des Fieldschen Metalls zu ergründen, wurden Hochdruck-DSC Experimente in Abhängigkeit des N₂-Drucks durchgeführt. Wie in Abbildung 5.11 zu erkennen ist, konnte in einem Bereich zwischen 1 und 70 bar keine Abhängigkeit der beiden Phasenübergangstemperaturen von dem N₂-Druck ermittelt werden.

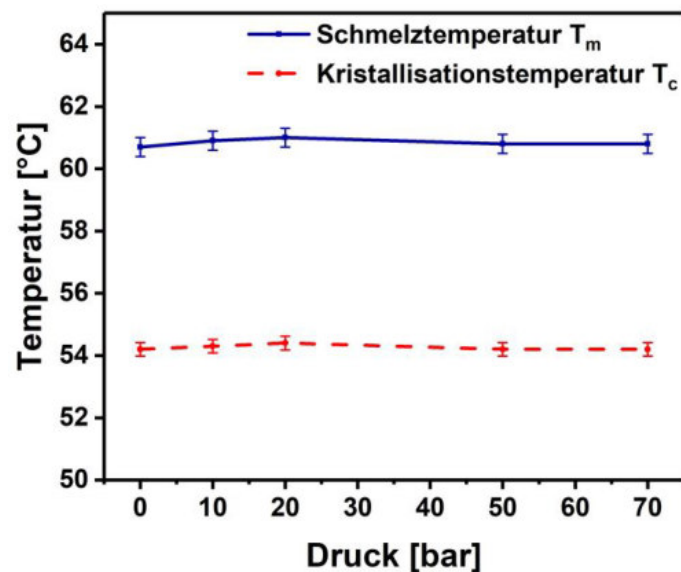


Abbildung 5.11. Schmelztemperatur T_m und Kristallisationstemperatur T_c von Fieldschem Metall in Abhängigkeit vom applizierten Gasdruck (Stickstoff).

5.2.3.3 Negativ-Strukturen von Poly(carbonat) Kernspurmembranen

Die Anforderungen an das Negativ-Material sowie an das Verfahren zur Herstellung der negativen Strukturen werden maßgeblich durch die Dimensionen der abzubildenden Strukturen bestimmt. Integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen stellen durch die Kombination aus der dünnen, porösen Trennschicht und der darunterliegenden, schwammartigen Struktur ein komplexes System dar. Kernspurmembranen weisen nahezu zylindrische Poren über den gesamten Membranquerschnitt auf, sind dadurch weniger komplex und somit gut geeignet, um das Verfahren zur Herstellung von Negativ-Strukturen mit Fieldschem Metall zu optimieren. Zudem sind sie mit verschiedenen Porendurchmessern verfügbar.

Von den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kernspurmembranen sind in Abbildung 5.12 REM-Aufnahmen der Oberseiten, der Querschnitte und der Unterseiten dargestellt.

Die Aufnahmen der Oberseiten der Membranen zeigen neben den Poren wenig Struktur und die Oberflächen wirken glatt, wenngleich insbesondere die Membranen mit einem Porendurchmesser von 100 nm und 50 nm Ansammlungen von Partikeln zwischen den Poren aufweisen. Die Unterseiten der Membranen sind vergleichsweise stark strukturiert und scheinen weniger glatt. Um einen gleichmäßigen Kontakt zwischen dem flüssigen Metall und der Membran über eine möglichst große Fläche herzustellen, wurde bei allen Versuchen das Metall auf die Oberseite der Membran aufgegeben und im Anschluss mit Druck beaufschlagt.

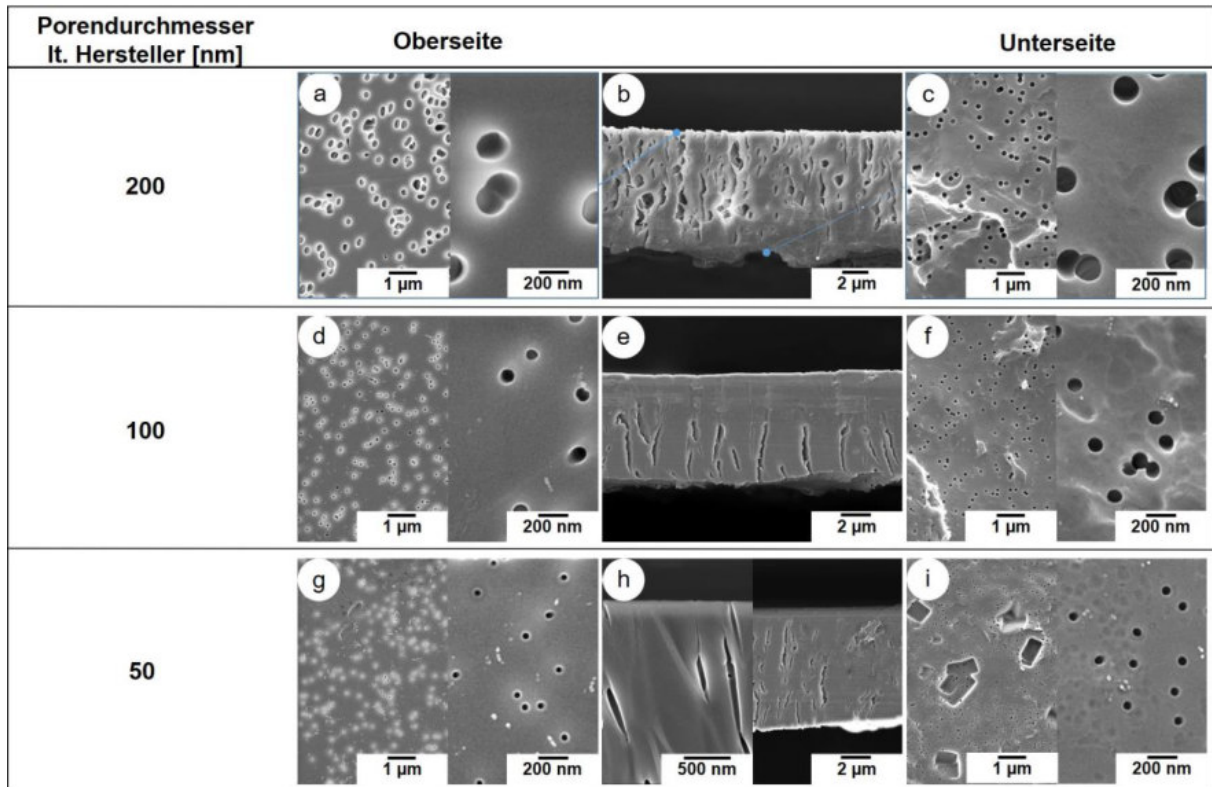


Abbildung 5.12. REM-Aufnahmen von den Oberflächen der Oberseiten und der Unterseiten sowie von den Querschnitten der Kernspurmembranen aus Poly(carbonat) mit einem mittleren Porendurchmesser lt. Hersteller von (a-c) 200 nm, (d-f) 100 nm und (g-i) 50 nm.

Aus den REM-Aufnahmen wurden durch eine Bildanalyse Parameter wie der mittlere Porendurchmesser der Ober- und Unterseite, die Dicke der Membran sowie die Porendichte ermittelt (s. Tabelle 5.7).

Für alle Kernspurmembranen zeigen die Herstellerangaben und die Werte aus der Bildanalyse der entsprechenden Oberseite eine gute Übereinstimmung bezüglich des mittleren Porendurchmessers. Für die Membranunterseiten wurden hingegen etwas größere Werte bestimmt. Dies ist relevant unter der Voraussetzung, dass das Metall die Membran vollständig durchdringt, da dann der Porendurchmesser der Unterseite die Dimensionen der Negativ-Strukturen beeinflusst.

Die Porendichte der jeweiligen Kernspurmembran bestimmt maßgeblich die zu erwartende Dichte an Negativ-Strukturen. Die Membranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm und 100 nm zeigen eine ähnliche Porendichte von $3,0 \cdot 10^6$ Poren pro mm^2 , wohingegen für die Membran mit einem Porendurchmesser von 50 nm ein deutlich höherer Wert von $6,7 \cdot 10^6$ Poren pro mm^2 gefunden wurde. Die Bildanalyse ergab für die Oberseite und die Unterseite der jeweiligen Membran die gleiche Porendichte, was darauf schließen lässt, dass der Großteil der Poren durchgängig ist. Dies besitzt Relevanz, da das Metall die Porenstruktur

nur vollständig durchdringen kann, wenn es die in den Poren befindliche Luft verdrängen kann. Dies ist nur möglich, wenn die Poren von der Oberseite bis zur Unterseite durchgängig sind.

Tabelle 5.7. Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Kernspurmembranen: Angegeben ist jeweils der mittlere Porendurchmesser lt. Hersteller sowie aus der Bildanalyse erhaltene Werte für den mittleren Porendurchmesser für die Oberseite und die Unterseite der Membran (der angegebene Fehler stellt die Standardabweichung der Mittelwertbildung dar), die Porendichte sowie die Dicke der Membran.

Porendurchmesser	Porendurchmesser*		Porendichte*	Dicke*
lt. Hersteller [nm]	Oberseite [nm]	Unterseite [nm]	[Anzahl Poren·mm⁻²]	[µm]
200	200±6	202±5	3,0·10 ⁶	9
100	101±2	107±3	3,0·10 ⁶	7
50	49±2	63±2	6,7·10 ⁶	8

* Die Bestimmung erfolgte durch Bildanalyse der REM-Aufnahmen mit der Software ImageJ.

Die Aufnahme an dem Querschnitt der Membran mit einem Porendurchmesser von 50 nm (s. Abbildung 5.12h) verdeutlicht, dass die Poren nicht zylindrisch, sondern vielmehr zigarrenförmig sind. Die Form der Poren wird dabei durch die Herstellungsparameter bestimmt.^[138] Die zigarrenförmigen Kanäle zeigen einen Durchmesser von bis zu 100 nm im Membranquerschnitt, während dieser an der Ober- und Unterseite deutlich kleiner ist. Folglich kann der Durchmesser der Negativ-Strukturen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Metalls in die Porenstruktur variieren.

Aufgrund der kanalartigen Porenstruktur ergibt sich die maximal zu erwartende Länge der Negativ-Strukturen durch die Dicke der jeweiligen Membran. Daher wurden die Werte für die Dicke aus den Aufnahmen der Querschnitte ermittelt (s. Tabelle 5.7). Die Membranen unterscheiden sich demnach nur wenig. Die geringe Dicke der Membranen erschwert die Handhabung und faltenfreie Platzierung der Kernspurmembranen.

Einfluss des applizierten Drucks auf das Imprinting-Ergebnis

Die Entwicklung des Verfahrens erfolgte ausgehend von einer Kernspurmembran mit einem Porendurchmesser von 200 nm. Untersuchungen von Lipchitz zeigen, dass die dynamische Viskosität des geschmolzenen Metalls bei 90 °C $\eta=22$ mPa·s beträgt und mit steigender Temperatur leicht abnimmt.^[139] Um eine möglichst vollständige Durchdringung der Membranstruktur zu erreichen, wurden die Versuche daher zunächst bei einer Temperatur von 100 °C und somit deutlich oberhalb der ermittelten Schmelztemperatur ($T_m=61$ °C) des Fieldschen Metalls durchgeführt. Um die direkte Übertragbarkeit der Versuchsbedingungen auf das System „PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran“ zu gewährleisten, stellt $T=100$ °C zugleich die höchstmögliche Versuchstemperatur dar, da spätestens oberhalb dieser

Temperatur die Integrität der Membranstruktur durch das Erweichen des PS-Blocks ($T_{g, PS} = 100\text{ °C}$) gefährdet ist. Auf der Grundlage der berechneten Werte für die aufzubringende Druckdifferenz $\Delta p_{Laplace} = 16 \pm 9\text{ bar}$, die ein Eindringen des Metalls in die Poren ermöglichen soll, wurden Versuche mit 2,5 bar bis 20 bar durchgeführt. Die Membran wurde im Anschluss in Chloroform aufgelöst und die Metalloberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

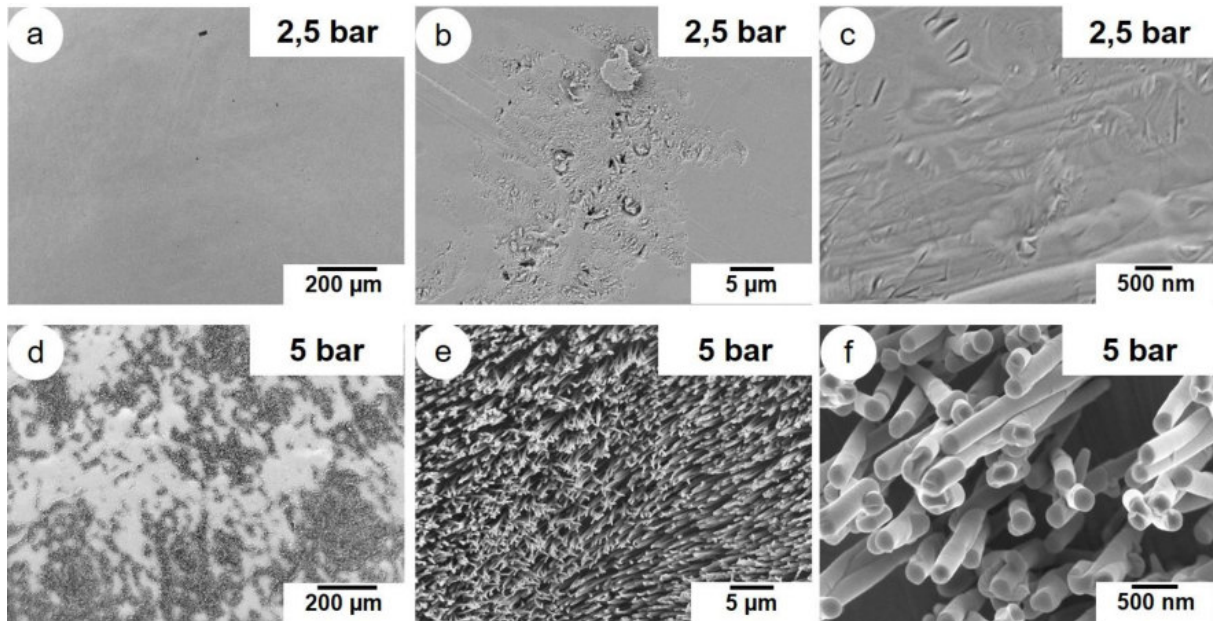


Abbildung 5.13. REM-Aufnahmen von Oberflächen aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von Poly(carbonat) Kernspurmembranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm bei 100 °C und einer Druckdifferenz von (a-c) 2,5 bar und (d-f) 5 bar.

Die Metalloberfläche, die aus dem Versuch mit 2,5 bar Druckdifferenz resultiert (Abbildung 5.13a-c), zeigt keine negativen Strukturen, die den Poren der Membran zugeordnet werden können. Demnach ist dieser Druck nicht ausreichend, damit das Metall die Poren infiltriert. Wenngleich keine Poren abgebildet werden konnten, so wurden Negative von größeren Strukturen, wie beispielsweise Falten, erzeugt (die Falten entstehen bei der Handhabung der nur wenige Mikrometer dicken Membran). Dieses Ergebnis zeigt, dass größere Strukturen zuerst abgebildet werden und verdeutlicht die an die Master-Membran gestellten Anforderungen hinsichtlich Gleichmäßigkeit und Glätte der Oberfläche.

Nachdem das Metall mit einem Druck von 5 bar beaufschlagt wurde, zeigen sich im Sekundärelektronen-Bild ($200 \times 200\text{ µm}^2$ große dunkel erscheinende Bereiche, wobei dies auf einen topographischen Unterschied auf der Metalloberfläche hindeutet (Abbildung 5.13d). Bei Betrachtung der höheren Vergrößerungen (Abbildung 5.13e&f) zeigt sich, dass diese

Bereiche eine hohe Dichte ($2,4 \cdot 10^6$ pro mm^2) an fadenartigen Strukturen aufweisen, die von der Metalloberfläche abstehen. Die Fäden sind größtenteils freistehend und zeigen einen mittleren Durchmesser von circa 220 ± 11 nm und sind bis zu $5 \mu\text{m}$ lang (Verhältnis Länge:Durchmesser = 30). Somit wird eine gute Übereinstimmung der Dimensionen der Fäden und deren Dichte auf der Metalloberfläche mit den entsprechenden Kennwerten der Kernspurmembra gefunden. Die Abweichung des mittleren Durchmessers der Negativ-Strukturen von dem Porendurchmesser der Membran deutet auf einen zigarrenförmigen Verlauf der Poren über den Membranquerschnitt hin (vgl. Abbildung 5.12h). Die hellen Bereiche in Abbildung 5.13d zeigen keinerlei negative Strukturen. Eine mögliche Erklärung hierfür sind Unebenheiten auf der Kernspurmembra sowie Falten, die bei der Handhabung der dünnen Membran entstehen und die Zugänglichkeit der Membranoberfläche verringern oder zu einer Verformung der Porenstruktur führen.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Druckdifferenz von 5 bar ausreichend ist, damit das Fieldsche Metall die Poren der Kernspurmembranen infiltriert und diese nahezu über die gesamte Länge ausfüllt. Zudem bestätigen die Ergebnisse den berechneten Wert für die aufzubringende Druckdifferenz.

Wenngleich für die Herstellung von Negativ-Strukturen eine Druckdifferenz von 5 bar ausreichend ist, sollten weiterführende Untersuchungen zeigen, welche Ergebnisse aus höheren Druckdifferenzen resultieren und ob auf diesem Weg ein höherer Anteil an Negativ-Strukturen auf der Oberfläche erzielt werden kann.

In Abbildung 5.14 sind die REM-Aufnahmen der Metalloberfläche dargestellt, nachdem das flüssige Metall mit einer Druckdifferenz von 10 bar beaufschlagt wurde. Die Übersichtsaufnahme (Abbildung 5.14a) weist im Vergleich zu dem Versuch mit 5 bar Druckdifferenz größere Bereiche [$(300 \times 300) \mu\text{m}^2$] mit negativen Strukturen auf. Der Anteil der Bereiche, in denen keine Negativ-Strukturen beobachtet werden, ist zudem kleiner. Die freistehenden Fäden aus Fieldschem Metall weisen einen mittleren Durchmesser von 205 ± 9 nm auf (Abbildung 5.14c) und sind bis zu $8 \mu\text{m}$ lang (s. Abbildung 5.14g). Somit entsprechen die Dimensionen der Negativ-Strukturen den Dimensionen des Masters. Die Bildanalyse der Abbildung 5.14c ergibt zudem in guter Übereinstimmung mit der Porendichte der Membran ($3,0 \cdot 10^6$ Poren- mm^{-2}) eine Dichte an Negativ-Strukturen von $2,8 \cdot 10^6$ pro mm^2 . Weiterhin ist an den Enden der Fäden eine Strukturierung zu erkennen. Diese ist vermutlich auf die als Support verwendete PAN Membran und ein geringfügiges Eindringen des Metalls in deren Porenstruktur zurückzuführen (die REM-Aufnahme in Abbildung 10.1 zeigt die Oberfläche der verwendeten PAN Membran). Durch die Erhöhung des applizierten Drucks auf 10 bar konnte der Anteil der Negative auf der Oberfläche gesteigert werden, wenngleich noch Bereiche ohne Negativ-Strukturen vorhanden sind.

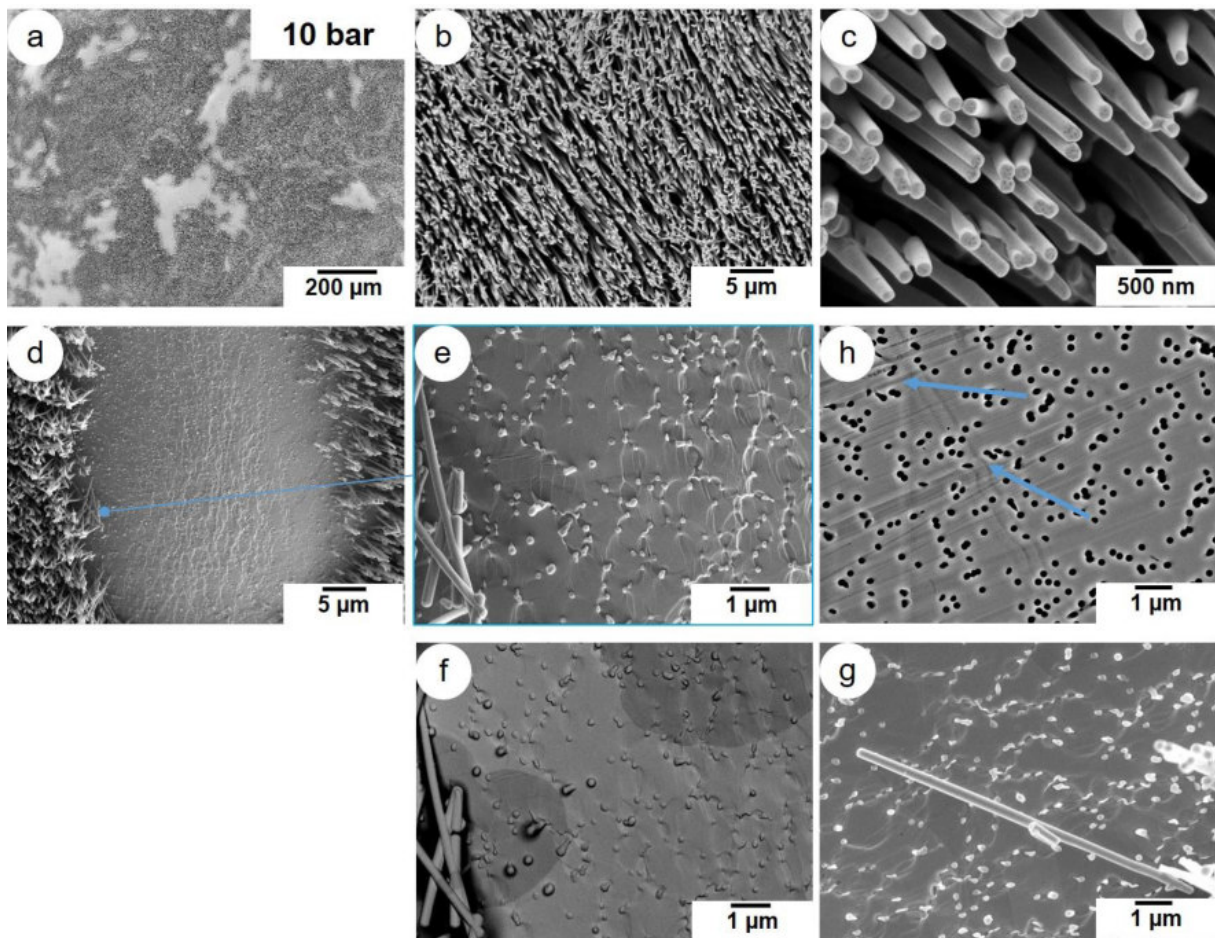


Abbildung 5.14. REM-Aufnahmen von Oberflächen (a-g) aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von Poly(carbonat) Kernspurmembranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm bei 100 °C und einer Druckdifferenz von 10 bar; Abbildung (e) und (f) zeigen den selben Ausschnitt, wobei (f) mithilfe eines Rückstreudetektor aufgenommen wurde; (h) Oberfläche der als Master verwendeten Kernspurmembran, markiert sind Bereiche mit deformierter Oberfläche und Porenstruktur.

Abbildung 5.14d-f zeigt den Übergang zwischen einem Bereich, in dem die Negativ-Strukturen den Dimensionen des Masters entsprechen, und einem Bereich, in dem diese Negativ-Strukturen nur vereinzelt zu finden sind. Insbesondere in Abbildung 5.14d&e sind in den Bereichen, die eine geringe Dichte an fadenartigen Strukturen zeigen, Falten bzw. Aufschiebungen in der Metalloberfläche zu beobachten. Zudem sind die Negativ-Strukturen, die der Porenstruktur des Masters zugeordnet werden können, deutlich deformiert. Ein Grund hierfür sind Falten und verformte Poren, die bereits vor dem Imprinting-Prozess auf der Kernspurmembranoberfläche sichtbar sind (Abbildung 5.14h). Weiterhin stellt auch eine Verformung der Membran und deren Porenstruktur während des Prozesses eine mögliche Ursache dar. In die verformte Porenstruktur kann das Metall unter den gegebenen Bedingungen nicht eindringen und folglich sind in diesen Bereichen keine fadenartigen Strukturen zu finden. Um einen Einfluss der Gefüge des eutektischen Gemisches

auszuschließen, wurde die Metalloberfläche unter Verwendung eines Rückstreudetektors abgebildet (s. Abbildung 5.14f). Die REM-Aufnahme zeigt einen Materialkontrast und Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung, die jedoch nicht mit den Aufschiebungen korrelieren.

In einem weiteren Versuch mit einer Druckdifferenz von 20 bar sollte untersucht werden, ob durch eine Erhöhung der Anteil an Negativ-Strukturen weiter gesteigert werden kann. Die REM-Aufnahmen der Metalloberfläche aus diesem Versuch sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Das Übersichtsbild (Abbildung 5.15a) zeigt, dass der Anteil der Negativ-Strukturen auf der Oberfläche durch die erneute Steigerung der Druckdifferenz nicht erhöht werden kann [(200 x 200) μm^2]. Vielmehr sind im oberen Drittel des Übersichtsbildes Ansammlungen von Metall an den Enden der Fäden zu erkennen. Die höheren Vergrößerungen verdeutlichen, dass sich das Metall an der Unterseite der Kernspurmembran sammelt und Fäden dadurch verbunden und nicht mehr voneinander separiert vorliegen. Da zwischen den einzelnen Fäden nicht mehr differenziert werden kann, ist eine Bestimmung der Dichte an Negativ-Strukturen nicht möglich.

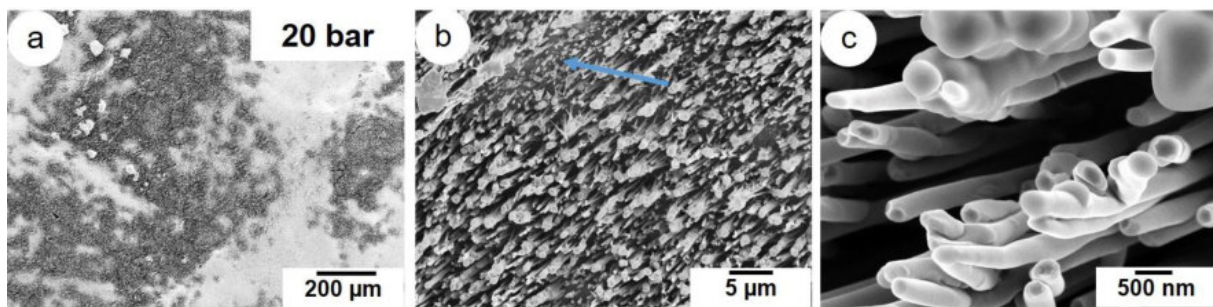


Abbildung 5.15. REM-Aufnahmen von Oberflächen aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von Poly(carbonat) Kernspurmembranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm bei 100 °C und einer Druckdifferenz von 20 bar.

Das Auftreten der Metallansammlungen lässt den Schluss zu, dass die erhöhte Druckdifferenz zu einem Fluss des Metalls durch die Poren der Kernspurmembran führt. Da die als Support genutzte PAN Membran deutlich kleinere Poren aufweist, kann das Metall diese unter den gegebenen Bedingungen nicht infiltrieren und sammelt sich folglich zwischen der Kernspurmembran und der PAN Membran an. Wie in Abbildung 5.15b zu erkennen ist, sind die Negativ-Strukturen in unmittelbarer Nähe zu größeren Metallansammlungen kürzer (markiert durch den blauen Pfeil). Es ist anzunehmen, dass es in unmittelbarer Nähe zu den Ansammlungen zu einer Verformung der Porenstruktur kommt und diese folglich nicht mehr vollständig infiltriert werden kann. Die Fäden, die nicht durch Ansammlungen miteinander verbunden sind, weisen einen mittleren Durchmesser von 210 ± 13 nm und eine Länge von bis

zu 8 μm auf und zeigen somit eine gute Übereinstimmung mit den Dimensionen der Porenstruktur des Masters. An den Enden dieser Fäden ist die Strukturierung, die durch die verwendete PAN Membran verursacht wird, zu erkennen.

Die Versuche zur Herstellung von Negativ-Strukturen von Kernspurmembranen in Abhängigkeit der applizierten Druckdifferenz zeigen, dass der Anteil der Negativ-Strukturen auf der Oberfläche mit steigendem Druck zunächst zunimmt, jedoch einem Maximalwert entgegenstrebt. Wird die Druckdifferenz weiter erhöht, nimmt der Anteil der Negativ-Strukturen wieder ab. Bei der Herstellung von Negativ-Strukturen einer Kernspurmembran mit einem Porendurchmesser von 200 nm führt eine Druckdifferenz von 10 bar zu dem besten Abbildungsergebnis.

Einfluss des Porendurchmessers auf das Imprinting-Ergebnis

Nachdem die Negativ-Herstellung mit Fieldschem Metall auf Basis einer Kernspurmembran mit einem mittleren Porendurchmesser von 200 nm erfolgreich war, sollten im weiteren Verlauf Membranen mit kleineren Porendurchmessern verwendet werden. Dadurch sollte das Verfahren weiter auf die Abbildung von Strukturen in einem Bereich von 100 - 50 nm und somit auf die Abbildung der Porenstruktur von Blockcopolymermembranen optimiert werden.

In den folgenden Versuchen wurde eine Kernspurmembran mit einem mittleren Porendurchmesser von 100 nm verwendet. Die Berechnung von $\Delta p_{\text{Laplace}}$ für diese Membran ergibt einen Wert von $\Delta p_{\text{Laplace}} = 31 \pm 17$ bar. Ausgehend davon, dass diese Druckdifferenz ausreichend ist, um ein Eindringen des Metalls in die Porenstruktur zu ermöglichen, wurden Versuche mit 10 bar bis 100 bar durchgeführt. Die Membran wurde nach dem Imprinting-Versuch in Chloroform aufgelöst und die Metalloberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

Die Aufnahmen in Abbildung 5.16a-c zeigen die Metalloberfläche nach dem Versuch mit einer Druckdifferenz von 10 bar. Es werden keinerlei Negativ-Strukturen, die den Poren der Membran zugeordnet werden können, gefunden. Folglich ist eine Druckdifferenz von 10 bar nicht ausreichend, damit das flüssige Metall die Poren infiltriert. Vielmehr sind größere Strukturen sichtbar, die vermutlich auf Unebenheiten wie Falten in der Membran zurückzuführen sind.

Nach der Erhöhung der Druckdifferenz auf 20 bar weist der Großteil der Metalloberfläche keine Negativ-Strukturen auf. Lediglich in der Bildmitte der Übersichtsaufnahme (Abbildung 5.16d) sind vereinzelt dunkle Bereiche [(30 x 30) μm^2] sichtbar, die in den höheren Vergrößerungen als fadenartige Strukturen zu erkennen sind (Abbildung 5.16e&f). Die Strukturen besitzen mit hoher Einheitlichkeit einen Durchmesser von 120 ± 7 nm und sind bis zu 7 μm lang, jedoch wird

diesbezüglich eine breite Größenverteilung beobachtet. Der Wert für die Dichte an Negativ-Strukturen ($1,4 \cdot 10^6$ pro mm^2 aus Abbildung 5.16f) liegt unterhalb des Wertes der Porendichte ($3,0 \cdot 10^6$ pro mm^2). Dieser Wert ist aufgrund der uneinheitlichen Verteilung der Strukturen nicht repräsentativ für die gesamte Metalloberfläche. Die hergestellten Strukturen neigen aufgrund des großen Verhältnisses aus Länge zu Durchmesser (Länge:Durchmesser = 60) stärker zum Kollabieren als jene mit einem Durchmesser von 200 nm. Die Ergebnisse aus diesem Versuch bestätigen, dass Strukturen im Größenbereich von 100 nm mit Fieldschem Metall abgebildet werden können und dass das flüssige Metall auch Poren dieser Größe über den gesamten Membranquerschnitt durchdringen kann.

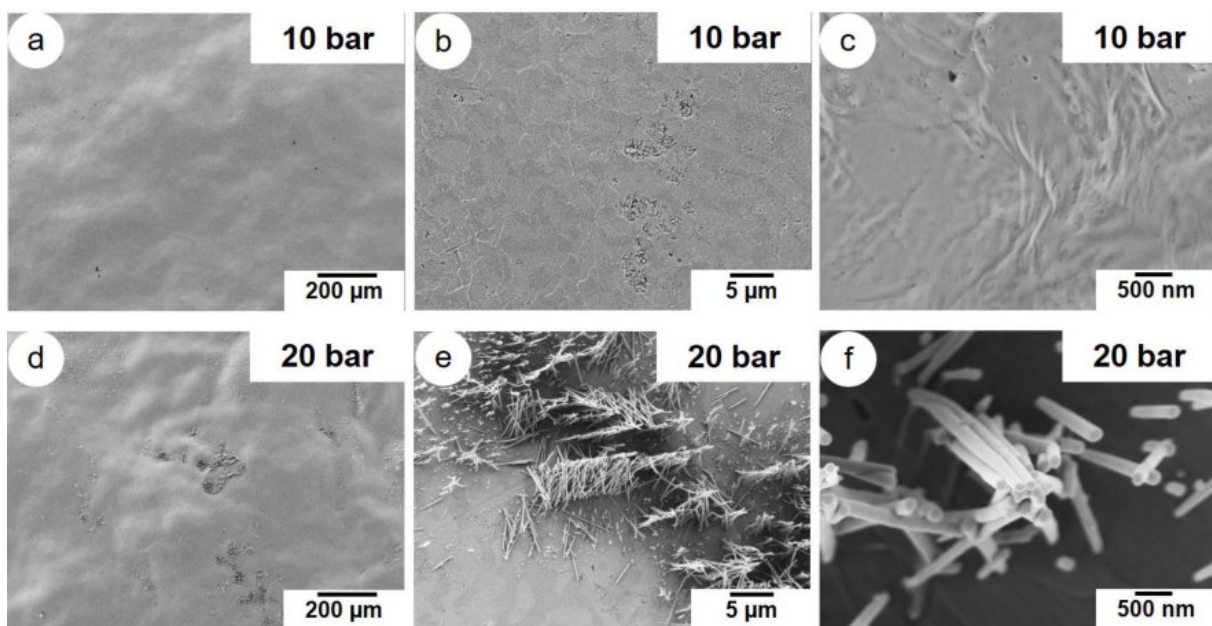


Abbildung 5.16. REM-Aufnahmen von Oberflächen aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von Poly(carbonat) Kernspurmembranen mit einem Porendurchmesser von 100 nm bei 100 °C und einer Druckdifferenz von (a-c) 10 bar und (d-f) 20 bar.

In weiteren Versuchen wurde die Druckdifferenz auf 50 bar, 80 bar bzw. 100 bar erhöht. Nach der Applizierung von 50 bar (Abbildung 5.17a-c) und 80 bar (Abbildung 5.17d-f) resultieren Strukturen in $(75 \times 75) \mu\text{m}^2$ großen Bereichen, während die Strukturen nach der Applizierung von 100 bar in $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ großen Bereichen beobachtet werden (s. Abbildung 5.17g-i). Die Bereiche der Metalloberfläche, welche Negativ-Strukturen zeigen, sind dabei durch größere Unebenheiten unterbrochen. Diese Unebenheiten deuten auf eine Verformung der dünnen Kernspurmembran während des Imprinting-Prozesses hin. Der Vergleich der Ergebnisse legt nahe, dass die Verformung eine Folge der Druckapplizierung ist, da die Unebenheiten mit steigendem Druck zunehmen. Da die Poren in den beschriebenen Bereichen mit hoher

Wahrscheinlichkeit ebenfalls verformt sind, stellt dies einen möglichen Grund dafür dar, dass dort keine Negativen-Strukturen gefunden werden.

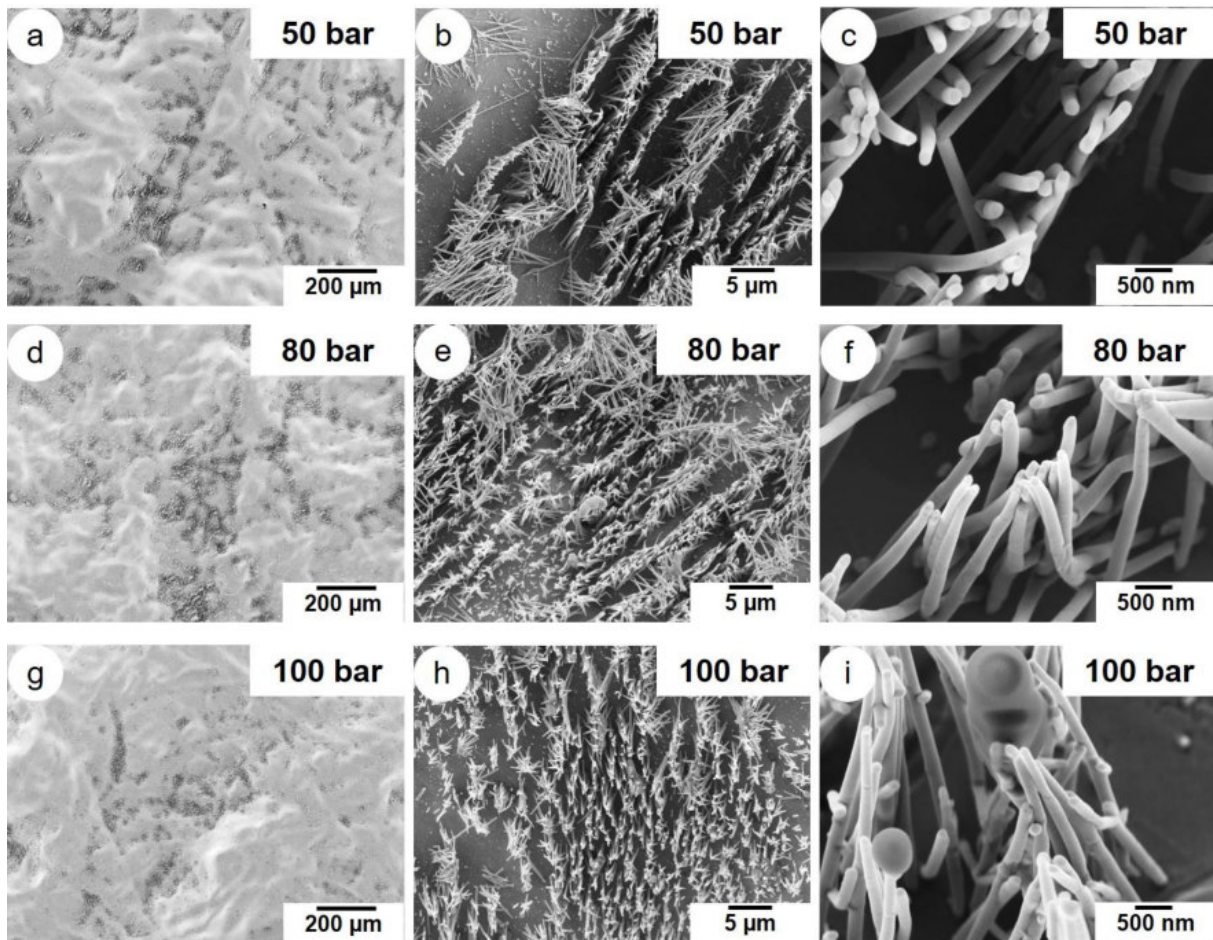


Abbildung 5.17. REM-Aufnahmen von Oberflächen aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von Poly(carbonat) Kernspurmembranen mit einem Porendurchmesser von 100 nm bei 100 °C und einer Druckdifferenz von (a-c) 50 bar, (d-f) 80 bar und (g-i) 100 bar.

