

- [42] T. Kajiwara, Y. Sasaki, F. Kimura, A. Hatanaka, *Agric. Biol. Chem.* 45 (1981) 1461.  
[43] K. Yamada, M. Ojika, H. Tan, *Chem. Lett.* 1980, 1633.  
[44] K. Seferiadis, L. Jaenicke, *Z. Naturforsch. C* 33 (1978) 997.  
[45] F. Bohlmann, C. Zdero, D. Berger, A. Suwita, P. Mahanta, C. Jeffrey, *Phytochemistry* 18 (1979) 79.  
[46] W. Boland, L. Jaenicke, A. Brauner, *Z. Naturforsch. C* 37 (1982) 5.  
[47] R. G. Binder, W. F. Haddon, R. E. Lundin, A. C. Waiss, J. M. Klisiewicz, *Phytochemistry* 14 (1975) 2085.  
[48] P. Ney, Diplomarbeit, Universität Köln 1982.  
[49] D. E. Koshland, Jr., „Bacterial Chemotaxis as a Model Behavioral System“ in: *Distinguished Lecture Series of the Society of General Physiologists*, Vol. 2, Raven Press, New York 1980.  
[50] A. Geller, D. G. Müller, *J. Exp. Biol.* 92 (1981) 53.  
[51] D. G. Müller, *Z. Pflanzenphysiol.* 80 (1976) 120.  
[52] W. Boland, K. Jakoby, L. Jaenicke, D. G. Müller, *Z. Naturforsch. C* 36 (1981) 262.  
[53] W. Boland, R. Terlinden, L. Jaenicke, D. G. Müller, *Eur. J. Biochem.*, im Druck.  
[54] W. Boland, F.-J. Marner, L. Jaenicke, D. G. Müller, noch unveröffentlicht.  
[55] K. E. Kaissling, E. Priesner, *Naturwissenschaften* 57 (1970) 23.  
[56] K. E. Kaissling in L. Jaenicke: *Biochemistry of Sensory Functions*, Springer, Berlin 1974.

## Synthetische Membranen – Herstellung, Struktur und Anwendung

Von Wolfgang Pusch\* und Axel Walch\*

*Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet*

Im letzten Jahrzehnt sind die synthetischen Membranen aus ihrem Schattendasein herausgetreten, das sie lange Zeit zunächst als Membranfilter, später zusätzlich als Dialyse- und Ionenaustauscher-Membranen geführt haben. Ein wesentlicher Fortschritt in Richtung auf eine wirtschaftliche Verwendung war die Entwicklung von heterogenen und homogenen Ionenaustauscher-Membranen auf Kunstharzbasis in den fünfziger Jahren; dies führte zu einer vermehrten Anwendung der Elektrodialyse. Ionenaustauscher-Membranen der ersten Generation wurden und werden in Japan unter anderem zur Salzgewinnung durch Elektrodialyse aus Meerwasser verwendet. Die potentiellen Anwendungen für Elektrosynthesen, Batterieseparatoren und die Chlor-Alkali-Elektrolyse erforderten aber wesentlich resistenter Membranen, deren Herstellung erst in den letzten Jahren aufgrund der Entwicklung chemisch äußerst beständiger ionischer Polymere möglich wurde. So haben z. B. Ionenaustauscher-Membranen auf der Basis von Perfluorpolymeren große Bedeutung gewonnen. – Völlig andere Forderungen ergaben sich an Membranen für die Brack- und Meerwasserentsalzung und allgemein für die Ultrafiltration und Hyperfiltration, z. B. in der Nahrungsmittel- und Automobilindustrie oder auch in der chemischen Industrie. Die Grundlagen für die Entwicklung geeigneter Membranen wurden durch ein umfangreiches Programm zur Gewinnung von Trinkwasser aus Brack- und Meerwasser in den sechziger Jahren in den USA gelegt. Die Fortschritte wurden einerseits durch Anwendung elektronenmikroskopischer Methoden zur Strukturuntersuchung und andererseits durch Anwendung moderner Verfahren der Polymerchemie erreicht. Membranen mit wirtschaftlichen Permeabilitäten dürfen höchstens Dicken von 1000 bis 3000 Å haben. Die Herstellung derart dünner Filme war anfangs nur in Form asymmetrischer Membranen möglich, bei denen während der Membranbildung ein dünner Film auf einer porösen Stützmatrix entsteht. Da sich aber nur wenige Polymere zu asymmetrischen Membranen verarbeiten lassen, bedurfte es neuer Methoden zur Herstellung dünner Filme. Es gelang, integrierte Membranen aus einer Stützmatrix und mechanisch sowie chemisch stabileren Filmen mit Dicken von teilweise nur 50 Å zu erzeugen. Mit den asymmetrischen und integrierten Membranen hat die Membranentwicklung einen gewissen Abschluß erreicht. Weiter gesteckte Ziele zur Herstellung von Membranen für sehr spezifische Trennprozesse, z. B. die Abtrennung von Schwermetallen aus Abwassern oder die selektive Anreicherung von Gasen, sind bereits in Angriff genommen worden. Für eine erfolgreiche Entwicklung auf diesen Gebieten erscheint es aber unerlässlich, Kenntnisse aus dem Bereich biologischer Membranen zu übertragen.

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Pusch  
Max-Planck-Institut für Biophysik  
Kennedy-Allee 70, D-6000 Frankfurt am Main 70  
Dr. A. Walch  
Kalle Niederlassung der Hoechst Aktiengesellschaft  
Rheingaustraße 190, D-6200 Wiesbaden 1

### 1. Einleitung

Membranen waren und sind Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten im Bereich der Physikalischen Chemie, der Polymerchemie, der Biologie, Medizin und Physiolo-

gie<sup>[1-10]</sup>. Synthetische Membranen werden zur Lösung selektiver verfahrenstechnischer Probleme angewendet, und zwar beispielsweise in der Medizin für zahlreiche therapeutische (z. B. künstliche Niere<sup>[11]</sup>) und diagnostische Zwecke (z. B. Mehrschicht-Filmsegmente für klinische Labordiagnostik<sup>[12]</sup>) oder in der pharmazeutischen Industrie<sup>[13, 14]</sup>. Starke Impulse für die Anwendung von Membranen ergaben sich auch durch Fortschritte in der Biotechnologie. Hier werden z. B. Substrate und/oder Produkte mit Membranen fraktionierend aufgearbeitet<sup>[15, 16]</sup>. Weiterhin ließen sich Prozeßabläufe in der Nahrungsmittelindustrie<sup>[17-20]</sup> durch Membranen verbessern; insbesondere die frühzeitige und erfolgreiche Anwendung in der milch- und molkeverarbeitenden Industrie übte eine „Signalwirkung“ auf andere Gebiete aus (z. B. Textilindustrie und metallverarbeitende Industrie im weitesten Sinne des Wortes), in denen vorzugsweise sowohl verbesserte Produktlinien als auch die Lösung spezifischer Abwasserprobleme angestrebt wurden. In der metallverarbeitenden Industrie gehören Membranverfahren für ein Recycling von Elektrotauchlacken sowie Bohr- und Schmierölemulsionen zum Stand der Technik<sup>[21, 22]</sup>. Gangbare Wege eröffneten sich außerdem für die Technische Chemie z. B. bei der Aufbereitung von Polymerlatices, der Chlor-Alkali-Elektrolyse und der Anreicherung spezieller Komponenten aus der Gasphase (Gasseparation<sup>[23-26]</sup>) sowie aus einer Lö-

gen, resultieren aus einem Zusammenwirken der Ergebnisse gezielter Forschungsvorhaben und der empirischen Erkenntnisse aus der praktischen Anwendung. In Tabelle 1 sind typische Membranverfahren mit Anwendungsgebieten und treibenden Kräften zusammengestellt. Die Tabellen 2 bzw. 3 fassen Membranverfahren zur Rohstoffsicherung bzw. -rückgewinnung zusammen, während Tabelle 4 eine Übersicht über wesentliche medizinische Anwendungen gibt.

Tabelle 2. Membranverfahren zur Rohstoffgewinnung.

Marktsegment	Rohstoff	Membranverfahren (Forderungen an die Membranen)
Chemische Industrie	Kunststoffe Organische Chemikalien (Perfluorpropylenoxid) Anorganische Chemikalien (Chlor, Natronlauge) Kesselspeisewasser	Mikro-, Ultra- und Hyperfiltration Membranelektrolyse (Stromausbeute) Membranelektrolyse (Stromausbeute) Hyperfiltration
Pharmaindustrie	Fermentationsprodukte (Antibiotica, Proteine) Plasmaproteine Impfstoffe Enzymprodukte (Saccharide, Antibiotica)	Mikrofiltration (Adsorptionsminderung) Ultrafiltration Ultrafiltration Ultrafiltrations- und Enzymreaktor (Adsorptionsminderung)
Milchindustrie	Proteine Lactose (→ Ethanol)	Elektrodialyse (Adsorptionsminderung) Ultrafiltration Hyperfiltration (Resistenz gegen Säuren, Basen, Oxidantien)
Nahrungsmittel (Meerwasser)	Trinkwasser Salz	Ultrafiltration Hyperfiltration (Temperaturresistenz, Resistenz gegen Oxidantien) Elektrodialyse (kritische Stromdichte)
Treibstoff	Ethanol (Azeotrop trennung)	Pervaporation (Permselektivität [a])
Industriegas	Wasserstoff Helium Propylen	Gasseparation (Permselektivität [a])
Erdgas	Methan (Entsäuerung: CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S)	Gasseparation
O <sub>2</sub> -Anreicherung	Sauerstoff	Gasseparation (Permeabilität)

[a] Unter Permselektivität versteht man eine bevorzugte Permeabilität der Membran für eine oder mehrere Komponenten einer Mischung.

Tabelle 1. Membran-Trennverfahren.  $\Delta c$  = Konzentrationsdifferenz;  $\Delta \Pi$  = osmotische Differenz;  $\Delta E$  = Potentialdifferenz;  $\Delta P$  = Druckdifferenz.

Treibende Kraft	Verfahren	Anwendungsgebiete
$\Delta c(\Delta \Pi)$	Dialyse	Reinigung von Polymerlösungen (Abtrennung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten); künstliche Niere; dosierte Abgabe von Medikamenten
$\Delta E$	Elektrodialyse	Salz- und Trinkwassergewinnung; Herabsetzung des Säuregehaltes von Citrussäften; Aufbereitung von speziellen Galvanikabwässern (Cr-Salzlösungen); Naßmetallurgie des Urans
$\Delta P$	Ultrafiltration	Reinigung und Konzentrierung von Polymerlösungen und Fruchtsäften; Eiweißgewinnung aus Molkereiabwässern; Abwasseraufbereitung
$\Delta P$	Hyperfiltration	Trinkwassergewinnung aus Brack- und Meerwasser; Abwasseraufbereitung; Aufbereitung von Galvanikabwässern (Rückgewinnung wertvoller Metallsalze)
$\Delta P$	Piezodialyse	Abtrennung von Elektrolyten

sung über die Gasphase (Pervaporation<sup>[27-29]</sup>). Weitere Anwendungsgebiete sind die Reinstwasserherstellung für die Elektronikindustrie<sup>[30]</sup>, die Entsauerung von Erdgas<sup>[31]</sup>, die Anreicherung von O<sub>2</sub> für Verbrennungsprozesse (Windanreicherung)<sup>[32]</sup> und nicht zuletzt die Brack- und Meerwasserentsalzung<sup>[33-37]</sup>. Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet haben zu den entscheidenden Fortschritten der Membrantechnik geführt.

Umweltfreundliche und energiesparende Membranverfahren, die unter anderem zur Rohstoffsicherung beitra-

Die Vielfalt der Anwendungsgebiete für Membranverfahren erfordert Membranen unterschiedlichster Eigenschaften und Leistungen. Mitbestimmend für die Auswahl einer Membran für ein spezielles Trennproblem sind folgende Gesichtspunkte:

1. Trennmechanismus der Membran (z. B. Siebwirkung, Löslichkeit).

Tabelle 3. Membranverfahren zur Rohstoffsicherung – Wiedergewinnung von Rohstoffen.

Marktsegment	Rohstoff	Membranverfahren (Forderungen an die Membran)
Celluloseverarbeitende Industrie	Prozeßwasser, Chemikalien	Ultrafiltration, Hyperfiltration (Temperatur- und Chemikalienresistenz)
Textilindustrie	Hilfsstoffe, Waschwässer	Ultrafiltration
Automobilindustrie	Elektrotauchlacke, Spülwässer	Ultrafiltration (Adsorptionsminderung), Hyperfiltration
Metallverarbeitende Industrie (Bohr- und Schmieröle)	Grund- und Oberflächenwasser	Ultrafiltration (Lösungsmittelresistenz)
Membranfertigung	Prozeßwasser, Lösungsmittel	Hyperfiltration (Permselektivität)

- Kompatibilität mit den zu trennenden Substanzen, z. B. Bioverträglichkeit, Bildung von Ablagerungen („membrane fouling“ und „membrane scaling“).

Es gibt im wesentlichen drei Trennmechanismen:

- Trennung aufgrund von Unterschieden in der Molekülgröße der Substanzen (Siebwirkung).
- Trennung aufgrund von Ladungsunterschieden der Substanzen (Salze oder Ionen unterschiedlicher Valenz, Elektrolyte-Nichteletrolyte).
- Trennung aufgrund von Löslichkeitsunterschieden der Substanzen in der Membranphase infolge anderer als der schon genannten physiko-chemischen Eigenschaften (z. B. Polarität).

In Figur 1 sind die drei Grundtypen synthetischer Membranen schematisch wiedergegeben. Zur Trennung von Substanzen aufgrund einer Siebwirkung (z. B. Salz – Polymer) werden Membranen benötigt, mit denen die gelösten

Tabelle 4. Medizinische Anwendung von Membranvorrichtungen. M = Membran.

Anwendung	Verfahren	Membran	Stand der Anwendung
Lunge (Oxygenator)	Blut M Luft CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Silicon/Polycarbonat poröses Polypropylen (Perfluoracetylcellulose)	klinische Anwendung
Niere; Blut (Hämodialyse, Hämofiltration, Plasmapherese)	Blut M Dialysat (Filtrat) toxische Metaboliten (Wasser)	regenerierte Cellulose Celluloseacetat Co-Polyacrylnitril	klinische Anwendung (klinische Einführung)
Leber (Hämoperfusion, Zellperfusion)	Blut Aminosäuren (konj. Bilirubin) M Adsorbens (Lebertumorzellen)	Poly-HEMA [a] Celluloseacetat	klinische Einführung (Tierversuche)
Bauchspeicheldrüse (Zellimplantation)	Blut Glucose Insulin M Langerhansche Inseln	Modacrylpolymer [b]	Tierversuche
Haut (Wundtherapie)	Luft H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub> M Schaum (Gel)	Polytetrafluorethylen Polyurethan (Celluloseether)	klinische Anwendung
Augen (weiche Kontaktlinsen)	O <sub>2</sub> M transzelluläre Flüssigkeit H <sub>2</sub> O M Poly-HEMA [a] Silicon Celluloseacetatbutyrat	therapeutische Anwendung	
Medikamente (Arzneimitteldepotsysteme)	Medikamente M extra-/transzelluläre Flüssigkeit H <sub>2</sub> O	Ethylen/Vinylacetat-Copolymer Celluloseester	therapeutische Anwendung
Metabolite (Diagnose-Systeme)	M Blut, transzelluläre Flüssigkeit Metabolite	regenerierte Cellulose Celluloseester	diagnostische Anwendung

[a] Poly-HEMA = Poly(hydroxyethylmethacrylat). [b] Modacryl = Copolymer aus z. B. 40% Acrylnitril und 60% Vinylchlorid.

- Permeationseigenschaften der Membran gegenüber den zu trennenden Stoffen (Volumenflußdichte und Rückhaltung gasförmiger, dispergierter oder gelöster Substanzen).
- Mechanische und chemische Stabilität der Membran.

Komponenten und das Lösungsmittel keine Wechselwirkung eingehen, da nur dann die Abmessungen der Moleküle ein wesentlicher Parameter für die Permeation der Substanzen durch die Membran sein können. Sind dagegen Wechselwirkungen vorhanden, spielen sie meistens

eine wesentlich größere Rolle als die Abmessungen der Moleküle<sup>[38]</sup>. Die Voraussetzung für eine geringe Wechselwirkung mit den Komponenten einer Lösung erfüllen im großen und ganzen grobporige Membranen (Poredurchmesser größer als etwa 50 Å). Daher soll eine Glasfritte als Prototyp einer grobporigen Membran dienen. Solange elektrokinetische Effekte vernachlässigt werden können, hängt der Volumenfluß durch eine grobporige Membran nur von der Differenz des hydrostatischen Drucks ( $\Delta P$ ) ab und wird nicht durch die osmotische Differenz ( $\Delta \Pi$ ) beeinflußt, da es unter anderem keine Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und der Membranmatrix gibt. Der Fluß  $\phi_s$  einer gelösten Komponente setzt sich aus einem konvektiven Anteil ( $K_s \bar{c}_s q$ ) und einem diffusiven Anteil ( $(P_s/d) \cdot \Delta c_s$ ) zusammen.

Zur Trennung von Substanzen aufgrund von Ladungsunterschieden oder anderen Unterschieden werden entweder feinporige Membranen (Poredurchmesser ca. 10 bis 50 Å) oder Lösungs-Diffusions-Membranen (LD-Membranen) benutzt. LD-Membranen enthalten keine Poren, d. h. die Zwischenräume zwischen den Polymerketten der Membranmatrix sind kleiner als ca. 10 Å. Eine feinporige

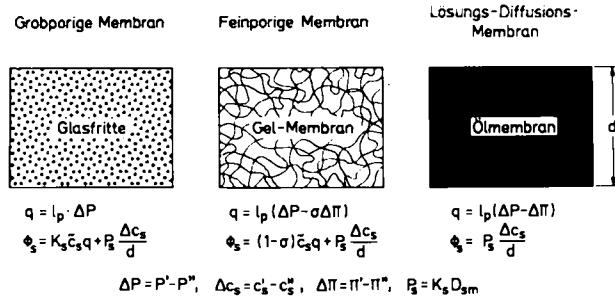


Fig. 1. Schematische Darstellung der Prototypen homogener synthetischer Membranen.  $K_s = C_s/c_i$  (Verteilungskoeffizient der gelösten Komponente),  $C_s$  = Konzentration der gelösten Komponente in der Membran an der Grenzfläche Membran/Außenlösung,  $c_i$  = Konzentration in der entsprechenden Außenlösung,  $\bar{c}_s$  = mittlere Konzentration der gelösten Komponente, die aus den Konzentrationen  $c'_s$  und  $c''_s$  zu beiden Seiten der Membran berechnet werden kann,  $P_s = K_s D_{sm}$  = Permeabilität der Membran für die gelöste Komponente,  $D_{sm}$  = (als konzentrationsunabhängig angenommener) Diffusionskoeffizient der gelösten Komponente in der Membran,  $d$  = effektive Dicke der Membran,  $\Delta c_s = c'_s - c''_s$  (Konzentrationsdifferenz über die Membran; treibende Kraft für den diffusiven Anteil des Flusses der gelösten Komponente),  $q$  = Volumenflußdichte,  $l_p$  = hydrodynamische Permeabilität,  $\sigma$  = Stavermanscher Reflexionskoeffizient [86].

Membran kann durch eine Gel-Membran veranschaulicht werden. Bei den meisten feinporigen Membranen (z. B. Ionenaustauscher-, Cellulose-, Celluloseacetat-Membranen) besteht nun eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel (bevorzugt Wasser) und der Membranmatrix, die sich z. B. durch Quellung der Membran bemerkbar macht. Aufgrund dieser Wechselwirkung kommt es zu einer effektiven osmotischen Differenz ( $\sigma \cdot \Delta \Pi$ ) über die Membran, wenn Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen zu beiden Seiten der Membran vorliegen. Dabei ist  $\sigma$  der Stavermansche Reflexionskoeffizient der Membran für die gelöste Komponente<sup>[39]</sup>, der gewöhnlich zwischen 0 und 1 beträgt, aber auch negative Werte annehmen kann<sup>[40-43]</sup>. Die effektive osmotische Differenz führt z. B. zu einem Volumenfluß durch die Membran, wenn eine Konzentrationsdifferenz über die Membran vorgegeben wird (Osmose). Die gelöste Komponente kann konvektiv ( $(1-\sigma) \cdot \bar{c}_s q$ ) und diffusiv ( $(P_s/d) \cdot \Delta c_s$ ) transportiert werden.

Als Prototyp einer LD-Membran eignet sich eine Ölmembran<sup>[44]</sup>. Da diese Membranen keine Poren haben, ist ein konvektiver Transport durch sie nicht möglich. Alle Komponenten einer Lösung, die sich in der Membranphase lösen, werden diffusiv durch die Membran transportiert (Ficksche Diffusion, Druck- und Elektrodiffusion)<sup>[45, 46]</sup>. Darüber hinaus wird beim LD-Modell vorausgesetzt, daß der Transport jeder Komponente nur dem Gradienten ihres chemischen (grad  $\mu_i$ ) oder elektrochemischen Potentials (grad  $\eta_i$ ) in der Membran folgt, d. h. es wird angenommen, daß keine Kopplung zwischen den Flüssen der einzelnen Komponenten besteht. Beim klassischen LD-Modell wird zusätzlich der druckabhängige Teil des chemischen Potentials der gelösten Komponente ( $\bar{V}_i \cdot \text{grad } P$ ;  $\bar{V}_i$  = partielles Molvolumen der Komponente in der Membran) gegenüber dem konzentrationsabhängigen (grad  $c_i \mu_i = (\partial \mu_i / \partial c_i)_{T, P} \cdot (dc_i / dx)$ ) vernachlässigt, so daß in diesem Fall die gelöste Komponente nur durch Ficksche Diffusion und Elektrodiffusion transportiert werden kann. In Figur 2 sind die Verhältnisse bei Anwendung von Membranen für die Ultra- und Hyperfiltration schematisch wiedergegeben.

Neben der Porenstruktur spielt die Ionenaustauscher-Kapazität einer synthetischen Membran eine große Rolle.

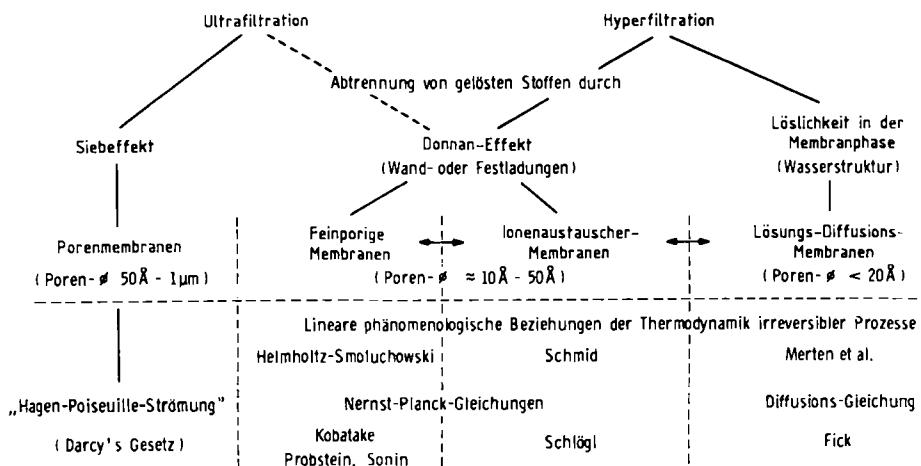


Fig. 2. Schematische Darstellung der grundlegenden Transportmechanismen für synthetische Membranen am Beispiel der Ultra- und Hyperfiltration (Druckgradient; die Poredurchmesser dienen nur als Richtwerte) [86].