Auf der Metalloberfläche werden nahezu unabhängig von der Druckdifferenz fadenartige Strukturen mit einem mittleren Durchmesser von 120 ± 8 nm und einer Länge von bis zu 7 µm beobachtet. Nach der Applizierung von 50 bar sind die Strukturen hinsichtlich der Länge einheitlich und zeigen diesbezüglich eine gute Übereinstimmung mit der Dicke der Kernspurmembran. Bei den Strukturen aus den Versuchen mit 80 bar sowie 100 bar ist hingegen eine breitere Verteilung der Länge zu beobachten. Der Wert für die Dichte an Strukturen, der für den Versuch mit 50 bar Druckdifferenz ermittelte wurde ($2,2 \cdot 10^6$ pro mm^2 in Abbildung 5.17c), zeigt im Vergleich zu jenen, die für die Versuche mit 80 bar ($1,9 \cdot 10^6$ pro mm^2 in Abbildung 5.17f) bzw. 100 bar ($1,2 \cdot 10^6$ pro mm^2 in Abbildung 5.17i) berechnet wurden, die größte Übereinstimmung mit der Porendichte der Kernspurmembran. Die Genauigkeit, mit der diese Werte bestimmt werden können, wird dabei wesentlich durch die Gleichmäßigkeit der

Strukturen, insbesondere der Länge, beeinflusst. Die Ansammlungen von Fieldschem Metall an den Enden der Negativ-Strukturen aus dem Versuch mit einer Druckdifferenz von 100 bar (Abbildung 5.17h&i) erschweren die Bestimmung des Wertes für die Zylinderzahldichte zusätzlich. In Anbetracht dieser Ergebnisse erscheint eine Druckdifferenz von 50 bar am besten geeignet, um Strukturen im Größenbereich von 100 nm mit Fieldschem Metall abzubilden.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den bisherigen Versuchen sollte der Prozess auf die Abbildung von Poren in dem Größenbereich von 50 nm optimiert werden. Basierend auf dem berechneten Wert $\Delta p_{\text{Laplace}} = 63 \pm 33$ bar wurden Versuche mit einer Druckdifferenz zwischen 30 bar und 80 bar durchgeführt. Abbildung 5.18 zeigt Aufnahmen der Metalloberflächen aus den Versuchen mit 30 bar (a-c), 50 bar (d-f) und 80 bar (g-i), nachdem die Kernspurmembran in Chloroform aufgelöst wurde.

Bereits eine Druckdifferenz von 30 bar ist ausreichend, um Negativ-Strukturen der Poren zu erzeugen, wobei der Anteil der Strukturen auf der Oberfläche gering ist. Die Flächen, auf denen Strukturen gefunden werden, sind circa $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$ groß (Abbildung 5.18a). Innerhalb dieser Flächen weisen die fadenartigen Strukturen einen mittleren Durchmesser von 85 ± 7 nm und eine Länge von bis zu $4 \mu\text{m}$ auf. Die Abweichung zwischen dem Durchmesser der Strukturen und dem Porendurchmesser an der Membranoberfläche ist auf den Verlauf der Porenform über den Membranquerschnitt zurückzuführen. Abbildung 5.12h zeigt, dass die Porenform nicht perfekt zylindrisch, sondern vielmehr zigarrenförmig ist. Dadurch ergibt sich je nach Eindringtiefe des Metalls ein Durchmesser, der von dem Porendurchmesser an der Membranoberfläche abweicht. Die Dichte an Negativ-Strukturen beträgt bis zu $2,9 \cdot 10^6$ pro mm^2 (s. Abbildung 5.18c). In den Übergängen zwischen Bereichen, in denen Negativ-Strukturen gefunden werden, und Bereichen, in denen diese nicht beobachtet werden, nimmt die Strukturdichte und die Länge der Strukturen deutlich ab (s. Abbildung 5.18b).

Durch die Erhöhung der Druckdifferenz auf 50 bar steigt der Anteil an Negativ-Strukturen auf der Metalloberfläche. So werden gleichmäßige Strukturen innerhalb von $(60 \times 60) \mu\text{m}^2$ großen Bereichen gefunden. Die Strukturen zeigen einen mittleren Durchmesser von 95 ± 7 nm und sind bis zu $5 \mu\text{m}$ lang. Auch in diesem Fall wird die Differenz zwischen dem Porendurchmesser der Master-Membran und dem Durchmesser der Strukturen durch die Form der Porenkanäle und dadurch bedingt, dass das Metall die Poren nicht über die gesamte Länge infiltriert hat. Wie in Abbildung 5.18e gezeigt, können die Poren, bedingt durch die erhöhte Druckdifferenz, über eine größere Fläche abgebildet werden. Auf die lokale Zylinderzahldichte (Abbildung 5.18f) hat die höhere Druckdifferenz hingegen kaum einen Einfluss ($3,2 \cdot 10^6$ pro mm^2).

Die Steigerung der Druckdifferenz auf 80 bar führt nicht zu einer weiteren Verbesserung des Abbildungsergebnisses (Abbildung 5.18g). Der Anteil an Negativ-Strukturen ist geringer im

Vergleich zu den Versuchen mit 30 bar und 50 bar. Auch bei den Versuchen mit der Kernspurmembran, die 100 nm große Poren aufweist, konnte durch eine Steigerung der Druckdifferenz über 50 bar hinaus keine Verbesserung erzielt werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass es bei hohen Drücken zu einer Verformung der dünnen Kernspurmembran kommt, durch die eine Vielzahl der Poren nicht mehr von dem Metall infiltriert werden kann. In den Bereichen, die in Abbildung 5.18h&i dargestellt sind, wird für die Negativ-Strukturen ein mittlerer Durchmesser von 95 ± 8 nm und eine Länge von bis zu 5 μm beobachtet. Diese Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für die Strukturen aus den Versuchen mit 30 bar und 50 bar ermittelt wurden. Die applizierte Druckdifferenz hat demnach nur einen kleinen Einfluss auf diese Kennwerte.

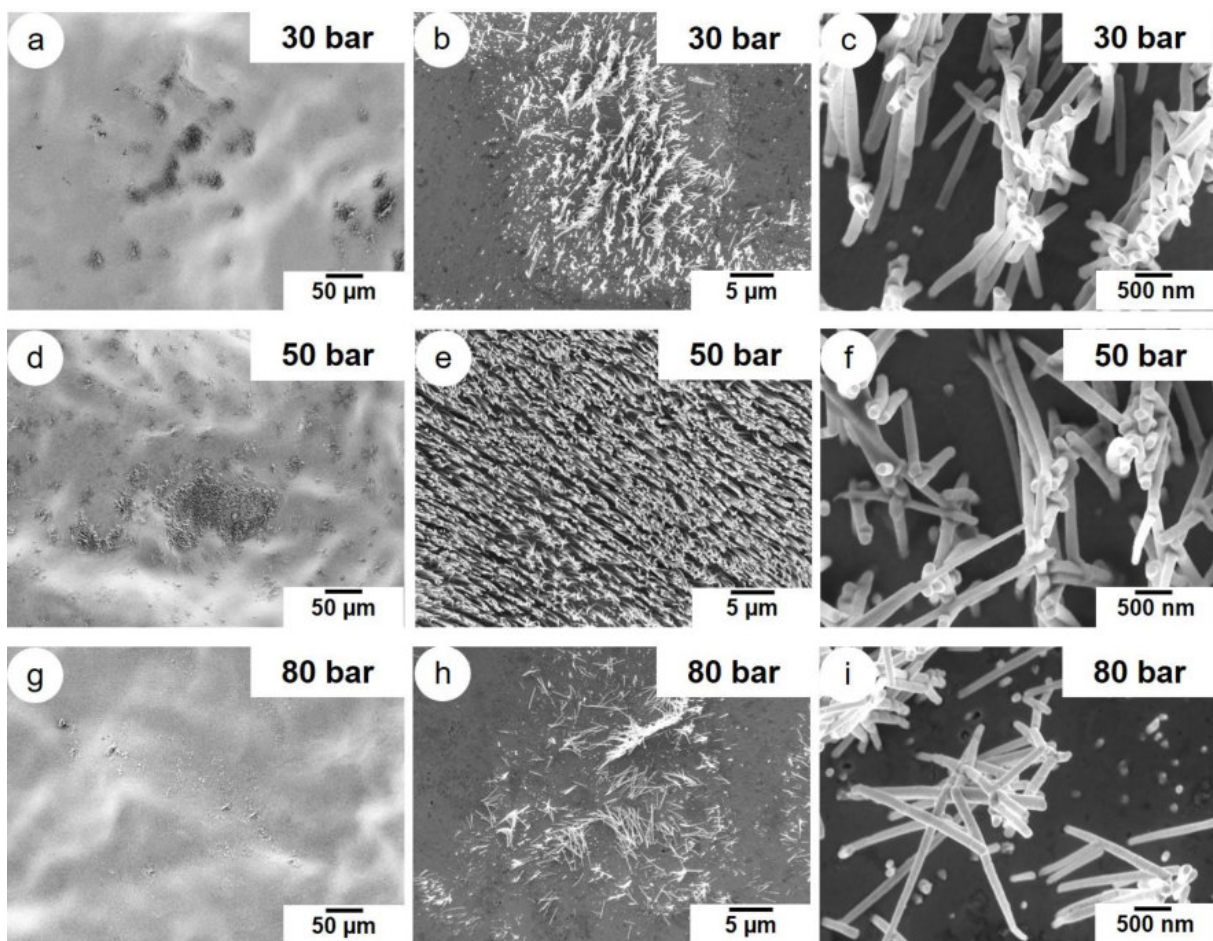


Abbildung 5.18. REM-Aufnahmen von Oberflächen aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von Poly(carbonat) Kernspurmembranen mit einem Porendurchmesser von 50 nm bei 100 °C und einer Druckdifferenz von (a-c) 30 bar, (d-f) 50 bar und (g-i) 80 bar.

Einfluss der Temperatur auf das Imprinting-Ergebnis

Die Versuche zur Herstellung von Negativ-Strukturen basierend auf Poly(carbonat) Kernspurmembranen wurden zunächst bei 100 °C durchgeführt. Im Hinblick auf die Übertragung der ermittelten Versuchsbedingungen auf das System „PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran“ sollte geprüft werden, welchen Einfluss eine Reduzierung der Versuchstemperatur (90 °C) auf das Imprinting-Ergebnis hat.

Der Vergleich erfolgte mit der Kernspurmembran mit einem Porendurchmesser von 200 nm, da auf deren Basis die höchste Dichte an Negativ-Strukturen und zugleich die beste Übereinstimmung hinsichtlich der Dimensionen der Porenstruktur erzielt werden konnte.

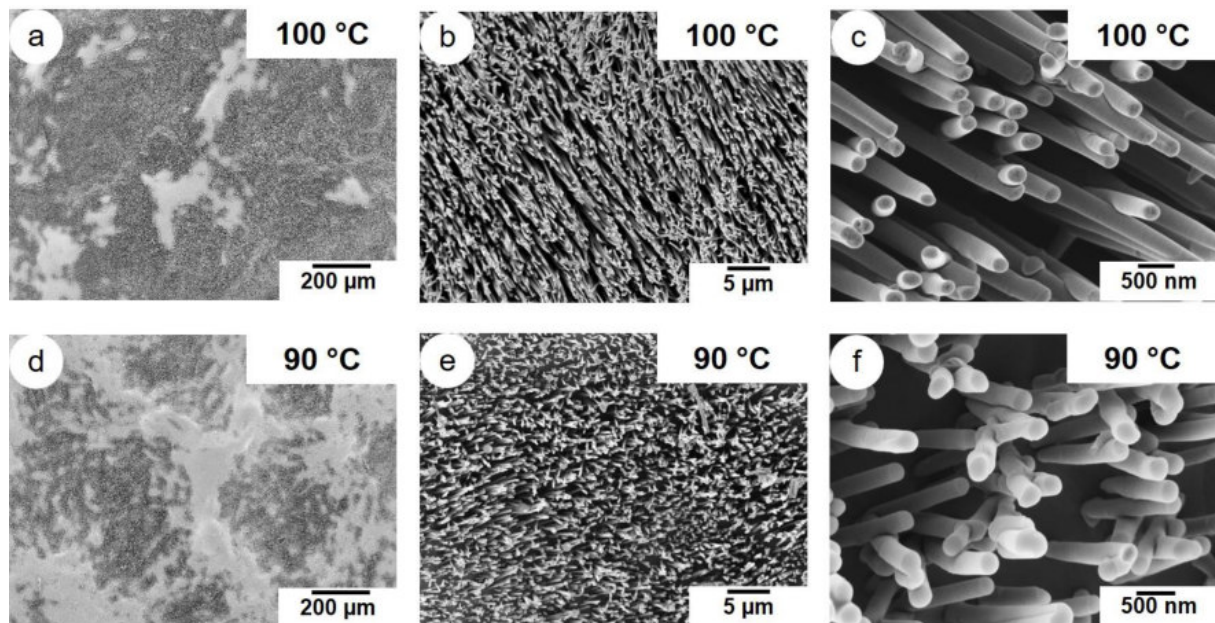


Abbildung 5.19. REM-Aufnahmen von Oberflächen aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von Poly(carbonat) Kernspurmembranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm mit einer Druckdifferenz von 10 bar bei (a-c) 100 °C und (d-f) 90 °C.

Abbildung 5.19 verdeutlicht den Einfluss der Temperatur auf das Imprinting-Ergebnis. Bei einer Temperatur von 90 °C werden große Bereiche mit Negativ-Strukturen gefunden (Abbildung 5.19d), wenngleich deren Anteil auf der Metalloberfläche geringer ist als bei 100 °C. Die Bestimmung der Strukturdichte für den Versuch bei 100 °C ergab einen Wert von $2,8 \cdot 10^6$ pro mm^2 (s. Abbildung 5.19c). Für den Versuch bei 90 °C wurde ein kleinerer Wert von $2,4 \cdot 10^6$ pro mm^2 ermittelt. Weiterhin ist der mittlere Durchmesser der Strukturen aus dem Versuch bei 90 °C mit 225 ± 11 nm größer als jener aus dem Versuch bei 100 °C (205 ± 9 nm). Auch wird die durch den PAN Support hervorgerufene Strukturierung an den Enden der Fäden nicht

beobachtet. Das Fieldsche Metall durchdringt bei 90 °C die Poren der Kernspurmembran demnach nicht über die gesamte Länge von 9 µm. Hinsichtlich der Übertragung der Versuchsbedingungen auf das System „PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran“ ist dies jedoch weniger bedeutend, da davon auszugehen ist, dass der größte Widerstand gegen das Eindringen des Metalls in die integral-asymmetrische Membranstruktur von den zylindrischen Poren an der Membranoberfläche ausgeht. Diese zylindrischen Strukturen sind nur einige hundert Nanometer lang und somit deutlich kürzer als die Poren der Kernspurmembranen (vgl. Abbildung 5.3 & Abbildung 5.20). Entscheidend für die Abbildung der Poren- und Schwammstruktur ist, dass das Metall die Poren bei 90 °C infiltriert.

Die bisherigen Ergebnisse aus den Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Negativ-Strukturen von Poren mit einem Durchmesser von 200 nm, 100 nm und 50 nm konnten erfolgreich hergestellt werden.
- Bis zu einem Maximaldruck, der von den Dimensionen der abzubildenden Strukturen abhängt, kann die Gleichmäßigkeit der Strukturherstellung gesteigert werden. Oberhalb dieses Wertes ist eine Steigerung aufgrund von Verformungen der dünnen Kernspurmembranen und deren Porenstruktur nicht mehr möglich.
- Für die Membranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm und 100 nm zeigen die auf der Grundlage der modifizierten Laplace Gleichung (Gleichung 5.2) berechneten Werte für $\Delta p_{\text{Laplace}}$, also die Druckdifferenz, die aufzubringen ist, damit das Metall die Poren infiltriert, eine Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen.

5.2.3.4 Negativ-Strukturen einer Blockcopolymermembran

Auf Basis der Erkenntnisse, die aus den Versuchen mit den Kernspurmembranen erhalten wurden, erfolgten Versuche zur Herstellung von Negativ-Strukturen von einer PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.20 zeigen die Oberfläche und den Querbruch der verwendeten Blockcopolymermembran.

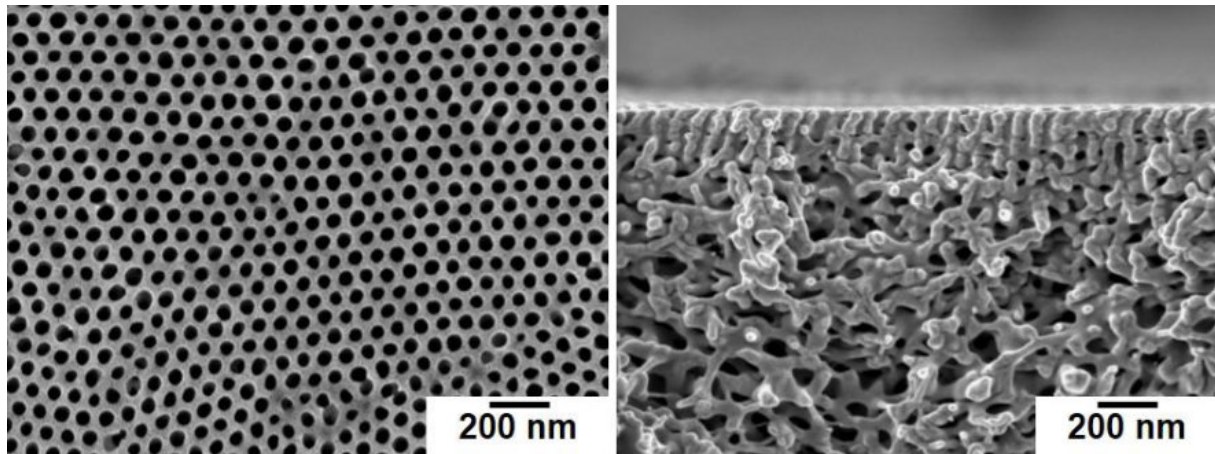


Abbildung 5.20. REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querbruchs der als Master verwendeten PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Blockcopolymermembran.

Aus den Aufnahmen wurden die wesentlichen Parameter der Membran mittels Bildanalyse ermittelt (s. Tabelle 5.8). Die Blockcopolymermembran zeigt hexagonal geordnete Poren mit einem mittleren Porendurchmesser von 50 ± 2 nm. Hinsichtlich des Porendurchmessers besteht somit eine direkte Vergleichbarkeit mit der Kernspurmembran (50 nm). Die zu erwartende Dichte an Negativ-Strukturen ist aufgrund der um den Faktor 100 größeren Porendichte der Blockcopolymermembran entsprechend höher. Ein entscheidendes Kriterium bei der Auswahl der Blockcopolymermembran war neben dem Porendurchmesser das Vorhandensein von zylindrischen Strukturen in der trennaktiven Schicht. Die Abbildung dieser Zylinder mit Fieldschem Metall soll Negativ-Strukturen ähnlich denen aus den Versuchen mit den Kernspurmembranen, nur mit höherer Strukturdichte und Ordnung, zugänglich machen. Für die verwendete PS-*b*-P4VP Membran werden in der Aufnahme des Querbruchs zylindrische Strukturen mit einer mittleren Länge von 150 nm beobachtet. Wenngleich die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten P4MS-*b*-P4VP und P4MS-*b*-P4VP Membranen aufgrund der höheren thermischen Stabilität für den Imprinting-Prozess interessant sind, zeigen diese nur eine dünne poröse Trennschicht ohne darunterliegende zylindrische Strukturen.

Tabelle 5.8. Übersicht der Eigenschaften der verwendeten Blockcopolymermembran: Mittlerer Porendurchmesser (der angegebene Fehler stellt die Standardabweichung der Mittelwertbildung dar), Länge der zylindrischen Kanäle in der Trennschicht, Porendichte und Dicke der Membran.

Polymer	Porendurchmesser*	Porendichte*	Zylinderlänge*	Dicke*
	d_{Poren} [nm]	[Anzahl Poren·mm ⁻²]	[nm]	[μm]
PS ₇₆ - <i>b</i> -P4VP ₂₄ ¹⁹⁷	50±2	1,9·10 ⁸	150	32

* Die Bestimmung dieser Parameter erfolgte durch Bildanalyse mit der Software ImageJ an REM-Aufnahmen der Membranoberfläche und des Querschnitts (für die REM-Untersuchungen mit jeweils 2 nm Platin beschichtet).

Unter der Annahme, dass das Metall die gesamte Struktur der Blockcopolymermembran ausfüllt, verdeutlichen der Wert für die Zylinderlänge und jener für die Gesamtdicke der Membran, dass die maximal zu erwartende Höhe der Negativ-Struktur maßgeblich durch die Dimensionen der schwammartigen Unterstruktur bestimmt wird.

Einfluss des applizierten Drucks auf das Imprinting-Ergebnis

Die Versuche zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf das Imprinting-Ergebnis haben gezeigt, dass Strukturen auch bei 90 °C mit Fieldschem Metall abgebildet werden können. Aufgrund der Glasübergangstemperatur des matrixformenden PS-Blocks ($T_{g, \text{PS}}=100$ °C) wurde eine Versuchstemperatur von 90 °C gewählt, um die Integrität der Membranstruktur nicht zu gefährden. Die Laplace Gleichung ergibt für die Blockcopolymermembran näherungsweise eine aufzuwendende Druckdifferenz von $\Delta p_{\text{Laplace}} = 51 \pm 40$ bar. Basierend auf diesem Wert wurden zunächst Versuche mit einer Druckdifferenz von 5 bar bzw. 35 bar durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben, wurde die Blockcopolymermembran vor der mikroskopischen Untersuchung der Metalloberfläche mit verschiedenen Lösungsmitteln aufgelöst (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.3.3).

In Abbildung 5.21 sind die Aufnahmen der Metalloberflächen aus den Versuchen mit einer Druckdifferenz von 5 bar (a-c) und 35 bar (d-f) dargestellt. Bereits bei einer Druckdifferenz von 5 bar sind Strukturen auf der Metalloberfläche zu erkennen, die eine Ordnung ähnlich derer der Poren der Blockcopolymermembran zeigen. So ist in vielen Bereichen eine hexagonale Anordnung der Metallstrukturen zu beobachten. Diese weisen einen mittleren Durchmesser von 58 ± 2 nm auf, der in recht guter Übereinstimmung mit dem Porendurchmesser der Membran (50 ± 2 nm) steht. Da dieser Porendurchmesser an einer mit 2 nm Platin beschichteten Membran bestimmt wurde, ist der Porendurchmesser der unbeschichteten Membran um 4 nm größer und somit die Übereinstimmung mit dem Durchmesser der Negativ-Strukturen höher. Auch die Dichte der Negativ-Strukturen in Abbildung 5.21b entspricht der Porendichte der Membran. Die Regelmäßigkeit der abgebildeten Strukturen lässt zudem den

Schluss zu, dass es unter den Versuchsbedingungen nicht zu einer signifikanten Verformung der Porenstruktur kommt. Aus den Aufnahmen der Oberfläche kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, wie weit das Metall in die Membranstruktur eingedrungen ist. Um diesbezüglich einen detaillierten Einblick zu erhalten, zeigt Abbildung 5.21c die Aufnahme eines Querbruchs (Bruch erfolgte bei -196 °C in flüssigem Stickstoff) der Metallprobe bevor die Membran aufgelöst wurde. Eine dünne Schicht der Porenstruktur ist auf der Metalloberfläche zu erkennen (blauer Pfeil) und die Aufnahme verdeutlicht, dass das Metall nicht vollständig in diese eingedrungen ist.

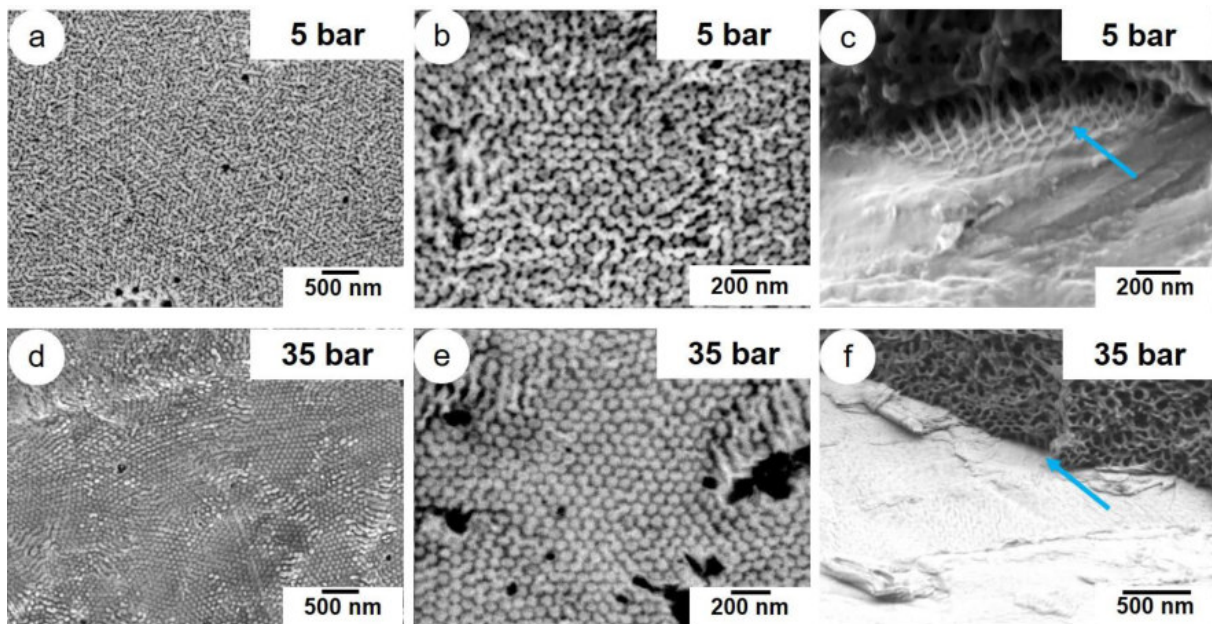


Abbildung 5.21. REM-Aufnahmen von Oberflächen aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von einer PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran bei 90 °C und einer Druckdifferenz von (a-c) 5 bar und (d-f) 35 bar; bei den Aufnahmen (c) & (f) wurde die Membran nicht mit Lösungsmittel aufgelöst.

Durch die Erhöhung der applizierten Druckdifferenz auf 35 bar konnte keine signifikante Verbesserung des Abbildungsergebnisses erzielt werden (Abbildung 5.21d-f). Die Metalloberfläche zeigt Negativ-Strukturen, die hinsichtlich der Dimensionen, der Ordnung und der Strukturdichte eine hohe Übereinstimmung mit den Poren der Membran aufweisen (Abbildung 5.21e). So werden in vielen Bereichen hexagonal geordnete Strukturen mit einem mittleren Durchmesser von 58 ± 2 nm gefunden. In einigen Bereichen der Metalloberfläche sind zudem Negative zu erkennen, die auf die Abbildung von parallel zur Membranoberfläche ausgerichteten Strukturen hindeuten. Wenngleich die Strukturen auf der Metalloberfläche den Schluss zulassen, dass das Metall zu einem gewissen Grad in die Poren der Membran eingedrungen ist, belegt der Querbruch in Abbildung 5.21f, dass das flüssige Metall die Membran nicht vollständig infiltriert hat.

In der Folge wurden Versuche mit höheren Druckdifferenzen von 60 bar und 100 bar durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Eindringtiefe des Metalls erhöht werden kann (s. Abbildung 5.22).

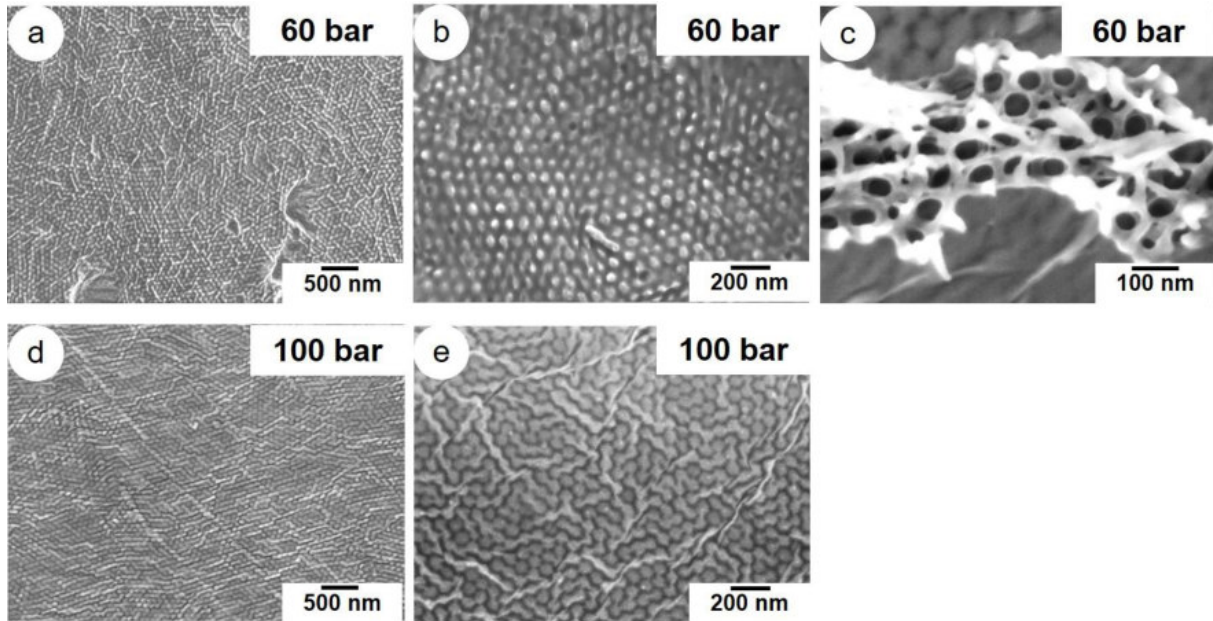


Abbildung 5.22. REM-Aufnahmen von Oberflächen aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von einer PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran bei 90 °C und einer Druckdifferenz von (a,c) 60 bar und (d-e) 100 bar.

In beiden Fällen ist keine deutliche Veränderung der Struktur auf der Metalloberfläche zu beobachten. Wie Abbildung 5.22c zeigt, dringt das Metall auch bei 60 bar nicht vollständig in die Porenstruktur ein. Dennoch resultieren sowohl bei einer Druckdifferenz von 60 bar, als auch bei 100 bar, hexagonal geordnete Strukturen mit einem mittleren Durchmesser von 59 ± 2 nm. Insbesondere nach der Applizierung von 100 bar wird die Ordnung über größere Bereiche der Metalloberfläche beobachtet, und die Strukturen weisen hinsichtlich der Dimensionen eine hohe Regelmäßigkeit auf (s. Abbildung 5.22d&e). Zudem liegt der Wert für die Strukturdichte ($1,7 \cdot 10^8$ pro mm^2) in guter Übereinstimmung mit dem Wert für die Porendichte der Membran ($1,9 \cdot 10^8$ pro mm^2).

Da aus den REM-Oberflächenaufnahmen keine Information darüber gewonnen werden kann, wie weit das Metall in die Poren der Blockcopolymermembran eindringt, wurde eine Analyse mittels Rasterkraftmikroskopie durchgeführt. Dazu wurde die Probe aus dem Versuch mit 100 bar Druckdifferenz ausgewählt. Die Messung wurde mit einer Messspitze durchgeführt, die lang ist und gleichzeitig einen sehr kleinen Spitzendurchmesser (2 nm) aufweist. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass die Spitze die feinen Räume zwischen den Strukturen möglichst vollständig abbilden kann.

In Abbildung 5.23 ist das Höhenbild sowie das Höhenprofil für den markierten Bereich dargestellt. In dem Höhenbild werden Bereiche mit hexagonal geordneten Strukturen beobachtet. Das Höhenprofil zeigt den Verlauf der Struktur-Dimensionen. Der aus dem Profil berechnete Durchmesser der Strukturen ist etwas größer als der Porendurchmesser der Blockcopolymermembran.

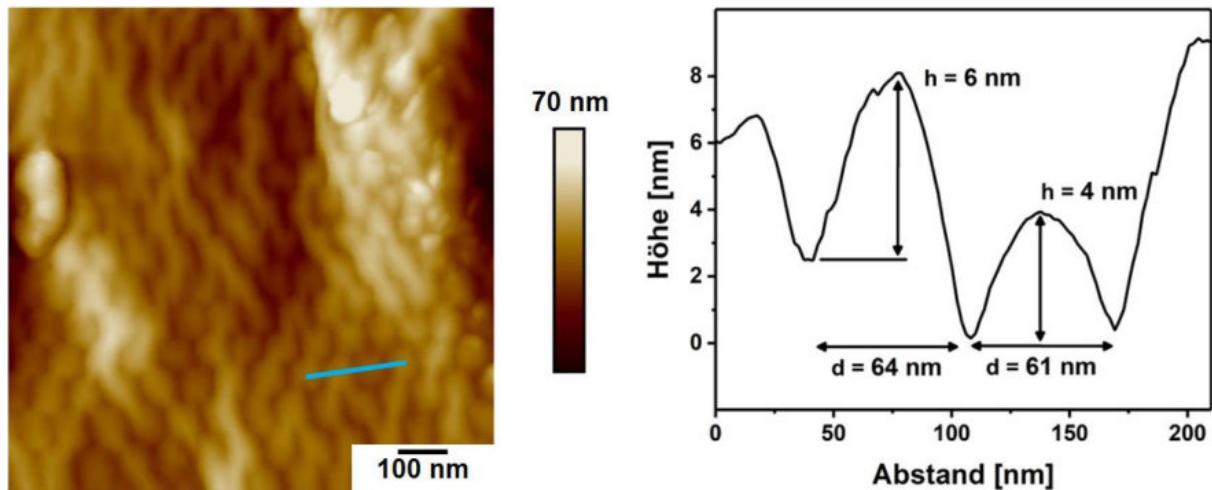


Abbildung 5.23. AFM-Höhenbild und Höhenprofil von der Oberfläche aus Fieldschem Metall nach dem Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von einer PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran bei 90 °C und einer Druckdifferenz von 100 bar; das Höhenprofil wurde aus dem durch den blauen Strich markierten Bereich ermittelt.

Die Höhe der Strukturen wurde aus dem Profil zu 4-6 nm ermittelt. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, die aus den Ergebnissen der REM-Untersuchungen resultiert: das Metall dringt nur wenige Nanometer in die Poren ein, wodurch die Strukturen auf der Metalloberfläche hervorgerufen werden. Ein vollständiges Durchdringen der Porenstruktur ist unter den angewandten Bedingungen nicht möglich.

Für die Kernspurmembranen wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den anhand der Laplace Gleichung berechneten Werten für $\Delta p_{\text{Laplace}}$ und den Ergebnissen der Imprinting-Versuche gefunden. Die Berechnung ergibt für die PS-*b*-P4VP Membran einen Wert von $\Delta p_{\text{Laplace}} = 51 \pm 40$ bar, der durch die Ergebnisse jedoch nicht bestätigt wird. In die Berechnung fließt der Kontaktwinkel zwischen der Blockcopolymermembran und dem Fieldschen Metall ein ($\theta = 99^\circ$). Der Vergleich mit den Kontaktwinkelwerten für Fieldsches Metall auf Filmen aus PS ($\theta = 99^\circ$) bzw. P4VP ($\theta = 132^\circ$) legt nahe, dass das Metall auf der Membranoberfläche vorwiegend mit dem matrixformenden PS-Block wechselwirkt. Die Poren der Membran, in die das flüssige Metall eindringen muss, sind jedoch mit dem P4VP-Block ausgekleidet, welcher gemäß der bestimmten Kontaktwinkelwerte weniger gut von dem Fieldschen Metall benetzt wird. Daher ist davon auszugehen, dass das Metall wenige Nanometer in die zunächst von der PS-Matrix dominierte Membranstruktur eindringt und das

vollständige Infiltrieren der Poren dann durch den P4VP-Block erschwert wird. Die Berechnung des Wertes für $\Delta p_{\text{Laplace}}$ auf der Grundlage des Kontaktwinkels von Fieldschem Metall auf P4VP ergibt einen Wert von $\Delta p_{\text{Laplace}} = 219 \pm 30$ bar. Demnach ist eine deutlich höhere Druckdifferenz erforderlich, als es experimentell umsetzbar ist (max. 100 bar).

Verbesserung der Interaktion/Benetzung zwischen Metall und Porenwand

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung von Negativ-Strukturen durch die schlechte Benetzbarkeit der mit P4VP ausgekleideten Poren erschwert wird. So ist die methodenbedingte, maximale Druckdifferenz von 100 bar nicht ausreichend, damit das Metall die Poren infiltriert. Entscheidend ist deshalb, die Benetzung von P4VP mit Fieldschem Metall durch gezielte Modifikation des P4VP zu verbessern.

Die Benetzbarkeit kann durch das Aufbringen von wenige Nanometer dicken Metall- bzw. Metalloxidschichten verbessert werden.^[140] Auch Glas wird von Fieldschem Metall benetzt.^[139] Ausgehend davon wurden zunächst Versuche mit Membranen durchgeführt, die mit 1 nm Chrom (Abbildung 5.24a) bedampft wurden. Weiterhin wurden Membranen mit 1 nm Siliziumdioxid (SiO_2) in einem Sputterprozess beschichtet.