Ionenaustauscher-Membranen enthalten immer ionische Gruppen (Festladungen), die meistens kovalent an die Membranmatrix gebunden sind, während wirklich neutrale Membranen keine ionischen Gruppen enthalten. Die ionischen Gruppen sind an einem Dissoziationsgleichgewicht beteiligt; je nach Größe ihrer Dissoziationskonstante (pK-Wert) unterscheidet man zwischen schwachen und starken Ionenaustauscher-Membranen. Die Festionenkonzentration einer starken Ionenaustauscher-Membran hängt kaum oder gar nicht vom pH-Wert und der Elektrolytkonzentration der Außenlösung ab, während sie bei einer schwachen Ionenaustauscher-Membran in einem gewissen pH- und Konzentrationsbereich stark mit dem pH-Wert und der Elektrolytkonzentration der Außenlösung variiert<sup>[47-49]</sup>. Aufgrund des Donnan-Gleichgewichtes an den Phasengrenzen Membran/Außenlösung werden Coionen (Ionen gleichen Ladungsvorzeichens wie die Festladungen) bei Elektrolytkonzentrationen der Außenlösungen, die kleiner als die Festionenkonzentration sind, aus der Membran ausgeschlossen (Donnan-Ausschluß). Damit können unter der Annahme lokaler Elektroneutralität in der Membran auch keine Gegenionen (Ionen entgegengesetzten Ladungsvorzeichens wie die Festladungen) in die Membran eindringen, solange kein elektrischer Strom durch die Membran fließt. Ionenaustauscher-Membranen halten daher Elektrolyte zurück und können prinzipiell zur Trennung von Elektrolyten und Nichteletrolyten verwendet werden. Diese Membranen lassen jedoch Elektrolyte bevorzugt permeieren, wenn wie im Falle der Elektrodialyse ein elektrischer Strom durch die Membran fließt oder die Membran aus Anionen- und Kationenaustauscherbereichen (Mosaikmembran) aufgebaut ist (Piezodialyse) und damit per se Elektroneutralität aufweist.

Für besondere Trennprozesse werden auch sehr spezifische Membranen verwendet, z. B. für die Extraktion von Schwermetallen aus sehr verdünnten Lösungen, die Anreicherung von Uran, die Reinigung von Abgasen durch „unterstützten“ Transport („facilitated transport“), die Überwachung von Enzymreaktionen und für diagnostische Zwecke im Gesundheitswesen<sup>[50-52]</sup>. Für diese besonderen Fälle sind auch Flüssigkeitsmembranen („liquid membranes“)<sup>[53]</sup> sowie Mikrokapseln<sup>[54,55]</sup> oder enzymhaltige Membranen in Gebrauch. Flüssigkeitsmembranen sind Emulsionen, die viele kleine Tröpfchen (Vakuolen) in jeweils einem größeren Tropfen enthalten. Die Tröpfchen bestehen in ihrem Inneren aus einer Lösung, deren Lösungsmittel unmischbar mit der umgebenden Flüssigkeit ist. Die ca. 10 µm dicke Flüssigkeitsmembran trennt die Innenlösung (Extraktions- oder Striplösung) von einer Außenlösung, die die abzutrennenden Stoffe enthält und ebenfalls nicht mischbar mit der Flüssigkeitsmembran (Tröpfchenphase) ist. Sind in der Innenphase der Tröpfchen nun z. B. Chelatbildner vorhanden, so können Schwermetall-Ionen um einen Faktor bis zu 10<sup>4</sup> angereichert werden. Die Innenlösung kann außer Chelatbildnern auch Enzyme oder Katalysatoren enthalten. Da die Anwendung dieser Flüssigkeitsmembranen die Abtrennung der Tröpfchen von der aufzubereitenden Sole sowie anschließend die Abtrennung der Striplösung erfordert, versucht man daneben trägergestützte Flüssigkeitsmembranen zu verwenden, bei denen eine poröse Membran mit der organischen Phase der Flüssigkeitsmembran getränkt wird, in der z. B. ein Katalysator

gelöst ist. Mikrokapseln weisen ebenso wie Flüssigkeitsmembranen eine außerordentlich große Oberfläche für den Stoffaustausch auf (10 mL einer Suspension von Mikrokapseln mit ca. 20 µm Durchmesser haben z. B. eine Membranoberfläche von mehr als 2 m<sup>2</sup>). Sie werden unter anderem durch Umhüllen einer wäßrigen, emulgierten Phase (z. B. Enzymlösung) oder einer festen Phase (z. B. Aktivkohle) mit einem dünnen Polymerfilm (z. B. Celluloseester) hergestellt. Die feste Phase kann dabei z. B. auch mit der Gießlösung des Films besprührt werden. Enzymmembranen werden durch Fixierung von Enzymen an einer Membranmatrix hergestellt. Für die Herstellung von Enzymmembranen eignen sich bevorzugt hydrophile Membranen, beispielsweise aus Cellulose und Cellulose-Derivaten<sup>[56,57]</sup>, die eine möglichst geringe unspezifische Wechselwirkung mit dem Enzym, dem Substrat und dem Produkt aufweisen. Die Enzyme können kovalent oder durch Nebenvalenzen an der Membranmatrix fixiert werden. Da sich dieser Beitrag nur mit synthetischen Membranen befaßt, sollen diese speziellen Membranen nicht weiter behandelt werden.

## 2. Struktur synthetischer Membranen

Zu Beginn der Membranforschung wurden synthetische Membranen mit sehr engporigen Sieben oder Schwämmen verglichen. Daher charakterisierte man eine synthetische Membran im wesentlichen durch die Angabe eines mittleren Porendurchmessers oder einer Porenverteilung<sup>[58-61]</sup>. Zur Bestimmung des mittleren Porendurchmessers bzw. der Porenverteilung z. B. mit der Hg-Intrusionsmethode muß vorausgesetzt werden, daß die Membranen zylindrische Poren enthalten. Aus den Meßdaten erhält man den Parameterwert „Porendurchmesser“. Vorhersagen über das Permeationsverhalten synthetischer Membranen aufgrund der Kenntnis des mittleren Porendurchmessers bzw. der Porenverteilungskurve trafen allerdings gelegentlich nicht zu. Es war deshalb ein großer Fortschritt, als es *Hansmann* und *Pietsch*<sup>[62]</sup> 1949 gelang, elektronenmikroskopische Bilder von Membranfiltern aufzunehmen. Ausgedehnte elektronenmikroskopische Studien von *Helmcke*<sup>[63,64]</sup> ermöglichten anschließend die erste Klassifikation synthetischer Membranen aufgrund ihrer Porosität in feinst-, fein- und grobporig. Anhand der aus solchen Untersuchungen gewonnenen Kenntnisse über die Struktur von Membranfiltern klärten *Maier et al.*<sup>[65,66]</sup>, *Spandau et al.*<sup>[67]</sup> sowie *Frommer et al.*<sup>[68]</sup> den Mechanismus der Membranbildung bis zu einem gewissen Grade auf.

Ihre wesentlichen Impulse erhielten Membranforschung und -entwicklung aber erst durch ein umfangreiches Forschungsvorhaben in den USA (Office of Saline Water, OSW) zur Gewinnung von Trinkwasser aus Brack- und Meerwasser. Neben dem weiterentwickelten klassischen Verfahren der Destillation wurden dabei auch Membranverfahren auf ihre Eignung geprüft. Aufgrund der Kenntnisse über Osmose und Dialyse durch Membranen wurde versucht, Salzwasser durch Membranen zu „pressen“, die Salze gut zurückhalten, aber eine ausreichende Permeabilität für Wasser haben. *Reid* und *Breton*<sup>[69]</sup> zeigten zunächst, daß Celluloseacetat-Membranen (CA-Membranen) Salze recht gut zurückhalten. Allerdings waren die Wasserper-

meabilitäten dieser ungefähr 5 µm dicken CA-Membranen für eine wirtschaftliche Trinkwassergewinnung aus Brack- und Meerwasser nicht groß genug.

Erst durch eine Entdeckung von *Loeb* und *Sourirajan*<sup>[70]</sup>, die sich nahezu gleichzeitig mit dem Permeationsverhalten von handelsüblichen CA-Membranen der Fa. Schleicher & Schüll befaßt hatten, rückte die Möglichkeit einer wirtschaftlichen Trinkwassergewinnung mit synthetischen Membranen näher. Diese CA-Membranen hatten eine hohe Wasser- und Salzpermeabilität, so daß sie zunächst nicht für eine Wasserentsalzung in Frage kamen. Wurden sie nun aber im Wasserbad bei 75 bis 95 °C getempert, so nahm ihre Salzpermeabilität stark ab. Hochgetemperte Membranen ließen wie die Membranen von *Reid* und *Breton* kaum noch Salz durch, hatten aber bei nahezu gleicher Dicke eine ca. 100mal größere Wasserpermeabilität. Es blieb *Merten* et al.<sup>[71, 72]</sup> vorbehalten, durch elektronenmikroskopische Untersuchungen die Struktur der Loeb-Sourirajan-Membranen aufzuklären und damit auch den Grund für die verhältnismäßig hohe Wasserpermeabilität bei sehr geringer Salzpermeabilität herauszufinden: Die modifizierten CA-Membranen von *Loeb* und *Sourirajan* sind im Gegensatz zu den homogenen CA-Membranen von *Reid* und *Breton* aus einer dünnen, dichten CA-Membran (aktive Schicht) und einer darunter liegenden porösen Membran (Stützmatrix) aufgebaut. Die aktive Schicht ist einer sehr dünnen homogenen CA-Membran äquivalent. Der hydrodynamische Widerstand der porösen Stützmembran kann gegenüber dem der aktiven Schicht vernachlässigt werden. Bei einer Gesamtdicke der Membranen von ca. 100 µm beträgt die Dicke der aktiven Schicht ca. 2000 bis 5000 Å. Bei der Hyperfiltration mit Drücken zwischen 50 und 100 bar zeigte sich allerdings, daß die Wasserper-

meabilität der modifizierten CA-Membranen kontinuierlich abnimmt. Dies wurde auf eine Verdichtung der porösen Stützmatrix und eventuell der Übergangsschicht zwischen aktiver Schicht und Stützmatrix zurückgeführt. Nach der Aufklärung des Aufbaus der modifizierten oder asymmetrischen CA-Membranen lag es daher nahe, Membranen mit einer sehr dünnen aktiven Schicht herzustellen, deren Stützmatrix aus einem anderen Polymer besteht, das weniger druckempfindlich als eine ebenso poröse CA-Membran ist. *Cadotte et al.*<sup>[73]</sup> und *Merten et al.* (siehe<sup>[74]</sup>) waren die ersten, die derartige „integrierte“ oder zusammengesetzte („composite“) Membranen herstellten, indem sie zunächst Membranfilter aus Cellulosenitrat und später unter anderem sehr feinporeige Polysulfon-Membranen als

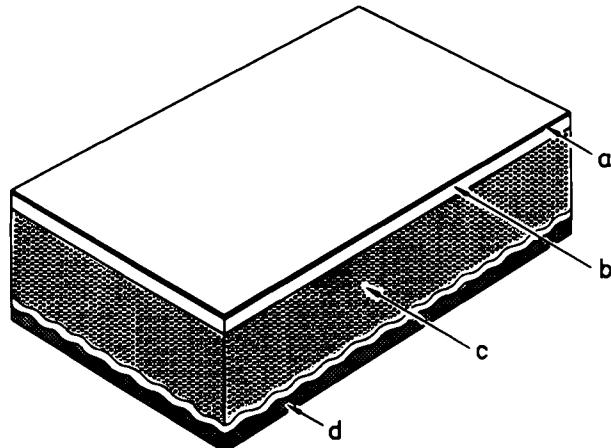
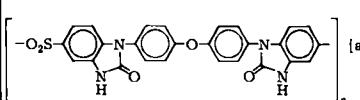


Fig. 3. Querschnitt durch eine integrierte („composite“) Membran (schematisch). (a) Dünner Film (aktive Schicht; 250–500 Å) aus vernetztem Polymer (PA-100 Polyamid, PA-300 Poly(ether-amid), RC-100 Poly(ether-harnstoff)); (b) Zwischenschicht (Gel) (PA-100, PA-300, RC-100); (c) poröse Stützmembran; (d) Textilfaserverstärkung [86].

**Schema 1.** Entwicklungsphasen bei Membranen für die Hyperfiltration. Abkürzungen für Mono- und Polymere: CTA: Cellulosetriacetat; CA: Celluloseacetat; PPA: „Polypiperazinamid“ (vgl. z. B. 2c, Fig. 26); PEI: Polyethylenimin; IPC: Isophthaloylchlorid; PBIL: „Polybenzimidazolon“; PEC: Polyepichlorhydrin; EDA: Ethylenediamin; PIP: Piperazin.

Zeitraum	Asymmetrische Membranen	Homogene Membranen	Integrierte Membranen	Entwicklungsfortschritt
1953 (OSW)		Homogene Membranen aus Celluloseestern		Herstellung prinzipiell möglich
1960	Asymmetrische CA-Membranen			Technischer Einsatz möglich
1962	Spiral-Wickelmodul (General Atomic)			
1965		CTA-Hohlfasern (Dow)	Integrierte CA-Membranen (Gulf)	Ökonomischer Einsatz möglich
1968	CA-Mischpolymere (Aerojet)		Dynamisch geformte Membranen (ORNL)	
1969	N-Arene (Du Pont, Monsanto)		Plasmabeschichtung (RT)	Fluß, pH, widerstandsfähiger gegen Bakterien, Rückhalt für gelöste Stoffe
1970		Nylon-Hohlfasern (Dow)	{ Grenzflächenpolykondensation/-vernetzung, PEI-IPC (NS-100/NSRI)	besser
1971	B-9-Hohlfasern (Du Pont)	B-5-Hohlfasern (Du Pont)		
1972	B-10-Hohlfasern (Du Pont)			
	PPA (Montecatini)			
1976	PBIL (Teijin) [a]		PEC-EDA-IPC (PA-300/UOP)	Niederdruckmembranen (Temperaturstabilität)
1977			{ PBIL (Teijin) [a]	Widerstandsfähiger und selektiver gegen organische Stoffe
1978 (OWRT)			Plasmabehandlung (Sumitomo)	
1979			PEC-PIP-IPC (Toray) [b]	
				(Reinigung durch Chemikalien) [c]
				(Weniger anfällig für Ablagerungen, Fouling) [c]



[a] Repetierinheit von PBIL, [b] Strukturelement aus IPC-, PIP- und PEC-Rest, [c] Noch nicht gelöste Probleme

Stützmatrix verwendeten. Die Stützmatrix beschichteten sie mit einem dünnen homogenen Film (ca. 1000 Å) aus Celluloseacetat. Damit die Gießlösung für den dünnen Film während des Aufbringens nicht in die Poren der porösen Stützmatrix eindringt, wurde deren Oberfläche meistens mit einer Gelschicht maskiert.

Nach erfolgreicher Entwicklung integrierter Membranen mit dünnen Filmen aus Celluloseacetat wurden andere Polymermaterialien für verbesserte dünne Filme eingeführt (z. B. Polyamide, Poly(ether-/amide), Poly(ether-/harnstoffe), Polybenzimidazolone; vgl. Abschnitt 4.3.2). Dabei war es wesentlich leichter, dünne permselektive Filme aus Polymeren auf Unterlagen aufzubringen als direkt asymmetrische und zugleich permselektive Membranen aus nur einem filmbildenden Polymer zu gießen. In Figur 3 ist eine „integrierte“ Membran im Querschnitt schematisch dargestellt. Die Membranentwicklung in den Jahren 1953–1979 ist am Beispiel der Hyperfiltration in Schema 1 zusammengefaßt.

## 2.1. Elektronenmikroskopische Untersuchung der Struktur synthetischer Membranen

Elektronenmikroskopische Aufnahmen sind die einzige zuverlässige Methode zur Aufklärung der Porenstruktur und des Aufbaus synthetischer Membranen. Anhand solcher Bilder kann man zwischen grobporigen einerseits und feinporigen sowie dichten (porenfreien) Membranen andererseits unterscheiden. Außerdem lassen sich die Membranen aufgrund ihres Aufbaus in homogene, asymmetrische und integrierte Membranen einteilen. Bei feinporigen Membranen sind keine Poren im Elektronenmikroskop zu sehen; Poren mit Durchmessern zwischen wenigen Å und ca. 50 Å können dennoch vorhanden sein, doch werden diese Dimensionen in Elektronenmikroskopen nicht mehr aufgelöst. In den Figuren 4 bis 20 sind elektronen- (EM)

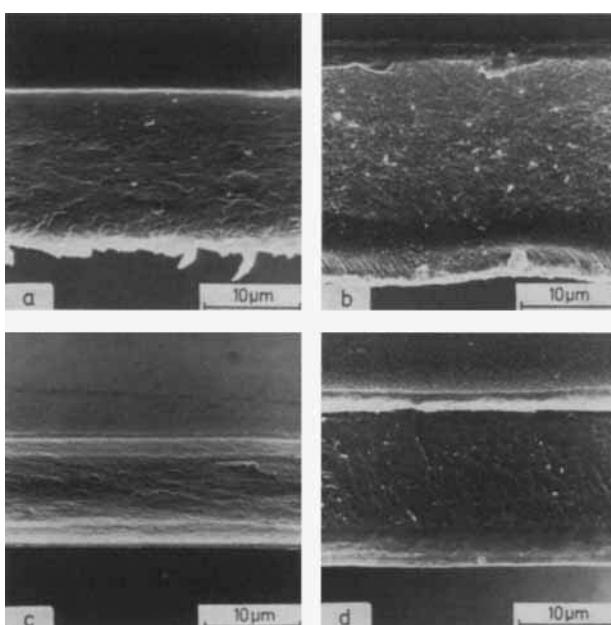


Fig. 4. REM-Aufnahmen der Querschnitte (mit partiellen Ansichten einer Oberfläche) einer <sup>®</sup>Cuprophan- (a, b) und einer <sup>®</sup>Nadir-Membran (c, d). Die Membranproben für die Querschnitte wurden direkt in flüssigem Stickstoff gebrochen (a, c), oder ihr Wasser wurde zuvor mit der Methode des „kritischen Punktes“ (b, d) entfernt [86].

und rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen von Membranoberflächen und -querschnitten wiedergegeben. Figur 4 zeigt REM-Aufnahmen von Querschnitten handelsüblicher Cellulose-Membranen (<sup>®</sup>Cuprophan- (4a, b) und <sup>®</sup>Nadir-Membranen (4c, d)), die z. B. in der künstlichen Niere verwendet werden. <sup>®</sup>Cuprophan-Membranen werden aus Lösungen von Cellulose-Tetraamminkupfer-Komplexen hergestellt, während <sup>®</sup>Nadir-Membranen aus Cellulosexanthogenatlösungen (Viskose) gesponnen werden. Die Membranen sind nicht völlig homogen, sondern haben Oberflächen, die sich vom Membraninneren deutlich abheben. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen nun bei starker Vergrößerung (> 5000fach) Poren im Membraninneren, deren Durchmesser zwischen 40 und 60 Å beträgt, während die Oberflächen auch bei starker Vergrößerung keine Poren aufweisen. Man kann daraus schließen, daß diese Cellulose-Membranen aus einer feinporigen Stützschicht und zwei dünnen porenfreien Filmen (ca. 1000 bis 3000 Å dick) an den Oberflächen aufgebaut sind. – Figur 5 zeigt ebenfalls REM-Aufnahmen von

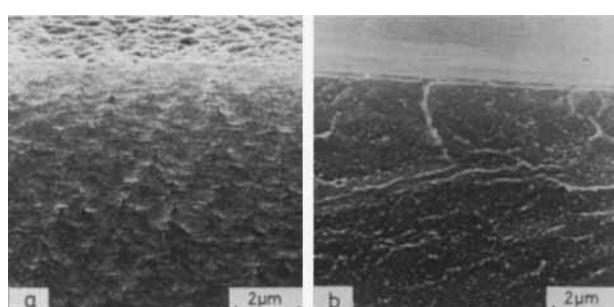


Fig. 5. REM-Aufnahmen der Querschnitte (mit partiellen Ansichten einer Oberfläche) einer symmetrischen, hydrophilen Gelmembran aus einem Acrylnitril-Copolymer (a) und einer asymmetrischen, hydrophilen Gelmembran aus einem Polycarbonat-Blockcopolymer (b), die vorwiegend als Dialysemembranen verwendet werden [86].

Querschnitten durch jeweils eine Membran aus einem Acrylnitril-Copolymer (5a) und einem Polycarbonat-Blockcopolymer (5b). Diese Membranen, von denen nur die „Polyacrylnitril-Membran“ homogen aufgebaut ist, werden ebenfalls für die künstliche Niere benutzt.

Die Figuren 6 bis 8 zeigen elektronen- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten oder Oberflächen grobporiger Membranen, die unter anderem für die Ultrafiltration zur Konzentrierung von Polymerlösungen oder zur Abtrennung von Salzen aus Polymerlösungen verwendet werden. Es gibt zwei Arten grobporiger Membranen: Die eine hat eine mehr oder weniger breite Porenverteilung (Fig. 6 und 7, „Schwammstruktur“), die andere Poren mit nahezu einheitlichem Durchmesser (enge Porenverteilung; Fig. 8, „Siebstruktur“).

Die Herstellung von Membranen mit einheitlichem Poren durchmesser geht im wesentlichen auf die Vorstellung zurück, daß ein Ultrafilter wie ein Sieb wirkt und Moleküle aufgrund ihrer Größe trennt. Es wurde deshalb immer wieder versucht, Polymere entsprechend ihrer Molekülgröße mit Membranen einheitlichen Poren durchmessers zu fraktionieren. Obgleich bereits Ferry<sup>[38]</sup> 1936 in seinem zusammenfassenden Artikel über Ultrafiltration dargelegt hatte, daß ganz andere Parameter als die Molekülgröße die

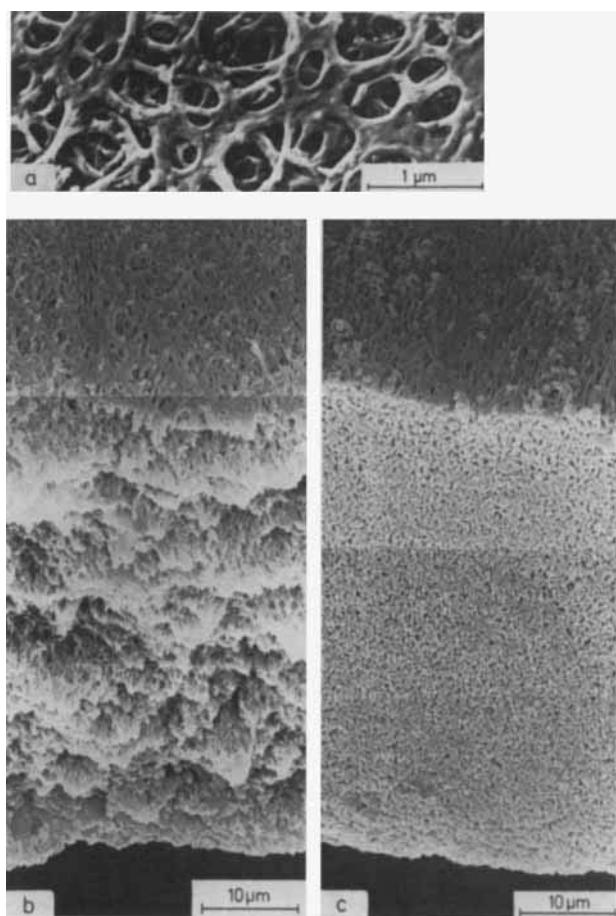


Fig. 6. EM-Aufnahme der Oberfläche eines Membranfilters aus Cellulosenitrat (a) und REM-Aufnahme des Querschnittes (mit partieller Ansicht der inneren Oberfläche) einer porösen Cellulosediacetat-Kapillarmembran (Asahi) unbenutzt (b) und nach Benutzung zur Plasmapherese (c) [86].