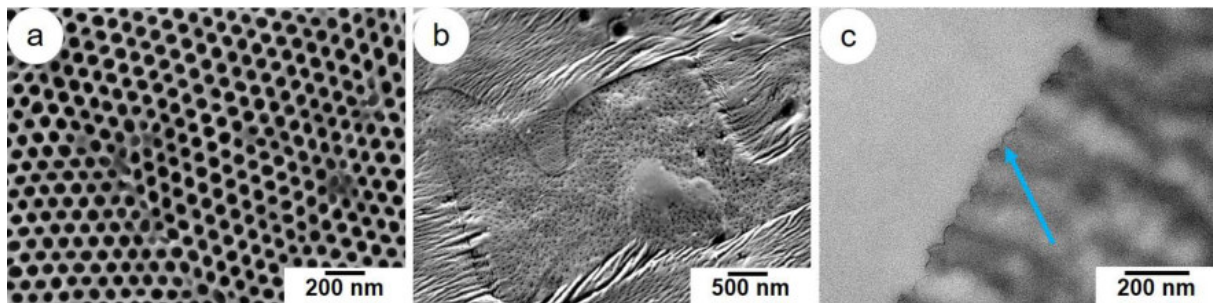


Abbildung 5.24. REM-Aufnahmen (a) der PS-*b*-P4VP Membranoberfläche nach der Beschichtung mit 1 nm Cr, (b) der Metalloberfläche nach dem Imprinting-Versuch auf der Cr-beschichteten PS-*b*-P4VP Membran bei 5 bar und nach Auflösung der Membran; (c) TEM-Aufnahme am Membranquerschnitt einer mit 1 nm SiO_2 beschichteten PS-*b*-P4VP Membran, der blaue Pfeil deutet auf die SiO_2 -Schicht.

Die Beschichtung mit Chrom/Chromoxid lässt keine verbesserte Abbildung der Porenstruktur durch das Fieldsche Metall erkennen (s. Abbildung 5.24b). In Abbildung 5.24c ist die TEM-Aufnahme des Membranquerschnitts einer mit 1 nm SiO_2 bedampften Blockcopolymermembran dargestellt. Das SiO_2 ist in Form einer dünnen Schicht direkt auf der Membranoberfläche zu erkennen (markiert durch den blauen Pfeil). Diese Aufnahme verdeutlicht auch, dass das SiO_2 prozessbedingt fast ausschließlich auf der Oberfläche und

nicht an den Porenwänden abgeschieden wird (ähnliche Ergebnisse wurden auch für 3 nm und 5 nm dicke SiO₂-Schichten gefunden). Folglich ist das Sputtern kein geeignetes Verfahren, um die Porenwände gezielt zu modifizieren. Für die mit Chrom bedampften Membranen kann von einem ähnlichen Verhalten ausgegangen werden.

Wie Yu *et al.* zeigen, kann Poly(4-vinylpyridin) unter Ausbildung einer koordinativen Bindung mit Metallionen interagieren und die Poren der PS-*b*-P4VP Membran können auf diese Weise modifiziert werden.^[141] Das Verfahren ist vergleichsweise einfach, da es ausreicht, die Blockcopolymermembran mit einer verdünnten, wässrigen Lösung des Metallsalzes zu behandeln. Um den P4VP-Block der PS-*b*-P4VP Membran für die Imprinting-Versuche zu modifizieren, wurde eine wässrige Lösung von Indium(III)chlorid (InCl₃) verwendet (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.3.3). Indium stellt mit einem Massenanteil von 51% den Hauptbestandteil von Fieldschem Metall dar. Mit den auf diese Weise modifizierten Membranen wurden Imprinting-Versuche bei 90 °C und einer Druckdifferenz von 10 bar bis 100 bar durchgeführt. Die Blockcopolymermembran wurde vor der mikroskopischen Untersuchung der Metalloberfläche unter dem Einsatz von Lösungsmitteln aufgelöst.

Die Metalloberflächen zeigen nach der Applizierung von 100 bar (Abbildung 5.25a&b) und 50 bar (Abbildung 5.25c&d) Strukturen, die deutlich stärker ausgeprägt sind als die Strukturen, die von der unbehandelten PS-*b*-P4VP Membran unter vergleichbaren Bedingungen abgeformt wurden (vgl. Abbildung 5.22). Auf den Oberflächen sind Bereiche mit unterschiedlichen Strukturen zu erkennen. So werden in einigen Bereichen Strukturen beobachtet, die hinsichtlich der Dimensionen mit den Poren der Blockcopolymermembran übereinstimmen (s. Abbildung 5.25b&d), jedoch keine hexagonale Ordnung zeigen. In anderen Bereichen werden Strukturen gefunden, die einem Netzwerk gleichen und eine Ähnlichkeit mit der schwammartigen Unterstruktur der Blockcopolymermembran aufweisen (Abbildung 5.25a&c). Im Vergleich sind die Strukturen, die der Unterstruktur zugeordnet werden können, nach der Applizierung von 50 bar stärker ausgeprägt. Dies deutet darauf hin, dass die Unterstruktur mit zunehmendem Druck kompaktiert und deren Infiltrierung durch das flüssige Metall erschwert wird. Um den Einfluss der Kompaktierung auf das Imprinting-Ergebnis zu verringern, wurden Versuche mit einer Druckdifferenz von 20 bar und 10 bar durchgeführt (s. Abbildung 5.25e-h). Die Oberflächen aus diesen Versuchen sind deutlich homogener und weisen Strukturen mit einheitlicher Ausprägung auf. Nach der Applizierung von 20 bar werden faden- beziehungsweise wurm-ähnliche Strukturen ohne erkennbare Ordnung gefunden. Diese Strukturen deuten auf die Abbildung der Poren und der direkt darunter liegenden Unterstruktur der Membran hin, wenngleich die Aufnahmen der Oberfläche keine Aussage darüber zulassen, wie weit das Metall in die Membranstruktur eingedrungen ist.

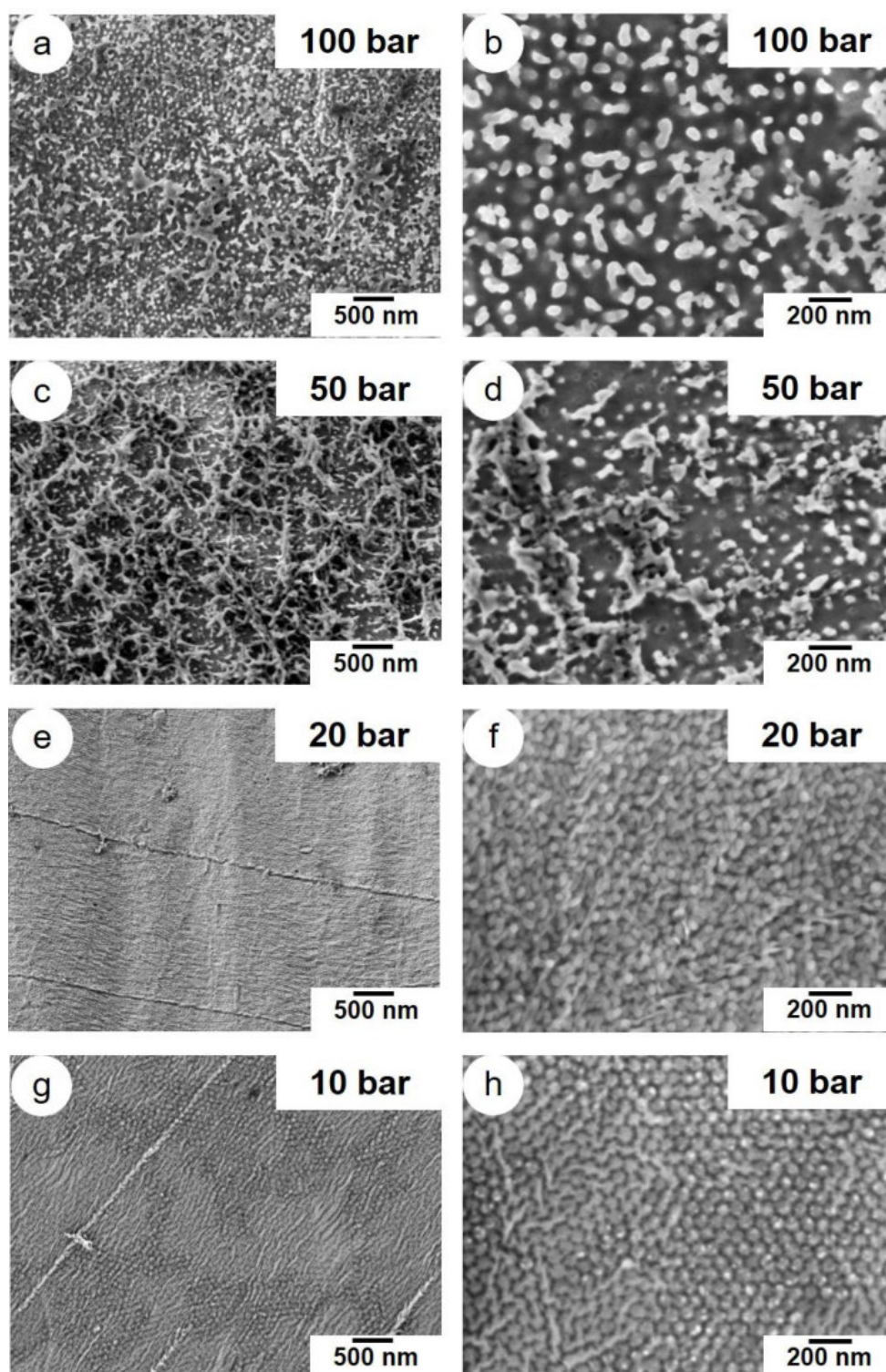


Abbildung 5.25. REM-Aufnahmen von Oberflächen aus Fieldschem Metall nach Versuchen zur Herstellung von Negativ-Strukturen von einer InCl_3 -behandelten $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ Blockcopolymermembran bei 90°C und einer Druckdifferenz von (a,b) 100 bar, (c,d) 50 bar, (e,f) 20 bar und (g,h) 10 bar.

Nach der Applizierung von 10 bar werden auf der Metalloberfläche hexagonal geordnete Strukturen mit einem mittleren Durchmesser von 58 ± 2 nm gefunden. Die Dimensionen der Strukturen und die Strukturdichte zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den entsprechenden

Kennwerten der Poren der Blockcopolymermembran. Wie bei den Versuchen an der unbehandelten PS-*b*-P4VP Membran (vgl. Abbildung 5.21 & Abbildung 5.22), deuten diese Strukturen darauf hin, dass das Metall die Poren nicht vollständig durchdrungen hat.

Die Ergebnisse der Versuche mit den InCl₃-behandelten Membranen zeigen, dass die Benetzbarkeit des P4VP-Blocks mit Fieldschem Metall durch die Modifizierung mit Indium(III)-Ionen verbessert und die Infiltrierung der Poren erleichtert wird. Dies bestätigt auch der Kontaktwinkel zwischen Fieldschem Metall und einem InCl₃-behandelten P4VP-Film ($\theta_{\text{P4VP, Indium(III)chlorid}} = 103 \pm 10^\circ$). Im Vergleich zu der unbehandelten PS-*b*-P4VP Membran konnte von der modifizierten Membran ein Teil der Poren- und Unterstruktur in Form von netzwerkähnlichen Strukturen abgebildet werden. Insbesondere bei höheren Druckdifferenzen von 50 bar und 100 bar deuten die inhomogene Verteilung und Ausprägung der Metallstrukturen jedoch auf eine Kompaktierung der Membranstruktur hin. Bei einer Druckdifferenz von 20 bar ist die Herstellung von gleichmäßig verteilten Negativ-Strukturen möglich.

5.2.4 Herstellung von Replikaten auf der Grundlage von Negativ-Strukturen aus Fieldschem Metall

5.2.4.1 Aufbringen des Replikat-Materials

Nach der Übertragung der Porenstruktur in die Negativ-Form stellt die Herstellung des Replikats den nächsten Schritt des Replizierungsverfahrens dar. Während dieses Schritts wird das Volumen, welches zuvor durch das Polymer der Master-Membran belegt war, mit einem Replikat-Material ausgefüllt. Das Replikat-Material soll das Volumen zwischen den Negativ-Strukturen möglichst vollständig ausfüllen, um nach der Entfernung des Negativs Fehlstellen in dem Replikat zu vermeiden. Für die Entfernung des Metall-Negativs durch Schmelzen muss das Replikat-Material zudem eine ausreichende thermische Stabilität aufweisen.

Die Entwicklung des Verfahrens zur Herstellung des Replikats erfolgte mit PIM-1 (engl. *Polymer of Intrinsic Microporosity*, PIM), einem Polymer, welches durch Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan und 2,3,5,6-Tetrafluorterephthalonitril hergestellt wird und eine hohe thermische Stabilität ($> 300^\circ\text{C}$) aufweist.^[132] Das in Chloroform gelöste Polymer wurde auf die Negativ-Strukturen aus Fieldschem Metall, die von einer Kernspurmembran ($d_{\text{Poren}} = 200 \text{ nm}$) abgeformt wurden, aufgegeben. Der Einfluss der Polymerkonzentration und der Aufbringungsmethode der Lösung auf die Replikat-Herstellung wurde untersucht. Dabei ermöglicht die Löslichkeit von PIM-1 in Chloroform die Verwendung

eines Negativs für mehrere Versuche, da der Polymerfilm jederzeit von dem Negativ abgelöst werden kann.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.26a&b zeigen Negativ-Strukturen, nachdem diese mittels Rotationsbeschichtung (engl. *Spin-Coating*) mit in Chloroform gelöstem PIM-1 beschichtet wurden. Die Aufgabe der Polymerlösung auf das Negativ erfolgte ohne Rotation, um sicherzustellen, dass die gesamte Oberfläche mit der Lösung benetzt ist. Erst in der Folge wurde die Rotation gestartet, um einen möglichst dünnen und homogenen Polymerfilm zu erzeugen (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.3.4). Die Aufnahmen zeigen, dass das Polymer den Raum zwischen den Negativ-Strukturen teilweise ausfüllt. Unabhängig von der Polymerkonzentration wird jedoch die Ausbildung eines Polymerfilms an den oberen Enden der Negativ-Strukturen beobachtet. Dieser Film entsteht während der Rotation, wenn durch die fortschreitende Verdampfung des Chloroforms aus der Polymerlösung die Viskosität der Lösung steigt. Aufgrund der erhöhten Viskosität kann die Polymerlösung nicht mehr in die Räume zwischen den Negativ-Strukturen eindringen und verbleibt an den Enden der Strukturen.

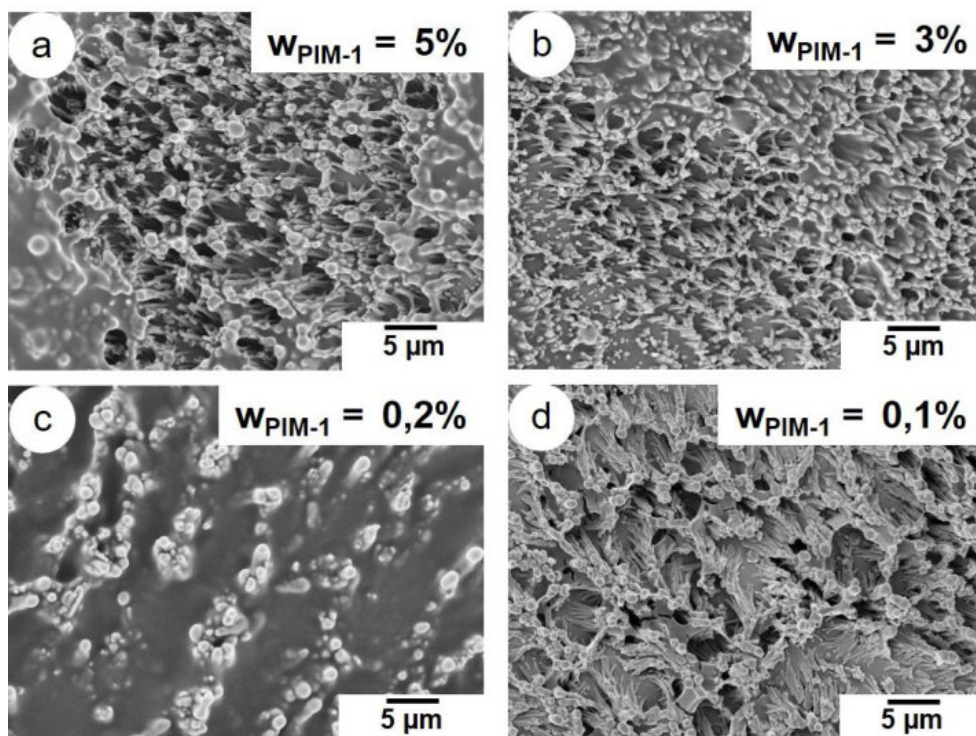


Abbildung 5.26. REM-Aufnahmen von Negativ-Strukturen aus Fieldschem Metall, die zuvor von einer Kernspurmembran abgeformt wurden, nach der Beschichtung mit einer Lösung aus PIM-1 in Chloroform mit einem Massenanteil von (a) 5% mittels Rotationsbeschichtung, (b) 3% mittels Rotationsbeschichtung, (c) 0,2% mittels kontrolliertem Verdampfen und (d) 0,1% mittels kontrolliertem Verdampfen.

Alternativ zur Rotationsbeschichtung wurde eine Beschichtungsmethode gewählt, die ein kontrolliertes Verdampfen des Chloroforms aus der Polymerlösung vorsieht. Das Verdampfen des Chloroforms erfolgte in einem zunächst mit Chloroformdämpfen gesättigten Exsikkator (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.3.5). Mit dieser Methode kann ein gleichmäßiger Polymerfilm zwischen den Negativ-Strukturen erzeugt werden (s. Abbildung 5.26c&d). Die Dicke des Films kann dabei durch Variation des Polymeranteils in der Ausgangslösung beeinflusst werden. Bei einem Massenanteil von 0,2% PIM-1 werden nach dem Verdampfen lediglich die Enden der Negativ-Strukturen beobachtet (s. Abbildung 5.26c). Hingegen sind die Strukturen bei einem Massenanteil von 0,1% PIM-1 noch deutlich zu erkennen und die Enden der fadenartigen Strukturen ragen aus dem Film heraus (Abbildung 5.26d).

Das auf der Grundlage von PIM-1 entwickelte Verfahren wurde in der Folge auf ein 2-Komponenten Epoxidharz (EPO-TEK® 301, Epoxy Technology, Billerica, USA) übertragen. Es wurde eine Lösung mit einem Massenanteil von 0,1% der vorgemischten Komponenten in Chloroform auf das Negativ aufgegeben und das Lösungsmittel kontrolliert verdampft. Das Lösungsmittel dient in diesem System vorwiegend der Verdünnung der Komponenten und ermöglicht somit die vollständige Benetzung der gesamten Oberfläche. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.27 zeigen die Metalloberfläche nach Aushärtung des Harzes. Zwischen den Negativ-Strukturen wird ein homogener Film des Epoxidharzes beobachtet und die Enden der Strukturen sind nicht von einem Polymerfilm bedeckt. Das vollständige Eindringen in die Zwischenräume der Strukturen wird durch die geringe Viskosität der Komponenten des Epoxidharzes begünstigt.

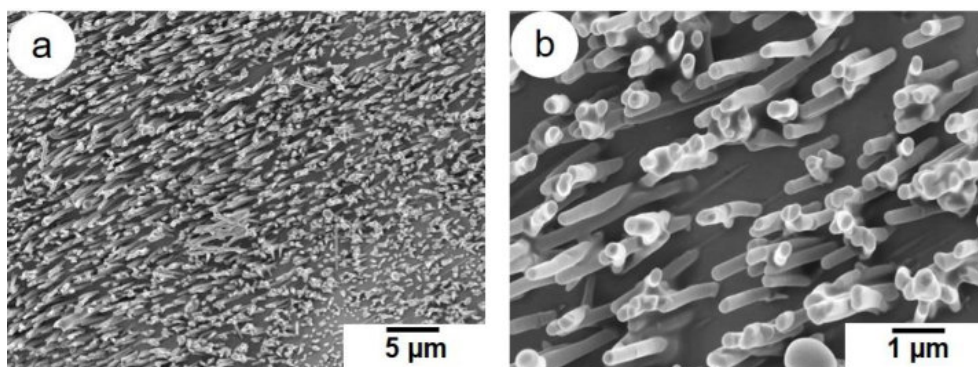


Abbildung 5.27. REM-Aufnahmen von Negativ-Strukturen aus Fieldschem Metall, die zuvor von einer Kernspurmembran abgeformt wurden, nach der Beschichtung mit einer Lösung eines 2-Komponenten Epoxidharzes in Chloroform mit einem Massenanteil von 0,1% (das Lösungsmittel wurde kontrolliert verdampft und das Harz ausgehärtet).

Auch auf Negativ-Strukturen, die von Blockcopolymermembranen mit Fieldschem Metall abgebildet wurden, erfolgte die Aufbringung des Replikat-Materials mittels der beschriebenen Methode.

5.2.4.2 Ablösen des Replikats von den Negativ-Strukturen aus Fieldschem Metall

Die Trennung von Replikat und Negativ stellt den letzten Schritt des Replizierungsverfahrens dar. Das Ablösen erfolgte durch Schmelzen des Fieldschen Metalls in einem Wasserbad bei 65 °C (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.3.6). Die Kontrolle der Wassertemperatur ermöglicht dabei die gezielte Steuerung des Schmelzvorgangs. Das Wasser erleichtert zudem die Handhabung des dünnen Replikats.

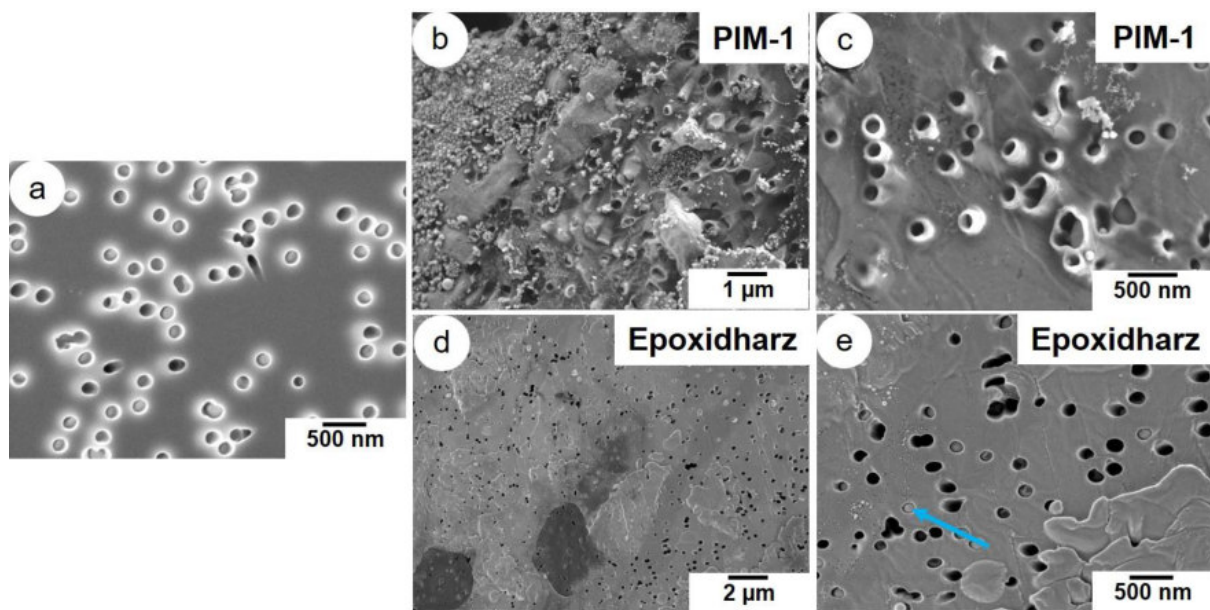


Abbildung 5.28. REM-Aufnahmen der Oberflächen (a) der Kernspurmembran (Master) aus Poly(carbonat) und der Replikate (b,c) aus PIM-1 und (d,e) aus Epoxidharz.

Abbildung 5.28 zeigt REM-Aufnahmen der als Master verwendeten Kernspurmembran aus Poly(carbonat) und deren Replikate aus PIM-1 und aus Epoxidharz. Für die Kernspurmembran wurde ein mittlerer Porendurchmesser von 200 ± 5 nm und eine Porendichte von $3 \cdot 10^6$ pro mm^2 bestimmt (Abbildung 5.28a). In guter Übereinstimmung dazu weist das Replikat aus PIM-1 Poren mit einem mittleren Durchmesser von 185 ± 10 nm und eine Porendichte von $2,5 \cdot 10^6$ pro mm^2 auf. Die Strukturen werden auf Flächen von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ gefunden (Abbildung 5.28c). Auf

der Oberfläche und in den Poren des Replikats befinden sich nach dem Ablösen jedoch noch Rückstände von Fieldschem Metall (Abbildung 5.28b).

Für das Replikat aus Epoxidharz wurde daher das Verfahren des AblöSENS modifiziert und unter Einwirkung von Ultraschall bei 65 °C in einem Ultraschallbad durchgeführt. Dadurch konnte das Metall weitestgehend von der Oberfläche entfernt werden, wenngleich in Teilen der Porenstruktur noch Rückstände erkennbar sind (Abbildung 5.28e, markiert durch den blauen Pfeil). Für das Replikat aus Epoxidharz wird in guter Übereinstimmung mit den Parametern der KernspurmembraN ein mittlerer Porendurchmesser von 194 ± 5 nm und eine Porendichte von $2,5 \cdot 10^6$ pro mm^2 gefunden. Wie in Abbildung 5.28d zu erkennen ist, zeigt das Replikat die Porenstruktur auf Flächen von $(20 \times 20) \mu\text{m}^2$. Die Replizierung der Porenstruktur ist sowohl mit PIM-1 als auch mit Epoxidharz möglich. Das Epoxidharz ermöglicht die Replizierung über eine größere Fläche und der Film ist zudem mechanisch stabiler als der Film aus PIM-1.

Die Versuche zur Herstellung des Replikats einer Blockcopolymermembran wurden mit Epoxidharz durchgeführt. Das Metall wurde bei 65 °C unter der Einwirkung von Ultraschall von dem Replikat abgelöst. In Abbildung 5.29 sind Aufnahmen der Oberfläche der Blockcopolymermembran (a) und des Replikats (b,c) gegenübergestellt.

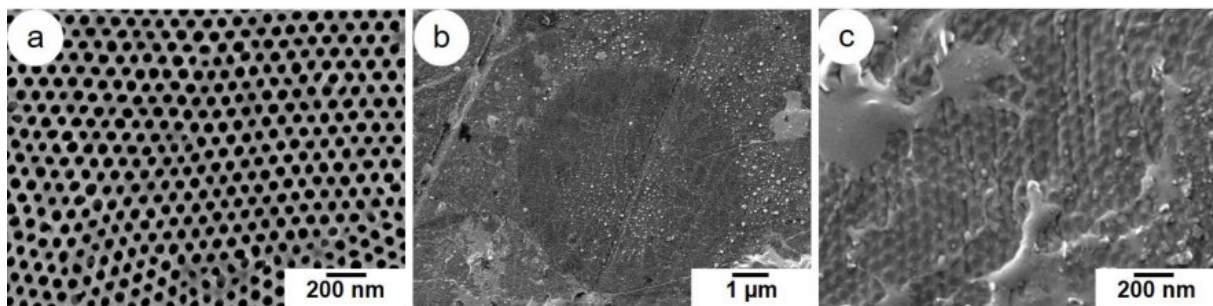


Abbildung 5.29. REM-Aufnahmen der Oberflächen (a) der PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran (Master) und (b,c) des Replikats aus Epoxidharz.

Die Blockcopolymermembran zeigt hexagonal geordnete Poren mit einem mittleren Durchmesser von 50 ± 2 nm. In Abbildung 5.29c sind auf der Oberfläche des Replikats Bereiche zu erkennen, die Strukturen mit hexagonaler Ordnung und einem Durchmesser 46 ± 4 nm aufweisen. Bei den Strukturen auf dem Epoxidfilm handelt es sich weniger um Poren, wie sie bei der Blockcopolymermembran beobachtet werden, als vielmehr um Vertiefungen. Diese Strukturen korrespondieren sehr gut mit den nur wenige Nanometer hohen Negativ-Strukturen, die von der Blockcopolymermembran abgeformt wurden.

Die Replizierung der Porenstruktur ist mit der beschriebenen Methode möglich, auch wenn insbesondere die Bildung negativer Strukturen von Blockcopolymermembranen noch optimiert werden muss. Die Aufnahmen des Replikats zeigen zudem, dass das Fieldsche Metall nicht rückstandslos von der Oberfläche entfernt werden konnte.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Ansatz der Replizierung von Polymermembranen untersucht. In dem ersten Schritt, der Herstellung eines Negativs der Membranstruktur, erwies sich die Kontrolle der Eindringtiefe des verwendeten Negativ-Materials als entscheidender Faktor. Niedrigviskose Präpolymere wie PDMS konnten nicht gezielt in die kanalartigen Poren der Blockcopolymermembranen eingebracht werden, sondern gelangten durch Kapillarkräfte auch in die Unterstruktur. Eine Trennung des Negativs von dem Master durch Abziehen war folglich nicht möglich. Die Lösungsmittelinstabilität des PDMS verhindert zudem eine Trennung durch Auflösen des Masters. Auch die Verwendung von PET in einem „thermal imprinting“ Prozess knapp oberhalb dessen Glasübergangstemperatur, bei der die dynamische Viskosität des PET um den Faktor 10^5 höher ist als jene des PDMS-Präpolymers, erlaubt keine Herstellung von freistehenden Negativ-Strukturen. Hierbei verhindert insbesondere die zwischen dem PET und dem Blockcopolymer wirkende Adhäsion ein Abziehen des Negativs. Auch das PET konnte aufgrund seiner Lösungsmittelinstabilität nicht durch Auflösen des Masters in einem Lösungsmittel von diesem getrennt werden.

Die Versuche mit PDMS und PET legen nahe, dass die Trennung des Negativs von dem Master nur durch das Auflösen des Letztgenannten möglich ist. Daher wurden in der Folge Versuche mit Fieldschem Metall, einer niedrigschmelzenden Legierung, durchgeführt. Die schlechte Benetzbarkeit der Membranmaterialien mit dem flüssigen Metall sowie dessen hohe Oberflächenspannung erfordern in Kombination mit den kleinen Porendurchmessern der Membranen die Applizierung einer Druckdifferenz von bis zu 50 bar. Auf diese Weise konnten Negativ-Strukturen von Kernspurmbranen mit Porendurchmessern von 200, 100 und 50 nm hergestellt werden. Die Übertragung der Versuchsbedingungen auf eine PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran zeigt, dass das Metall die Porenstruktur selbst bei einer Druckdifferenz von 100 bar nicht vollständig infiltriert. So wurden nur wenige Nanometer hohe Strukturen aus Metall erhalten, die den Dimensionen der Poren der Membran entsprechen. Dies ist vermutlich auf die schlechte Benetzbarkeit des porenformenden P4VP-Blocks der PS-*b*-P4VP Membran mit dem flüssigen Metall zurückzuführen. Durch die Behandlung der Membran mit InCl_3 konnte die Benetzbarkeit des P4VP-Blocks mit dem flüssigen Metall

verbessert und bei einer Druckdifferenz von 20 bar ein Teil der schwammartigen Unterstruktur abgebildet werden.

In der Folge konnte die Porenstruktur einer Kernspurmembran mit 200 nm großen Poren unter Verwendung der hergestellten Negativ-Strukturen aus Fieldschem Metall und eines Epoxidharzes repliziert werden. Auch die Porenstruktur einer Blockcopolymermembran konnte auf ein Epoxidharz übertragen werden, wenngleich die geringe Ausprägung der Negativ-Strukturen eine ebenfalls geringe Ausprägung der Strukturen auf dem Replikat zur Folge hatte.

6. Postfunktionalisierung von isoporösen Blockcopolymermembranen

6.1 Einleitung

Die Reinigung von Wasserströmen, welche beispielsweise Proteine oder emulgiertes Öl enthalten, ist eine wichtige Anwendung von Ultrafiltrationsmembranen. Während dieser Anwendung kommt es infolge von Fouling häufig zu einer Abnahme der Wasser-Permeanz. In dem folgenden Kapitel werden zwei Methoden zur Postfunktionalisierung (vgl. Abschnitt 2.6) von PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen vorgestellt. Durch die Funktionalisierung der Membranen sollen deren Eigenschaften modifiziert und im Hinblick auf eine spezifische Trennaufgabe optimiert werden. Die funktionalisierten Membranen werden charakterisiert und mit der Membran vor der Funktionalisierung verglichen.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 „Click“-Reaktion an polydopaminbeschichteten Blockcopolymermembranen

In dem folgenden Abschnitt wird die Postfunktionalisierung von Blockcopolymermembranen mittels „Click“-Reaktion an einer zuvor abgeschiedenen Beschichtung aus einem „Click“-reaktiven Polydopamin-Derivat beschrieben. Der Einfluss der Konzentration des „Click“-reaktiven Derivats sowie der Einfluss des Reaktionspartners im Verlauf der „Click“-Reaktion auf die Membraneigenschaften werden diskutiert.

6.2.1.1 Beschichtung von PS-*b*-P4VP Membranen

In Anlehnung an die von Khanal *et al.*^[142] beschriebene Methode wurde ein Dopamin-Derivat mit Azid-Funktionalität synthetisiert (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.4.1). Die Strukturen des Azid-funktionalisierten Dopamins (1, Dop-N₃) sowie des ebenfalls verwendeten Dopaminhydrochlorids (2) sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

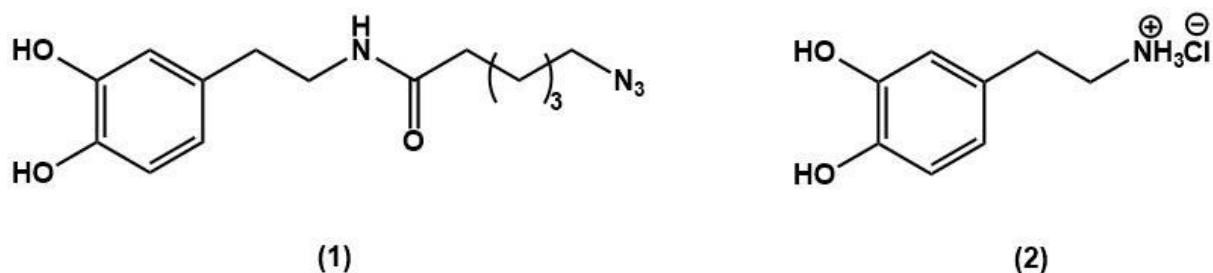


Abbildung 6.1. Chemische Strukturen von Azid-funktionalisiertem Dopamin (1, Dop-N₃) und Dopaminhydrochlorid (2).

Um den Einfluss der Konzentration von Dop-N₃ auf die Membraneigenschaften zu untersuchen, wurden für die Beschichtungen der PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran die Verbindungen (1) und (2) in verschiedenen Zusammensetzungen verwendet (Herstellungparameter der Membran siehe Abschnitt 10.4.3). Dopamin und seine Derivate polymerisieren in leicht alkalischem Milieu und in Anwesenheit von Sauerstoff. Die Beschichtung mit Polydopamin erfolgt in der Regel aus wässrigen, mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) versetzten Lösungen (pH=8,5).^[93] Für das vorliegende System wurde eine mit TRIS versetzte Mischung aus Ethanol/Wasser (1:1, v/v) verwendet (pH=8,5), da Dop-N₃ in Wasser nicht löslich ist (vgl. Abschnitt 3.5.1). Durch die geringere Oberflächenspannung der Mischung aus Ethanol/Wasser wird zudem die Benetzung der Membranstruktur und deren vollständige Beschichtung begünstigt. Weiterhin weist die Mischung eine höhere Sauerstofflöslichkeit auf.^[143]

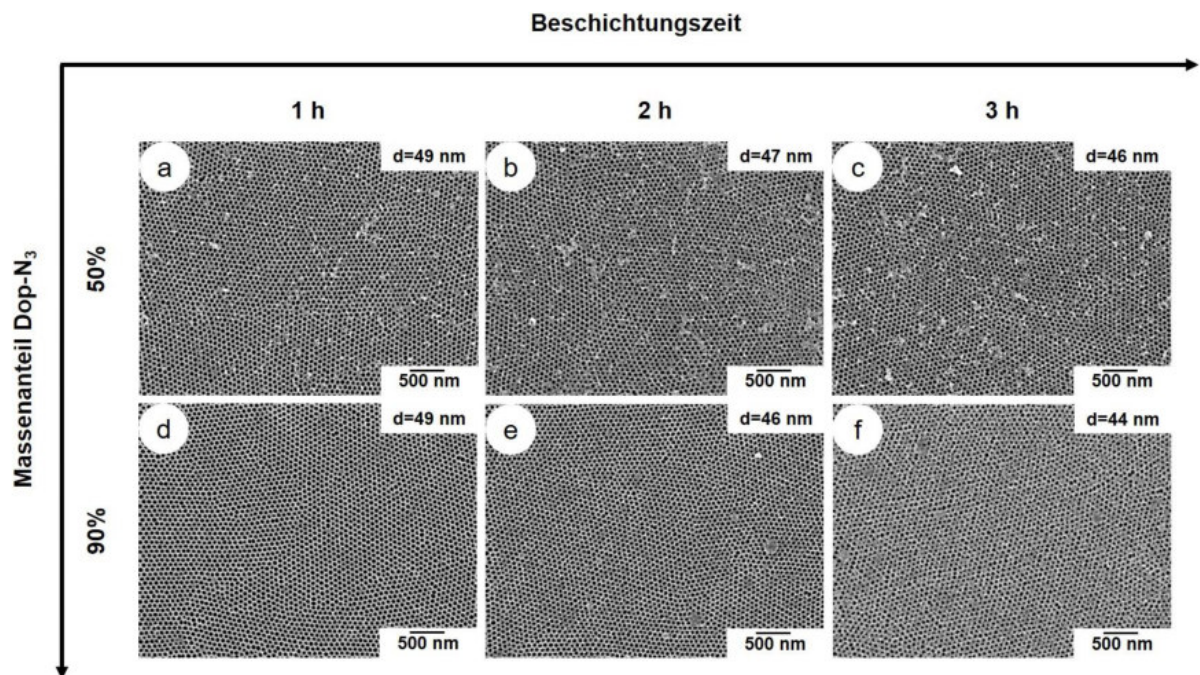


Abbildung 6.2. REM-Aufnahmen der Membranoberflächen mit den Angaben des mittleren Porendurchmessers für Beschichtungszeiten von 1 h, 2 h und 3 h mit einem Massenanteil an Dop-N₃ in der Beschichtungslösung von (a-c) 50% und (d-f) 90%.

Das Ziel des Beschichtungsschrittes ist es, auf die Membran eine Schicht aus Poly(Dop-N₃/dopamin) aufzubringen, die für die darauffolgende Reaktion eine ausreichende Konzentration an „Click“-reaktiven Azid-Gruppen aufweist. Gleichzeitig sollen die Membraneigenschaften, wie beispielsweise der eng verteilte Porendurchmesser und die daraus resultierenden Leistungsmerkmale (Permeanz, Rückhalteverhalten), so wenig wie möglich beeinträchtigt werden. Folglich wurde der Einfluss der Beschichtungszeit auf den

mittleren Porendurchmesser in Abhängigkeit von dem Massenanteil an Dop-N₃ in der Beschichtungslösung untersucht. Die Membranen wurden in Lösungen mit 90% Dop-N₃ und 10% Dopaminhydrochlorid bzw. 50% Dop-N₃ und 50% Dopaminhydrochlorid (angegeben ist der Massenanteil der jeweiligen Spezies) für jeweils 1 h, 2 h und 3 h beschichtet. Die Werte für den mittleren Porendurchmesser wurden aus REM-Aufnahmen der beschichteten Membranen ermittelt (s. Abbildung 6.2).

Für die unbeschichtete Membran wurde ein Porendurchmesser von 50 nm bestimmt. Unabhängig von der Zusammensetzung der Beschichtungslösung nimmt der Porendurchmesser mit dem Fortschreiten der Beschichtungszeit ab. Während nach 1 h die abgeschiedene Schicht aus Poly(Dop-N₃/dopamin) in den REM-Aufnahmen kaum sichtbar ist (Abbildung 6.2a&d), wird bei einer Beschichtungszeit von 3 h eine zunehmende Anzahl an größeren Poly(Dop-N₃/dopamin)-Partikeln beobachtet (Abbildung 6.2c&f). Diese bilden sich mit fortschreitender Zeit in der Beschichtungslösung und scheiden sich auf der Membranoberfläche ab. Auf Membranen, die für 2 h beschichtet wurden, ist die Anzahl dieser Partikel geringer. Daher wurde, unabhängig von der Zusammensetzung der Beschichtungslösung, für alle nachfolgenden Versuche eine Beschichtungszeit von 2 h gewählt.

6.2.1.2 „Click“-Reaktion an der Azid-funktionalisierten Polydopaminschicht

Für die „Click“-Reaktion im zweiten Schritt der Postfunktionalisierung wurden zwei Alkine verwendet, die sich hinsichtlich ihrer funktionellen Gruppen und Hydrophilie unterscheiden. Neben dem hydrophoben 1-Nonin (3) wurde das zwitterionische 3-(Dimethyl(prop-2-in-1-yl)ammonium)propan-1-sulfonat (4, PDMAPS) verwendet (s. Abbildung 6.3). Insbesondere in Hinblick auf die Interaktion der funktionalisierten Membranen mit Proteinen sollte der Einfluss der unterschiedlichen Alkine untersucht werden.



Abbildung 6.3. Chemische Strukturen der für die „Click“-Reaktion verwendeten Alkine 1-Nonin (3) und 3-(Dimethyl(prop-2-in-1-yl)ammonium)propan-1-sulfonat (4).

Die „Click“-Reaktion zwischen der Azid-funktionalisierten Polydopaminschicht und dem jeweiligen Alkin erfolgte in Form der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC, s. Abbildung 6.4 und Abschnitt 2.6). Die katalytisch aktive Spezies wurde dabei in wässrigen Lösungen *in situ* durch die Reaktion von Kupfer(II)sulfat mit Natriumascorbat hergestellt. *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin wurde dem System als Ligand zugesetzt, um die Desaktivierung der katalytisch aktiven Cu(I)-Ionen, bedingt durch unspezifische Reaktionen (beispielsweise mit den Aminogruppen des Polydopamins), zu verhindern.^[144, 145]

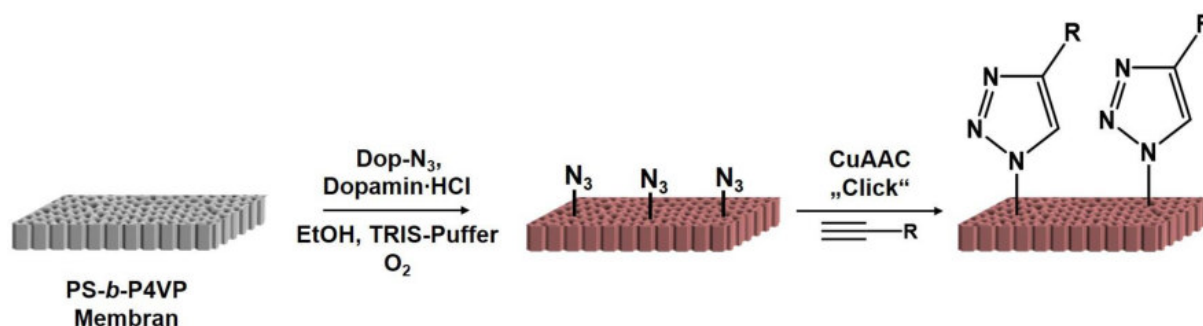


Abbildung 6.4. Schematische Darstellung der Funktionalisierungsabfolge: Im ersten Schritt erfolgt die Beschichtung mit Poly(Dop-N₃/dopamin) und im zweiten Schritt die Cu(I)-katalysierte „Click“ Reaktion.

Die Vollständigkeit der „Click“-Reaktion wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) überprüft. Wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.2 zeigen, ist die aufgetragene Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht nur wenige Nanometer dick. Um die Informationstiefe zu verringern und die XPS-Messung auf die Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht zu fokussieren, wurden die Proben winkelabhängig vermessen. Dennoch findet eine Überlappung mit Signalen der PS-*b*-P4VP Membran statt. Es resultiert beispielsweise ein komplexes C1s Signal. Die Auswertung der XPS-Messungen erfolgt daher basierend auf dem N1s Signal. Das exponierte Signal der Azid-Gruppe (Bindungsenergie ~405 eV) erlaubt eine qualitative Aussage über die Vollständigkeit der „Click“-Reaktion. Abbildung 6.5 zeigt beispielhaft die XPS-Spektren der PS-*b*-P4VP Membranen vor der Funktionalisierung, nach der Beschichtung mit 90% Dop-N₃ sowie nach der „Click“-Reaktion mit 1-Nonin bzw. PDMAPS (für Membranen, die im ersten Schritt mit 50% Dop-N₃ beschichtet wurden, wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten). Das N1s Spektrum der PS-*b*-P4VP Membran vor der Funktionalisierung (Abbildung 6.5a) zeigt das Signal des P4VP-Blocks bei einer Bindungsenergie von 399,0 eV. In dem Spektrum, welches von einer Membran nach der Beschichtung mit 90% Dop-N₃ aufgenommen wurde (Abbildung 6.5b), ist das Signal des elektronenarmen Stickstoffatoms der Azid-Gruppe deutlich sichtbar (404,7 eV). Die weiteren Signale können dem P4VP-Block, den sekundären sowie den

aromatischen/tertiären Aminen des Polydopamins (399,1 eV) und den primären Aminen des Polydopamins (403,0 eV) zugeordnet werden.^[146] Die Abwesenheit des Signals bei 404,7 eV in den Spektren nach der „Click“-Reaktion mit PDMAPS (Abbildung 6.5c) und 1-Nonin (Abbildung 6.5d) belegt die Umsetzung der Azid-Gruppe.

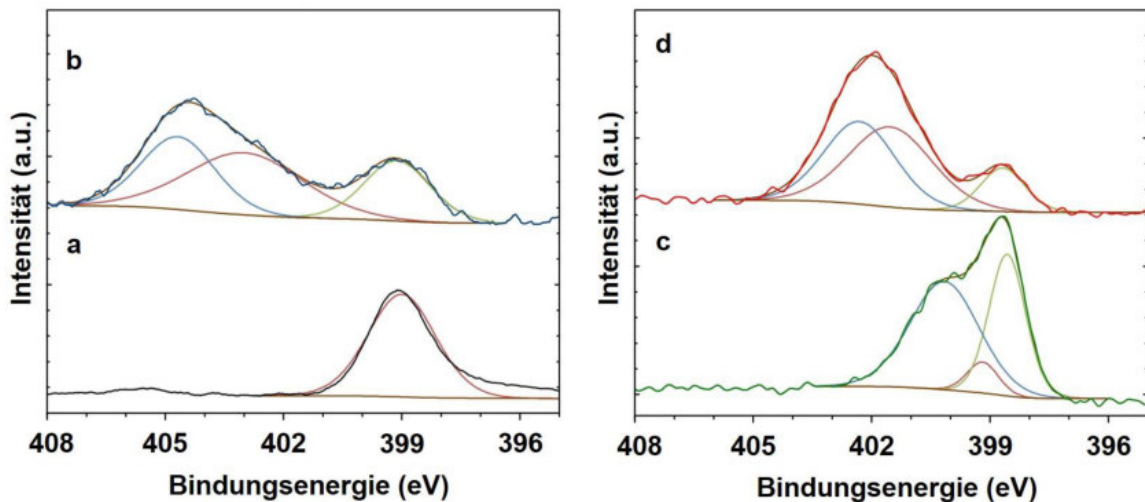


Abbildung 6.5. XPS-Spektren des N1s Signals der PS-*b*-P4VP Membran (a) vor der Funktionalisierung, (b) +90% Dop-N₃, (c) +90% Dop-N₃ + PDMAPS, (d) +90% Dop-N₃ + 1-Nonin.

6.2.1.3 Charakterisierung der Membranen mittels Rasterelektronenmikroskopie

Die Membranen wurden nach der Beschichtung mit Poly(Dop-N₃/dopamin) und der „Click“-Reaktion in Hinblick auf die Membranstruktur mittels REM charakterisiert. Die unbeschichtete PS-*b*-P4VP Membran zeigt an der Oberfläche (s. Abbildung 6.6a) hexagonal geordnete Poren mit einem eng verteilten Porendurchmesser (50 ± 2 nm), die von einer schwammartigen Unterstruktur gestützt werden (s. Abbildung 6.6e). Infolge der Beschichtung mit Poly(Dop-N₃/dopamin) wird ein kleinerer Porendurchmesser beobachtet. Für die Membranen, die mit 90% Dop-N₃ respektive 50% Dop-N₃ beschichtet wurden, resultieren Porendurchmesser von 46 ± 5 nm (s. Abbildung 6.6b) bzw. 47 ± 5 nm (s. Abbildung 6.6i). In der Unterstruktur der jeweiligen Membran sind hingegen keine Veränderungen erkennbar (s. Abbildung 6.6f&g). Diese Ergebnisse zeigen, dass ohne signifikante Beeinflussung der Membranstruktur eine wenige Nanometer dicke Schicht aus Poly(Dop-N₃/dopamin) auf die Membran aufgebracht werden kann.

In Abbildung 6.6c ist die Oberfläche und in Abbildung 6.6g der Querbruch einer Membran gezeigt, die im ersten Schritt mit 90% Dop-N₃ und in der Folge mit 1-Nonin funktionalisiert wurde. Der mittlere Porendurchmesser (45 ± 5 nm) verändert sich im Verlauf der „Click“-

Reaktion nur geringfügig. In der Unterstruktur der Membran sind keine Veränderungen erkennbar. Diese Beobachtungen sind auch für die Membran zutreffend, die zunächst mit 50% Dop-N₃ beschichtet und dann mit 1-Nonin funktionalisiert wurde (Abbildung 6.6j&m).

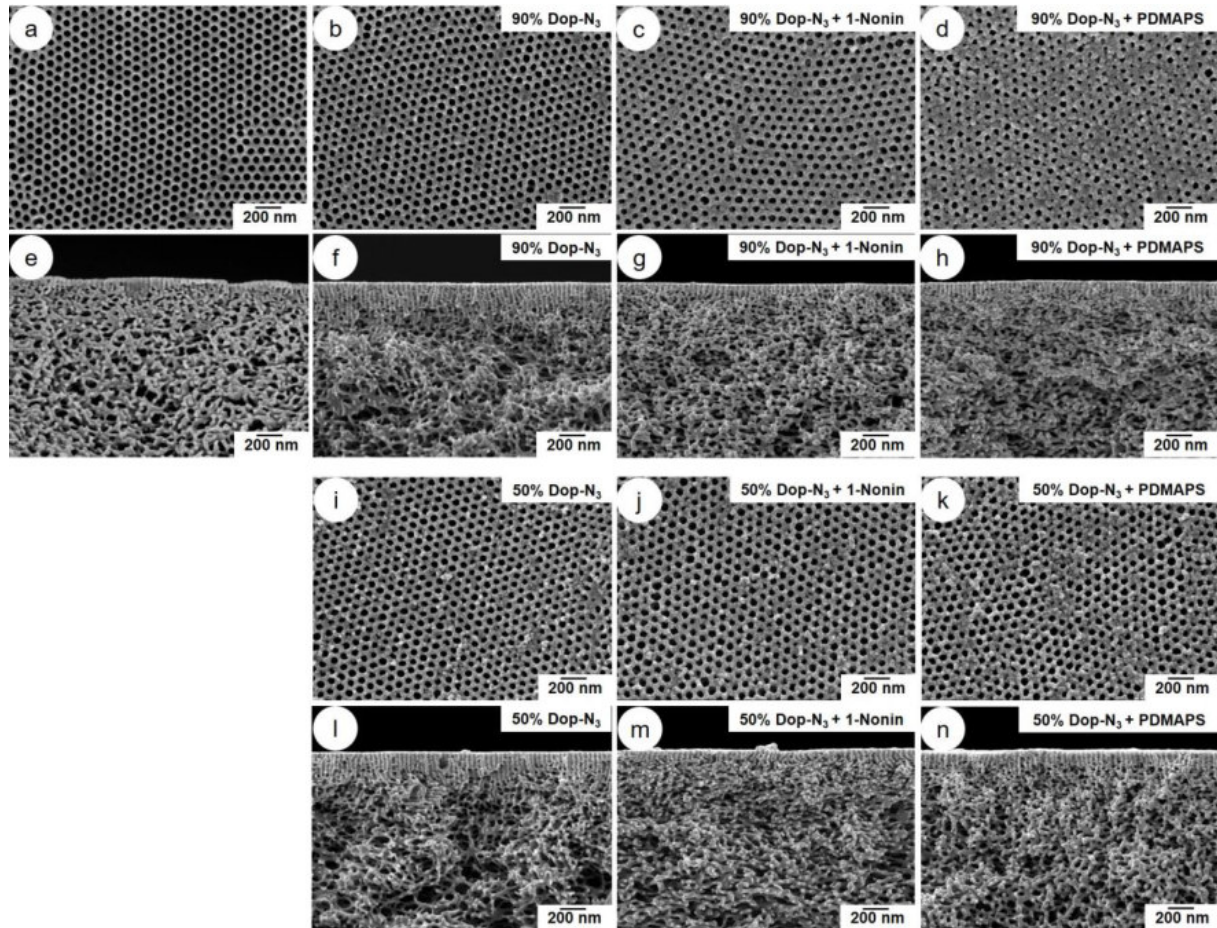


Abbildung 6.6. REM-Aufnahmen von den Oberflächen und den Querbrüchen der PS-*b*-P4VP Membran (a,e) vor der Funktionalisierung, (b,f) +90% Dop-N₃, (c,g) +90% Dop-N₃ + 1-Nonin, (d,h) +90% Dop-N₃ + PDMAPS, (i,l) +50% Dop-N₃, (j,m) +50% Dop-N₃ + 1-Nonin und (k,n) +50% Dop-N₃ + PDMAPS.

Hingegen zeigen die Membranen nach der „Click“-Reaktion mit PDMAPS eine veränderte Oberflächen- und Unterstruktur. Erfolgte die Beschichtung zunächst mit 90% Dop-N₃, wurde nach der Reaktion mit PDMAPS ein Porendurchmesser von 36 ± 10 nm ermittelt (Abbildung 6.6d). Für die Membran, deren Funktionalisierung im ersten Schritt mit 50% Dop-N₃ erfolgte, wurde nach der „Click“-Reaktion ein Durchmesser von 43 ± 8 nm bestimmt (s. Abbildung 6.6k). Der Porendurchmesser wird durch die Funktionalisierung folglich kleiner und dessen Verteilung breiter. Diese Veränderung der Membranstruktur, die ebenfalls im Querbruch beobachtet wird (Abbildung 6.6h&n), ist wahrscheinlich auf die zufällige Verteilung des Azid-funktionalisierten Dopamin-Derivats innerhalb der Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht zurückzuführen. Aus dieser zufälligen Verteilung resultieren Bereiche mit einer höheren

Konzentration an Azid-Gruppen und Bereiche mit einer höheren Konzentration des unfunktionalisierten Dopamins. Ladungen, die infolge der „Click“-Reaktion zwischen den Azid-Gruppen und PDMAPS in das Poly(Dop-N₃/dopamin)-Netzwerk eingeführt werden, können in Abhängigkeit von deren Ausrichtung zueinander anziehende oder abstoßende Kräfte induzieren. Abstoßende Kräfte könnten aufgrund der starken Wechselwirkungen innerhalb des Poly(Dop-N₃/dopamin)-Netzwerks (bspw. Wasserstoffbrückenbindungen, C-C Bindungen und π - π Stacking) durch Umordnung nicht effizient und vollständig verringert werden.^[94, 147] Die daraus resultierende Aufweitung des Netzwerks ist eine mögliche Erklärung für die veränderte Struktur der Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht nach der „Click“-Reaktion.^[148] In Bereichen mit einer hohen Konzentration des Dopamin-Derivats ist der Porendurchmesser nach der „Click“-Reaktion, bedingt durch die Strukturänderung, kleiner als in Bereichen mit einer hohen Konzentration des unfunktionalisierten Dopamins. Daraus resultiert wahrscheinlich die breitere Verteilung des Porendurchmessers nach der Funktionalisierung mit PDMAPS. Der Vergleich von Abbildung 6.6d und Abbildung 6.6k zeigt zudem, dass dieser Effekt weniger stark ausgeprägt ist, wenn die Dop-N₃ Konzentration, und folglich die Konzentration an Ladungen innerhalb der Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht nach der Funktionalisierung mit PDMAPS, geringer ist.

6.2.1.4 Charakterisierung der Membranen mittels Rasterkraftmikroskopie

Die Charakterisierung der funktionalisierten Membranen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) erlaubt beispielsweise die Bestimmung der Rauheit der Membranoberfläche, welche einen Einfluss auf das Foulingverhalten hat. Um eine Verknüpfung der ermittelten Rauheitswerte mit den Ergebnissen aus Foulinguntersuchungen zu ermöglichen, wurden die AFM-Messungen nicht nur an trockenen Membranen, sondern auch an in PBS-Puffer (10 mM, pH=7,4) gequollenen Membranen durchgeführt. Um den Einfluss der Topographie, welche durch die Poren bedingt wird, auf die Rauheit (R_q) auszuschließen, wurden die Poren durch das Setzen eines entsprechenden Grenzwertes von der Berechnung ausgeschlossen.

In Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 sind die ermittelten Rauheitswerte der PS-*b*-P4VP Membranen vor und nach der Funktionalisierung aufgeführt. Die Ergebnisse der Messungen belegen für die trockenen Membranen ähnliche R_q -Werte. Durch die angewandte Funktionalisierungsmethode kann demnach eine gleichmäßige Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht auf die Membranen aufgebracht werden. Lediglich die mit 90% Dop-N₃ und PDMAPS funktionalisierte Membran zeigt im Vergleich einen geringfügig höheren R_q -Wert. Wie in

Abschnitt 6.2.1.3 diskutiert, kann dies auf die Veränderung der Oberflächenstruktur zurückzuführen sein.

Tabelle 6.1. Rauheit der unfunktionalisierten und der auf der Basis von 90% Dop-N₃ funktionalisierten PS-*b*-P4VP Membranen.

Rauheit R _q [nm]	PS- <i>b</i> -P4VP Membran			
	unfunktionalisiert	90% Dop-N ₃	90% Dop-N ₃ + 1-Nonin	90% Dop-N ₃ + PDMAPS
trocken	10,4 ± 2,1	9,3 ± 1,5	10,2 ± 1,8	11,1 ± 1,7
in PBS-Puffer	13,2 ± 2,4	10,2 ± 2,7	10,7 ± 2,5	16,8 ± 2,7

Tabelle 6.2. Rauheit der unfunktionalisierten und der auf der Basis von 50% Dop-N₃ funktionalisierten PS-*b*-P4VP Membranen.

Rauheit R _q [nm]	PS- <i>b</i> -P4VP Membran			
	unfunktionalisiert	50% Dop-N ₃	50% Dop-N ₃ + 1-Nonin	50% Dop-N ₃ + PDMAPS
trocken	10,4 ± 2,1	9,8 ± 1,7	10,2 ± 1,4	10,6 ± 1,7
in PBS-Puffer	13,2 ± 2,4	11,7 ± 2,3	10,0 ± 1,8	12,7 ± 1,9

In Abbildung 6.7 sind die Höhenbilder der in PBS-Puffer vermessenen Membranen gezeigt, aus denen die entsprechenden R_q-Werte ermittelt wurden. Im Gegensatz zu den Werten, welche für die trockenen Membranen bestimmt wurden, zeigen diese teilweise eine Abhängigkeit von der Funktionalisierung.

Für die unfunktionalisierte PS-*b*-P4VP Membran wurden in PBS-Puffer (Abbildung 6.7a) und im trockenen Zustand ähnliche R_q-Werte bestimmt. Ebenso unterscheiden sich die Werte der mit Poly(Dop-N₃/dopamin) beschichteten und in PBS-Puffer vermessenen Membranen (Abbildung 6.7b&e) nur geringfügig von den Werten, die für die entsprechenden trockenen Membranen ermittelt wurden. Membranen, die im zweiten Schritt infolge der „Click“-Reaktion mit 1-Nonin funktionalisiert wurden (s. Abbildung 6.7c&f), weisen im trockenen und gequollenen Zustand ebenfalls vergleichbare Werte auf. Für alle beschichteten Membranen sind die Ergebnisse unabhängig von der Konzentration an Dop-N₃ in der Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht.

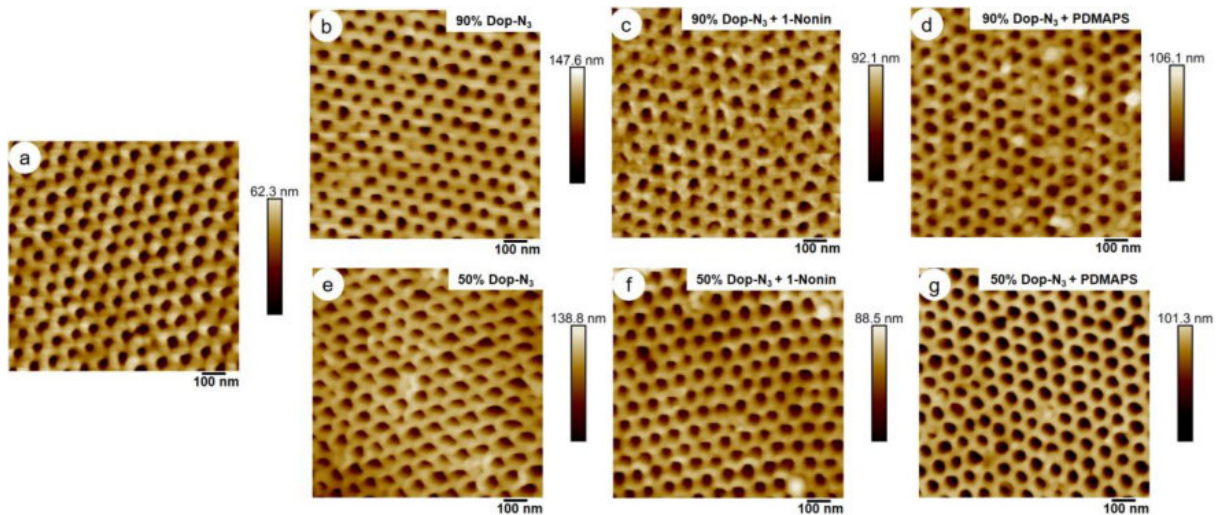


Abbildung 6.7. AFM-Höhenbilder der PS-*b*-P4VP Membran (a) vor der Funktionalisierung, (b) +90% Dop-N₃, (c) +90% Dop-N₃ + 1-Nonin, (d) +90% Dop-N₃ + PDMAPS, (e) +50% Dop-N₃, (f) +50% Dop-N₃ + 1-Nonin und (g) +50% Dop-N₃ + PDMAPS; gemessen in PBS-Puffer (10 mM, pH=7,4).

Für Membranen, die durch die „Click“-Reaktion mit PDMAPS funktionalisiert wurden, resultierten hingegen höhere R_q -Werte aus den AFM-Messungen, wenn diese in PBS-Puffer erfolgten. Die Membran, die im ersten Funktionalisierungsschritt mit 90% Dop-N₃ beschichtet wurde, zeigt dabei mit $R_q=16,8$ nm den höchsten Wert (vgl. Abbildung 6.7d). Der Anstieg der Rauheit ist dagegen weniger stark ausgeprägt, wenn die Membran zuvor mit 50% Dop-N₃ beschichtet wurde (s. Abbildung 6.7g). Wie in Abschnitt 6.2.1.3 diskutiert, ist es wahrscheinlich, dass die Verteilung der Azid-Gruppen in der Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht zufällig ist und somit Bereiche mit unterschiedlicher Konzentration an „Click“-fähigen Gruppen existieren. Folglich sind auch die Ladungen nach der Reaktion mit PDMAPS nicht homogen verteilt. Unterschiedliche Quell- und Interaktionsverhalten der verschiedenen Bereiche mit den Ionen des Puffers können ein Grund für die höheren R_q -Werte der mit PDMAPS funktionalisierten Membranen sein.^[149]

6.2.1.5 Bestimmung des Kontaktwinkels

Um den Einfluss der unterschiedlichen Funktionalisierungen auf die Benetzbarkeit der Membran zu untersuchen, wurde der Kontaktwinkel zwischen der jeweiligen Membranoberfläche und einem liegenden Wassertropfen ($V=5\text{ }\mu\text{L}$, Reinstwasser, $\kappa=0,055\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) bestimmt (s. Tabelle 6.3 und „Experimenteller Teil“ Abschnitt 3.2.8). Im trockenen Zustand wurden aus den AFM-Messungen für alle Membranen ähnliche

Rauheitswerte erhalten, daher ist bei dem Vergleich der Kontaktwinkelwerte deren Einfluss zu vernachlässigen.

Tabelle 6.3. Übersicht über die Kontaktwinkel zwischen einem Wassertropfen und der unfunktionalisierten sowie den funktionalisierten PS-*b*-P4VP Membranen direkt nach der Applizierung des Tropfens.

Membran	Kontaktwinkel [°]
PS- <i>b</i> -P4VP	51±2
PS- <i>b</i> -P4VP + 90% Dop-N ₃	40±2
PS- <i>b</i> -P4VP + 90% Dop-N ₃ + 1-Nonin	54±2
PS- <i>b</i> -P4VP + 90% Dop-N ₃ + PDMAPS	37±2
PS- <i>b</i> -P4VP + 50% Dop-N ₃	34±2
PS- <i>b</i> -P4VP + 50% Dop-N ₃ + 1-Nonin	42±2
PS- <i>b</i> -P4VP + 50% Dop-N ₃ + PDMAPS	32±2

Für die unfunktionalisierte PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran wurde ein Kontaktwinkel von 51° ermittelt. Nach der Beschichtung der Membran mit Poly(Dop-N₃/dopamin) resultiert ein kleinerer Kontaktwinkel. Der Kontaktwinkel ist zudem kleiner, wenn die Beschichtung einen höheren Anteil des wasserlöslichen Dopamins und folglich einen geringeren Anteil des vergleichsweise hydrophoben Dop-N₃ enthält.

Durch die „Click“-Reaktion mit dem hydrophoben 1-Nonin steigt der Kontaktwinkel wieder an. Der Effekt der Hydrophobierung ist dabei umso größer, desto höher die Konzentration des „Click“-reaktiven Dopamin-Derivats in der Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht ist.

Infolge der Funktionalisierung der Membran mit PDMAPS sinkt der Kontaktwinkel leicht, wenngleich ein stärkerer Effekt aufgrund des zwitterionischen Charakters von PDMAPS erwartet werden könnte. Hierbei muss jedoch der kleinere Porendurchmesser der mit PDMAPS funktionalisierten Membran berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 6.2.1.3), da dieser die Einsinkgeschwindigkeit des applizierten Tropfens reduziert. Alle anderen Membranen weisen hingegen vergleichbare, größere Porendurchmesser auf. Auf diesen Membranen sinkt der Wassertropfen in dem kurzen Moment zwischen dessen Applizierung und der Aufnahme des Messwerts schneller in die Membranstruktur ein, wodurch ein kleinerer Kontaktwinkel bestimmt wird. Der Hydrophilisierungseffekt durch die Funktionalisierung mit PDMAPS erscheint daher weniger stark ausgeprägt.

6.2.1.6 Bestimmung der Wasser-Permeanz

Die Permeanz stellt ein wichtiges Leistungsmerkmal einer Ultrafiltrationsmembran dar und wird durch Parameter wie die Oberflächenporosität, den Porendurchmesser und die Dicke der Membran beeinflusst.^[76] Die Membranen wurden hinsichtlich dieses Kriteriums im „Dead-End“ Betrieb mit Reinstwasser ($\kappa=0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) charakterisiert (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.2.9). Abbildung 6.8 zeigt die zeitabhängige Permeanz.

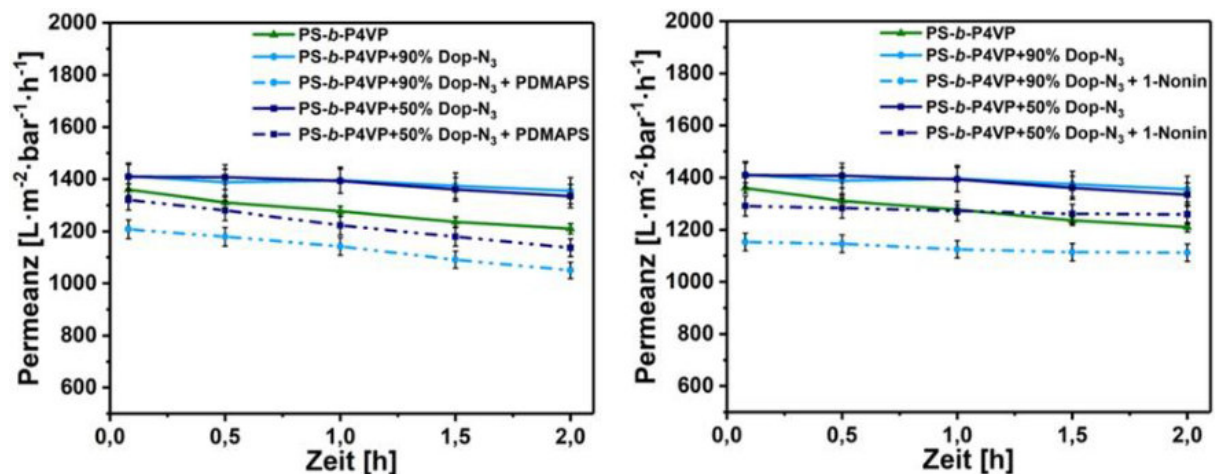


Abbildung 6.8. Zeitabhängige Wasser-Permeanz der unfunktionalisierten und funktionalisierten PS-*b*-P4VP Membranen, gemessen bei 1 bar Transmembrandruck im „Dead-End“ Betrieb.

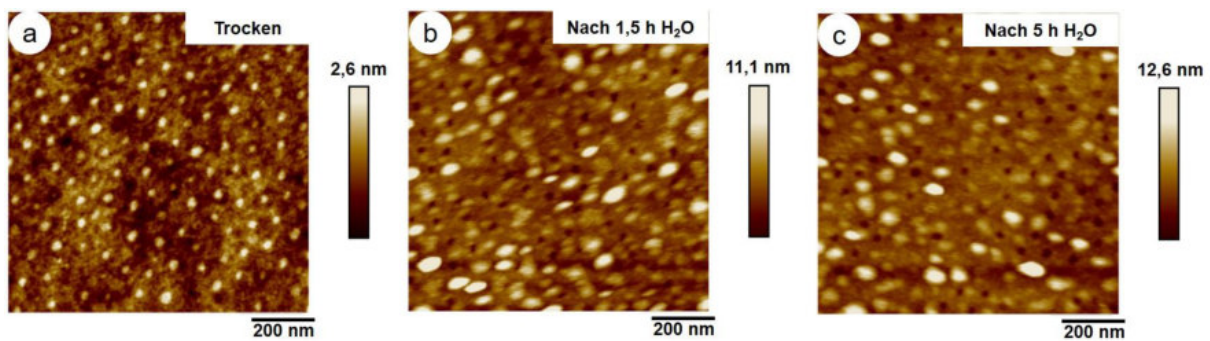


Abbildung 6.9. AFM-Höhenbilder eines PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Films vermessen im a) trockenen Zustand, b) nach der Quellung in Reinstwasser für 1,5 h und c) nach der Quellung in Reinstwasser für 5 h; die Deformationen der P4VP-Domänen in den Abbildungen b & c sind auf einen thermischen Drift zurückzuführen (die Filmherstellung erfolgte durch Rotationsbeschichtung eines Si-Wafers mit einer 2%igen Lösung des Polymers in Chloroform; Rotationsbeschichtung für 60 s bei 3000 rpm; der Film wurde vor der Messung bei 60 °C im Vakuum getrocknet und die Dicke des Films wurde mittels AFM zu 150 nm bestimmt).

Zu Beginn der Messung weist die unfunktionalisierte PS-*b*-P4VP Membran eine Permeanz von $1360 \pm 25 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ auf. Durch die wasserinduzierte Quellung des porenformenden

P4VP-Blocks nimmt der effektive Porendurchmesser und demzufolge die Permeanz der Membran über den Verlauf der Messung ab. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde die Zeitabhängigkeit der Quellung des P4VP-Blocks eines PS-*b*-P4VP Blockcopolymers (Abbildung 6.9a) in Wasser mittels AFM-Messung untersucht. Die Aufnahmen verdeutlichen, dass der Quellvorgang innerhalb von 1,5 h nach der Applizierung des Wassers weitestgehend abgeschlossen ist (Abbildung 6.9b), da in der Folge keine weitere Quellung der P4VP-Domänen beobachtet wird (Abbildung 6.9c). Für diese Untersuchungen wurde ein dünner, mittels Rotationsbeschichtung hergestellter Film aus PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ verwendet. Dieser erlaubt aufgrund der guten Unterscheidbarkeit zwischen den beiden Polymerblöcken eine genaue Untersuchung des Quellverhaltens.

Nach der Beschichtung mit 90% Dop-N₃ bzw. 50% Dop-N₃ wurden für diese Membranen Permeanz-Werte (jeweils $1410 \pm 50 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) bestimmt, die mit dem Permeanz-Wert der unfunktionalisierten Membran vergleichbar sind. Die hydrophilere Oberfläche einer Poly(Dop-N₃/dopamin)-beschichteten Membran erhöht demnach den Benetzungsgrad der Membranstruktur und führt somit zu einem vergleichbaren Permeanz-Wert, obwohl die Membran nach der Beschichtung einen kleineren Porendurchmesser aufweist.^[150] Für die Membran mit einer Funktionalisierung basierend auf 90% Dop-N₃ wurde nach der „Click“-Reaktion mit 1-Nonin eine Permeanz von $1150 \pm 34 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ bestimmt. Die Membran, die zuvor mit 50% Dop-N₃ beschichtet wurde, zeigt nach dem zweiten Funktionalisierungsschritt mit 1-Nonin eine Permeanz von $1290 \pm 35 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Im Vergleich zu der unfunktionalisierten Membran sind die geringeren initialen Permeanz-Werte der mit 1-Nonin funktionalisierten Membranen auf die kleineren mittleren Porendurchmesser zurückzuführen. Gegenüber den Permeanz-Werten der Poly(Dop-N₃/dopamin)-beschichteten Membranen vor der „Click“-Reaktion liegen die ermittelten Werte jeweils in der Hydrophobierung der Membranoberfläche und dem daraus resultierenden, geringeren Benetzungsgrad der Membranstruktur begründet. Nach der Funktionalisierung mit PDMAPS wurden für Membranen, deren Beschichtung im ersten Funktionalisierungsschritt mit 90% Dop-N₃ respektive 50% Dop-N₃ erfolgte, Permeanz-Werte von $1208 \pm 37 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ und $1321 \pm 40 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ermittelt. Der kleinere mittlere Porendurchmesser bedingt bei diesen Membranen folglich eine Abnahme der Permeanz.

6.2.1.7 Bestimmung der Rückhalteleistung mit Poly(ethylenglycol)

Um die Trennleistung der Membranen zu untersuchen, wurden Rückhalteversuche mit wässrigen Lösungen von Poly(ethylenglycol) (PEG) unterschiedlicher Molmasse im „Dead-

End“ Betrieb durchgeführt (s. Abbildung 6.10). Aus den Ergebnissen wurde der Molmassengrenzwert (engl. *molecular weight cut-off*, MWCO) bestimmt, welcher als die Molmasse definiert ist, bei der das PEG von der Membran zu 90% zurückgehalten wird (vgl. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.2.10).