Permeation eines Moleküls durch eine Membran bestimmen, besteht diese einseitige Betrachtung der Filterwirkung einer porösen Membran noch immer. Nahezu seit den Anfängen der Membranforschung ist bekannt, daß die

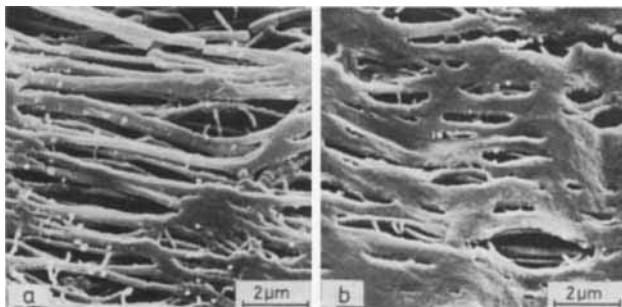


Fig. 7. REM-Aufnahmen der Unter- (a) und Oberseite (b) einer Celgard-Membran 2400.

Permeation eines Moleküls durch eine poröse Membran vor allem durch die Wechselwirkung des Moleküls mit den Porenwänden der Membran bestimmt wird. Das sei durch REM-Aufnahmen von  $\circledR$ Nuclepore-Filters (Fig. 9) veranschaulicht, die zur Filtration von Polystyroldispersionen benutzt wurden. Die Polystyrolteilchen sind deutlich kleiner als die Poren der Membranen (ca. 1:10). Trotzdem

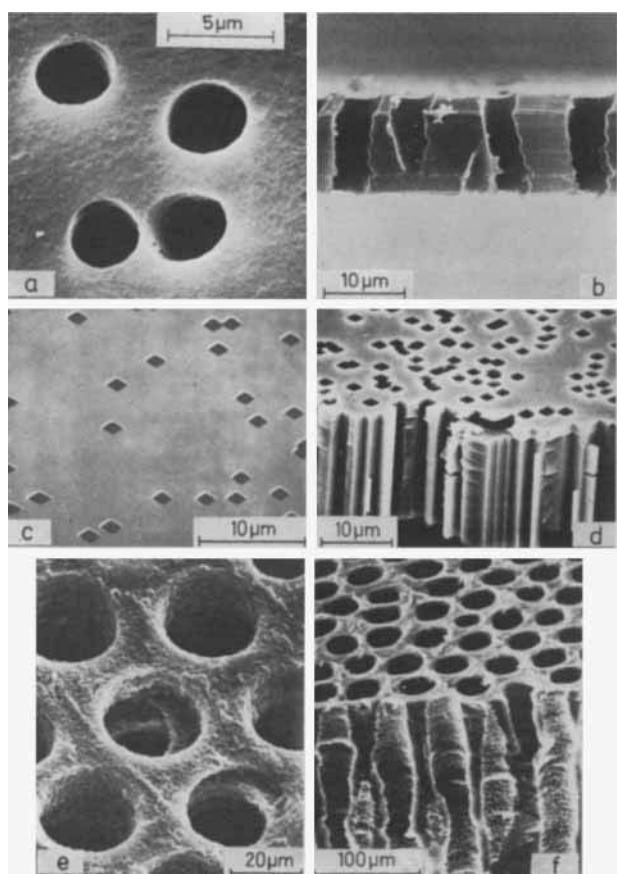


Fig. 8. REM-Aufnahmen der Oberflächen (a, c, e) und Querschnitte (b, d, f) einer  $\circledR$ Nuclepore- (a, b), Glimmer- (c, d) und Thiele-Membran (e, f) [86] (vgl. Abschnitt 3).

werden die Teilchen nahezu vollständig zurückgehalten, da sie an den Porenwänden haften und die Poren daher allmählich verstopfen.

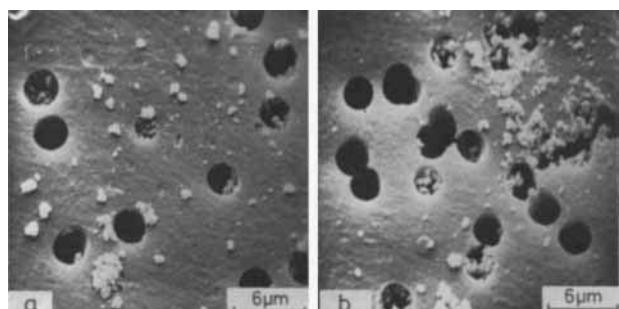


Fig. 9. REM-Aufnahmen der Oberflächen von  $\circledR$ Nuclepore-Filters, die zur Filtration von Polystyrolteilchen verwendet wurden [86].

Diese Interpretation wird auch durch Aufnahmen von  $\circledR$ Nuclepore-Filters gestützt, die für das Abfiltrieren von Erythrocyten verwendet wurden (Fig. 10). Obgleich die Erythrocyten etwas größer sind als die Poren der Membranfilter, passieren sie die Poren, da sie flexibel sind und kaum an den Wänden haften. Beide Beispiele zeigen bereits, daß Wechselwirkungen zwischen den permeierenden Molekülen und der Membranmatrix die Permeation durch eine Membran wesentlich stärker bestimmen als die „theoretischen“ Abmessungen des Moleküls oder Teilchens.

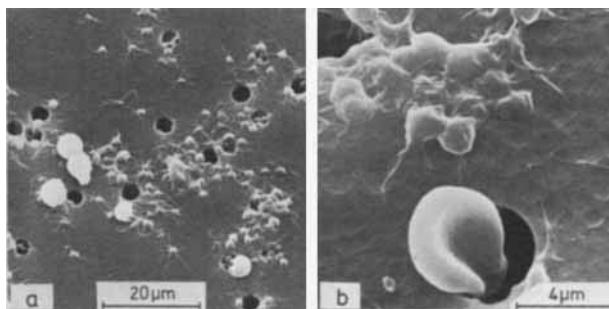


Fig. 10. REM-Aufnahmen der Oberflächen von Nuclepore-Filters, die zur Filtration von Erythrocyten verwendet wurden. Die Erythrocyten-Konglomerate sind Artefakte, die nicht während der Filtration, sondern erst bei der Präparation der Membranproben für die REM-Aufnahmen entstanden sind [86].

In den Figuren 12 sowie 14 bis 20 sind REM-Aufnahmen von Querschnitten asymmetrischer und integrierter Membranen wiedergegeben. Die Membranen bestehen alle aus einem sehr dünnen Film (aktive Schicht) auf einer mehr oder weniger porösen Unterlage (Stützmatrix). Die Porosität der Stützmatrix nimmt bei den asymmetrischen Membranen über den Querschnitt von oben nach unten zu. Durchmesser und Form der Poren sowie Porosität der Stützmatrix können in gewissen Grenzen durch Änderungen der Gießlösungen und der Ziehbedingungen für die Membran variiert werden. Das Transportverhalten asymmetrischer und integrierter Membranen bei der Hyperfiltration wird ausschließlich durch die Transporteigenschaften der aktiven Schicht bestimmt. Demgegenüber werden die Transporteigenschaften dieser Membranen bei Dialyseexperimenten stark durch die poröse Stützmatrix beeinflußt, und zwar infolge der Konzentrationspolarisation<sup>[75, 76]</sup>. Darunter versteht man hierbei die Bildung eines Konzentrationsgradienten über die poröse Stützmatrix

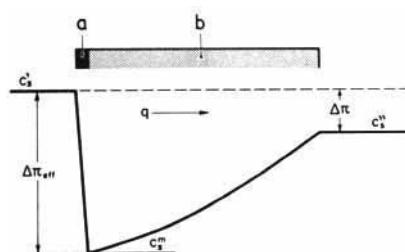


Fig. 11. Schematische Darstellung des Querschnittes durch eine asymmetrische Membran und des Konzentrationsverlaufs über die Membran, wenn eine Konzentrations- ( $\Delta c_s = c'_s - c''_s$ ;  $c'_s < c''_s$ ) sowie eine Druckdifferenz  $\Delta\pi$  über die Membran vorgegeben sind, so daß ein Volumenfluß  $Q = A \cdot q$  von der (')-Phase zur (")-Phase auftritt ( $A$  = effektive Membranfläche) [147].

(Fig. 11), der vor allem die Konzentration der gelösten Stoffe direkt an der Nahtstelle“ aktive Schicht/Stützmatrix und damit auch den Volumenfluß durch die Gesamtmembran beeinflußt, da der Volumenfluß durch die osmotische Differenz über die aktive Schicht bestimmt wird (wenn der Reflexionskoeffizient  $\sigma$  der Stützmatrix nahezu null ist, siehe Fig. 1).

In Figur 12 sind REM-Aufnahmen der Querschnitte asymmetrischer CA-Membranen zusammengestellt. Die obere Reihe zeigt eine partielle Aufsicht der aktiven Schicht und den Teil des Querschnittes, der an die aktive

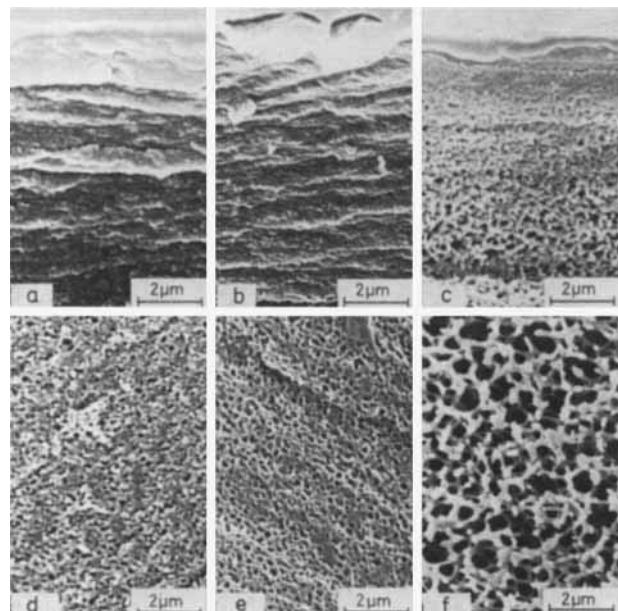


Fig. 12. REM-Aufnahmen der Querschnitte asymmetrischer Celluloseacetat (CA)-Membranen mit partiellen Ansichten der aktiven Oberfläche. Die Bilder in der oberen Reihe (a, b, c) zeigen den an die aktive Schicht anschließenden und die Bilder in der unteren Reihe (d, e, f) den zur Unterseite der Membranen angeschloßenen Teil des Membranquerschnittes. (b, e) und (c, f) sind Querschnitte durch ungetemperte asymmetrische CA-Membranen, die aus verschiedenen Gießlösungen gezogen wurden, (a, d) sind Querschnitte einer bei 85 °C getemperten asymmetrischen CA-Membran, die aus derselben Gießlösung wie (b, e) gesponnen wurde. Die molekulare Ausschlußgrenze der ungetemperten CA-Membranen beträgt 10000 (b, e) bzw. 100000 (c, f) [86].

Schicht anschließt, die untere Reihe den unteren Teil des Querschnittes, der zur Membranunterseite anschließt. In Figur 12a ist eine bei 85 °C getemperte asymmetrische CA-Membran, in Figur 12b die zugehörige ungetemperte Membran und in Figur 12c eine ungetemperte asymmetrische CA-Membran abgebildet, die aus einer anderen Gießlösung hergestellt worden ist. Das Tempern asymmetrischer CA-Membranen im Wasserbad bei 75 bis 95 °C führt zum „Verdichten“ der Membranen (Umstrukturierung der Polymerketten) und damit zur Abnahme ihrer Wasser- und Salzpermeabilität (Fig. 13). Die Abnahme der Salzpermea-

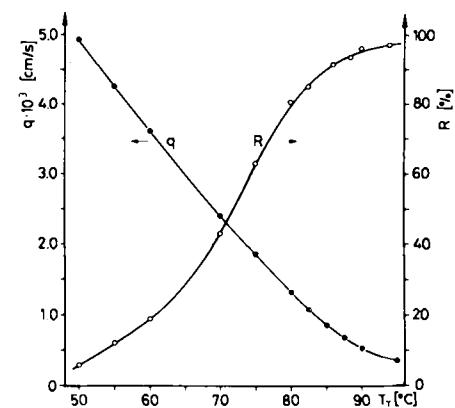


Fig. 13. Rückhaltevermögen  $R$  und Volumenflußdichte  $q$  asymmetrischer CA-Membranen (Kalle Niederlassung der Hoechst AG) bei 25 °C als Funktion der Tempertemperatur  $T_r$ ;  $R = r \cdot 100$  [%];  $r = (c'_s - c''_s)/c'_s$ ;  $c'_s$  = Solekonzentration und  $c''_s$  = Filtratkonzentration der gelösten Komponente [75].

bilität entspricht einer Zunahme des Salzrückhaltevermögens  $r$  ( $R=r \cdot 100$ ). Figur 12 und 13 sollen veranschaulichen, daß es möglich ist, die Porosität, den Gradienten der Porosität über die Membran und die Porenstruktur über einen weiten Bereich zu ändern, indem man die Zusammensetzung der Gießlösungen, die Ziehbedingungen sowie die Tempertemperaturen variiert. Außer den Eigenschaften der porösen Stützmatrix ändern sich dabei auch die Eigenschaften der aktiven Schicht. Es ist sogar möglich, die Lage der aktiven (dichten) und porösen Schicht zueinander durch systematische Änderungen der Gießlösungen zu vertauschen<sup>[77, 78]</sup>.