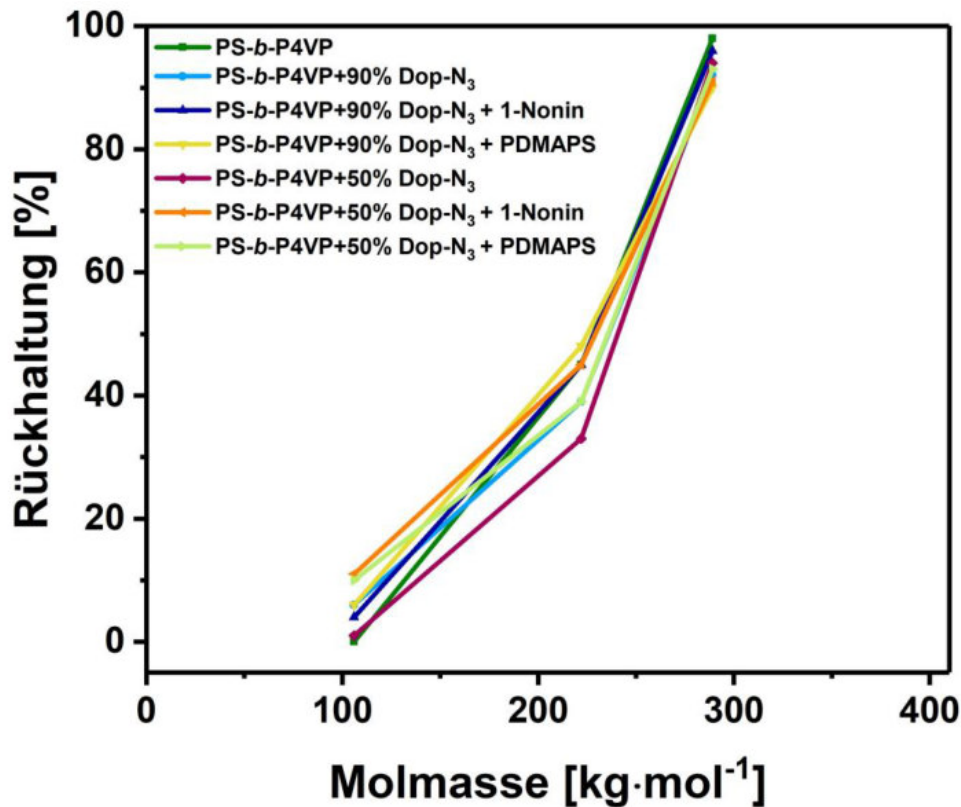


Abbildung 6.10. PEG Rückhalteverhalten der PS-*b*-P4VP Membranen vor und nach der Funktionalisierung.

Für die Membranen wurde unabhängig von der Funktionalisierung ein ähnlicher MWCO von 280-290 kg·mol⁻¹ bestimmt. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Werten für den Porendurchmesser, der für den Großteil der Membranen in einem vergleichbaren Bereich liegt (50±2 nm bis 45±5 nm). Eine Ausnahme bilden die Membranen, die mit PDMAPS modifiziert wurden. Insbesondere die Membran, deren Funktionalisierung zunächst mit 90% Dop-N₃ und anschließend mit PDMAPS erfolgte, zeigt einen kleineren Porendurchmesser (36±10 nm). Einhergehend mit der Änderung der Oberflächenstruktur während der „Click“-Reaktion mit PDMAPS, sinkt nicht nur der mittlere Porendurchmesser, sondern wird auch die Porengrößenverteilung breiter (vgl. Abschnitt 6.2.1.3). So zeigt die REM-Aufnahme dieser Membran (Abbildung 6.6d) auch Poren mit einem Durchmesser von bis zu 45 nm. Das Rückhalteverhalten der mit PDMAPS funktionalisierten Membran wird durch diese Poren bestimmt und entsprechend resultiert ein Wert für den MWCO, der ähnlich den Werten der anderen Membranen ist.

6.2.1.8 Bestimmung der statischen Proteinadsorption

Die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Proteinen an Membranen erlaubt nicht nur einen Einblick in deren Wechselwirkungen miteinander, sondern liefert auch erste Hinweise auf das Foulingverhalten.

Die Untersuchungen des statischen Adsorptionsverhaltens erfolgten bei 25 °C in PBS-Puffer (10 mM, pH=7,4) mit Rinderserumalbumin (Bovines Serumalbumin, BSA) und Hämoglobin (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.2.11). Da der hydrodynamische Durchmesser (D_h) der Proteine ($D_{h, \text{BSA}} = 6,9 \text{ nm}$ und $D_{h, \text{Hämoglobin}} = 6,4 \text{ nm}$) kleiner ist als der mittlere Porendurchmesser der verwendeten Membranen, sind die Proteine in der Lage in die Membranstruktur einzudringen. Unter den Versuchsbedingungen liegt Hämoglobin (IEP=6,8) nahezu ungeladen vor, während BSA eine negative Ladung aufweist (IEP=4,9).^[151] Folglich können neben hydrophoben Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen auch elektrostatische Wechselwirkungen das Adsorptionsverhalten der Proteine beeinflussen. Auch die Komplexbildung des Eisen-Ions des Hämoglobins, beispielsweise durch das freie Elektronenpaar des P4VP, stellt eine Wechselwirkungsmöglichkeit dar.^[152, 153]

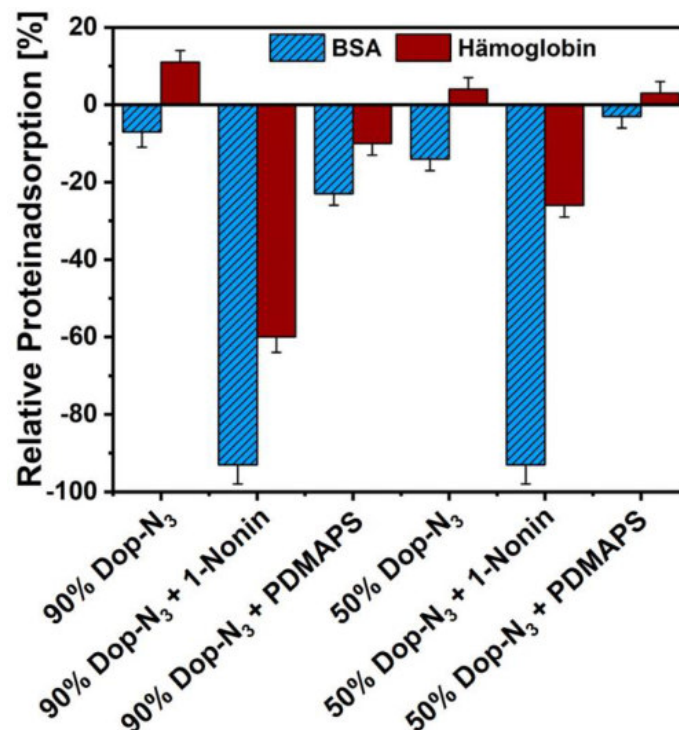


Abbildung 6.11. Relative Proteinadsorption von BSA und Hämoglobin durch die funktionalisierten Membranen bei 25 °C in PBS-Puffer (10 mM, pH=7,4); die Darstellung ist relativ zu den Adsorptionswerten für BSA ($148 \pm 6 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$) und Hämoglobin ($171 \pm 9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$) der unfunktionalisierten PS-*b*-P4VP Membran.

Abbildung 6.11 zeigt die Proteinadsorption der funktionalisierten Membranen. Die Darstellung ist relativ zu den Adsorptionswerten der unfunktionalisierten PS-*b*-P4VP Membran für BSA ($148 \pm 6 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$) und Hämoglobin ($171 \pm 9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Die Beschichtung mit Poly(Dop-N₃/dopamin) führt zu einem geringfügig veränderten Adsorptionsverhalten. Hämoglobin adsorbiert stärker an die beschichteten Membranen. Dies ist auf die mit der Beschichtung eingeführten, funktionellen Gruppen zurückzuführen, da diese ebenfalls Metallionen komplexieren können.^[154] BSA adsorbiert hingegen in einem geringeren Maß an die Poly(Dop-N₃/dopamin)-beschichteten Membranen, wenngleich die Antifouling-Eigenschaft des Polydopamins niedrigere Werte erwarten lassen. Ein Grund hierfür kann die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem Protein und der Poly(Dop-N₃/dopamin)-Schicht sein (beispielweise durch eine Additionsreaktion zwischen den freien Amino- oder Thiolgruppen des BSA und den Chinon-Gruppen der Poly(Dop-N₃/dopamin)-Beschichtung).^[92, 93, 155, 156]

Membranen, die im zweiten Schritt durch die „Click“-Reaktion mit 1-Nonin funktionalisiert wurden, zeigen eine deutlich verringerte Tendenz, die Proteine zu adsorbieren. Auf hydrophoben Oberflächen führt eine Änderung der Konformation von BSA zu einer geringen Abdeckung der Oberfläche und somit zu geringeren Adsorptionswerten.^[157] Des Weiteren können die niedrigeren Adsorptionswerte darauf zurückgeführt werden, dass das hydrophobe 1-Nonin den Kontakt zwischen der Membran und den teilweise geladenen Proteinen erschwert und sowohl die Adsorption, als auch die Ausbildung von kovalenten Bindungen verhindert. Diese Annahme wird durch die Abhängigkeit der Adsorptionswerte des Hämoglobins von der Dop-N₃-Konzentration in der Poly(Dop-N₃/dopamin)-Beschichtung bestätigt. Die Membran, die im ersten Schritt mit 90% Dop-N₃ beschichtet wurde und folglich nach der „Click“-Reaktion hydrophober ist, adsorbiert Hämoglobin in einem geringeren Umfang.

Das Adsorptionsverhalten wird durch die Funktionalisierung mit dem zwitterionischen PDMAPS ebenfalls beeinflusst. So zeigt insbesondere die Membran, die im ersten Schritt mit 90% Dop-N₃ beschichtet wurde, eine geringere Tendenz BSA und Hämoglobin zu adsorbieren. Im Vergleich zu den mit 1-Nonin funktionalisierten Membranen sind die erzielten Effekte jedoch weniger stark ausgeprägt. Folglich werden die Wechselwirkungen mit den Proteinen durch das zwitterionische PDMAPS weniger effizient reduziert. Die Antifouling-Eigenschaften von hydrophil funktionalisierten Oberflächen (bspw. durch zwitterionische Verbindungen) beruhen zumeist auf flexiblen Polymerketten, die von der Oberfläche abstehen. Erfolgt die Annäherung von Proteinen an die Oberfläche, müssen die Polymerketten komprimiert werden, was einen thermodynamisch ungünstigen Vorgang darstellt.^[158] Poly(Dop-N₃/dopamin) bildet auf der Membranoberfläche aufgrund seiner Wechselwirkungen mit dieser und der Wechselwirkungen innerhalb des Poly(Dop-N₃/dopamin)-Netzwerks vermutlich eher einen Film als lange Polymerketten, die von der Oberfläche abstehen. Diese Struktur der aufgetragenen

Beschichtung stellt eine Erklärung dafür dar, dass die Wechselwirkungen mit den Proteinen nicht in einem stärkeren Ausmaß reduziert werden.^[90]

6.2.1.9 Untersuchung des Foulingverhaltens

Abschließend wurde das Foulingverhalten untersucht. Hierzu wurden exemplarisch die Membranen ausgewählt, deren Funktionalisierung auf einer Beschichtung mit 90% Dop-N₃ basiert. Die Untersuchungen fanden im „Cross-Flow“ Betrieb in PBS-Puffer (10 mM, pH=7,4) mit BSA als Foulingsubstanz statt. Vor der Untersuchung des Foulingverhaltens wurde für jede Membran eine Vorbehandlung (6 h) durchgeführt (s. Abschnitt 3.2.12). Somit sollen Vorgänge wie Quellung, Kompaktierung oder auch Porenverblockung durch Partikel (bspw. aus der Pufferlösung) und die damit verbundene Permeanz-Abnahme einen Gleichgewichtszustand erreichen. Daraufaufgehend wurde das Foulingverhalten mit BSA (50 ppm in PBS-Puffer) untersucht. Weiterhin wurde jeweils eine Rückspül-Sequenz nach einer Messzeit von 2 h (Sequenz 1) und 4 h (Sequenz 2) durchgeführt, um die Reversibilität des Foulings zu untersuchen.

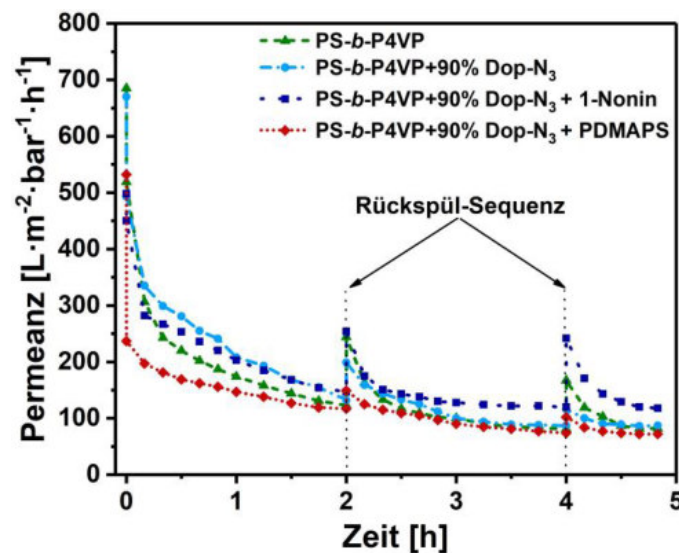


Abbildung 6.12. Zeitabhängigkeit der Permeanz der BSA-Lösung [50 ppm in PBS-Puffer (10 mM, pH=7,4)], gemessen bei 1 bar Transmembrandruck im „Cross-Flow“ Betrieb für die Membranen vor und nach der Funktionalisierung.

Abbildung 6.12 zeigt die Zeitabhängigkeit der Permeanz für den Zeitraum der Foulinguntersuchungen. Wie in Abschnitt 3.2.12 beschrieben, wurden aus den Permeanz-Werten die in Tabelle 6.4 dargestellten Parameter berechnet.

Die Membran, die mit 1-Nonin funktionalisiert wurde, zeigt im Vergleich die höchste „flux recovery ratio“ (FRR) sowie die niedrigsten Werte für die „total fouling ratio“ (R_t) und die „irreversible fouling ratio“ (R_{ir}). Folglich ist das Fouling dieser Membran am wenigsten stark ausgeprägt und die Umkehrbarkeit durch Rückspülen ist am höchsten. Diese Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Proteinadsorptionsexperimente. Der Vergleich der Werte von Sequenz 1 und 2 deutet darauf hin, dass die Funktionalisierung, bestehend aus Poly(Dop-N₃/dopamin) und 1-Nonin, unter den Versuchsbedingungen stabil ist. Jedoch konnte die Permeanz für keine der untersuchten Membranen durch Rückspülen vollständig wiederhergestellt werden. Dieses Verhalten kann auf eine Veränderung der BSA-Konformation bei Annäherung an die Membranoberfläche unter den „Cross-Flow“ Versuchsbedingungen zurückgeführt werden. Bedingt durch die Konformationsänderung resultiert eine Unlöslichkeit des Proteins, die eine dauerhafte und irreversible Verblockung der Poren zur Folge hat.^[159]

Tabelle 6.4. Fouling-Parameter für den Messzeitraum vor der ersten Rückspül-Sequenz (Seq. 1) und den Messzeitraum vor der zweiten Rückspül-Sequenz (Seq. 2) der Foulingversuche.

PS-<i>b</i>-P4VP								
	unfunktionalisiert		90% Dop-N₃		90% Dop-N₃ + PDMAPS		90% Dop-N₃ + 1-Nonin	
	Seq. 1	Seq. 2	Seq. 1	Seq. 2	Seq.1	Seq. 2	Seq. 1	Seq. 2
FRR [%]	36 ± 2	24 ± 3	30 ± 2	17 ± 2	28 ± 2	19 ± 2	51 ± 3	49 ± 3
R_t [%]	82 ± 3	88 ± 3	80 ± 3	87 ± 3	78 ± 3	86 ± 3	70 ± 3	73 ± 3
R_r [%]	18 ± 2	13 ± 3	10 ± 2	4 ± 1	6 ± 2	5 ± 1	21 ± 2	22 ± 2
R_{ir} [%]	64 ± 3	76 ± 3	70 ± 3	83 ± 3	72 ± 3	81 ± 3	49 ± 3	51 ± 2

6.2.2 Atomlagenabscheidung von Aluminiumoxid auf Blockcopolymermembranen

Im folgenden Abschnitt wird die Postfunktionalisierung von isoporösen PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen mittels Atomlagenabscheidung von Aluminiumoxid (Al_2O_3) beschrieben. Der Einfluss der Al_2O_3 -Schicht auf die Struktur und die Leistungsfähigkeit der Membranen sowie weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten der Schicht werden diskutiert.

6.2.2.1 Beschichtung von Blockcopolymermembranen mit Aluminiumoxid

Die Atomlagenabscheidung (engl. *atomic layer deposition*, ALD) stellt ein Verfahren dar, welches die Abscheidung einer Vielzahl von Materialien (beispielsweise von Metallen, Metalloxiden und Metallnitriden) in homogenen, wenige Nanometer dicken Schichten ermöglicht. Durch die sequentielle Folge der Reaktandenzugabe und aufgrund des selbstlimitierenden Charakters der Reaktion lassen sich zudem die Schichtdicken sehr gut kontrollieren.^[101] Für die Beschichtung von PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen eignet sich die Atomlagenabscheidung, da auch bei Temperaturen unterhalb von 100 °C gleichmäßige Schichten erzeugt werden können.^[4, 160] So kann beispielsweise Aluminiumoxid (Al_2O_3) bei 85 °C aus Trimethylaluminium und Wasser auf Poly(styrol) abgeschieden werden.^[101, 102] Durch Hydroxygruppen an der Oberfläche bietet die Al_2O_3 -Schicht die Möglichkeit, die Blockcopolymermembranen weitergehend zu funktionalisieren.^[161, 162]

Die Beschichtung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymermembranen mit Al_2O_3 erfolgte durch Robert Zierold an der Universität Hamburg bei 95 °C unter Verwendung von Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) und Wasser als Reaktanden.

Tabelle 6.5. Mittlerer Porendurchmesser der PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen ohne und mit Al_2O_3 Beschichtung.

	Mittlerer Porendurchmesser d_{Poren} [nm]*		
	ohne Beschichtung	mit 10 nm Al_2O_3 **	mit 20 nm Al_2O_3 **
PS _{79,8} - <i>b</i> -P4VP _{20,2} ²⁵²	65 ± 5	36 ± 5	15 ± 5
PS _{83,7} - <i>b</i> -P4VP _{16,3} ¹¹³	37 ± 3	10 ± 5	≤ 10
PS ₇₆ - <i>b</i> -P4VP ₂₄ ¹⁹⁷	50 ± 2	31 ± 4	-

* Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers erfolgte durch Bildanalyse der REM-Aufnahmen mit der Software ImageJ.

** Schichtdickenmessung während des ALD-Prozesses mittels Schwingquarz.

Die Grundlage für die Beschichtungsversuche bilden drei isoporöse Blockcopolymermembranen (Zusammensetzung der Blockcopolymere s. Tabelle 6.5, Herstellungsparameter der Membranen in Abschnitt 10.4.3), auf die Aluminiumoxid

variierender Schichtdicke aufgebracht wurde. In Abbildung 6.13 bis Abbildung 6.15 sind die Membranstrukturen vor und nach der Beschichtung gezeigt.

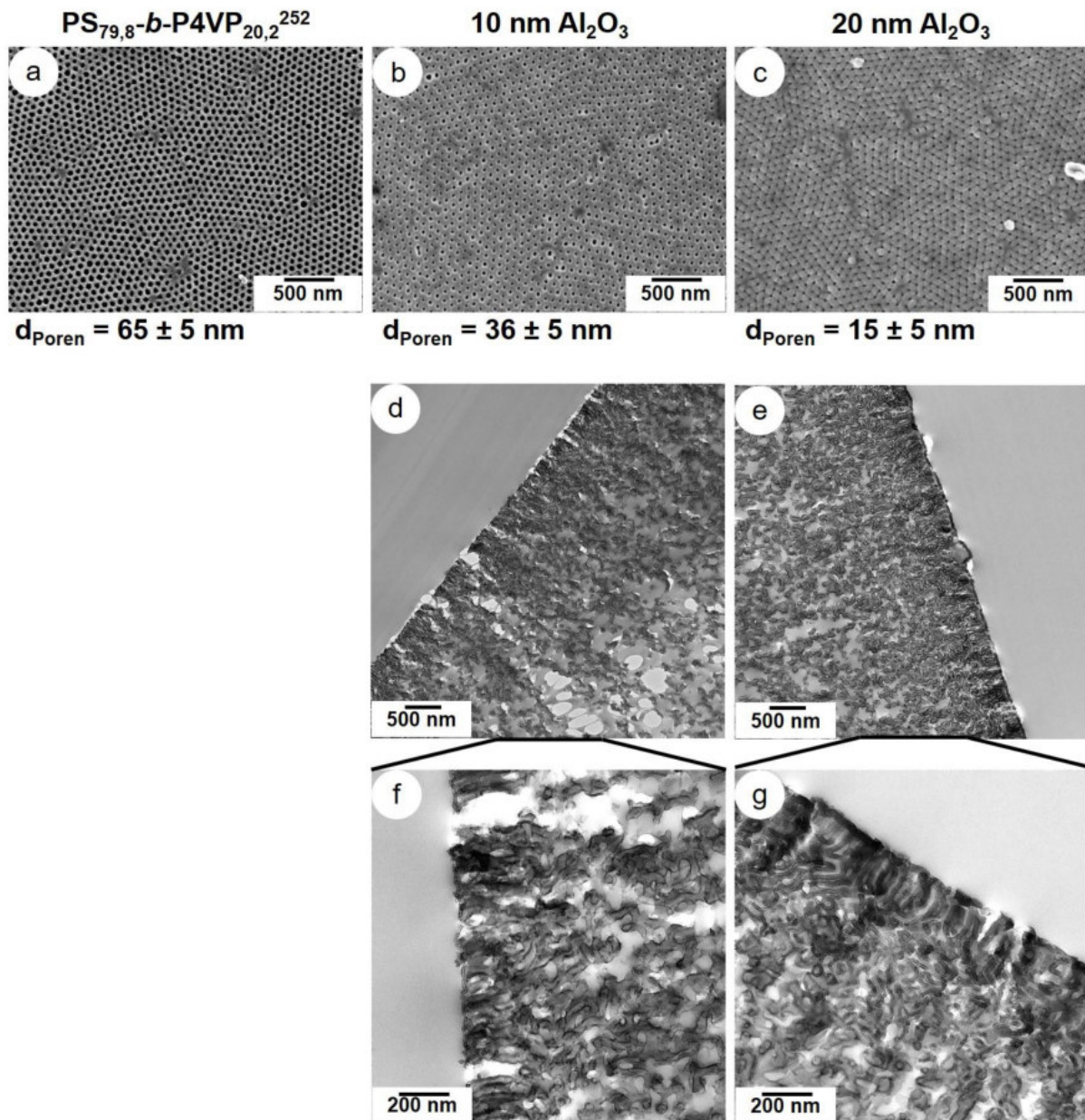


Abbildung 6.13. REM-Aufnahmen von den Oberflächen von $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{252}$ Membranen (a) ohne Al_2O_3 -Beschichtung, (b) beschichtet mit 10 nm Al_2O_3 und (c) beschichtet mit 20 nm Al_2O_3 sowie TEM-Aufnahmen von den Querschnitten der Membranen beschichtet mit (d,f) 10 nm Al_2O_3 sowie (e,g) 20 nm Al_2O_3 .

Durch Bildanalyse der entsprechenden REM-Aufnahmen wurde der mittlere Porendurchmesser der jeweiligen Membran bestimmt (s. Tabelle 6.5). Um Informationen bezüglich der Verteilung des Aluminiumoxids über den Membranquerschnitt zu erhalten, wurden zudem TEM-Aufnahmen an ultradünnen Schnitten der beschichteten Membranen

aufgenommen. Vor der Herstellung der Schnitte wurden die Membranen durch Einbetten in Epoxidharz stabilisiert.

Die Membran aus $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ²⁵² weist vor der Beschichtung eine isoporöse Oberfläche mit einem mittleren Porendurchmesser von 65 ± 5 nm auf (Abbildung 6.13a). Die REM-Aufnahmen der Membranoberflächen nach der Beschichtung mit 10 nm Al_2O_3 bzw. 20 nm Al_2O_3 (bestimmt durch eine Schwingquarzmessung während des ALD-Prozesses) zeigen eine gleichmäßige Aluminiumoxidschicht (Abbildung 6.13b&c). Die Membranen weisen einen mittleren Porendurchmesser von 36 ± 5 nm respektive 15 ± 5 nm und eine enge Porengrößenverteilung auf. Basierend auf den ermittelten Porengrößen ergeben sich Al_2O_3 -Schichtdicken von ca. 15 nm und 25 nm und demnach höhere Werte im Vergleich zu den Schichtdicken, die während des Prozesses mittels Schwingquarz bestimmt wurden.

Ein substratabhängiges Beschichtungsverhalten ist eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen der Schichtdicke auf dem Quarz und dem Polymer. Zudem können Lösungsmittel- oder Wasserrückstände im Polymer das Beschichtungsergebnis beeinflussen.

Die TEM-Aufnahmen der $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ²⁵² Membran, die mit 10 nm Al_2O_3 beschichtet wurde (Abbildung 6.13d&f), zeigen einen deutlichen Materialkontrast. Bereiche, die Aluminiumoxid enthalten, erscheinen dunkel, da Aluminium im Vergleich mit den anderen Atomen die höchste Ordnungszahl aufweist. Zwischen dem Epoxidharz (hellgrau) und dem Blockcopolymer (dunkelgrau) ist der Kontrast weniger stark ausgeprägt. Die weißen Bereiche werden wahrscheinlich durch eingeschlossene Luft (bzw. Vakuum während der TEM-Messung) verursacht. Die Aufnahmen zeigen, dass das Al_2O_3 vornehmlich auf der Membranoberfläche, jedoch auch an den Porenwänden, sowie in der Unterstruktur der Membran lokalisiert ist. Die Schichtdicke des Al_2O_3 auf der Membranoberfläche wurde aus den TEM-Aufnahmen zu ca. 15 nm bestimmt und bestätigt somit die Werte der REM-Bildanalyse. In Abbildung 6.13e&g sind Querschnitte der mit 20 nm Al_2O_3 beschichteten $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ²⁵² Membran dargestellt. Die Aufnahmen zeigen an der Oberfläche eine ca. 25 nm dicke Schicht aus Aluminiumoxid.

Die Aufnahmen der beschichteten Membranen verdeutlichen, dass die Abscheidung von Al_2O_3 vorwiegend auf der Membranoberfläche und innerhalb der ersten 1000 nm der Unterstruktur stattfindet. In Bereichen, die tiefer in der Unterstruktur liegen, ist der Kontrast weniger stark ausgeprägt, was auf eine geringe Al_2O_3 -Schichtdicke hindeutet.

Ausgehend von einer isoporösen Membran aus $\text{PS}_{83,7}\text{-}b\text{-P4VP}_{16,3}$ ¹¹³ (s. Abbildung 6.14a), die einen mittleren Porendurchmesser von 37 ± 3 nm aufweist, wurde durch die Abscheidung von 10 nm Al_2O_3 (bestimmt durch eine Schwingquarzmessung) eine Membran mit einem mittleren Porendurchmesser von 10 ± 5 nm und einer engen Porengrößenverteilung erhalten (s.

Abbildung 6.14b). Dies entspricht einer Al_2O_3 -Schichtdicke von ca. 14 nm. Wie schon bei der Membran aus $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ²⁵² weicht die während des Prozesses ermittelte Schichtdicke von jener ab, die aus der Analyse der REM-Aufnahmen erhalten wurde.

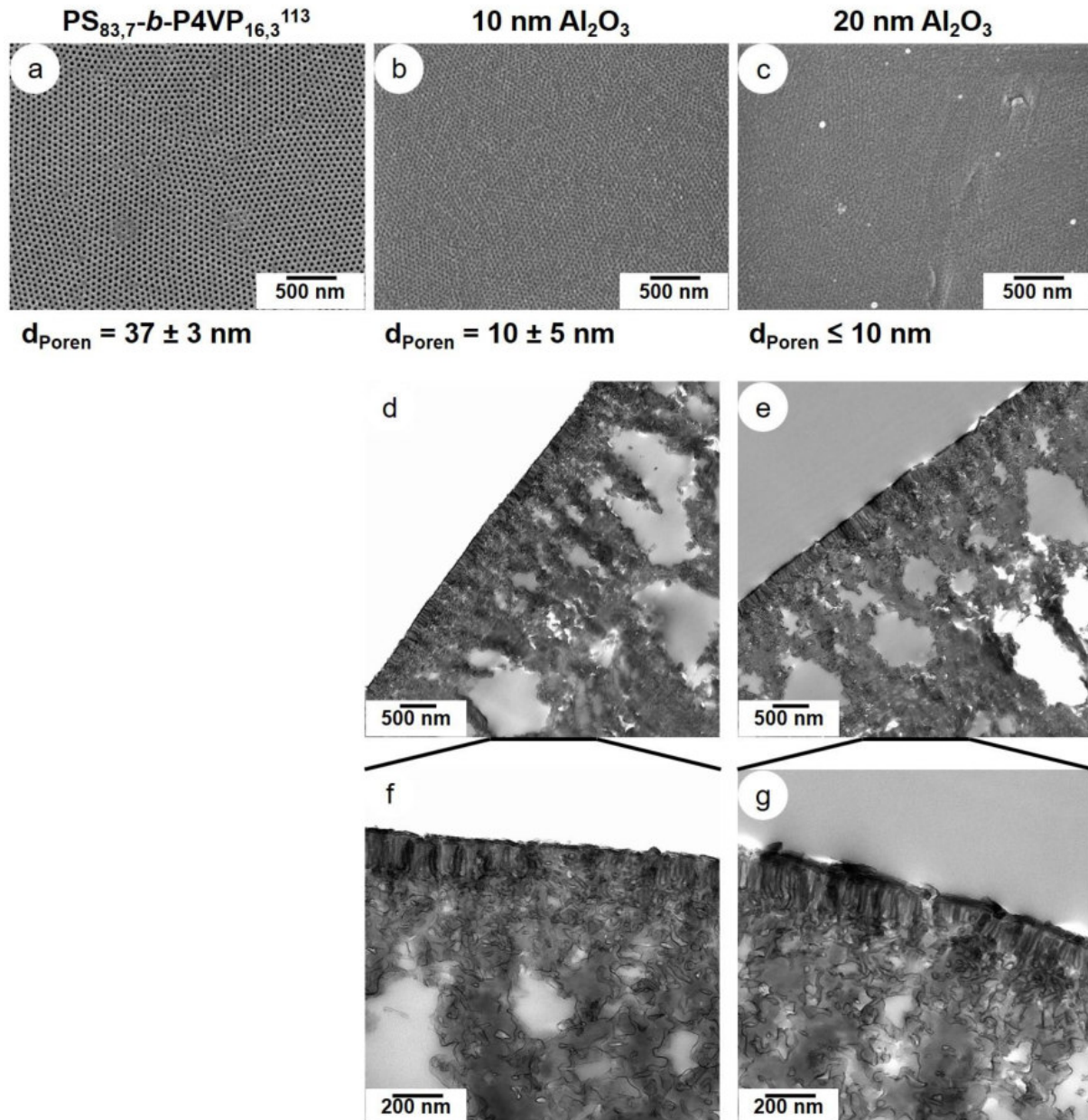


Abbildung 6.14. REM-Aufnahmen von den Oberflächen von $\text{PS}_{83,7}\text{-}b\text{-P4VP}_{16,3}$ ¹¹³ Membranen (a) ohne Al_2O_3 -Beschichtung, (b) beschichtet mit 10 nm Al_2O_3 und (c) beschichtet mit 20 nm Al_2O_3 sowie TEM-Aufnahmen von den Querschnitten der Membranen beschichtet mit (d,f) 10 nm Al_2O_3 sowie (e,g) 20 nm Al_2O_3 .

Die in Abbildung 6.14c gezeigte Membranoberfläche resultiert nach der Abscheidung von 20 nm Al_2O_3 . In diesem Fall ist die Porenstruktur kaum erkennbar und aus der Bildanalyse wurde ein ungefährer Wert für den Porendurchmesser von ≤ 10 nm erhalten.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.14d-g zeigen, dass der Großteil des Aluminiumoxids auf der Membranoberfläche und innerhalb der ersten 1000 nm der Unterstruktur abgeschieden wird. Die Bildanalyse ergibt in Übereinstimmung mit der Analyse der REM-Aufnahmen Schichtdicken von ca. 14 nm (Abbildung 6.14d&f) und ca. 25 nm (Abbildung 6.14e&g).

Die Ergebnisse der orientierenden Beschichtungsversuche an den Membranen aus PS_{79,8}-*b*-P4VP_{20,2}²⁵² und PS_{83,7}-*b*-P4VP_{16,3}¹¹³ zeigen, dass eine gleichmäßige Beschichtung möglich ist, wenngleich die effektiv abgeschiedene Dicke des Aluminiumoxids noch nicht genau eingestellt werden kann.

Ein möglicher Grund für diese Abweichungen können Wasserreste, beispielsweise innerhalb des porenformenden P4VP-Blocks, sein. Daher wurde der ALD-Prozess um einen Heizzyklus (24 h, 95 °C) vor dem eigentlichen Beschichtungsvorgang ergänzt. Auf diese Weise sollten mögliche Wasserreste entfernt und deren Einfluss auf das Ergebnis minimiert werden.

Unter den optimierten Prozessbedingungen erfolgte die Beschichtung einer Membran aus PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ mit 10 nm Al₂O₃. Wie in Abbildung 6.15a gezeigt, weist die unbeschichtete Membran eine isoporöse Oberfläche mit enger Porengrößenverteilung und hexagonal geordneten Poren ($d_{\text{Poren}} = 50 \pm 2$ nm) auf. Dieses Polymersystem erlaubt die Herstellung von Membranflächen von (30x20) cm².

Abbildung 6.15b belegt die gleichmäßige Abscheidung des Aluminiumoxids auf der Membranoberfläche und den Erhalt der engen Porengrößenverteilung. Aus dem mittleren Porendurchmesser ($d_{\text{Poren}} = 31 \pm 4$ nm) ergibt sich eine Al₂O₃-Schichtdicke von ca. 10 nm. Somit liegt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Schwingquarzmessung vor. Durch den zusätzlichen Heizzyklus konnten die zuvor beobachteten Abweichungen folglich reduziert werden. Die in Abbildung 6.15 gezeigten TEM-Aufnahmen des Membranquerschnitts verdeutlichen die Gleichmäßigkeit der Beschichtung. Dabei ist die Al₂O₃-Schicht nicht nur auf der Membranoberfläche homogen verteilt, sondern auch die Stege zwischen den kanalartigen Poren direkt unterhalb der Oberfläche sind homogen umschlossen. Des Weiteren zeigen die TEM-Aufnahmen Aluminiumoxid bis zu 2000 nm unterhalb der Oberfläche und somit tiefer in der Unterstruktur als in den Versuchen mit PS_{79,8}-*b*-P4VP_{20,2}²⁵² und PS_{83,7}-*b*-P4VP_{16,3}¹¹³. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass Wasserreste in den Membranen aus PS_{79,8}-*b*-P4VP_{20,2}²⁵² und PS_{83,7}-*b*-P4VP_{16,3}¹¹³ das ungleichmäßige Wachstum von Al₂O₃ begünstigt haben.

Aufgrund der Skalierbarkeit und der Homogenität der Beschichtung wurde die Membran aus PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ für weiterführende Versuche zur Funktionalisierung der Al₂O₃-Schicht verwendet.

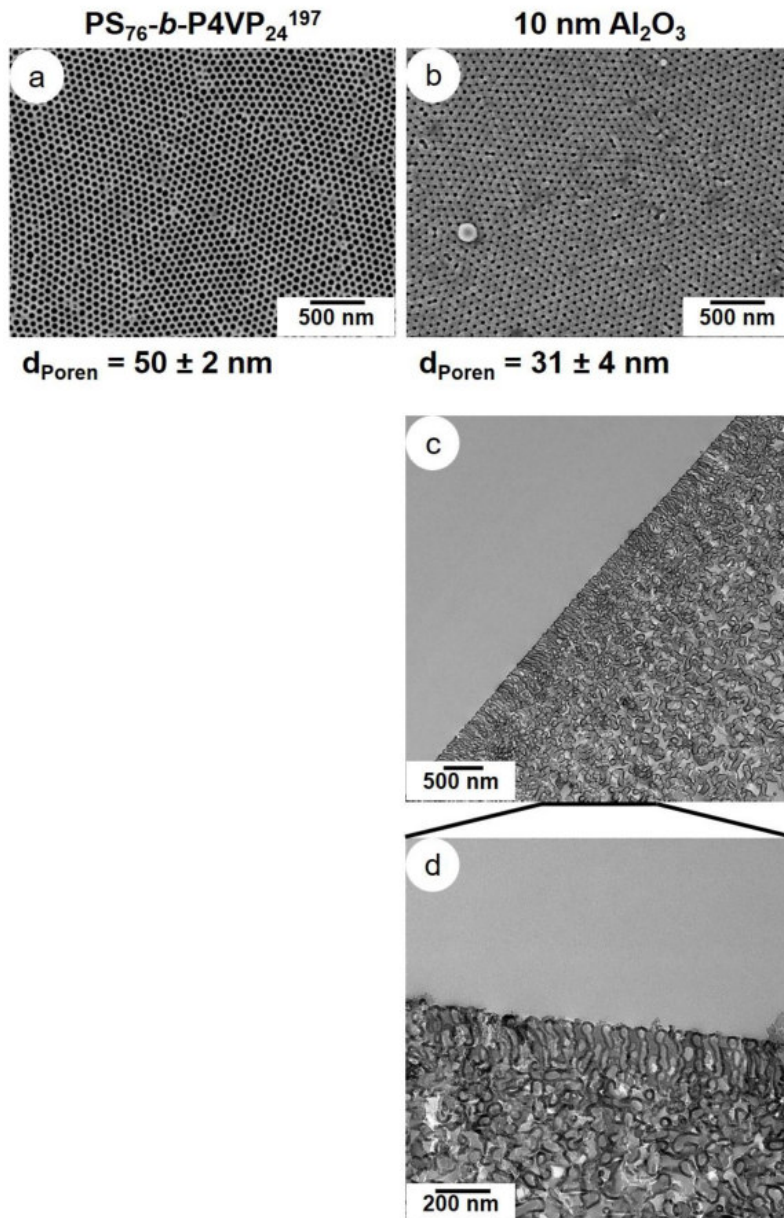


Abbildung 6.15. REM-Aufnahmen von den Oberflächen von PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membranen (a) ohne Al₂O₃-Beschichtung und (b) beschichtet mit 10 nm Al₂O₃ sowie (c,d) TEM-Aufnahmen vom Querschnitt der mit 10 nm Al₂O₃ beschichteten Membran.

6.2.2.2 Silanisierung von Al₂O₃-beschichteten Blockcopolymermembranen

Die Schicht aus Aluminiumoxid bietet durch Hydroxygruppen an der Oberfläche die Möglichkeit, die Blockcopolymermembranen weitergehend zu funktionalisieren. Neben der Reaktion mit Carbonsäuren und Phosphonaten ermöglicht auch die Reaktion mit Silanen eine Modifizierung der Hydroxygruppen.^[161-163] Ein breites Spektrum an Silanen mit

unterschiedlichen funktionellen Gruppen ist kommerziell verfügbar und erlaubt die gezielte Funktionalisierung von Oberflächen.^[164]

Die chemischen Strukturen der für die Funktionalisierung der Membranen verwendeten Silane sind ebenso wie die schematische Funktionalisierungsfolge in Abbildung 6.16 dargestellt. Trichlor(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl)silan und das Trinatriumsalz von *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamintriessigsäure unterscheiden sich signifikant hinsichtlich der Hydrophilie des Alkylrestes und folglich sind nach der Funktionalisierung unterschiedlich hydrophile Membranen zu erwarten. Insbesondere im Hinblick auf eine Anwendung der Membranen für die Separation von Öl/Wasser- bzw. Wasser/Öl-Emulsionen ist die Steuerung der Hydrophilie der Membranoberfläche von Interesse. In den folgenden Abschnitten wird Trichlor(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl)silan mit der Abkürzung „F-Silan“ und *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamintriessigsäure Trinatriumsalz mit der Abkürzung „i-Silan“ bezeichnet.

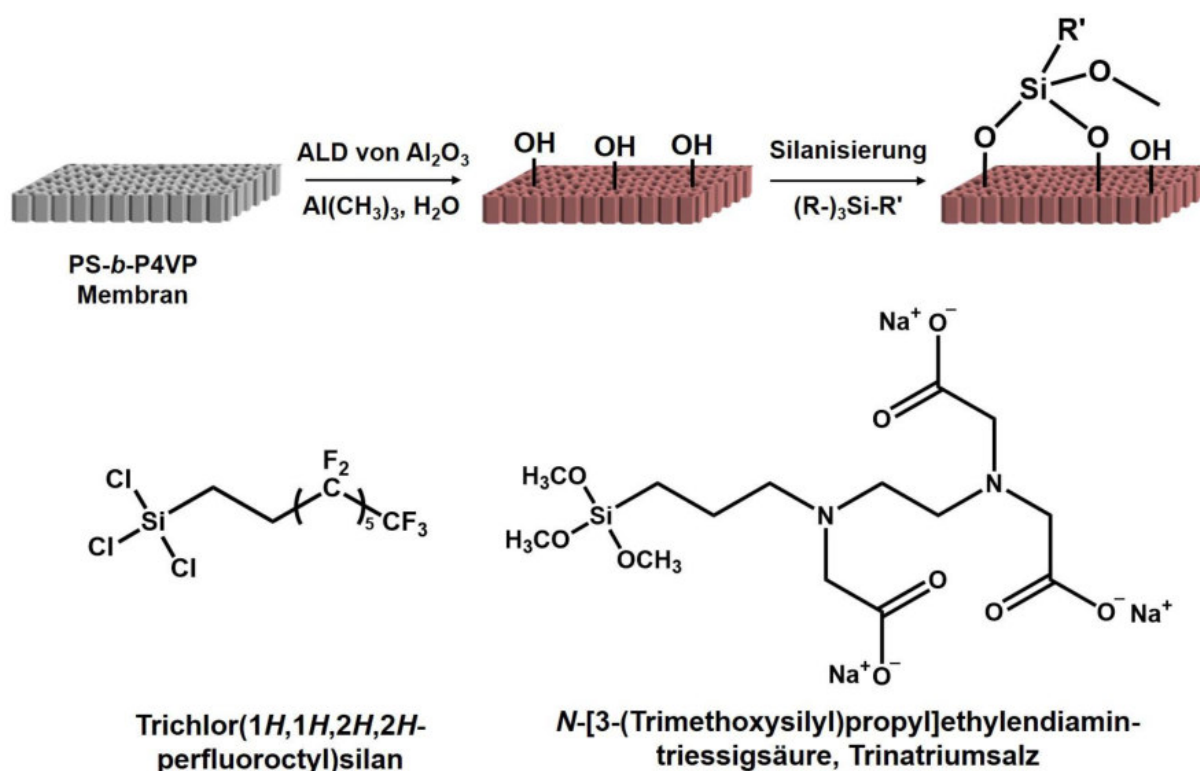


Abbildung 6.16. Schematische Darstellung der Funktionalisierung einer PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran mittels ALD von Al_2O_3 und anschließend mittels Silanisierung der OH-Gruppen der Al_2O_3 -Schicht unter Verwendung von Trichlor(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl)silan und dem Trinatriumsalz von *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamintriessigsäure.

Die Silanisierung mit F-Silan erfolgte in der Gasphase, indem die Al_2O_3 -beschichtete Membran in Anwesenheit des Silans für 3 h im Vakuum bei Raumtemperatur gelagert wurde (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.5.3). Die Reaktion des i-Silans mit der Al_2O_3 -Schicht erfolgte in wässriger Lösung, da eine Funktionalisierung in der Gasphase aufgrund des niedrigen Dampfdrucks des Silans nicht erfolgreich war (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.5.3).

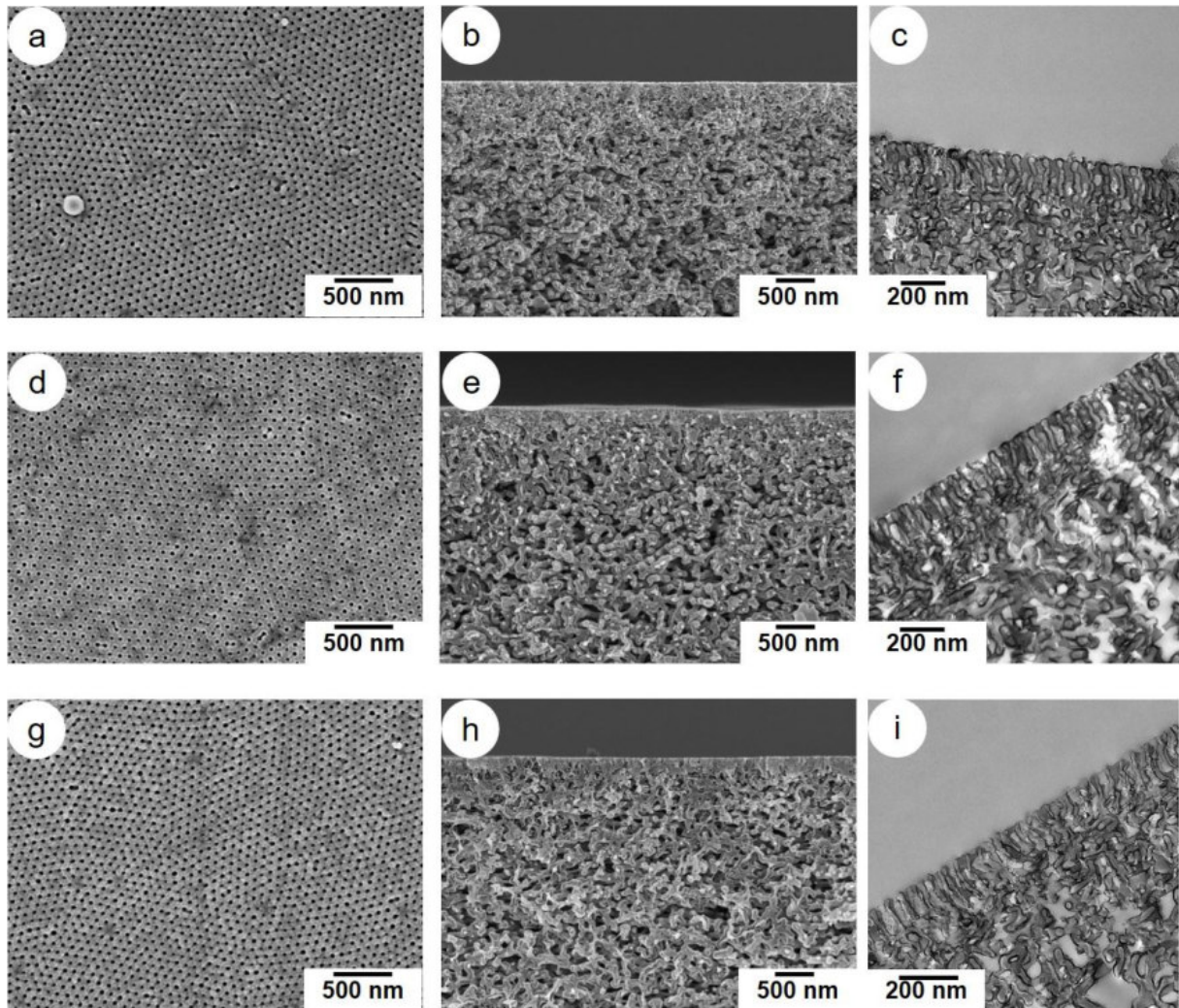


Abbildung 6.17. REM-Aufnahmen von den Oberflächen und den Querbrüchen sowie TEM-Aufnahmen von den Querschnitten einer mit 10 nm Al_2O_3 beschichteten $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}$ ¹⁹⁷ Membran (a-c) ohne Funktionalisierung, (d-f) funktionalisiert mit F-Silan und (g-i) funktionalisiert mit i-Silan.

Die Membranen wurden nach der Funktionalisierung zunächst mittels REM und TEM charakterisiert (s. Abbildung 6.17). Die Aufnahmen in Abbildung 6.17a-c zeigen die Al_2O_3 -beschichtete Membran vor der Silanisierung. Der Porendurchmesser der Membran wurde mittels Bildanalyse zu 31 ± 4 nm bestimmt (vgl. Abschnitt 6.2.2.1). Nach der Funktionalisierung mit F-Silan zeigt die Membran einen mittleren Porendurchmesser von

29±4 nm (Abbildung 6.17d). Für die mit i-Silan funktionalisierte Membran wurde ein Porendurchmesser von 30±4 nm ermittelt (Abbildung 6.17g). Für ein Silan mit einer Kettenlänge, die mit jener des F-Silan bzw. i-Silan vergleichbar ist, wird eine Länge von circa 1 nm beschrieben.^[165] Die nahezu unveränderten Porendurchmesser deuten auf eine entsprechend geringe Schichtdicke des jeweiligen Silans hin. Auch in den Membranunterstrukturen sind keine signifikanten Veränderungen infolge der Silanisierung zu beobachten (Abbildung 6.17e&f sowie h&i).

6.2.2.3 Membrancharakterisierung

Die funktionalisierten Membranen wurden hinsichtlich des Benetzungsverhaltens, der Wasser-Permeanz und der Separationsleistung von Emulsionen untersucht.

6.2.2.3.1 Untersuchung des Benetzungsverhaltens mittels Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel zwischen der Membranoberfläche und einem Wassertropfen kann einen Hinweis auf den Erfolg der Silanisierung geben, da aufgrund der Funktionalitäten der Silane eine veränderte Benetzbarkeit erwartet wird. Die Membranen finden im weiteren Verlauf dieser Arbeit für die Untersuchungen des Foulingverhaltens während der Trennung von Emulsionen aus Dodecan und Wasser Anwendung. Daher ist auch die Benetzbarkeit der Membran, welche in der kontinuierlichen Phase der Emulsion liegt, mit der dispersen Phase der Emulsion von Interesse.

Für die Bestimmung der Kontaktwinkelwerte wurde in Abhängigkeit der Dichten der verwendeten Medien die Methode des liegenden Tropfens oder die Methode „Captive Bubble“ verwendet. Letztere fand für den Fall Anwendung, dass das Tropfenmedium im Vergleich zu dem umgebenden Medium die geringere Dichte aufweist. In Tabelle 6.6 sind die Kontaktwinkelwerte zwischen Wasser beziehungsweise Dodecan und den PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membranen in den unterschiedlichen Funktionalisierungsstadien aufgeführt.

Für den Kontaktwinkel zwischen Wasser und der Membranoberfläche wird ein Einfluss der Funktionalisierung beobachtet. Durch die Beschichtung der PS-*b*-P4VP Membran mit 10 nm Al₂O₃ sinkt der Kontaktwinkel von 35±3 ° auf 25±3 °. Während nach der Funktionalisierung der Aluminiumoxidschicht mit dem ionischen i-Silan eine hydrophilere Membranoberfläche beobachtet wird (KW= 14±3 °), führt die Reaktion mit dem hydrophoben F-Silan zu einer stark

hydrophoben Oberfläche ($KW = 160 \pm 4^\circ$). Die Änderungen der Kontaktwinkelwerte deuten auf eine erfolgreiche Funktionalisierung der Al_2O_3 -Schicht hin. Auf den Kontaktwinkel zwischen Dodecan und der Membranoberfläche haben die unterschiedlichen Funktionalisierungen hingegen keinen Einfluss.

Tabelle 6.6. Kontaktwinkel (KW) zwischen Wasser respektive Dodecan und den $PS_{76}-b-P4VP_{24}^{197}$ Membranen vor und nach der Funktionalisierung durch ALD sowie Silanisierung. Die *kursiv* dargestellten Werte wurden mit der Methode „Captive Bubble“ und die **fett** dargestellten Werte am liegenden Tropfen ermittelt.

KW [°]		PS ₇₆ -b-P4VP ₂₄ ¹⁹⁷ Membran			
zwischen Membran und	Membran unter	unfunk- tionalisiert	+10 nm Al ₂ O ₃	+10 nm Al ₂ O ₃ + F-Silan	+10 nm Al ₂ O ₃ + i-Silan
Wasser	Luft	35±3	25±3	160±4	14±3
Dodecan	Luft	11±3	17±3	10±3	16±3
Wasser PS80**	Dodecan SPAN®80**	121±4	120±3	169±4	-
Dodecan	Wasser SDS*	149±3	147±3	-	170±3

* Massenkonzentration Natriumdodecylsulfat (SDS) $\gamma = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

** Massenkonzentration Polysorbat 80 (PS80) und SPAN®80 $\gamma = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Die Membranen, welche mit F-Silan funktionalisiert wurden, fanden in der weiteren Folge dieser Arbeit für die Trennung von Wasser-in-Dodecan-Emulsionen Anwendung. Während des Trennprozesses im „Dead-End“ Betrieb kann es, auch aufgrund der höheren Dichte von Wasser, zu einer Ansammlung von Wasser auf der Membranoberfläche und bedingt dadurch zu einem Abfall der Dodecan-Permeanz kommen. Dieser Effekt soll durch die gezielte Funktionalisierung mit F-Silan verringert werden, da damit eine geringere Interaktion des Wassers mit der Membranoberfläche erwartet wird. Um den Einfluss der Funktionalisierung zu untersuchen, wurden die Kontaktwinkelwerte zwischen Wasser und den mit Dodecan benetzten Membranen bestimmt. Da im Rahmen der Trennversuche stabilisierte Emulsionen zum Einsatz kommen, wurde der dabei verwendete Emulgator PS80/SPAN®80 den Phasen auch für die Kontaktwinkelbestimmung zugesetzt.

Der Vergleich der Kontaktwinkelwerte der mit F-Silan funktionalisierten Membran ($KW = 169 \pm 4^\circ$) und der unfunktionalisierte Membran ($KW = 121 \pm 4^\circ$) bestätigt, dass durch die Silanisierung die Interaktion zwischen Wasser und der mit Dodecan benetzten Membran reduziert werden kann.

Während die Trennung von Wasser-in-Dodecan-Emulsionen im Rahmen dieser Arbeit mit hydrophob funktionalisierten Membranen erfolgte, wurden für die Separationsversuche von

Dodecan-in-Wasser-Emulsionen hydrophil funktionalisierte Membranen verwendet. Auf der Membranoberfläche können sich im Verlauf dieses Trennprozesses Dodecan-Tropfen sammeln. Diese führen dann zu einem Abfall der Wasser-Permeanz. Durch die Funktionalisierung mit dem ionischen γ -Silan und der damit verbundenen hydrophileren Oberfläche soll die Interaktion zwischen dem hydrophoben Dodecan und der Membranoberfläche reduziert werden. Auch in diesem Fall wurde den Phasen für die Kontaktwinkelmessung der entsprechende Emulgator (SDS) zugesetzt. Der Kontaktwinkel zwischen der mit Wasser benetzten Membran und Dodecan steigt durch die Funktionalisierung von $149 \pm 3^\circ$ auf $170 \pm 3^\circ$ an, was auf eine verringerte Interaktion hindeutet.

6.2.2.3.2 Bestimmung der Wasser-Permeanz

Die mittels ALD beschichteten Membranen wurden hinsichtlich der Wasser-Permeanz im „Dead-End“ Betrieb mit Reinstwasser ($\kappa = 0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) charakterisiert. Um eine möglichst vollständige Benetzung der Porenstruktur während der Messung zu erreichen, wurden die Membranen vor der Messung für 30 s in 2-Propanol behandelt. Die zeitabhängige Permeanz ist in Abbildung 6.18 und eine Übersicht der aus REM-Aufnahmen ermittelten Membraneigenschaften (Dicke der Blockcopolymerschicht, mittlerer Porendurchmesser und Oberflächenporosität) ist in Tabelle 6.7 dargestellt.

Im Vergleich zu der Ausgangsmembran zeigen die Membranen nach der Beschichtung mit Al_2O_3 signifikant geringere Permeanz-Werte. Dies ist auf die deutlich kleineren Porendurchmesser nach der Beschichtung zurückzuführen. Die kleinsten Porendurchmesser wurden für die aluminiumoxidbeschichteten Membranen aus $\text{PS}_{83,7}\text{-}b\text{-P4VP}_{16,3}$ ¹¹³ bestimmt. Aufgrund der kleinen Poren weisen diese Membranen, unabhängig von der Al_2O_3 -Schichtdicke, keine messbare Permeanz auf.

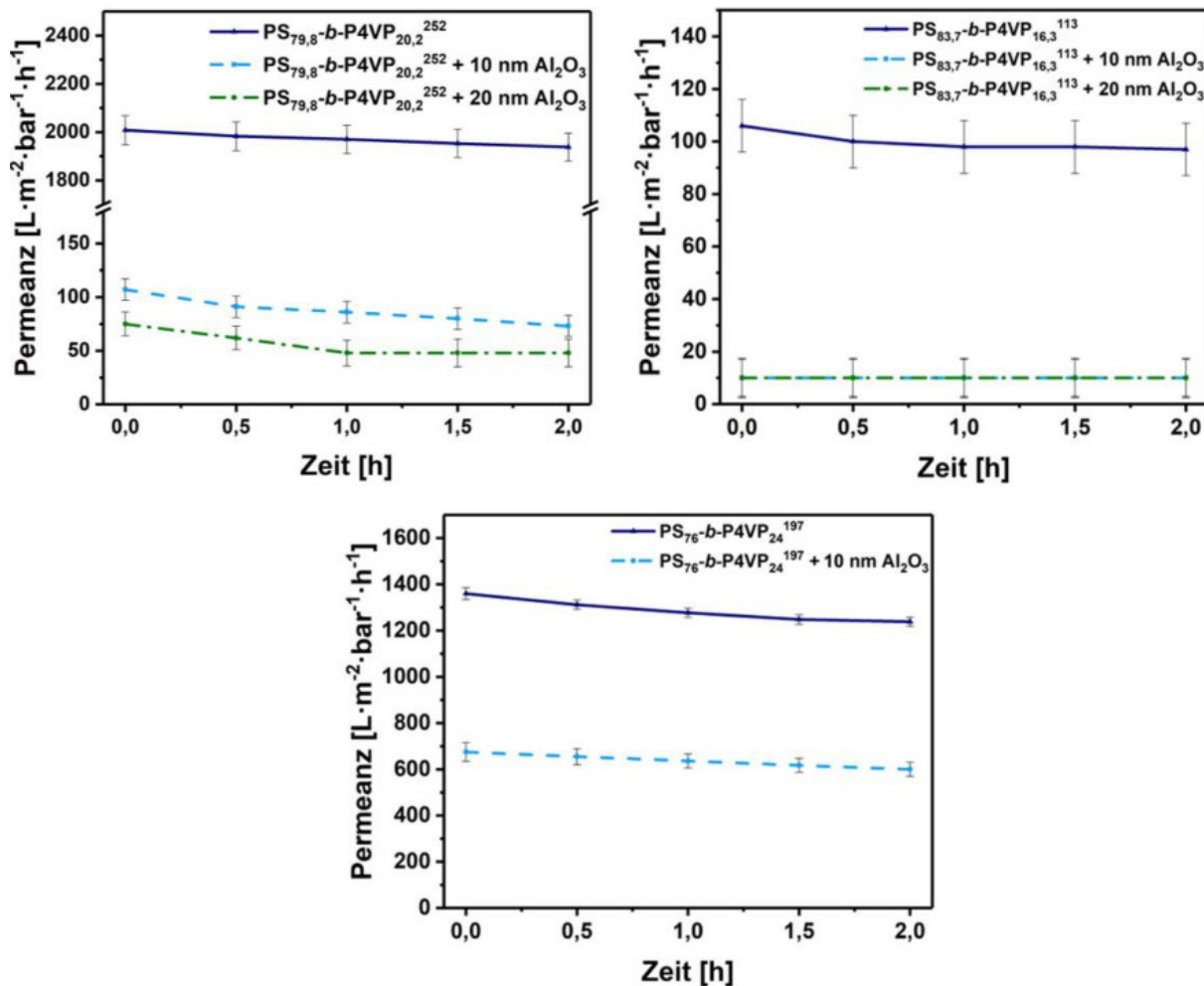


Abbildung 6.18. Zeitabhängige Wasser-Permeanz, gemessen bei 1 bar Transmembrandruck im „Dead-End“ Betrieb der unbeschichteten und der Al_2O_3 -beschichteten Membranen aus $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{252}$, $\text{PS}_{83,7}\text{-}b\text{-P4VP}_{16,3}^{113}$ und $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}^{197}$.

Für die Membranen aus $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{252}$ wird eine Abhängigkeit der Permeanz von der Al_2O_3 -Schichtdicke beobachtet. Wenngleich die Membranen aus $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{252}$ und $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}^{197}$ nach der Beschichtung mit 10 nm Al_2O_3 vergleichbare Porendurchmesser aufweisen, unterscheiden sich die Permeanz-Werte der beiden Membranen signifikant. Dies kann zu einem Teil auf die höhere Oberflächenporosität der beschichteten Membran aus $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}^{197}$ zurückgeführt werden (s. Tabelle 6.7). Hingegen kann ein Einfluss unterschiedlich langer zylindrischer Strukturen ausgeschlossen werden, da beide Membranen direkt unterhalb der Poren Strukturen vergleichbarer Länge aufweisen (s. Abbildung 6.13 & Abbildung 6.15). Gemäß dem Gesetz von Hagen-Poiseuille (Gleichung 2.10 in Abschnitt 2.3) ist die Permeanz einer Membran proportional zu deren Oberflächenporosität (ϵ_{Poren}) und weiterhin proportional zu dem Quadrat des Porendurchmessers (r). Unter Berücksichtigung dieser Faktoren für die beschichteten Membranen aus $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}^{252}$ ($\epsilon_{\text{Poren}}=0,10$ und $r=18 \text{ nm}$) und aus $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}^{197}$ ($\epsilon_{\text{Poren}}=0,17$ und $r=15,5 \text{ nm}$) wird jeweils das Produkt

$\epsilon_{\text{Poren}} \cdot r^2$ betrachtet. Demnach sollte die Permeanz der mit 10 nm Al_2O_3 beschichteten $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}$ ¹⁹⁷ Membran ($\epsilon_{\text{Poren}} \cdot r^2 = 40,8 \text{ nm}^2$) um den Faktor 1,3 höher sein als die Permeanz der entsprechend beschichteten $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ²⁵² Membran ($\epsilon_{\text{Poren}} \cdot r^2 = 32,4 \text{ nm}^2$). Die beschichtete Membran aus $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}$ ¹⁹⁷ weist jedoch eine um den Faktor 6 höhere Permeanz auf. Zusätzlich zu der höheren Oberflächenporosität kann auch die gleichmäßigere Beschichtung der Porenwände und der Unterstruktur der $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}$ ¹⁹⁷ Membran ein Grund für die unterschiedlichen Permeanz-Werte sein. Neben der Skalierbarkeit der Ausgangsmembran sowie der Homogenität der aufgetragenen Al_2O_3 -Beschichtung, ist auch die vergleichsweise hohe Permeanz ein Grund dafür, dass für die Trennversuche von Emulsionen funktionalisierte $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}$ ¹⁹⁷ Membranen zum Einsatz kommen.

Tabelle 6.7. Übersicht über die Eigenschaften der unbeschichteten und der Al_2O_3 -beschichteten Membranen aus $\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ²⁵², $\text{PS}_{83,7}\text{-}b\text{-P4VP}_{16,3}$ ¹¹³ und $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}$ ¹⁹⁷: Angegeben sind jeweils die aus der Bildanalyse erhaltenen Werte für die Dicke der Blockcopolymerschicht, den mittleren Porendurchmesser und die Oberflächenporosität sowie die Permeanz (gemessen bei 1 bar Transmembrandruck im „Dead-End“ Betrieb; initial und nach 2 h).

Membran	Dicke [μm]*	Poren- durchmesser [nm]*	Oberflächen- porosität [%]*	Permeanz [$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$]	
				initial	nach 2 h
$\text{PS}_{79,8}\text{-}b\text{-P4VP}_{20,2}$ ²⁵²	43	65±5	40	2008±60	1938±60
+ 10 nm Al_2O_3	42	36±5	11	107±10	73±10
+ 20 nm Al_2O_3	42	15±5	3	75±10	48±13
$\text{PS}_{83,7}\text{-}b\text{-P4VP}_{16,3}$ ¹¹³	54	37±3	25	106±10	97±10
+ 10 nm Al_2O_3	53	10±5	≤2	≤10	≤10
+ 20 nm Al_2O_3	55	≤10	≤2	≤10	≤10
$\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}$ ¹⁹⁷	32	50±2	36	1360±25	1238±20
+ 10 nm Al_2O_3	33	31±4	17	675±40	600±30

* Die Bestimmung erfolgte durch Bildanalyse der REM-Aufnahmen mit der Software ImageJ.

6.2.2.3 Foulingverhalten bei der Trennung von Emulsionen aus Dodecan und Wasser

Die Reinigung von Wasserströmen, welche emulgiertes Öl enthalten, ist eine wichtige Anwendung von Ultrafiltrationsmembranen. Dabei ist Fouling, verursacht durch die Ablagerung von Öl auf der Membranoberfläche, ein wesentlicher Faktor. Im Fall der Reinigung von Flüssigkeitsströmen, die emulgiertes Wasser enthalten, führt hingegen die Ablagerung

von Wasser auf der Membranoberfläche zu einer Abnahme der Permeanz. Durch die gezielte Funktionalisierung der Membran können die Wechselwirkungen zwischen der emulgierten Phase und dem Membranmaterial und folglich auch das Foulingverhalten beeinflusst werden.^[166] Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen belegen, dass durch die aufgetragenen Funktionalisierungen diese Wechselwirkungen verringert werden (s. Abschnitt 6.2.2.3.1). Um diese Ergebnisse zu bestätigen, wurde abschließend das Foulingverhalten der funktionalisierten Blockcopolymermembranen bei der Trennung von Emulsionen untersucht. Als Modellsubstanz für eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit fand dabei Dodecan Anwendung, da sich PS-*b*-P4VP Membranen stabil gegen Dodecan zeigen und der niedrige Dampfdruck des Dodecans den Effekt der Zusammensetzungsveränderung während der Versuche verringert.

Die mit dem hydrophoben F-Silan funktionalisierte Membran wurde für die Trennung von stabilisierten Wasser-in-Dodecan-Emulsionen verwendet (Emulgator PS80/SPAN®80). Zunächst wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten die reine Dodecan-Permeanz der Membran ermittelt. Während der darauffolgenden Untersuchung der Separationsleistung wurde neben der Permeanz auch der Wasseranteil im Permeat mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt (s. „Experimenteller Teil“, Abschnitt 3.2.14). Abbildung 6.19a zeigt die zeitabhängige Permeanz der PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran und Abbildung 6.19b die Permeanz der mit 10 nm Al₂O₃ und F-Silan funktionalisierten PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran.

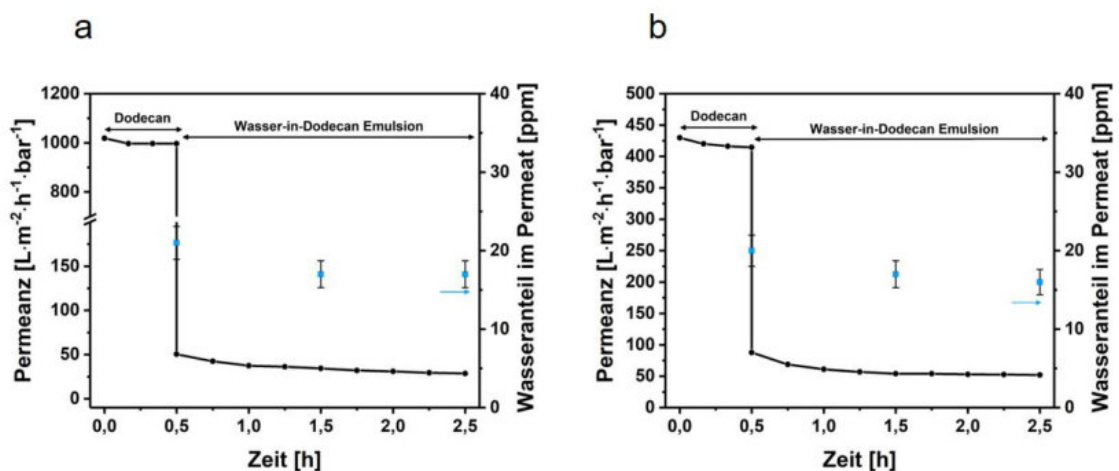


Abbildung 6.19. Zeitabhängige Permeanz, gemessen bei 1 bar Transmembrandruck im „Dead-End“ Betrieb einer (a) PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran und einer (b) mit 10 nm Al₂O₃ und F-Silan funktionalisierten PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran; zunächst erfolgte die Bestimmung der Dodecan-Permeanz für 30 min, dann wurde das Dodecan gegen eine Wasser-in-Dodecan-Emulsion (Massenanteil Wasser 1%, Emulgator PS80/SPAN®80) ausgetauscht.

Für beide Membranen wird über den ersten Messzeitraum eine konstante Dodecan-Permeanz beobachtet. Dies beweist die Stabilität der Membranen und der aufgetragenen Funktionalisierungen gegenüber Dodecan. Die im Vergleich zur Wasser-Permeanz (s. Tabelle 6.7) niedrigere Dodecan-Permeanz ist auf die höhere Viskosität von Dodecan ($\eta_{\text{Dodecan, 25 °C}} = 1,3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) im Vergleich zu jener von Wasser ($\eta_{\text{Wasser, 25 °C}} = 0,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) zurückzuführen (Faktor 1,4).^[167] Wie sich von dem Gesetz von Hagen-Poiseuille (Gleichung 2.10) und der Carman-Kozeny-Gleichung (Gleichung 2.11) ableitet, ist die Permeanz einer Membran umgekehrt proportional zu der Viskosität des Permeats. In Übereinstimmung damit ist die Dodecan-Permeanz um den Faktor 1,4 geringer als die Wasser-Permeanz der entsprechenden Membran (vgl. Abbildung 6.19 & Abbildung 6.20). Die Permeanz-Werte beider Membranen nehmen nach dem Austausch des Dodecans gegen die Wasser-in-Dodecan-Emulsion (Massenanteil Wasser $w=1\%$) zunächst stark ab und erreichen anschließend Werte, die über den weiteren Messzeitraum konstant bleiben. Hierbei ist es entscheidend, dass eine Veränderung der Feed-Zusammensetzung während der Messung vernachlässigbar ist, da ein Feed-Volumen gewählt wurde, welches deutlich größer ist als das Permeat-Volumen (Verhältnis circa 1:100). Die Feed-Lösung wurde während der Untersuchung stetig durchmischt. Der für beide Membranen beobachtete Abfall der Permeanz ist insbesondere auf die Ansammlung von Wassertropfen auf der Membran und auf die Konzentrationspolarisation zurückzuführen. Mit dem Fortschreiten der Messung stellt sich aufgrund der stetigen Durchmischung ein Gleichgewicht zwischen der Ablagerung von Wassertropfen auf der Oberfläche und der Re-Emulgierung dieser Tropfen ein. Es resultiert eine konstante Permeanz.^[166] Nach einer Messzeit von 2 h (nach der Zugabe der Emulsion) wird für die unfunktionalisierte $\text{PS}_{76}\text{-}b\text{-P4VP}_{24}$ ¹⁹⁷ Membran eine Permeanz von $29 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ beobachtet. Die funktionalisierte Membran zeigt eine Permeanz von $53 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. Die Abnahme der Permeanz infolge der Ansammlung von Wasser auf der Membran konnte durch die Funktionalisierung verringert werden. Dies spiegelt sich auch in den Fouling-Kennwerten $R_f = 97\%$ (unfunktionalisiert) und $R_f = 86\%$ (funktionalisiert) wieder (Berechnung s. Abschnitt 3.2.13). Diese Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus den Kontaktwinkelmessungen. Der Wasseranteil im Permeat ist unabhängig von der Funktionalisierung. Da der Anteil im Permeat unterhalb des Löslichkeitswertes von Wasser in Dodecan liegt, weist dies auf ein nicht erreichtes Gleichgewicht hin.^[168]

Die mit dem hydrophilen i-Silan funktionalisierte Membran wurde für die Trennung von stabilisierten Dodecan-in-Wasser-Emulsionen verwendet (Emulgator SDS). Zunächst wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten die Wasser-Permeanz der Membran bestimmt. Während der darauffolgenden Untersuchung der Separationsleistung wurde neben der Permeanz auch der Dodecananteil im Permeat ermittelt (s. Abbildung 6.20). Diese Bestimmung erfolgte mittels

DSC-Messung unter Auswertung der Schmelzenthalpie des Dodecans (s. Abschnitt 3.2.3 und 10.7). Die Bestimmungsgrenze dieser Methode liegt bei 100 ppm.

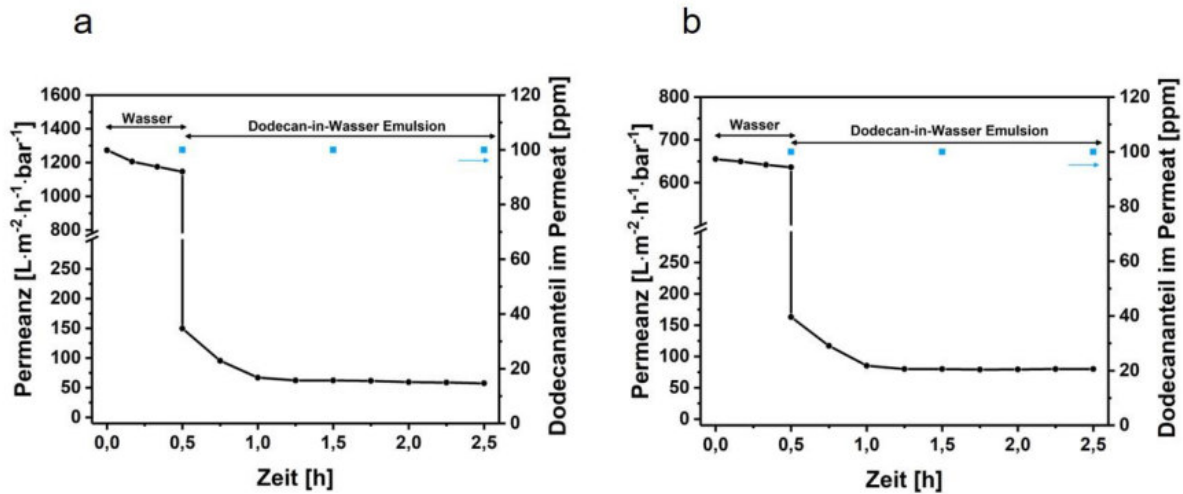


Abbildung 6.20. Zeitabhängige Permeanz, gemessen bei 1 bar Transmembrandruck im „Dead-End“ Betrieb einer (a) PS₇₆-b-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran und einer (b) mit 10 nm Al₂O₃ und i-Silan funktionalisierten PS₇₆-b-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran; zunächst erfolgte die Bestimmung der Wasser-Permeanz für 30 min, dann wurde das Wasser gegen eine Dodecan-in-Wasser-Emulsion (Massenanteil Dodecan 1%, Emulgator SDS) ausgetauscht.

Auch für die Trennversuche von Dodecan-in-Wasser-Emulsionen wurde das Feed-Volumen so gewählt, dass eine Veränderung dessen Zusammensetzung im Verlauf der Untersuchung zu vernachlässigen ist. Die Feed-Lösung wurde während der Untersuchung stetig durchmischt. Nach dem Austausch des Wassers gegen die Dodecan-in-Wasser-Emulsion (Massenanteil Dodecan $w=1\%$) nehmen die Permeanz-Werte beider Membranen ab. So fällt die Permeanz der PS₇₆-b-P4VP₂₄¹⁹⁷ Membran nach der Zugabe der Emulsionen auf $57 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, während für die mit Al₂O₃ und i-Silan funktionalisierte Membran eine Permeanz von $80 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ beobachtet wird. Der Abfall der Permeanz ist insbesondere auf die Ansammlung von Dodecantropfen auf der Membran und auf die Konzentrationspolarisation zurückzuführen. Mit dem Fortschreiten der Messung stellt sich aufgrund der stetigen Durchmischung ein Gleichgewicht zwischen der Ablagerung von Dodecantropfen auf der Oberfläche und der Re-Emulgierung dieser Tropfen ein. Es resultiert für beide Membranen eine konstante Permeanz.^[166]

Die Abnahme der Permeanz infolge der Ansammlung von Dodecan auf der Membranoberfläche konnte durch die Funktionalisierung verringert werden. Dies spiegelt sich auch in den Fouling-Kennwerten $R_f=94\%$ (unfunktionalisiert) und $R_f=86\%$ (funktionalisiert) wieder (Berechnung des Kennwerts s. Abschnitt 3.2.13). Diese Ergebnisse bestätigen zudem die Erkenntnisse aus den Kontaktwinkelmessungen.

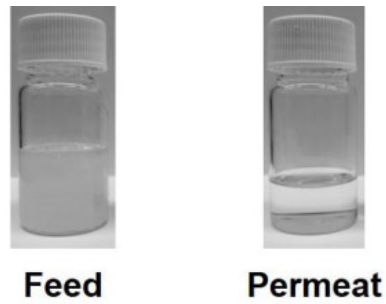


Abbildung 6.21. Foto der für die Trennversuche als Feed verwendeten Dodecan-in-Wasser-Emulsion (mit SDS stabilisiert) und des Permeats aus dem Trennversuch mit einer i-Silan und Al_2O_3 funktionalisierten Membran.