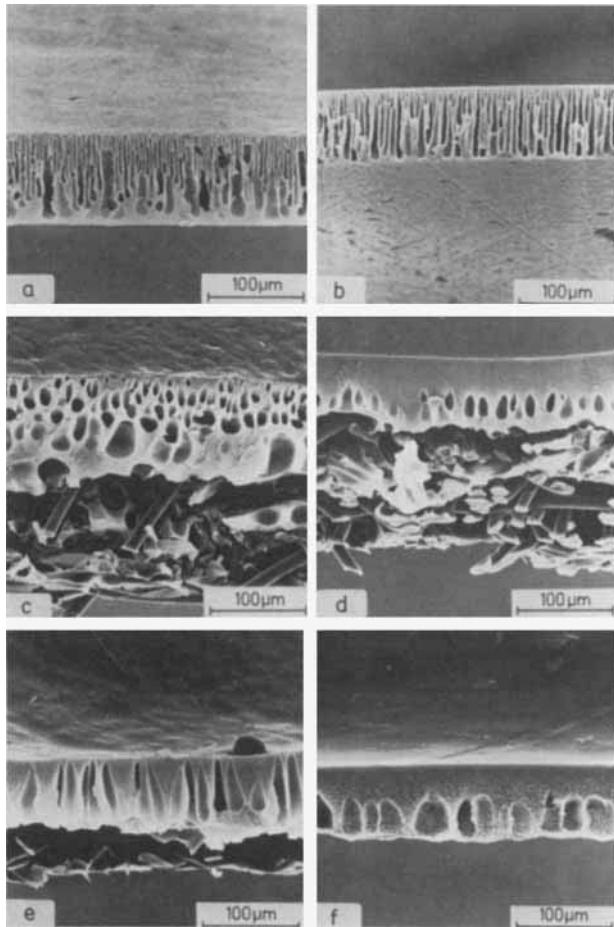


Fig. 14. REM-Aufnahmen der Querschnitte (mit partieller Ansicht der aktiven Schicht) einiger Polysulfon-(PS)-Membranen mit unregelmäßiger (a) und regelmäßiger Fingerstruktur (b) – die Grenzflächenspannungen an den Oberflächen der Gießlösung sind bei (a) und (b) verschieden – bei geringer Kompatibilität von Gießlösung und Fällbad, mit Finger- und Schaumstruktur (c, d, e) bei niedriger (c, e) oder hoher (d) Polymerkonzentration der Gießlösung sowie mittlerer (c, d) und guter (e) Kompatibilität mit dem Fällbad und mit Schaumstruktur und Hohlräumbildung (f) bei niedriger Polymerkonzentration der Gießlösung und guter Kompatibilität mit dem Fällbad.

Die Figuren 14 bis 18 geben REM-Aufnahmen der Querschnitte einer Anzahl asymmetrischer Polyamid-(PA), Polysulfon- (PS), Polyvinylidenfluorid- (PVDF) und Polyacrylnitril-Copolymer-Membranen (PAN) wieder. Anders als bei gewöhnlichen asymmetrischen CA-Membranen weist die Stützmatrix außer einer schaumartigen Porenstruktur auch charakteristische Fingerstrukturen auf. Die Innenhaut (innere Oberfläche) dieser zylinder-, tropfen-, kegel- oder nadelförmigen<sup>[79]</sup> Hohlräume kann porös oder porenfrei sein. Die Herstellung asymmetrischer PA-, PS- und PAN-Membranen kann durch die Fingerbildung

in der porösen Stützschicht bis zu einem gewissen Grade erschwert werden, da die Finger in die Oberfläche hineinragen und damit zu Fehlstellen in der aktiven Schicht führen können (Fig. 14c und 15e). In diesem Zusammenhang

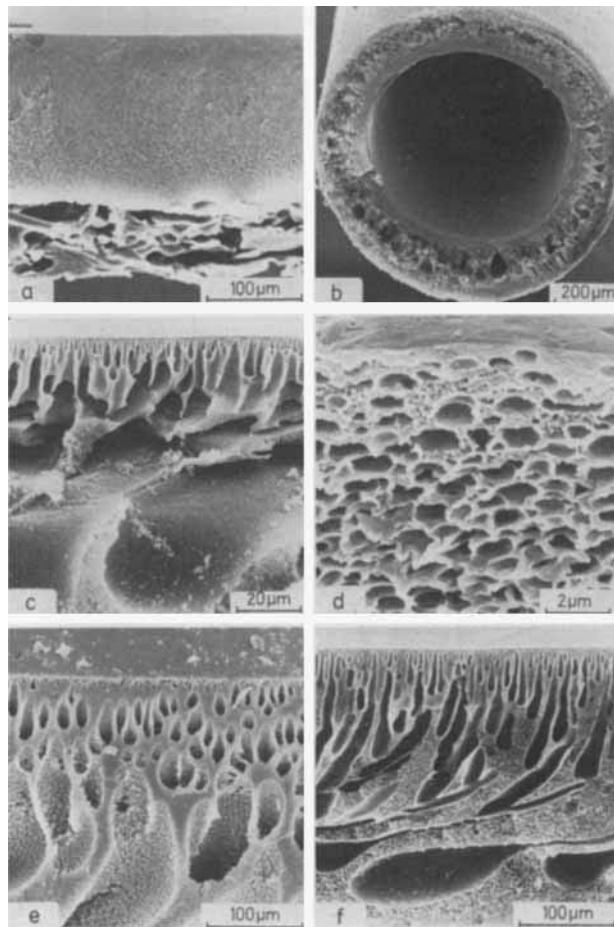


Fig. 15. REM-Aufnahmen der Querschnitte (mit partieller Ansicht der aktiven Schicht) asymmetrischer Flach- (a, c, d, f), Kapillar- (b) und Schlauch-Membranen (e) aus PS (a-d), modifiziertem PVDF (e) und PA (f), mit reiner Schaum- (a), Schaum- und Finger- (b, c, e, f) oder Wabenstruktur (d). Bei der asymmetrischen PA-Membran (f) sind die Finger stark abgeknickt. Die Kompatibilität der Gießlösung mit dem Fällbad war gut (a, b) bzw. schlecht (c), so daß die asymmetrische PS-Membran (c) sehr große Hohlräume aufweist.

sei darauf hingewiesen, daß sich auch asymmetrische Celluloseacetat-[68, 80] und Cellulosenitrat-Membranen<sup>[81]</sup> mit ähnlichen Fingerstrukturen herstellen lassen. Anders als CA-Membranen sind PA- und ganz besonders PS-Membranen wesentlich widerstandsfähiger gegen Säuren und Basen, gegen mikrobiellen Befall sowie auch gegen höhere Temperaturen; PA-Membranen tolerieren jedoch weniger als 1 ppm Cl<sub>2</sub>. Die maximale Arbeitstemperatur für die Membranen wird allerdings nicht von der Standzeit des „reinen“ Polymers, sondern von der Gelstruktur der Membran bestimmt, deren Glasübergangstemperatur aufgrund der Solvatation stets niedriger ist als die des unsolvatisierten Polymers.

Die Komponenten einer Lösung werden sowohl im Membrangerüst als auch in den fingerartigen Hohlräumen transportiert, solange die innere Oberfläche der Hohlräume porös ist (vgl. Fig. 16). Daher ist der hydrodynamische Widerstand dieser Membranen geringer als der asymmetrischer CA-Membranen gleicher Porosität. Ist dagegen die innere Oberfläche der Finger porenfrei, so erfolgt der

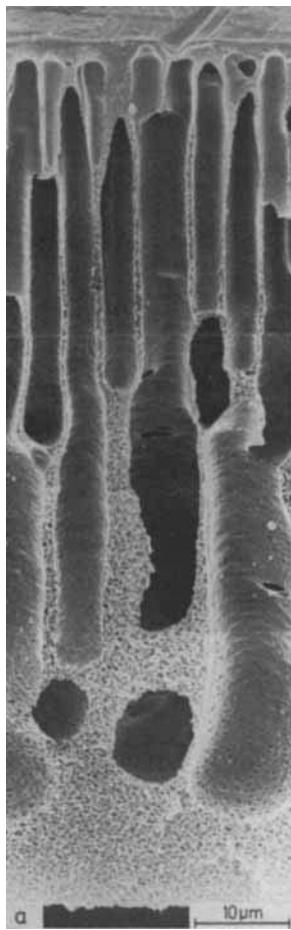
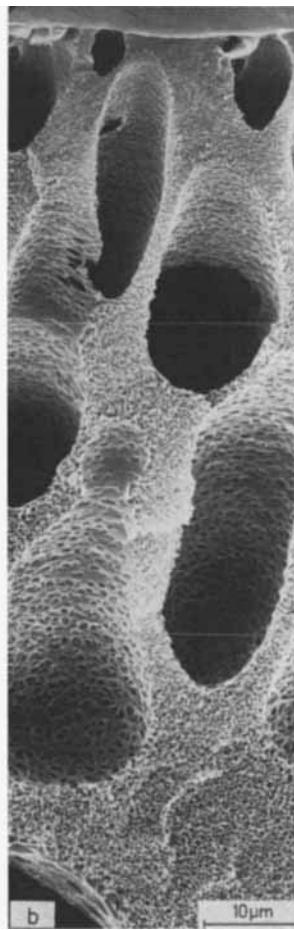


Fig. 16. REM-Aufnahmen der Querschnitte einer PA- (a) und einer PS-Membran (b) mit partieller Ansicht der aktiven Schicht.



Transport ausschließlich in der porösen Stützschicht durch die miteinander verbundenen schaumartigen Poren. Die Permeationsgeschwindigkeiten nehmen auch ab, wenn die Finger aufgrund des Herstellungsprozesses oder anderer äußerer Einwirkungen abgeknickt sind (Fig. 15e).

Zum Schluß dieses Abschnitts sind in den Figuren 19 und 20 REM-Aufnahmen der Querschnitte einiger typischer integrierter Membranen zusammengestellt. Figur 19 zeigt Querschnitte durch zwei RC-100-Membranen der Fa. UOP (Universal Oil Products, San Diego, Californien), bei denen die aktive Schicht aus Poly(ether-/harnstoff) hergestellt wird. Die Figuren veranschaulichen mehrere Möglichkeiten der Filmbildung auf der porösen Stützmatrix. In Figur 19a ist deutlich die Zwischenschicht von ca. 0.5 µm Dicke zu sehen, während die ca. 250 bis 500 Å dicke aktive Schicht nicht mehr aufgelöst wird. Bei diesen integrierten Membranen kann die aktive Schicht durch Aufsprühen, Tauchen oder Grenzflächenpolykondensation erzeugt werden. In Figur 19b hebt sich die diffuse, in die Stützmatrix eindringende Zwischenschicht kaum ab. Die aktive Schicht auf dieser Membran wurde durch Grenzflächenvernetzung erzeugt. Dazu tränkt man die Stützmatrix mit einer entsprechenden Polymerlösung und induziert eine kovalente Vernetzung an der Oberfläche (siehe Abschnitt 4).