Unabhängig von der verwendeten Membran wurde der Dodecananteil im Permeat zu ≤ 100 ppm bestimmt. Dies entspricht der Bestimmungsgrenze der verwendeten Methode. Für alle Trennversuche wurde keine Trübung des Permeats beobachtet (s. Abbildung 6.21). Unter Berücksichtigung des Löslichkeitswertes von Dodecan in Wasser ($3,7 \cdot 10^{-3}$ ppm) kann folglich von einem Dodecananteil deutlich unterhalb von 100 ppm ausgegangen werden.^[169]

6.3 Zusammenfassung

Die Postfunktionalisierung von Membranen bietet ein breites Spektrum an Möglichkeiten, die Membraneigenschaften auf spezifische Trennaufgaben anzupassen.

In diesem Zusammenhang wurde eine Postfunktionalisierungsstrategie untersucht, die die Beschichtung einer PS-*b*-P4VP Membran mit einem Azid-funktionalisierten Dopamin-Derivat (Dop-N₃) mit einer darauffolgenden „Click“-Reaktion kombiniert. Die Beschichtung der Membranen mit Poly(Dop-N₃/dopamin) in unterschiedlichen Zusammensetzungen erfolgte unter Erhalt der engen Porengrößenverteilung sowie der Permeanz und der Rückhaltecharakteristik. Im Vergleich zu der unfunktionalisierten Membran konnten die Adsorptionswerte von Rinderserumalbumin und Hämoglobin durch die „Click“-Reaktion mit 1-Nonin um 90% respektive 60% reduziert werden. Hingegen konnte die Proteinadsorption durch die Funktionalisierung mit 3-(Dimethyl(prop-2-in-1-yl)ammonium)-propan-1-sulfonat weniger effektiv gesenkt werden. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeigt die mit 1-Nonin funktionalisierte Membran die besten Antifouling-Eigenschaften.

Als weitere Funktionalisierungsstrategie wurde eine Kombination aus der Atomlagenabscheidung von Aluminiumoxid (Al₂O₃) und einer darauffolgenden Silanisierung der aufgetragenen Oxidschicht untersucht. Auf PS-*b*-P4VP Membranen konnte mittels Atomlagenabscheidung eine Al₂O₃-Schicht variierender Dicke unter Erhalt der engen Porengrößenverteilung aufgebracht werden. Die mikroskopischen Untersuchungen der Membranen zeigen, dass das Al₂O₃ gleichmäßig auf der Membranoberfläche sowie bis zu einer Tiefe von 2 µm auf der Schwammstruktur der Membran abgeschieden wurde. Durch die anschließende Silanisierung der Oxidschicht mit Trichlor(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyl)silan respektive *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamintriessigsäure Trinatriumsalz konnten die Benetzungseigenschaften der Membranen verändert werden. So führt die Funktionalisierung mit einem fluorierten Silan zu einer hydrophoben Oberfläche, während ein ionisches Silan die Hydrophilie der Membranoberfläche erhöht. Gegenüber den unfunktionalisierten Membranen konnte das Antifouling-Verhalten bei der Separation von stabilisierten Emulsionen durch die Funktionalisierungen verbessert werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen zeichnen sich durch eine dünne, trennaktive Schicht mit hoher Porosität und enger Porengrößenverteilung aus, die von einer schwammartigen Unterstruktur gestützt wird. Das enorme Potential dieser Membranen basiert auf einem Rückhalteverhalten mit einem scharfen Molmassengrenzwert und gleichzeitig einer vergleichsweise hohen Permeanz. Die Herstellung der Blockcopolymermembranen beruht, wie erstmals an dem System Poly(styrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) gezeigt, auf der Kombination der Fähigkeit der Blockcopolymeren zur Selbstorganisation und des Vorgangs der Nicht-Lösungsmittel induzierten Phasenseparation (SNIPS).^[4, 5]

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Blockcopolymermembranen mit verbesserter thermischer und chemischer Stabilität, da diese, beispielsweise bei der Reinigung von Ultrafiltrationsmembranen mittels Dampfsterilisation bzw. chemischen Reinigungsmitteln, wichtige Kriterien darstellen.^[127] In diesem Zusammenhang wurden die Systeme Poly(4-methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (P4MS-*b*-P4VP) und Poly(α -methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PaMS-*b*-P4VP) untersucht. Durch die Optimierung der Prozessparameter der Membranherstellung, darunter die Lösungsmittelzusammensetzung und der Polymeranteil in der Membranziehlösung sowie die Abdampfzeit, konnten aus beiden Polymersystemen isoporöse Blockcopolymermembranen hergestellt werden. In Übereinstimmung mit den Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Polymerblöcke wurde für Membranen aus P4MS-*b*-P4VP eine Stabilität der Membranstruktur bis 110 °C gefunden, während Membranen aus PaMS-*b*-P4VP bis zu einer Temperatur von 150 °C stabil sind. Weiterhin sind die entwickelten Membranen aus PaMS-*b*-P4VP auch nach der Temperaturbehandlung (150 °C) für Wasser permeabel. Im Vergleich zu PS-*b*-P4VP Membranen, die bis zu einer Temperatur von 100 °C stabil sind, konnte die thermische Stabilität deutlich verbessert werden. Zudem zeigen sich die Membranen aus P4MS-*b*-P4VP und PaMS-*b*-P4VP stabil gegenüber 2-Propanol, welches im Rahmen der Arbeit als Modellschubstanz für einen chemischen Reiniger dient.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Replizierung von Membranstrukturen. In dem ersten Schritt dieses zweistufigen Prozesses wurden unter Verwendung von Fieldschem Metall, einer niedrigschmelzenden Legierung, Negativ-Strukturen von Kernspurmbranen mit Porengrößen zwischen 200 nm und 50 nm hergestellt. Auch von der oberflächlichen Porenstruktur einer PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembran konnten auf diese Weise Negativ-Strukturen erzeugt werden. Dabei ist die schlechte Benetzbarkeit des porenformenden P4VP-Blocks der PS-*b*-P4VP Membran mit dem flüssigen Metall ein Grund dafür, dass unter gleichen

Versuchsbedingungen die Ausprägung der Negativ-Strukturen geringer war als bei Kernspurmembranen mit gleicher Porengröße. Unter Verwendung der Negative aus Fieldschem Metall konnten Replikate, insbesondere der Kernspurmembran, aus Epoxidharz hergestellt werden. Zwischen der ursprünglichen Membran und dem Replikat wurde eine hohe Übereinstimmung hinsichtlich der Porendimensionen und -dichte gefunden.

Diese vielversprechenden Ergebnisse zeigen das Potential und gleichzeitig die Komplexität des Replikationsansatzes zur Herstellung von Membranen. Speziell die Negativ-Erzeugung von integral-asymmetrischen (Blockcopolymer-)Membranen erfordert weitere Untersuchungen. So könnte die Verwendung einer Blockcopolymermembran mit einem porenformenden Block, der von dem flüssigen Metall in einem stärkeren Ausmaß benetzt wird, ein vollständiges Abbildungsergebnis begünstigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem zwei Strategien zur Postfunktionalisierung von PS-*b*-P4VP Blockcopolymermembranen untersucht.

So konnten durch die Kombination einer Polydopamin-basierten Beschichtung mit einer anschließenden „Click“-Reaktion die Protein-Membran-Wechselwirkungen beeinflusst werden. Für die funktionalisierten Membranen wurden verbesserte Antifouling-Eigenschaften beobachtet.

Die Silanisierung einer zuvor mittels Atomlagenabscheidung auf die Membran aufgetragenen Al₂O₃-Schicht führt zu einer veränderten Benetzbarkeit und einem veränderten Foulingverhalten während der Trennung von Emulsionen. Die Atomlagenabscheidung stellt eine vielversprechende Postfunktionalisierungsmethode dar, da eine Vielzahl von Materialien in homogenen, wenige Nanometer dicken Schichten auf die Membran aufgebracht werden können. Aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen könnte die Leistungsfähigkeit der Membranen, beispielsweise durch die Reduktion der Schichtdicke des applizierten Materials, weiter gesteigert werden.

8. Abstract

Integral asymmetric block copolymer membranes reveal a thin, isoporous separation layer that is supported by a mechanically stable spongy substructure. The tremendous potential of block copolymer membranes is based on the combination of a sharp molecular weight cut-off with a high permeance. As initially demonstrated with poly(styrene)-*block*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP), isoporous membranes can be prepared by combining the block copolymers' ability to self-assemble with the non-solvent induced phase separation process in an one-step process.^[4, 5]

One aim of this thesis was the development of block copolymer membranes with enhanced thermal stability. In this, the potential of two polymers, poly(4-methylstyrene)-*block*-poly(4-vinylpyridine) (P4MS-*b*-P4VP) and poly(α -methylstyrene)-*block*-poly(4-vinylpyridine) (PaMS-*b*-P4VP), to form thermally stable membranes was investigated. By optimizing the casting parameters (*e.g.*, solvent composition, polymer concentration and evaporation time) isoporous, integral asymmetric membranes were obtained from both block copolymers. In good agreement with the glass transition temperature of the respective matrix forming block, P4MS-*b*-P4VP membranes show a thermal stability up to 110 °C, while membranes prepared from PaMS-*b*-P4VP were stable up to 150 °C. Furthermore, PaMS-*b*-P4VP membranes still show a water permeance after the treatment at 150 °C. Compared to PS-*b*-P4VP membranes, the P4MS-*b*-P4VP and PaMS-*b*-P4VP membranes show an enhanced thermal stability. High thermally stable membranes are essential for applications where membrane cleaning is performed via steam sterilization.^[127]

Another aim of the presented work was the replication of membrane structures. In the first step of this two-step procedure, negative structures of track-etched membranes were successfully created by applying a low melting alloy (Field's Metal). By using this metal, also negative structures from the very top layer of PS-*b*-P4VP membranes were prepared. Here, the comparably poor wetting of the pore forming P4VP block by the liquid metal was one reason for the fact that structures obtained from track-etched membranes under the same conditions were more distinct. Subsequently, the negative structures, especially those of track-etched membranes, were transferred to an epoxy resin. The membrane structure was successfully replicated. Pore dimensions and pore density of the replica are in good agreement with the parameters of the original membrane. These results highlight potential as well as complexity of the replication approach. Particularly the preparation of negative structure from asymmetric (block copolymer) membranes requires further investigation. The usage of a block copolymer

membrane with a pore forming block that is sufficiently wetted by Field's Metal might be a possibility.

Additionally, two postfunctionalization strategies for PS-*b*-P4VP block copolymer membranes were investigated.

By combining a polydopamine-based coating with a subsequent „Click“-reaction, the protein-membrane interactions become adjustable. Furthermore, the functionalized membranes reveal improved anti-fouling properties.

The silanization of an Al₂O₃ layer, that was previously applied on the membrane via atomic layer deposition (ALD), enables control of the wetting and fouling behavior during the separation of emulsions. ALD is a promising postfunctionalization method, since different materials can be applied as a homogenous layer with a thickness of several nanometers. Based on the obtained results, the performance of the membranes may be improved further by reducing the thickness of the applied material.

9. Literaturverzeichnis

1. Chen, B. and Kan, H. Air pollution and population health: a global challenge. *Environmental Health and Preventive Medicine* **2008**, *13*, 94-101.
2. Berg, J.M., Stryer, L., and Tymoczko, J.L., *Stryer Biochemie*, 7. Auflage, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg **2013**.
3. Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer* **2006**, *47*, 2217-2262.
4. Abetz, V. Isoporous block copolymer membranes. *Macromolecular Rapid Communication* **2015**, *36*, 10-22.
5. Peinemann, K.-V., Abetz, V., and Simon, P.F.W. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nat Mater* **2007**, *6*, 992-996.
6. Nunes, S.P. Block Copolymer Membranes for Aqueous Solution Applications. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2905-2916.
7. Hahn, J., Filiz, V., Rangou, S., Lademann, B., Buhr, K., Clodt, J.I., Jung, A., Abetz, C., and Abetz, V. PtBS-*b*-P4VP and PTMSS-*b*-P4VP Isoporous Integral-Asymmetric Membranes with High Thermal and Chemical Stability. *Macromolecular Materials and Engineering* **2013**, *298*, 1315-1321.
8. Brunacci, A., Cowie, J.M.G., Ferguson, R., Gómez Ribelles, J.L., and Vidaurre Garayo, A. Structural Relaxation in Polystyrene and Some Polystyrene Derivatives. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7976-7988.
9. Mark, J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Inc., New York **1999**.
10. Brandrup, Immergut, and Grulke, *Polymer Handbook*, 4. Auflage, John Wiley & Sons, Inc. , New York **1999**.
11. Phillip, W.A., Dorin, R.M., Werner, J., Hoek, E.M.V., Wiesner, U., and Elimelech, M. Tuning Structure and Properties of Graded Triblock Terpolymer-Based Mesoporous and Hybrid Films. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2892-2900.
12. Jung, A., Filiz, V., Rangou, S., Buhr, K., Merten, P., Hahn, J., Clodt, J.I., Abetz, C., and Abetz, V. Formation of Integral Asymmetric Membranes of AB Diblock and ABC Triblock Copolymers by Phase Inversion. *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 610-615.
13. Schacher, F., Ulbricht, M., and Müller, A.H.E. Self-Supporting, Double Stimuli-Responsive Porous Membranes From Polystyrene-*block*-poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) Diblock Copolymers. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1040-1045.
14. Saleem, S., Rangou, S., Abetz, C., Lademann, B., Filiz, V., and Abetz, V. Block Copolymer Membranes from Polystyrene-*b*-poly(solketal methacrylate) (PS-*b*-PSMA) and Amphiphilic Polystyrene-*b*-poly(glyceryl methacrylate) (PS-*b*-PGMA). *Polymers* **2017**, *9*, 216.
15. Spontak, R.J. and Patel, N.P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2000**, *5*, 333-340.
16. Kim, H.-C., Park, S.-M., and Hinsberg, W.D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 146-177.
17. Szwarc, M., Levy, M., and Milkovich, R. Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 2656-2657.
18. Szwarc, M. 'Living' Polymers. *Nature* **1956**, *178*, 1168.

19. Feng, H., Lu, X., Wang, W., Kang, N.-G., and Mays, J. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers* **2017**, *9*, 494.
20. ten Brinke, G., *Phase Segregation/Polymer Blends/Microphase Separation*, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski and M. Möller, Editors. 2012, Elsevier: Amsterdam. p. 287-313.
21. Flory, P.J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 51-61.
22. Huggins, M.L. Solutions of Long Chain Compounds. *The Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 440-440.
23. Bates, F.S. Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science* **1991**, *251*, 898.
24. Tambasco, M., Lipson, J.E.G., and Higgins, J.S. Blend Miscibility and the Flory-Huggins Interaction Parameter: A Critical Examination. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4860-4868.
25. Abetz, V. and Boschetti-de-Fierro, A., *Block Copolymers in the Condensed State*, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski and M. Möller, Editors. 2012, Elsevier: Amsterdam. p. 3-44.
26. Matsen, M.W. and Bates, F.S. Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*, 2436-2448.
27. Hadjichristidis, N., Pispas, S., and Floudas, G., *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey **2003**.
28. Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602-1617.
29. Yerukhimovich, I.Y. Fluctuations and the formation of domain structure in heteropolymers. *Polymer Science U.S.S.R.* **1982**, *24*, 2223-2241.
30. Almdal, K., Rosedale, J.H., Bates, F.S., Wignall, G.D., and Fredrickson, G.H. Gaussian- to stretched-coil transition in block copolymer melts. *Physical Review Letters* **1990**, *65*, 1112-1115.
31. Matsen, M.W. and Schick, M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Physical Review Letters* **1994**, *72*, 2660-2663.
32. Melenkevitz, J. and Muthukumar, M. Density functional theory of lamellar ordering in diblock copolymers. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4199-4205.
33. Meier, D.J. Theory of Block Copolymers. I. Domain Formation in A-B Block Copolymers *Journal of Polymer Science Part C* **1969**, *26*, 81-98
34. Helfand, E. Block Copolymer Theory. III. Statistical Mechanics of the Microdomain Structure. *Macromolecules* **1975**, *8*, 552-556.
35. Helfand, E. and Wasserman, Z.R. Block Copolymer Theory. 5. Spherical Domains. *Macromolecules* **1978**, *11*, 960-966.
36. Semenov, A.N. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts *Sov. Phys. JETP* **1985**, *61*, 733.
37. Chen, Y. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering* **2015**, *135*, 57-72.
38. Rogers, J.A. and Nuzzo, R.G. Recent progress in soft lithography. *Materials Today* **2005**, *8*, 50-56.
39. Acikgoz, C., Hempenius, M.A., Huskens, J., and Vancso, G.J. Polymers in conventional and alternative lithography for the fabrication of nanostructures. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 2033-2052.
40. Schmid, H. and Michel, B. Siloxane Polymers for High-Resolution, High-Accuracy Soft Lithography. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3042-3049.

41. Williams, S.S., Retterer, S., Lopez, R., Ruiz, R., Samulski, E.T., and DeSimone, J.M. High-Resolution PFPE-based Molding Techniques for Nanofabrication of High-Pattern Density, Sub-20 nm Features: A Fundamental Materials Approach. *Nano Letters* **2010**, *10*, 1421-1428.
42. Campos, L.M., Meinel, I., Guino, R.G., Schierhorn, M., Gupta, N., Stucky, G.D., and Hawker, C.J. Highly Versatile and Robust Materials for Soft Imprint Lithography Based on Thiol-ene Click Chemistry. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3728-3733.
43. Love, J.C., Wolfe, D.B., and Whitesides, G.M., *Nanostructures Replicated by Polymer Molding*, in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004, CRC Press.
44. Suh, K., Jeong, H., Park, J., Lee, S., and Kim, J. Fabrication of high aspect ratio nanostructures using capillary force lithography. *Korean J. Chem. Eng.* **2006**, *23*, 678-682.
45. Chou, S.Y., Krauss, P.R., Zhang, W., Guo, L., and Zhuang, L. Sub-10 nm imprint lithography and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1997**, *15*, 2897-2904.
46. Bang, J., Jeong, U., Ryu, D.Y., Russell, T.P., and Hawker, C.J. Block Copolymer Nanolithography: Translation of Molecular Level Control to Nanoscale Patterns. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4769-4792.
47. Hsueh, H.-Y., Huang, Y.-C., Ho, R.-M., Lai, C.-H., Makida, T., and Hasegawa, H. Nanoporous Gyroid Nickel from Block Copolymer Templates via Electroless Plating. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3041-3046.
48. Nguyen, T.H., Vayer, M., Grosso, D., Amenitsch, H., and Sinturel, C. Using Sol–Gel Replications to Assess the Porosity of Block-Copolymer Derived Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 5295-5302.
49. Thurn-Albrecht, T., Schotter, J., Kästle, G.A., Emley, N., Shibauchi, T., Krusin-Elbaum, L., Guarini, K., Black, C.T., Tuominen, M.T., and Russell, T.P. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates. *Science* **2000**, *290*, 2126.
50. Vukovic, I., Punzhin, S., Vukovic, Z., Onck, P., De Hosson, J.T.M., ten Brinke, G., and Loos, K. Supramolecular Route to Well-Ordered Metal Nanofoams. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6339-6348.
51. Park, M., Harrison, C., Chaikin, P.M., Register, R.A., and Adamson, D.H. Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of $\sim 10^{11}$ Holes in 1 Square Centimeter. *Science* **1997**, *276*, 1401.
52. Gu, X., Gunkel, I., and Russell, T.P. Pattern transfer using block copolymers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2013**, 371.
53. Zhou, C., Segal-Peretz, T., Oruc, M.E., Suh, H.S., Wu, G., and Nealey, P.F. Fabrication of Nanoporous Alumina Ultrafiltration Membrane with Tunable Pore Size Using Block Copolymer Templates. *Advanced Functional Materials* **2017**, *27*, 1701756.
54. Gu, Y., Werner, J.G., Dorin, R.M., Robbins, S.W., and Wiesner, U. Graded porous inorganic materials derived from self-assembled block copolymer templates. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5826-5834.
55. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2. Auflage, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London **1996**.
56. Pinnau, I. and Freeman, B.D., *Formation and Modification of Polymeric Membranes: Overview*, in *Membrane Formation and Modification*. 1999, American Chemical Society. p. 1-22.

57. Melin, T. and Rautenbach, R., *Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg **2007**.
58. Miller, D.J., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., Paul, D.R., and Freeman, B.D. Surface Modification of Water Purification Membranes. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 4662-4711.
59. Peinemann, K.V. and Nunes, S.P., *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, in *Membranen*, K. Ohlrogge and K. Ebert, Editors. 2006, Wiley-VCH: Weinheim. p. 566.
60. Smolders, C.A., Reuvers, A.J., Boom, R.M., and Wienk, I.M. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. *Journal of Membrane Science* **1992**, *73*, 259-275.
61. Yang, S.Y., Ryu, I., Kim, H.Y., Kim, J.K., Jang, S.K., and Russell, T.P. Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration of Viruses. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 709-712.
62. Rao, J., De, S., and Khan, A. Synthesis and self-assembly of dynamic covalent block copolymers: towards a general route to pore-functionalized membranes. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 3427-3429.
63. Lazzari, M. and López-Quintela, M.A. Block Copolymers as a Tool for Nanomaterial Fabrication. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1583-1594.
64. Phillip, W.A., Hillmyer, M.A., and Cussler, E.L. Cylinder Orientation Mechanism in Block Copolymer Thin Films Upon Solvent Evaporation. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7763-7770.
65. Rangou, S., Buhr, K., Filiz, V., Clodt, J.I., Lademann, B., Hahn, J., Jung, A., and Abetz, V. Self-organized isoporous membranes with tailored pore sizes. *Journal of Membrane Science* **2014**, *451*, 266-275.
66. Radjabian, M., Abetz, C., Fischer, B., Meyer, A., and Abetz, V. Influence of Solvent on the Structure of an Amphiphilic Block Copolymer in Solution and in Formation of an Integral Asymmetric Membrane. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 31224-31234.
67. Oss-Ronen, L., Schmidt, J., Abetz, V., Radulescu, A., Cohen, Y., and Talmon, Y. Characterization of Block Copolymer Self-Assembly: From Solution to Nanoporous Membranes. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9631-9642.
68. Stegelmeier, C., Filiz, V., Abetz, V., Perlich, J., Fery, A., Ruckdeschel, P., Rosenfeldt, S., and Förster, S. Topological Paths and Transient Morphologies during Formation of Mesoporous Block Copolymer Membranes. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5566-5577.
69. Hahn, J., Filiz, V., Rangou, S., Clodt, J., Jung, A., Buhr, K., Abetz, C., and Abetz, V. Structure formation of integral-asymmetric membranes of polystyrene-*block*-Poly(ethylene oxide). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2013**, *51*, 281-290.
70. Radjabian, M., Koll, J., Buhr, K., Vainio, U., Abetz, C., Handge, U.A., and Abetz, V. Tailoring the morphology of self-assembled block copolymer hollow fiber membranes. *Polymer* **2014**, *55*, 2986-2997.
71. Nunes, S.P., Sougrat, R., Hooghan, B., Anjum, D.H., Behzad, A.R., Zhao, L., Pradeep, N., Pinnau, I., Vainio, U., and Peinemann, K.-V. Ultraporous Films with Uniform Nanochannels by Block Copolymer Micelles Assembly. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8079-8085.
72. Gallei, M., Rangou, S., Filiz, V., Buhr, K., Bolmer, S., Abetz, C., and Abetz, V. The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-*block*-

- poly(4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214*, 1037-1046.
73. Clodt, J.I., Rangou, S., Schröder, A., Buhr, K., Hahn, J., Jung, A., Filiz, V., and Abetz, V. Carbohydrates as Additives for the Formation of Isoporous PS-*b*-P4VP Diblock Copolymer Membranes. *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 190-194.
74. Madhavan, P., Peinemann, K.-V., and Nunes, S.P. Complexation-Tailored Morphology of Asymmetric Block Copolymer Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7152-7159.
75. Radjabian, M. and Abetz, V. Tailored Pore Sizes in Integral Asymmetric Membranes Formed by Blends of Block Copolymers. *Advanced Materials* **2014**, n/a-n/a.
76. Clodt, J.I., Bajer, B., Buhr, K., Hahn, J., Filiz, V., and Abetz, V. Performance study of isoporous membranes with tailored pore sizes. *Journal of Membrane Science* **2015**, *495*, 334-340.
77. Jung, A., Rangou, S., Abetz, C., Filiz, V., and Abetz, V. Structure Formation of Integral Asymmetric Composite Membranes of Polystyrene-*block*-Poly(2-vinylpyridine) on a Nonwoven. *Macromolecular Materials and Engineering* **2012**, *297*, 790-798.
78. Mulvenna, R.A., Weidman, J.L., Jing, B., Pople, J.A., Zhu, Y., Boudouris, B.W., and Phillip, W.A. Tunable nanoporous membranes with chemically-tailored pore walls from triblock polymer templates. *Journal of Membrane Science* **2014**, *470*, 246-256.
79. Sankhala, K., Koll, J., Radjabian, M., Handge, U.A., and Abetz, V. A Pathway to Fabricate Hollow Fiber Membranes with Isoporous Inner Surface. *Advanced Materials Interfaces* **2017**, *4*, 1600991-n/a.
80. Hahn, J., Clodt, J.I., Abetz, C., Filiz, V., and Abetz, V. Thin Isoporous Block Copolymer Membranes: It Is All about the Process. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 21130-21137.
81. Bucher, T., Filiz, V., Abetz, C., and Abetz, V. Formation of Thin, Isoporous Block Copolymer Membranes by an Upscalable Profile Roller Coating Process—A Promising Way to Save Block Copolymer. *Membranes* **2018**, *8*, 57.
82. Sankhala, K., Koll, J., and Abetz, V. Setting the Stage for Fabrication of Self-Assembled Structures in Compact Geometries: Inside-Out Isoporous Hollow Fiber Membranes. *Acs Macro Lett* **2018**, *7*, 840-845.
83. Schöttner, S., Schaffrath, H.-J., and Gallei, M. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-Based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7286-7295.
84. Zhang, Q., Gu, Y., Li, Y.M., Beaucage, P.A., Kao, T., and Wiesner, U. Dynamically Responsive Multifunctional Asymmetric Triblock Terpolymer Membranes with Intrinsic Binding Sites for Covalent Molecule Attachment. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 3870-3876.
85. Wang, J., Rahman, M.M., Abetz, C., Rangou, S., Zhang, Z., and Abetz, V. Novel Post-Treatment Approaches to Tailor the Pore Size of PS-*b*-PHEMA Isoporous Membranes. *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1800435.
86. Akon, H., Noboru, I., and Tsutomu, N. Surface-modified polysulfone hollow fibers. II. Fibers having CH₂CH₂CH₂SO₃⁻ segments and immersed in HCl solution. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *40*, 709-717.
87. Guiver, M.D., Black, P., Tam, C.M., and Deslandes, Y. Functionalized polysulfone membranes by heterogeneous lithiation. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, *48*, 1597-1606.

88. Gancarz, I., Pożniak, G., Bryjak, M., and Tylus, W. Modification of polysulfone membranes 5. Effect of n-butylamine and allylamine plasma. *European Polymer Journal* **2002**, *38*, 1937-1946.
89. Nie, F.-Q., Xu, Z.-K., Ye, P., Wu, J., and Seta, P. Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactive groups: effects of surface-immobilized poly(ethylene glycol)s on anti-fouling properties and blood compatibility. *Polymer* **2004**, *45*, 399-407.
90. Chang, Y., Ko, C.-Y., Shih, Y.-J., Quémener, D., Deratani, A., Wei, T.-C., Wang, D.-M., and Lai, J.-Y. Surface grafting control of PEGylated poly(vinylidene fluoride) antifouling membrane via surface-initiated radical graft copolymerization. *Journal of Membrane Science* **2009**, *345*, 160-169.
91. Hyun, J., Jang, H., Kim, K., Na, K., and Tak, T. Restriction of biofouling in membrane filtration using a brush-like polymer containing oligoethylene glycol side chains. *Journal of Membrane Science* **2006**, *282*, 52-59.
92. Clodt, J.I., Filiz, V., Rangou, S., Buhr, K., Abetz, C., Höche, D., Hahn, J., Jung, A., and Abetz, V. Double Stimuli-Responsive Isoporous Membranes via Post-Modification of pH-Sensitive Self-Assembled Diblock Copolymer Membranes. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 731-738.
93. Lee, H., Dellatore, S.M., Miller, W.M., and Messersmith, P.B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, *318*, 426-430.
94. Liebscher, J., Mrówczyński, R., Scheidt, H.A., Filip, C., Hädade, N.D., Turcu, R., Bende, A., and Beck, S. Structure of Polydopamine: A Never-Ending Story? *Langmuir* **2013**, *29*, 10539-10548.
95. Dreyer, D.R., Miller, D.J., Freeman, B.D., Paul, D.R., and Bielawski, C.W. Elucidating the Structure of Poly(dopamine). *Langmuir* **2012**, *28*, 6428-6435.
96. Ball, V., Frari, D.D., Toniazio, V., and Ruch, D. Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: Insights in the polydopamine deposition mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *386*, 366-372.
97. Kolb, H.C., Finn, M.G., and Sharpless, K.B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004-2021.
98. Meldal, M. and Tornøe, C.W. Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2952-3015.
99. Worrell, B.T., Malik, J.A., and Fokin, V.V. Direct Evidence of a Dinuclear Copper Intermediate in Cu(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloadditions. *Science* **2013**, *340*, 457-460.
100. Bryan, M.C., Fazio, F., Lee, H.-K., Huang, C.-Y., Chang, A., Best, M.D., Calarese, D.A., Blixt, O., Paulson, J.C., Burton, D., Wilson, I.A., and Wong, C.-H. Covalent Display of Oligosaccharide Arrays in Microtiter Plates. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8640-8641.
101. George, S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews* **2009**, *110*, 111-131.
102. Wilson, C.A., Grubbs, R.K., and George, S.M. Nucleation and Growth during Al₂O₃ Atomic Layer Deposition on Polymers. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5625-5634.
103. ZMB Einführung in die Elektronenmikroskopie. *ZMB/ Uni Zürich* **2007**.
104. Vernon-Parry, K.D. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review* **2000**, *13*, 40-44.

105. Vahabi, S., Nazemi Salman, B., and Javanmard, A. Atomic Force Microscopy Application in Biological Research: A Review Study. *Iranian Journal of Medical Sciences* **2013**, *38*, 76-83.
106. Müller, D.J. and Dufrêne, Y.F. Atomic force microscopy: a nanoscopic window on the cell surface. *Trends in Cell Biology* **2011**, *21*, 461-469.
107. Jagtap, R.N. and Ambre, A.H. Overview literature on atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer characterization. *Overview literature on atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer characterization* **2006**, *13*, 368-384.
108. Goldsbury, C.S., Scheuring, S., and Kreplak, L. Introduction to Atomic Force Microscopy (AFM) in Biology. *Current Protocols in Protein Science* **2009**, *58*, 17.7.1-17.7.19.
109. Kim, D.-G., Kang, H., Han, S., and Lee, J.-C. The increase of antifouling properties of ultrafiltration membrane coated by star-shaped polymers. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 8654-8661.
110. Zha, W., Han, C.D., Lee, D.H., Han, S.H., Kim, J.K., Kang, J.H., and Park, C. Origin of the Difference in Order–Disorder Transition Temperature between Polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine) and Polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine) Copolymers. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2109-2119.
111. Yang, H., Ricci, S., and Collins, M. Study of interaction parameters of phase-separated polymer blends by differential scanning calorimetry. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5218-5220.
112. Van Krevelen, D.W. and Te Nijenhuis, K., *Properties of Polymers*, 4. Auflage, Elsevier, Amsterdam **2009**.
113. Li, X.-G., Kresse, I., Springer, J., Nissen, J., and Yang, Y.-L. Morphology and gas permselectivity of blend membranes of polyvinylpyridine with ethylcellulose. *Polymer* **2001**, *42*, 6859-6869.
114. Mangaraj, D., Patra, S., and Rashid, S. Cohesive energy densities of high polymers. Part II. Cohesive energy densities of polyacrylates and polymethacrylates from swelling measurements. *Die Makromolekulare Chemie* **1963**, *65*, 39-46.
115. Chang, L.L. and Woo, E.M. Surface morphology and Flory–Huggins interaction strength in UCST blend system comprising poly(4-methyl styrene) and isotactic polystyrene. *Polymer* **2003**, *44*, 1711-1719.
116. Park, S.-Y., Sul, W.-H., and Chang, Y.-J. A Study on the Selectivity of Toluene/Ethanol Mixtures on the Micellar and Ordered Structures of Poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) Using Small-angle X-ray Scattering, Generalized Indirect Fourier Transform, and Transmission Electron Microscopy. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3757-3764.
117. Yu, H., Qiu, X., Moreno, N., Ma, Z., Calo, V.M., Nunes, S.P., and Peinemann, K.-V. Self-Assembled Asymmetric Block Copolymer Membranes: Bridging the Gap from Ultra- to Nanofiltration. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 13937-13941.
118. Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*, 2. Auflage, CRC Press, Boca Raton **2000**.
119. Ghoshal, T., Chaudhari, A., Cummins, C., Shaw, M.T., Holmes, J.D., and Morris, M.A. Morphological evolution of lamellar forming polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine) copolymers under solvent annealing. *Soft Matter* **2016**, *12*, 5429-5437.
120. Ishizu, K., Ikemoto, T., and Ichimura, A. Cross-linking reaction of poly(4-vinylpyridine) cylindrical microdomains of poly(α -methylstyrene)-*block*-poly(4-vinylpyridine) films and characterization of soluble ribbon-like nanopolymers. *Polymer* **1999**, *40*, 3147-3151.

121. Hashimoto, T., Fujimura, M., and Kawai, H. Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solutions. 5. Molecular-Weight Dependence of Spherical Microdomains. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1660-1669.
122. Bühler, F. and Grönski, W. Calculation of domain sizes in block copolymers with broad interphase. *Die Makromolekulare Chemie* **1987**, *188*, 2995-3004.
123. Bates, F.S., Berney, C.V., and Cohen, R.E. Microphase structure of solvent-cast diblock copolymers and copolymer-homopolymer blends containing spherical microdomains. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1101-1108.
124. Hahn, J., *Darstellung, Entwicklung und Charakterisierung von integral-asymmetrischen Blockcopolymermembranen*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, **2014**
125. Kim, S., Jang, K.-S., Choi, H.-D., Choi, S.-H., Kwon, S.-J., Kim, I.-D., Lim, J., and Hong, J.-M. Porous Polyimide Membranes Prepared by Wet Phase Inversion for Use in Low Dielectric Applications. *International Journal of Molecular Sciences* **2013**, *14*, 8698.
126. Dami, S., Abetz, C., Fischer, B., Radjabian, M., Georgopoulos, P., and Abetz, V. A correlation between structural features of an amphiphilic diblock copolymer in solution and the structure of the porous surface in an integral asymmetric membrane. *Polymer* **2017**.
127. Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Gésan-Guizieu, G., Vincent, A., Boudot, D., and Moulin, P. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review. *Water Research* **2014**, *56*, 325-365.
128. Kim, J.H., Jang, J., and Zin, W.-C. Thickness Dependence of the Glass Transition Temperature in Thin Polymer Films. *Langmuir* **2001**, *17*, 2703-2710.
129. Byuen, I., Park, J., Kim, J., and Kim, B. Fabrication of PDMS Nano-stamp by Replicating Si Nano-moulds Fabricated by Interference Lithography. *Trans Tech Publications* **2012**, *516*, 25-29.
130. Cecchini, M., Signori, F., Pingue, P., Bronco, S., Ciardelli, F., and Beltram, F. High-Resolution Poly(ethylene terephthalate) (PET) Hot Embossing at Low Temperature: Thermal, Mechanical, and Optical Analysis of Nanopatterned Films. *Langmuir* **2008**, *24*, 12581-12586.
131. Starkweather, H.W., Zoller, P., and Jones, G.A. The heat of fusion of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1983**, *21*, 295-299.
132. Budd, P.M., Ghanem, B.S., Makhseed, S., McKeown, N.B., Msayib, K.J., and Tattershall, C.E. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chemical Communications* **2004**, 230-231.
133. Bormashenko, E. Breath-Figure Self-Assembly, a Versatile Method of Manufacturing Membranes and Porous Structures: Physical, Chemical and Technological Aspects. *Membranes* **2017**, *7*, 45.
134. Kouraytem, N., Li, E.Q., and Thoroddsen, S.T. Formation of microbeads during vapor explosions of Field's metal in water. *Physical Review E* **2016**, *93*, 063108.
135. Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin **2008**.
136. Couchman, P.R. and Jesser, W.A. Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals. *Nature* **1977**, *269*, 481.
137. Liu, M. and Wang, R.Y. Size-Dependent Melting Behavior of Colloidal In, Sn, and Bi Nanocrystals. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 16353.
138. Apel, P.Y., Blonskaya, I.V., Dmitriev, S.N., Orelovitch, O.L., and Sartowska, B. Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the "paradoxical" pore shape. *Journal of Membrane Science* **2006**, *282*, 393-400.