In Figur 20 sind weitere REM-Aufnahmen von Querschnitten integrierter Membranen wiedergegeben. Man sieht im wesentlichen die poröse Stützmatrix, die be-

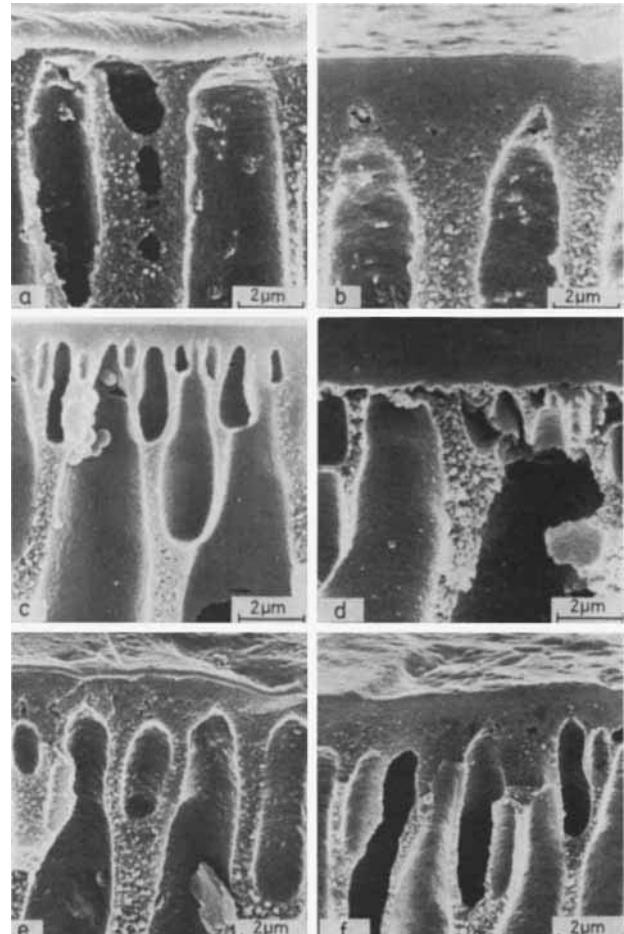


Fig. 17. REM-Aufnahmen der an die aktive Schicht anschließenden Querschnitte einiger PS- (a-d) und PA-Membranen (e, f) bei niedriger (a) und hoher (b) Polymerkonzentration der Gießlösung mit Fingerstruktur sowie großen (a) und kleinen (b) Kavernen und hohem (a) bzw. niedrigem (b) Porenanteil. Die PS-Membranen (c, d) wurden mit (c) bzw. ohne (d) Weichmacher getrocknet; offenporige (c) und geschlossenzellige (d) dispergierte Phase. Die PA-Membranen zeigen einen abrupten (diskontinuierlichen) (e) oder kontinuierlichen (f) Übergang aktive Schicht/Stützmatrix. Sie wurden nach der Koagulation naß (e) bzw. getrocknet mit Weichmacher (f) aufbewahrt.

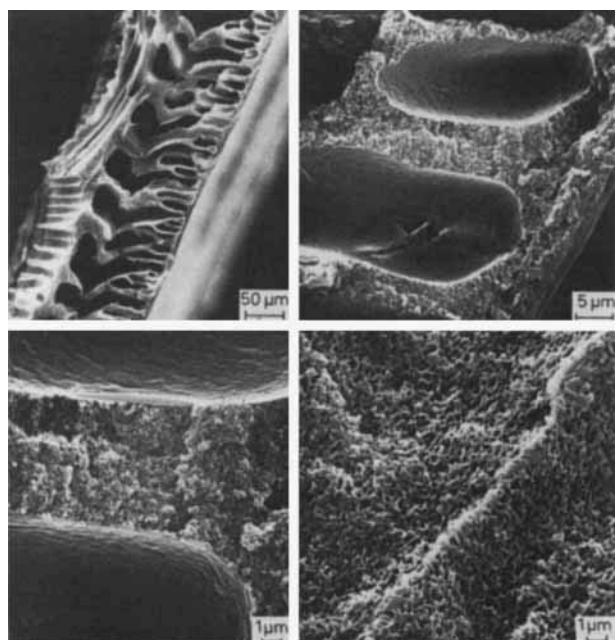


Fig. 18. REM-Aufnahmen des Querschnittes einer asymmetrischen Polyacrylnitril-Membran (Solrox-200) der Fa. Sumitomo Electric Industries, Tokyo (Japan), mit Schaum- und Fingerstruktur. Die ersten drei Bilder zeigen den gleichen Bereich in zunehmender Vergrößerung. (Stereoscan-Aufnahmen von C. Brücher, Ciba-Geigy AG, Basel).

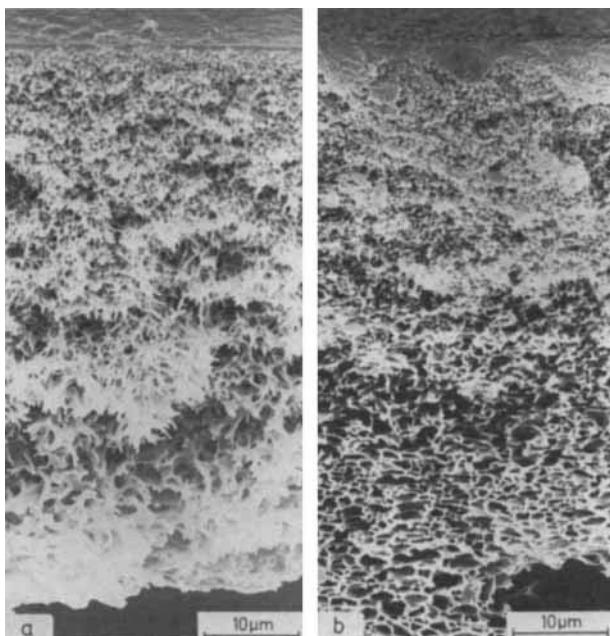


Fig. 19. REM-Aufnahmen der Querschnitte (mit partieller Aufsicht der aktiven Schicht) zweier integrierter RC-100-Membranen der Fa. UOP, San Diego, Californien, bei denen die aktive Schicht aus Poly(ether-/harnstoff) hergestellt worden ist. Die aktive Schicht in (a) wurde durch Aufsprühen, Tauchen oder Grenzflächenpolykondensation erzeugt, in (b) durch Grenzflächenvernetzung [86].

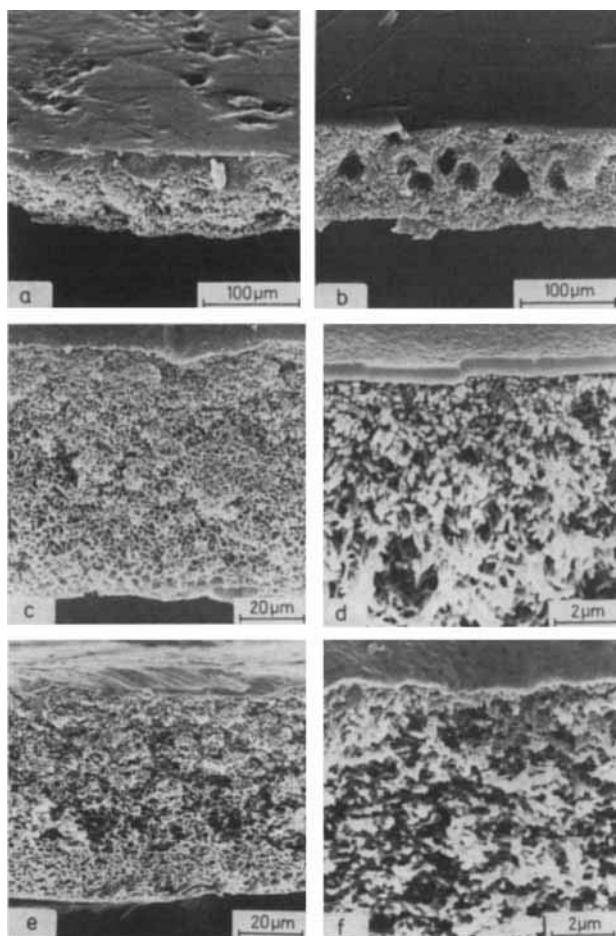


Fig. 20. REM-Aufnahmen der Querschnitte (mit partieller Aufsicht der aktiven Schicht) einer integrierten PA-300- (a), Desal-LP- (b-d; LP = low pressure) und RC-100-Membran (e, f), bei denen die aktive Schicht aus Poly(ether-/amid) (a), modifiziertem PA (b-d) bzw. Poly(ether-/harnstoff) (e, f) hergestellt worden ist. Die Desal-LP-Membran hat bei 15 bis 25 bar Permeationsleistungen von ca. 1500 bis 2000  $\text{L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  sowie Rückhaltevermögen für eine 0.1 M NaCl-Sole von 92 bis 96% [86].

vorzugt aus PS hergestellt wird, und die ca. 0.5 µm dicke Zwischenschicht (Gelschicht), während die 250 bis 500 Å dicke aktive Schicht immer nur in der Aufsicht zu erkennen ist.

## 2.2. Struktur feinporiger und dichter Membranen

Die Struktur feinporiger und dichter (Lösungs-Diffusions-, LD-)Membranen lässt sich nicht durch elektronenmikroskopische Untersuchungen aufklären, da die interessierenden Abmessungen nicht aufgelöst werden. Die Porenstruktur feinporiger Membranen kann deshalb nur durch indirekte Methoden wie Gas- und Flüssigkeitspermeation sowie Gasabsorption (Absorptionsisothermen) charakterisiert werden<sup>[82-85]</sup>. Dabei muß man immer bedenken, daß im wesentlichen Modellparameter bestimmt werden, die nicht unbedingt die wahren physikalischen und physiko-chemischen Eigenschaften der Membranen wiedergeben. Da diese Fragen in einem kürzlich erschienenen Beitrag ausführlicher behandelt worden sind, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden<sup>[86]</sup>. Neben der Frage nach dem Vorhandensein von Poren in Membranen,

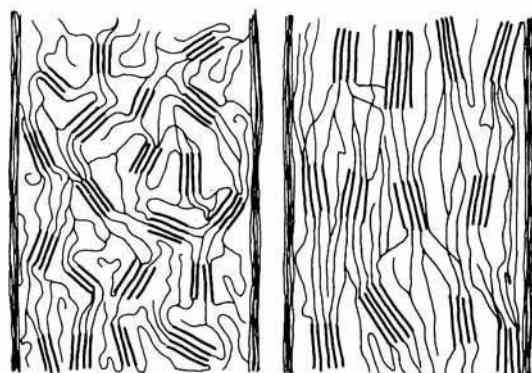


Fig. 21. Zwei Beispiele für die Anordnung amorpher und kristalliner Bereiche von Segmenten in semikristallinen Polymeren (schematisch) [148].

die nicht zu den grobporigen Membranen gehören, spielen außerdem Fragen nach der molekularen Struktur dichter

Tabelle 5. Methoden zur Charakterisierung der Struktur synthetischer Membranen.