139. Lipchitz, A., *Characterization of eutectic In-Bi-Sn alloy (Field's metal) for use in single and two-phase liquid metal flow in natural circulation systems*, Dissertation, University of Ontario Institute of Technology, Ontario, **2015**
140. Eustathopoulos, N. Wetting by Liquid Metals—Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group. *Metals* **2015**, *5*, 350.
141. Yu, H., Qiu, X., Nunes, S.P., and Peinemann, K.-V. Self-Assembled Isoporous Block Copolymer Membranes with Tuned Pore Sizes. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 10072-10076.
142. Khanal, M., Turcheniuk, V., Barras, A., Rosay, E., Bande, O., Siriwardena, A., Zaitsev, V., Pan, G.-H., Boukherroub, R., and Szunerits, S. Toward Multifunctional “Clickable” Diamond Nanoparticles. *Langmuir* **2015**, *31*, 3926-3933.
143. Shchukarev, S.A. and Tolmacheva, T.A. Solubility of oxygen in ethanol — Water mixtures. *J. Struct. Chem.* **1968**, *9*, 16-21.
144. Farley, R. and Saunders, B.R. A general method for functionalisation of microgel particles with primary amines using click chemistry. *Polymer* **2014**, *55*, 471-480.
145. Xu, X.-D., Chen, C.-S., Lu, B., Wang, Z.-C., Cheng, S.-X., Zhang, X.-Z., and Zhuo, R.-X. Modular Synthesis of Thermosensitive P(NIPAAm-co-HEMA)/ β -CD Based Hydrogels via Click Chemistry. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 157-164.
146. Zangmeister, R.A., Morris, T.A., and Tarlov, M.J. Characterization of Polydopamine Thin Films Deposited at Short Times by Autoxidation of Dopamine. *Langmuir* **2013**, *29*, 8619-8628.
147. Shahinpoor, M. Micro-Electro-Mechanics of Ionic Polymeric Gels As Electrically Controllable Artificial Muscles. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **1995**, *6*, 307-314.
148. Huck, W.T.S. Responsive polymers for nanoscale actuation. *Materials Today* **2008**, *11*, 24-32.
149. Terayama, Y., Arita, H., Ishikawa, T., Kikuchi, M., Mitamura, K., Kobayashi, M., Yamada, N.L., and Takahara, A. Chain dimensions in free and immobilized brush states of polysulfobetaine in aqueous solution at various salt concentrations. *Journal of Physics: Conference Series* **2011**, *272*, 012010.
150. Yang, Y.-F., Li, Y., Li, Q.-L., Wan, L.-S., and Xu, Z.-K. Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by grafting zwitterionic polymer for anti-biofouling. *Journal of Membrane Science* **2010**, *362*, 255-264.
151. Shukla, R., Balakrishnan, M., and Agarwal, G.P. Bovine serum albumin-hemoglobin fractionation: significance of ultrafiltration system and feed solution characteristics. *Bioseparation* **2000**, *9*, 7-19.
152. Tsuchida, E., Honda, K., and Sata, H. Reversible oxygenation of heme bound to polyvinylpyridine and polyvinylimidazole. *Biopolymers* **1974**, *13*, 2147-2159.
153. Tsuchida, E., Honda, K., and Hasegawa, E. Complexes between synthetic polymer ligands and ferri- and ferro-protoporphyrin IX. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure* **1975**, *393*, 483-495.
154. Abu-Eittah, R., Mobarak, Z., and El-Lathy, S. Complexes of Iron(III) with Catechol Amines and their Electronic Absorption Spectra. *Journal für Praktische Chemie* **1974**, *316*, 235-240.
155. Liu, J., Xu, H., Tang, X., Xu, J., Jin, Z., Li, H., Wang, S., Gou, J., and Jin, X. Simple and Tunable Surface Coatings via Polydopamine for Modulating Pharmacokinetics, Cell Uptake and Biodistribution of Polymeric Nanoparticles. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 15864-15876.

156. Yang, J., Saggiomo, V., Velders, A.H., Cohen Stuart, M.A., and Kamperman, M. Reaction Pathways in Catechol/Primary Amine Mixtures: A Window on Crosslinking Chemistry. *PLOS ONE* **2016**, *11*, e0166490.
157. Jeyachandran, Y.L., Mielczarski, E., Rai, B., and Mielczarski, J.A. Quantitative and Qualitative Evaluation of Adsorption/Desorption of Bovine Serum Albumin on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2009**, *25*, 11614-11620.
158. Yang, R., Goktekin, E., and Gleason, K.K. Zwitterionic Antifouling Coatings for the Purification of High-Salinity Shale Gas Produced Water. *Langmuir* **2015**, *31*, 11895-11903.
159. Jia, P., He, M., Gong, Y., Chu, X., Yang, J., and Zhao, J. Probing the Adjustments of Macromolecules during Their Surface Adsorption. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 6422-6429.
160. Groner, M.D., Fabreguette, F.H., Elam, J.W., and George, S.M. Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 639-645.
161. Al-Shatty, W., Lord, A.M., Alexander, S., and Barron, A.R. Tunable Surface Properties of Aluminum Oxide Nanoparticles from Highly Hydrophobic to Highly Hydrophilic. *ACS Omega* **2017**, *2*, 2507-2514.
162. Debrassi, A., Roeven, E., Thijssen, S., Scheres, L., de Vos, W.M., Wennekes, T., and Zuilhof, H. Versatile (Bio)Functionalization of Bromo-Terminated Phosphonate-Modified Porous Aluminum Oxide. *Langmuir* **2015**.
163. Ye, W., Xu, Y., Zheng, L., Zhang, Y., Yang, M., and Sun, P. A Nanoporous Alumina Membrane Based Electrochemical Biosensor for Histamine Determination with Biofunctionalized Magnetic Nanoparticles Concentration and Signal Amplification. *Sensors (Basel, Switzerland)* **2016**, *16*, 1767.
164. Gelest, *Silane Coupling Agents*. 2014, Gelest: Morrisville.
165. Nakazumi, T. and Hara, Y. Influence of thickness of alkyl-silane coupling agent coating on separation of small DNA fragments in capillary gel electrophoresis. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2017**, *242*, 012034.
166. Chen, W., Su, Y., Zheng, L., Wang, L., and Jiang, Z. The improved oil/water separation performance of cellulose acetate-graft-polyacrylonitrile membranes. *Journal of Membrane Science* **2009**, *337*, 98-105.
167. Caudwell, D.R., Trusler, J.P.M., Vesovic, V., and Wakeham, W.A. The Viscosity and Density of n-Dodecane and n-Octadecane at Pressures up to 200 MPa and Temperatures up to 473 K. *International Journal of Thermophysics* **2004**, *25*, 1339-1352.
168. Schatzberg, P. Solubilities of water in several normal alkanes from C7 to C16. *The Journal of Physical Chemistry* **1963**, *67*, 776-779.
169. Sutton, C. and Calder, J.A. Solubility of higher-molecular-weight normal-paraffins in distilled water and sea water. *Environmental Science & Technology* **1974**, *8*, 654-657.
170. Pospiech, D., Gottwald, A., Jehnichen, D., Friedel, P., John, A., Harnisch, C., Voigt, D., Khimich, G., and Bilibin, A.Y. Determination of interaction parameters of block copolymers containing aromatic polyesters from solubility parameters obtained from solution viscosities. *Colloid and Polymer Science* **2002**, *280*, 1027-1037.

10. Anhang

10.1 Auflistung der verwendeten Gefahrenstoffe nach GHS

Chemikalien	GHS Symbol	H-Sätze	P-Sätze
1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan	-	319	280-264-305-351-338-337-313
1,4-Dioxan	02, 07, 08	225-319-335-351	210-280-305+351+338-370+378-403+235
1-Nonin	02, 07	226-315-319-335	261-305+351+338
3-Dimethylamino-1-propin	02, 05, 06	225-302-311-314	210-280-305+351+338-310
6-Bromhexansäure	05	314	280-305+351+338-310
Aceton	02, 07	225-319-336	210-280-304+340 +312-305+351+338-337+313-403+235
Chloroform	06, 08	302-315-319-331-336-351-361d-372	261-281-305+351+338-311
Dichlormethan	07, 08	315-319-335-336-351-371	260-280-305+351+338
Dodecan	08	304	301+310-331
Dopaminhydrochlorid	09	411	-
EPO-TEK® 301, 2-Komponenten	05, 07,	302+312+332	280-302+352-304+340-
Epoxidharz (Part A+B)	09	-315-317-318-411-412	305+351+338-310-333+313-301+310-501-301+330+331-302+352-303+361+353-362+364
Ethylacetat	02, 07	225-319-336	210-305+351+338-370+378-403+235
Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatrium salz-Dihydrat	07, 08	332-373	260
Indium	07	302+312+332-315-319-335	261-280-305+351+338
Indium(III)chlorid	05, 07	302-314	280-305+351+338-310

Chemikalien	GHS Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat	07, 09	302-315-319- 410	273-305+351+338-501
Lithiumchlorid	07	302-315-319	301+312+330- 305+351+338
<i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethylcarbodiimidhydrochlorid	07	302+312+332 -315-319-335	261-280-305+351+338
<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin	05, 06	302-311-314	260-280-301+312+330- 303+361+353- 304+340+310- 305+351+338
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	07, 08	312+332- 319-360D	201-261-280- 305+351+338-308+313
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	02, 07, 08	226- 312+332- 319-360D	201-280-305+351+338- 308+313
<i>N</i> -[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamintrisessigsäure, Trinatriumsalz	-	315-319-335	280-271-261-264-304- 340-312-302-352-362- 363-332- 313-305-351- 338-337-405-501
Natriumazid	06, 08, 09	300+310- 373-410	273-280-301+310+330- 302+352+310-391-501
Natriumdodecylsulfat	02, 05, 07	228- 302+332- 315-318-335- 412	210-261-280- 301+312+330- 305+351+338+310- 370+378
<i>n</i> -Heptan	02, 07, 08, 09	225-304-315- 336-410	210-240-273- 301+330+331-302+352- 403+233
Platin-Divinyltetramethyldisiloxan Komplex, 2% Pt in Xylol	02, 07, 08	226-304- 312+332- 315-319-335- 373	210-260-280-301+310- 305+351+338-370+378
Poly(4-vinylpyridin), $M_w=160000 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	07	315-319-335	261-305+351+338
Propan-1,3-sulton	07, 08	302+312- 319-350	201-280-301+312+330- 305+351+338-308+313
Tetrahydrofuran	02, 07, 08	225-302-319- 335-351	210-280-301+312+330- 305+351+338-370+378- 403+235

Chemikalien	GHS Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Trichlor(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorooctyl)silan	05	314	280-305+351+338-310
Triethylamin	02, 05, 06	225-302- 311+331- 314-335	210-261-280- 303+361+353- 305+351+338-370+378
Zinn	07	319-335	305+351+338

10.2 Berechnung der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$ kann für ein Blockcopolymer mit den Blöcken A und B wie folgt berechnet werden:

$$X_{A,B} = \frac{V_0}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (10.1)$$

Hierbei stellt δ den Löslichkeitsparameter nach Hildebrandt für den jeweiligen Block, V_0 das mittlere Segmentvolumen, M die molare Masse, ρ die Dichte des Homopolymers, R die allgemeine Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) und T die Temperatur (298,15 K) dar ^[170].

Tabelle 10.1. Materialspezifische Konstanten der Polymere PS, P4MS, PaMS und P4VP.

	$M_{A,B} [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\rho_{A,B} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	$V_{0, A,B} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\delta_{A,B} [\text{MPa}^{1/2}]$
PS	104,2	1,05 ^[111]	99,2	18,7 ^[114]
P4MS	118,2	1,04 ^[112]	113,6	19,3 ^[115]
PaMS	118,2	1,07 ^[111]	110,4	18,6 ^[9]
P4VP	105,1	1,15 ^[113]	91,4	21,8 ^[116, 117]

10.3 Berechnung der dreidimensionalen Löslichkeitsparameter nach Hansen

Für Poly(4-methylstyrol) und Poly(α -methylstyrol) sind die dreidimensionalen Löslichkeitsparameter nach Hansen nicht literaturbekannt. Daher wurden sie mit der Methode nach Hoy und mit der Methode nach Hoftyzer-Van Krevelen berechnet.^[112] In Tabelle 4.5 sind Mittelwerte aus den beiden Methoden angegeben.

10.3.1 Methode nach Hoy

$$F_t = \sum F_{t,i} \cdot N_i \quad 10.2$$

$$F_p = \sum F_{p,i} \cdot N_i \quad 10.3$$

$$V = \sum V_i \cdot N_i \quad 10.4$$

$$\Delta_T^{(P)} = \sum \Delta_{T,i}^{(P)} \cdot N_i \quad 10.5$$

$$\alpha(P) = \frac{777 \cdot \Delta_T^{(P)}}{V} \quad 10.6$$

$$\bar{n} = \frac{0,5}{\Delta_T^{(P)}} \quad 10.7$$

$$\delta_t = \frac{F_t + \frac{B}{\bar{n}}}{V} \quad 10.8$$

$$\delta_p = \delta_t \left(\frac{1}{\alpha(P)} \frac{F_p}{F_t + \frac{B}{\bar{n}}} \right)^{0,5} \quad 10.9$$

$$\delta_h = \delta_t \left(\frac{\alpha(P) - 1}{\alpha(P)} \right)^{0,5} \quad 10.10$$

$$\delta_d = (\delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2)^{0,5} \quad 10.11$$

P4MS				
	$F_{t,i} [(MJ \cdot m^{-3})^{0,5} \cdot mol^{-1}]$	$F_{p,i}$	$\Delta_{T,i}$	$V_i [cm^3 \cdot mol^{-1}]$
-CH ₃	303,5	0	0,022	21,55
-CH ₂ -	269,0	0	0,020	15,55
>CH-	176,0	0	0,013	9,56
4 CH _{aromatisch}	241,0	62,5	0,018	13,42
2 C _{aromatisch}	201,0	65,0	0,015	7,42
B	277,0			
	$\delta_t = 19,1$	$\delta_d = 16,9$	$\delta_p = 7,7$	$\delta_h = 4,5$

PaMS				
	$F_{t,i} [(MJ \cdot m^{-3})^{0,5} \cdot mol^{-1}]$	$F_{p,i}$	$\Delta_{T,i}$	$V_i [cm^3 \cdot mol^{-1}]$
-CH ₃	303,5	0	0,022	21,55
-CH ₂ -	269,0	0	0,020	15,55
>C<	65,5	0	0,04	7,42
5 CH _{aromatisch}	241,0	62,5	0,018	13,42
C _{aromatisch}	201,0	65,0	0,015	7,42
B	277,0			
	$\delta_t = 18,0$	$\delta_d = 14,8$	$\delta_p = 6,8$	$\delta_h = 7,7$

10.3.2 Methode nach Hoftyzer-Van Krevelen

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad 10.12$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad 10.13$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad 10.14$$

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad 10.15$$

P4MS

	$F_{di} [(MJ \cdot m^{-3})^{0,5} \cdot mol^{-1}]$	$F_{pi} [(MJ \cdot m^{-3})^{0,5} \cdot mol^{-1}]$	$E_{hi} [J \cdot mol^{-1}]$
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>CH-	80	0	0
<i>p</i> -C ₆ H ₄	1270	110	0
V	113,6 cm ³ ·mol ⁻¹		
$\delta = 18,0$	$\delta_d = 18,0$	$\delta_p = 0,97$	$\delta_h = 0$

PaMS

	$F_{di} [(MJ \cdot m^{-3})^{0,5} \cdot mol^{-1}]$	$F_{pi} [(MJ \cdot m^{-3})^{0,5} \cdot mol^{-1}]$	$E_{hi} [J \cdot mol^{-1}]$
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>C<	-70	0	0
-C ₆ H ₅	1430	110	0
V	110,4 cm ³ ·mol ⁻¹		
$\delta = 18,8$	$\delta_d = 18,7$	$\delta_p = 1,0$	$\delta_h = 0$

10.4 Übersicht über die Herstellungsparameter der Blockcopolymermembranen

10.4.1 Membranen aus dem Kapitel „Isoporöse, integral-asymmetrische Blockcopolymermembranen aus Poly(4-methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin) und Poly(α -methylstyrol)-*block*-poly(4-vinylpyridin)“

Herstellungsparameter der P4MS_{80,5}-*b*-P4VP_{19,5}⁸³ Blockcopolymermembranen

Membranen aus Abbildung 4.6

Polymer: P4MS _{80,5} - <i>b</i> -P4VP _{19,5} ⁸³	Spaltbreite: 200 μ m
Massenanteil Polymer: 26,0%	T _{Luft} = 21,3 °C
Massenanteil DMF: 15,0%	T _{Wasser} = 3,0 °C
Massenanteil Dioxan: 42,5%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 30,7%
Massenanteil THF: 42,5%	
	Abdampfzeit
Abbildung 4.6a	5
Abbildung 4.6b	10
Abbildung 4.6c	15

Polymer: P4MS _{80,5} - <i>b</i> -P4VP _{19,5} ⁸³	Spaltbreite: 200 μ m
Massenanteil Polymer: 24%	T _{Luft} = 21,2 °C
Massenanteil DMF: 10%	T _{Wasser} = 3,0 °C
Massenanteil Dioxan: 45%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 30,5%
Massenanteil THF: 45%	
	Abdampfzeit
Abbildung 4.6d	6
Abbildung 4.6e	10
Abbildung 4.6f	15

Membranen aus Abbildung 4.7

Polymer: P4MS _{80,5} - <i>b</i> -P4VP _{19,5} ⁸³	Abdampfzeit: 10 s
Massenanteil Polymer: 24%	T _{Luft} = 21,3 °C
Massenanteil DMF: 10%	T _{Wasser} = 3,0 °C
Massenanteil Dioxan: 45%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 26,8%
Massenanteil THF: 45%	
	Rakelabstand
Abbildung 4.7a&b	200 µm
Abbildung 4.7c&d	150 µm
Abbildung 4.7e&f	100 µm
Abbildung 4.7g&h	50 µm

Herstellungparameter der P4MS₈₁-*b*-P4VP₁₉¹⁶⁴ Blockcopolymermembranen

Membranen aus Abbildung 4.8

Polymer: P4MS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ¹⁶⁴	Spaltbreite: 200 µm
Massenanteil Polymer: 16%	T _{Luft} = 21,3 °C
Massenanteil DMF: 10%	T _{Wasser} = 3,0 °C
Massenanteil Dioxan: 45%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 24,6%
Massenanteil THF: 45%	
	Abdampfzeit
Abbildung 4.8a	5
Abbildung 4.8b	10
Abbildung 4.8c	15
Polymer: P4MS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ¹⁶⁴	Spaltbreite: 200 µm
Massenanteil Polymer: 19%	T _{Luft} = 21,3 °C
Massenanteil DMF: 10%	T _{Wasser} = 3,0 °C
Massenanteil Dioxan: 45%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 25,6%
Massenanteil THF: 45%	
	Abdampfzeit
Abbildung 4.8d	5
Abbildung 4.8e	10
Abbildung 4.8f	15
Abbildung 4.8g	20

Membranen aus Abbildung 4.9d-f

Polymer: P4MS ₈₁ - <i>b</i> -P4VP ₁₉ ¹⁶⁴	Spaltbreite: 200 µm
Massenanteil Polymer: 18%	T _{Luft} = 22 °C
Massenanteil DMF: 8%	T _{Wasser} = 4 °C
Massenanteil Dioxan: 41%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 56,9%
Massenanteil THF: 41%	Abdampfzeit: 10 s
Massenanteil GBL: 10%	

Herstellungparameter der PaMS_{78,1}-*b*-P4VP_{21,9}⁸¹ Blockcopolymermembranen

Membranen aus Abbildung 4.10

Polymer: PaMS _{78,1} - <i>b</i> -P4VP _{21,9} ⁸¹	Spaltbreite: 200 µm
Massenanteil Polymer: 23,0%	T _{Luft} = 20,9 °C
Massenanteil DMF: 15,0%	T _{Wasser} = 3,0 °C
Massenanteil Dioxan: 42,5%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 30,4%
Massenanteil THF: 42,5%	

	Abdampfzeit
Abbildung 4.10a	10
Abbildung 4.10b	15
Abbildung 4.10c	20

Polymer: PaMS _{78,1} - <i>b</i> -P4VP _{21,9} ⁸¹	Spaltbreite: 200 µm
Massenanteil Polymer: 23%	T _{Luft} = 20,5 °C
Massenanteil DMF: 12%	T _{Wasser} = 3,0 °C
Massenanteil Dioxan: 44%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 23,4%
Massenanteil THF: 44%	

	Abdampfzeit
Abbildung 4.10d	10
Abbildung 4.10e	15

Herstellungparameter der $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$ Blockcopolymermembranen

Membranen aus Abbildung 4.11

Polymer: $\text{PaMS}_{78}\text{-}b\text{-P4VP}_{22}^{103}$	Spaltbreite: 200 μm
Massenanteil DMF: 15,0%	$T_{\text{Luft}} = 21,2\text{ }^{\circ}\text{C}$
Massenanteil Dioxan: 42,5%	$T_{\text{Wasser}} = 3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Massenanteil THF: 42,5%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 29,9%
Abdampfzeit: 15 s	
	Massenanteil Polymer
Abbildung 4.11a	23
Abbildung 4.11b	21
Abbildung 4.11c	20

Herstellungparameter der $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$ Blockcopolymermembranen

Membranen aus Abbildung 4.12

Polymer: $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$	Spaltbreite: 200 μm
Massenanteil Polymer: 16,0%	$T_{\text{Luft}} = 21,0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Massenanteil DMF: 15,0%	$T_{\text{Wasser}} = 4,0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Massenanteil Dioxan: 42,5%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 29,8%
Massenanteil THF: 42,5%	
	Abdampfzeit
Abbildung 4.12a	5
Abbildung 4.12b	10
Abbildung 4.12c	15
Polymer: $\text{PaMS}_{74,5}\text{-}b\text{-P4VP}_{25,5}^{270}$	Spaltbreite: 200 μm
Massenanteil Polymer: 16%	$T_{\text{Luft}} = 20,9\text{ }^{\circ}\text{C}$
Massenanteil DMF: 20%	$T_{\text{Wasser}} = 3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$
Massenanteil Dioxan: 40%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 30,1%
Massenanteil THF: 40%	
	Abdampfzeit
Abbildung 4.12d	5
Abbildung 4.12e	15
Abbildung 4.12f	30

Polymer: P α MS _{74,5} - <i>b</i> -P4VP _{25,5} ²⁷⁰	Spaltbreite: 200 μ m
Massenanteil Polymer: 14%	T _{Luft} = 21,2 °C
Massenanteil DMF: 20%	T _{Wasser} = 3,0 °C
Massenanteil Dioxan: 40%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 29,9%
Massenanteil THF: 40%	
	Abdampfzeit
Abbildung 4.12g	5
Abbildung 4.12h	15
Abbildung 4.12i	30

10.4.2 Membranen aus dem Kapitel „Replikation von isoporösen Blockcopolymermembranen“

Herstellungparameter der PS_{78,6}-*b*-P4VP_{21,4}¹⁹⁰ Blockcopolymermembran

Polymer: PS _{78,6} - <i>b</i> -P4VP _{21,4} ¹⁹⁰	Abdampfzeit = 9 s
Massenanteil Polymer: 23%	Spaltbreite: 200 μ m
Massenanteil DMF: 60%	T _{Luft} = 23,5 °C
Massenanteil THF: 40%	T _{Wasser} = 24,0 °C
	Rel. Luftfeuchtigkeit = 57,6%

Herstellungparameter der PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Blockcopolymermembran

Polymer: PS ₇₆ - <i>b</i> -P4VP ₂₄ ¹⁹⁷	Abdampfzeit = 6 s
Massenanteil Polymer: 19%	Spaltbreite: 200 μ m
Massenanteil DMF: 40%	T _{Luft} = 20,7 °C
Massenanteil Dioxan: 30%	T _{Wasser} = 21,0 °C
Massenanteil THF: 30%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 22,1%

10.4.3 Membranen aus dem Kapitel „Postfunktionalisierung von isoporösen Blockcopolymermembranen“

Herstellungspartner der PS₇₆-*b*-P4VP₂₄¹⁹⁷ Blockcopolymermembran

Polymer: PS ₇₆ - <i>b</i> -P4VP ₂₄ ¹⁹⁷	Abdampfzeit = 6 s
Massenanteil Polymer: 19%	Spaltbreite: 200 µm
Massenanteil DMF: 40%	T _{Luft} = 20,7 °C
Massenanteil Dioxan: 30%	T _{Wasser} = 21,0 °C
Massenanteil THF: 30%	Rel. Luftfeuchtigkeit = 22,1%

Herstellungspartner der PS_{79,8}-*b*-P4VP_{20,2}²⁵² Blockcopolymermembran

Polymer: PS _{79,8} - <i>b</i> -P4VP _{20,2} ²⁵²	Abdampfzeit = 10 s
Massenanteil Polymer: 21%	Spaltbreite: 200 µm
Massenanteil DMF: 60%	T _{Luft} = 21,3 °C
Massenanteil THF: 40%	T _{Wasser} = 21,0 °C
	Rel. Luftfeuchtigkeit = 39%

Herstellungspartner der PS_{83,7}-*b*-P4VP_{16,3}¹¹³ Blockcopolymermembran

Polymer: PS _{83,7} - <i>b</i> -P4VP _{16,3} ¹¹³	Abdampfzeit = 5 s
Massenanteil Polymer: 31%	Spaltbreite: 200 µm
Massenanteil DMF: 50%	T _{Luft} = 22,0 °C
Massenanteil THF: 50%	T _{Wasser} = 23,0 °C
	Rel. Luftfeuchtigkeit = 41,0%

10.5 REM-Aufnahme der verwendeten PAN Supportmembran

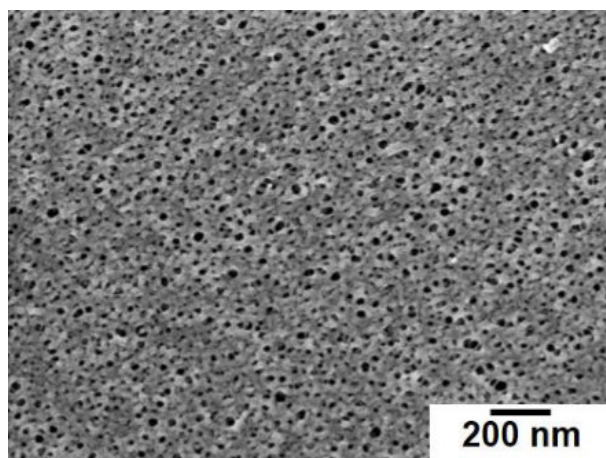


Abbildung 10.1. REM-Aufnahme der Oberfläche der PAN Membran, die als Support für die Nanoprägelithografie mit Fieldschem Metall verwendet wurde.

10.6 NMR Spektren

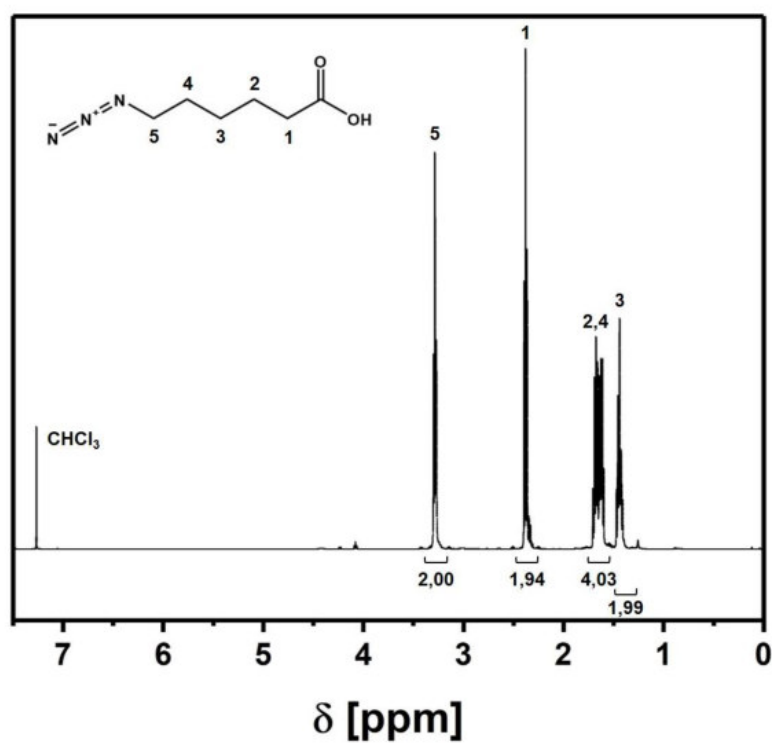


Abbildung 10.2. ¹H-NMR Spektrum von 6-Azidohexansäure in CDCl₃.

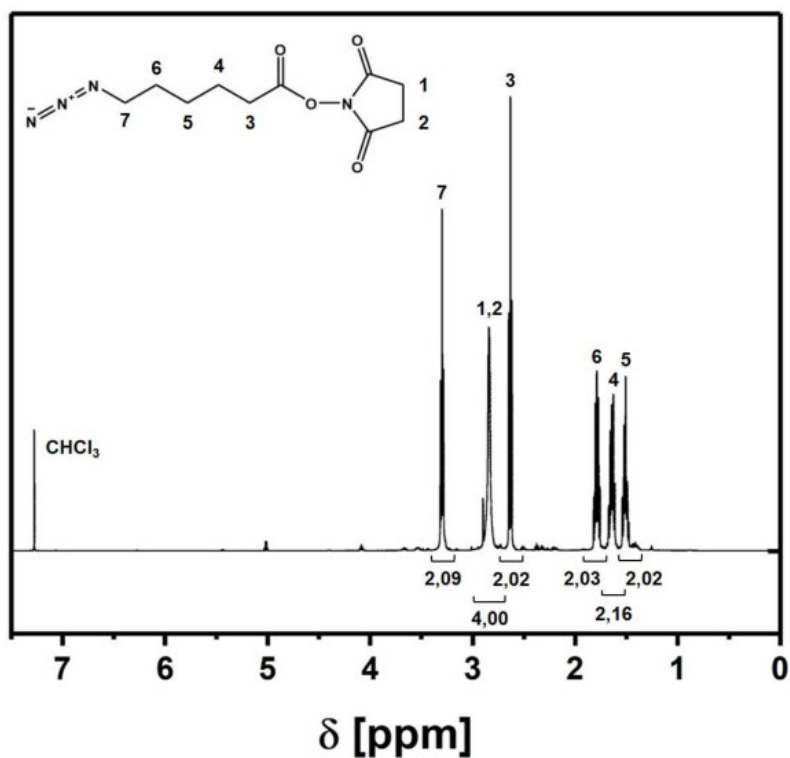


Abbildung 10.3. ^1H -NMR Spektrum von 6-Azidohexansäure *N*-Hydroxysuccinimid-Ester in CDCl_3 .

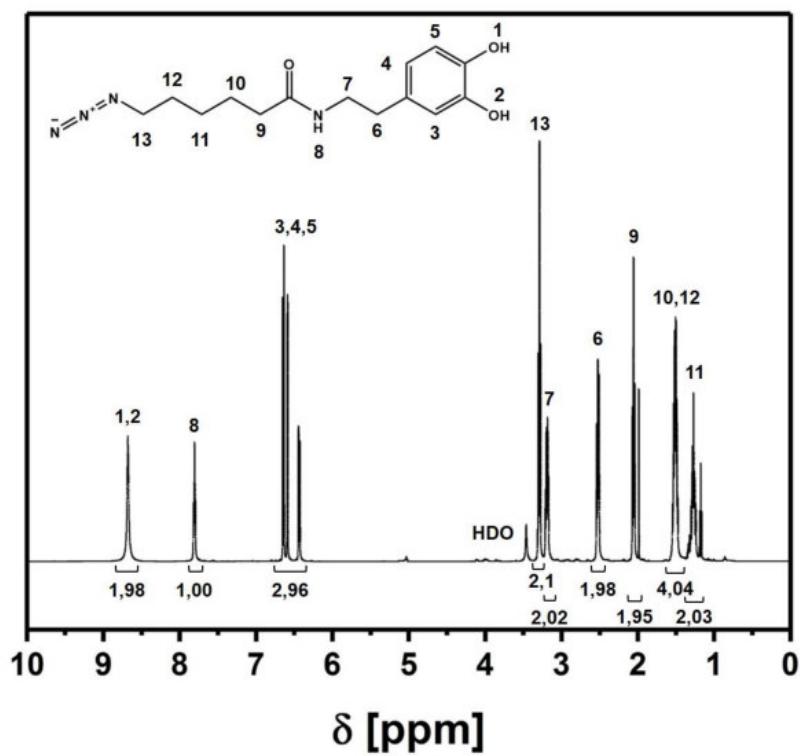


Abbildung 10.4. ^1H -NMR Spektrum von 1-(6-((2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethyl)amino)-6-oxohexyl)triaza-1,2-dien-2-ium in $\text{DMSO}-d_6$.

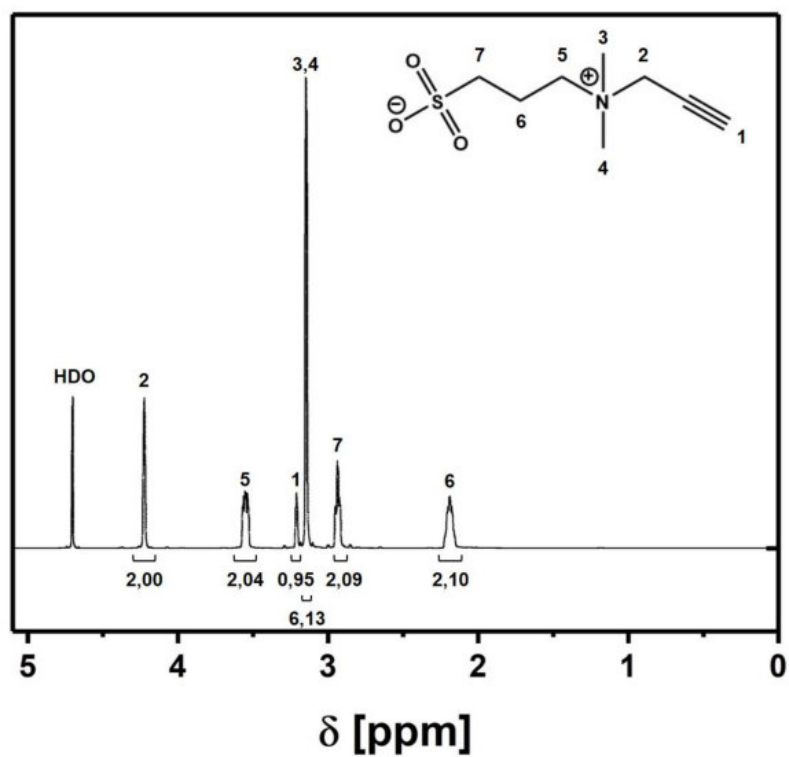


Abbildung 10.5. ^1H -NMR Spektrum von 3-(Dimethyl(prop-2-in-1-yl)ammonium)propan-1-sulfonat in D_2O .

10.7 Kalibriergerade für die Bestimmung des Dodecananteils in Dodecan-in-Wasser-Emulsionen

Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, wurde von Dodecan-in-Wasser-Emulsionen (Emulgator SDS, $\gamma = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) mit einem Massenanteil an Dodecan von 0,01%-7,50% die Dodecan-Schmelzenthalpie bestimmt. Aus den erhaltenen Daten wurde die in Abbildung 10.6 dargestellte Kalibriergerade erstellt. Auf dieser Grundlage wurde der Dodecananteil in den Permeat-Proben der Versuche zur Separationsleistung von Dodecan-in-Wasser-Emulsionen ermittelt.

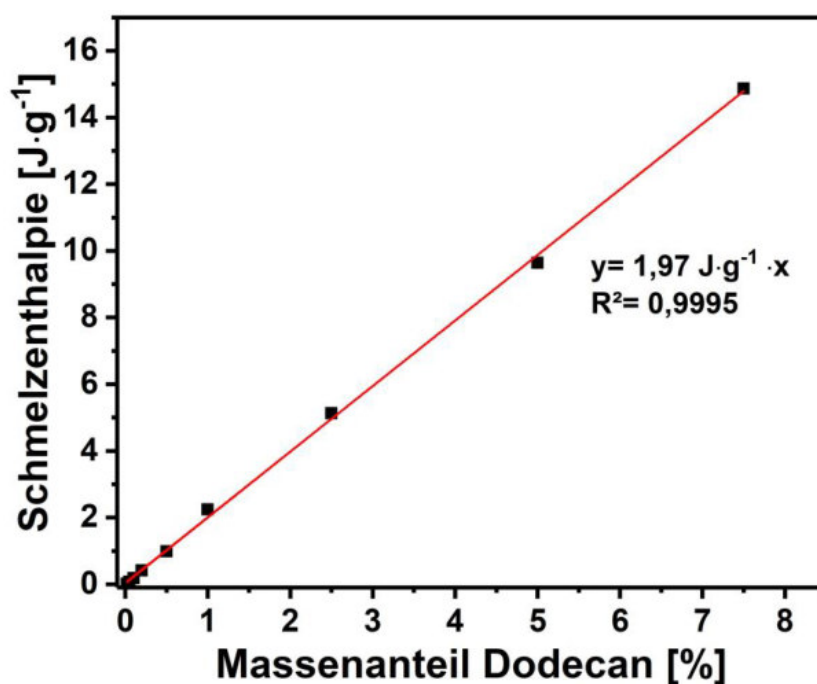


Abbildung 10.6. Kalibriergerade zur Bestimmung des Dodecan-Massenanteils in wässrigen Permeat-Proben in dem Bereich von 0,01% bis 7,50%.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in den letzten Jahren bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Volker Abetz danke ich herzlich für die fortwährende Unterstützung während dieser Zeit, die wissenschaftlichen Diskussionen, die motivierenden Worte und das stets offene Ohr.

Prof. Dr. Horst Weller gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinem Betreuer Volkan Filiz danke ich für seine stetige Unterstützung, Ratschläge und motivierenden Worte.

Clarissa und Anke danke ich für die immerwährende Unterstützung in allen mikroskopischen Fragestellungen sowie für das stetige Bestreben und die Motivation für alle Probleme eine Lösung zu finden. Clarissa, vielen Dank für dein offenes Ohr, auch abseits dienstlicher Angelegenheiten.

Mein besonderer Dank gilt Brigitte für die Synthese der Blockcopolymere. Silvio danke ich für die Synthese von PIM-1 und die in Kooperation mit Petra entstandene PIM-1/PAN Membran.

Prokopios und Evgeni möchte ich für die AFM-Messungen und Nico Scharnagl für die XPS-Messungen danken.

Ulrich Handge gilt mein Dank für die rheologische Charakterisierung der Negativ-Materialien.

Robert Zierold danke ich für die ALD-Beschichtung der Blockcopolymermembranen.

Janina, dir danke ich für die Einarbeitung in die Herstellungsverfahren und Systematik der Blockcopolymermembranen. In diesem Zusammenhang auch ein Dank an Kristian für die Einführung in die Herstellungsmethoden und deine Unterstützung bei dem Hochdruckprojekt.

Barbara, Silvio, Silke, Petra, Ivonne, Maren und Joachim möchte ich für die Unterstützung bei der Charakterisierung von Syntheseprodukten, Polymeren und Membranen danken.

Silvio, David, Maria, Prokopios, Silke, Thomas, Judith, Heiko, Kirti, Maryam, Jule, Gisela, Sarah und Karabi danke ich für die fachlichen und nicht fachlichen Gespräche sowie für die vielen unvergesslichen und schönen Momente.

Meinen Freunden danke ich für die stetige Unterstützung während des Studiums und der Zeit am Helmholtz-Zentrum.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Vielen Dank für eure Unterstützung, euer Verständnis, euren Rückhalt und die aufbauenden Worte. Anke, ich danke dir für deine unbeschreibliche Unterstützung, deine Geduld und deine ansteckende Zuversicht.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, d. _____