Mikrostruktur (Poredurchmesser < 50 Å)	Makrostruktur (Poredurchmesser > 50 Å)
Beugung langsamer Neutronen Gaspermeation unter Zuhilfenahme der Theorie des freien Volumens Gasadsorption unter Verwendung der BET-Isotherme, des Dual-Sorption-Modells und der Theorie des freien Volumens Thermodynamische Charakterisierung der Wasserstruktur Thermo-mechanische Analyse (TMA)	Elektronenmikroskopie Gas- und Flüssigkeitspermeation unter Verwendung des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes und der Knudsen-Beziehung Porosimetrie (z. B. Hg-Intrusionsmethode) Blasendruckmethode
Bestimmung der molekularen Abscheidungsgrenzen	
IR-Absorptionsspektroskopie	
Röntgenstreuung und -beugung	
Röntgenkleinwinkelstreuung	
Differentialthermoanalyse (DTA und DSC)	

Membranen, d. h. nach Aufbau und Anordnung der Polymerketten und -segmente (Fig. 21) und dem physiko-chemischen Zustand des Polymers (kristallin, glasartig, amorph, etc.), eine entscheidende Rolle. So findet man z. B. für eine bestimmte Membran verschiedene Mechanismen der Gaspermeation, je nachdem, ob die Permeation unterhalb oder oberhalb der Glasübergangstemperatur des Membranpolymers gemessen wird<sup>[87]</sup>. Methoden zur Untersuchung der molekularen Struktur synthetischer Membranen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

### 2.3. Wasserstruktur in synthetischen Membranen

Für die Mechanismen des Transports von gelösten Stoffen und Lösungsmitteln durch synthetische Membranen ist neben der Membranstruktur die Wasserstruktur in den Membranen von ausschlaggebender Bedeutung<sup>[88-90]</sup>. Solange z. B. feinporeige Membranen neben „gebundenem“ Wasser auch freies Wasser enthalten, findet der Stofftransport vorwiegend durch Konvektion und Ficksche Diffusion statt. Ist hingegen in feinporeigen Membranen sowie LD-Membranen nur gebundenes Wasser vorhanden, so kann ein konvektiver Transport nahezu ausgeschlossen werden, d. h. die Komponenten einer Lösung werden dann nur diffusiv transportiert (Ficksche Diffusion, Druck- und Elektrodiffusion). Für die Charakterisierung der Wasserstruktur in synthetischen Membranen eignen sich NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen<sup>[91-94]</sup> sowie die Bestimmung der Absorptionsenthalpie, -entropie und freien Absorptionsenthalpie für die Absorption von Wasser und Wasserdampf durch die entsprechende Membran<sup>[95]</sup> und die Bestimmung der partiellen spezifischen Wärmekapazität des Wassers in der Membran<sup>[96-99]</sup>. So konnte z. B. gezeigt werden, daß die partielle spezifische Wärmekapazität des Wassers in homogenen CA-Membranen immer größer ist als die freien Wassers (Fig. 22). Die höhere partielle spezifische Wärmekapazität des Wassers

in verschiedenartigen synthetischen Membranen deutet auf eine Wechselwirkung des Wassers mit der Polymermatrix hin (hydrophobe Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Ladungs-Wechselwirkung). Aufgrund der Wechselwirkung des Wassers mit der Membranmatrix verliert das Wasser in der Membran einen Teil seiner Fähigkeit, Ionen und Moleküle zu hydratisieren, da die verfügbare Hydratationsenergie der Wassermoleküle in der Membran nicht ausreicht. Möglicherweise aus diesem Grunde werden Elektrolyte und Nichteletrolyte in diesen Membranen schlechter gelöst, so daß die Membranen eine geringe Permeabilität für die gelösten Komponenten einer Lösung haben. Dagegen ist die Wechselwirkung Wasser-Polymermatrix nicht so stark, daß die Wassermoleküle in der Membran vollkommen immobil wären. Somit kann Wasser durch aktivierte Diffusion transportiert werden.

### 3. Bildung synthetischer Membranen

Die Bildung synthetischer Membranen läßt sich nicht ohne Willkür unter einheitlichen Gesichtspunkten behandeln. Man kann aber im Prinzip drei Bildungsweisen unterscheiden:

1. Bildung eines Polymerfilms durch Extrusion des Polymers, durch Eintrocknen einer Polymerlösung (Trocken-spinnverfahren) oder durch Polymerisation.

2. Bildung einer Gelschicht durch einen Sol-Gel-Übergang.

3. Herstellung oberflächenmodifizierter, poröser anorganischer Membranen (Glas- und ZrO<sub>2</sub>/Kohlenstoff-Kapillaren) oder dünner poröser Schichten aus anorganischen Materialien (z. B. Glimmerplättchen), bei denen Poren durch Beschuß mit Schwerionen und anschließendes Aufätzten der Kernspuren erzeugt werden (vgl. Fig. 8c, d<sup>[100]</sup>).

Bei der Herstellung von Filmen aus binären Polymerlösungen nach Methode 1 erhält man homogene, porenfreie Membranen. Poröse Membranen lassen sich auf diese Weise nur erzeugen, wenn z. B. unter Normalbedingungen heterogene Systeme (die z. B. extrahierbares Füllmaterial enthalten) verwendet werden (<sup>®</sup>Accurel). Darüber hinaus ist es möglich, nachträglich Poren in einem Polymerfilm zu erzeugen, indem man den Film mono- oder biaxial verstreckt (<sup>®</sup>Celgard, <sup>®</sup>Goretex, <sup>®</sup>Porelon) oder mit Neutronen-induzierten Kernfragmenten oder Schwerionen bestrahlt und anschließend ätzt (<sup>®</sup>Nuclepore-Filter).

Die Gelbildung (Methode 2) ergibt je nach Prozeßführung mehr oder weniger asymmetrische Membranen, deren Porosität und Porositätsgradient über den Membranquerschnitt durch die Zusammensetzung der Gießlösung und die Bedingungen für die Gelbildung von feinst- bis grobporig variiert werden können. Untersuchungen der Bildungsweise synthetischer Membranen durch Meier, Scheuermann et al.<sup>[65, 66]</sup> ergaben, daß die Porenbildung in Gelmembranen eng mit der Koazervatbildung bei Kolloidlösungen verknüpft ist, die ausführlich unter anderem von Bungenberg de Jong und Kruijt<sup>[101]</sup> untersucht worden ist. Danach ist die Koazervatbildung eine Entmischung in kolloidalen Lösungen, bei der nicht zwei makroskopische Phasen wie z. B. bei der Entmischung wäßriger Phenollösungen entstehen, sondern bei der eine Phase als kolloide oder grobe Emulsion in der anderen dispergiert bleibt<sup>[101]</sup>. Demnach muß bei der Herstellung poröser Gelmembranen

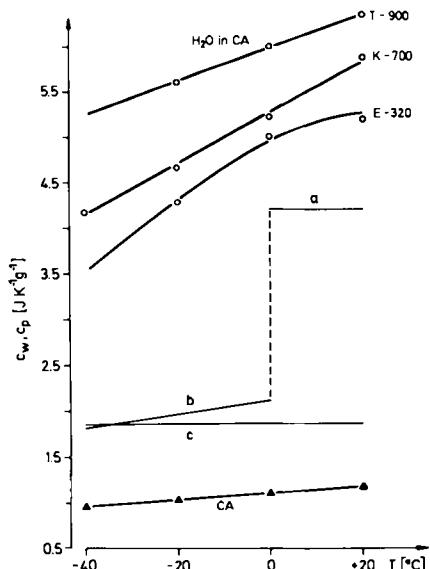


Fig. 22. Partielle spezifische Wärmekapazität des Wassers  $c_w$  in homogenen CA-Membranen als Funktion der Temperatur  $T$ . Zum Vergleich sind die spezifischen Wärmekapazitäten von Wasser (a), Eis (b) und Wasserdampf (c) als Funktion der Temperatur eingezzeichnet. Die Acetylgehalte der CA-Membranen betragen: 32 Gew.-% (E-320), 39.1 Gew.-% (K-700) und 43.7 Gew.-% (T-900) [96, 97].

eine Entmischung (Phasentrennung) stattfinden. Die Phasentrennung läßt sich nun bei Polymerlösungen durch Temperaturänderung oder durch Zusatz eines Quellungs- oder Fällungsmittels erzielen, das zusammen mit dem Polymer und dem Lösungsmittel für das Polymer ein Dreikomponentensystem mit einer Mischungslücke bildet. Das Zufügen des Quellungs- oder Fällungsmittels zur Polymerlösung kann auf vier Arten geschehen:

a) Das Quellungs- oder Fällungsmittel wird der Lösung des Polymers aus der Dampfphase, die mit dem Lösungsmittel gesättigt ist, zugeführt. Damit stellt man grobporige Membranen her, deren Porosität sich kaum über den Membranquerschnitt ändert. Auf diese Weise werden z. B. Membranfilter gefertigt<sup>[102]</sup>.

b) Die Polymerlösung besteht aus guten Lösungsmittel(n) und Quellungs- oder Fällungsmittel(n) für das Polymer (bevorzugt ternäre und quaternäre Systeme), und die Zusammensetzung der Lösung wird durch Verdunsten des Lösungsmittels geändert. Während dieses Vorgangs wird nun die leichter flüchtige Komponente des Lösungsmittelgemisches im allgemeinen zunächst stärker verdunsten als die schwerer flüchtige Komponente. Ist die leichter flüchtige Komponente auch das bessere Lösungsmittel für das Polymer, so nimmt die Löslichkeit des Polymers in der Gießlösung während des Verdunstungsvorganges ab. Wird dabei eine kritische Konzentration erreicht, tritt eine Entmischung auf, die zur Bildung und Zusammenlagerung von Tröpfchen führt, die in ihrem Inneren Lösungsmittel enthalten. Es entsteht ein geschlossener Tröpfchenverbund, bei dem sich die Tröpfchen zugleich polyedrisch verformen. In einem weiteren Schritt kommt es zur Anreicherung des Polymers in den Berührungsstellen der polyederförmig angeordneten Tröpfchen. Durch die damit einhergehende Verdünnung der restlichen Tropfenwand und den Kontraktionsdruck der Tröpfchen öffnet sich meistens das Poresystem, und die eingeschlossene Flüssigkeit wird „ausgestoßen“. Allerdings ist es auch möglich, daß sich Tropfen bilden, die nicht aufbrechen. Derartige Membranstrukturen, die im fertigen Zustand eine mehr oder weniger dichte Kugelpackung bilden, wurden erstmals von Cabasso et al. beschrieben<sup>[103]</sup>. Da Kugeln im Gegensatz zu Poren unter Druckeinwirkung nicht kollabieren, sind Membranen mit einer Knollen-Struktur („nodule structure“) weniger druckempfindlich.

c) Die Polymerlösung wird zu einem Film ausgezogen, und der hochviskose, noch Lösungsmittel (oder ein Gemisch mehrerer Lösungs- und Quellungsmittel) enthaltende Polymerfilm wird direkt oder anschließend an eine kurze Kontaktzeit der Lösung mit Luft oder einer anderen Gasphase in ein Fällbad getaucht, das mit dem Lösungsmittel zwar mischbar ist, in dem sich das Polymer jedoch nicht löst, so daß die oben beschriebene Entmischung erst im Fällbad stattfindet.

d) Ionotrope Gele werden aus einer Polyelektrolytlösung durch das Hineindiffundieren von Gegenionen des Polyions in die Polyelektrolytlösung erzeugt (Thiele-Membranen<sup>[104]</sup>; Fig. 8e, f).

Asymmetrische Membranen mit einer aktiven Schicht werden häufig nach Methode c), aber auch durch Kombination der Methoden b) und c) hergestellt, wobei die Lage der aktiven Schicht von der Grenzflächenspannung bestimmt wird. Die Dicke der aktiven Schicht sowie die Po-

renstruktur der Stützmembran lassen sich dabei durch Zusammensetzung, Viskosität und Polymerkonzentration der Gießlösung, die Kontaktzeit mit der Gasphase sowie die Fällbedingungen (Phasentrennung) variieren (Beispiele siehe Abschnitt 4).

Die Porenstruktur synthetischer Gelmembranen wird zunächst von Löslichkeitsparametern, d. h. auch von der „Güte“ des Lösungsmittels und der „Stärke“ des Fällungsmittels bestimmt<sup>[105-107]</sup>. Die „Güte“ eines Lösungsmittels läßt sich z. B. durch Mischen eines guten Lösungsmittels (für das Polymer) mit einem Quellungs- oder Fällungsmittel abstufen. Die Porenstruktur wird aber insbesondere von der Kinetik der Entmischung (ähnlich wie bei Kristallisierungsvorgängen aus Lösungen) bestimmt. Daher kann beispielsweise die Polymer-/Lösungsstruktur durch Salzhäufig (Li-Salze) oder Polyelektrolytzusätze beeinflußt werden, deren Gegenwart (z. B. durch Assoziate) die Viskosität und damit die Kinetik der Phasentrennung steuert. Darüber hinaus kann durch Zusätze und vor allem durch Temperaturänderung auch die Wirkung des Fällungsmittels wesentlich verändert werden. Nach Grethlein<sup>[108]</sup> hängt die Membranbildung somit von derart vielfältigen Parametern ab, daß quantitative Aussagen über den Einfluß der einzelnen Parameter kaum möglich sind und daß selbst qualitative Aussagen jeweils nur für ein bestimmtes System gelten. Erfahrungen, die man beim Spinnen von Flachmembranen, Schläuchen oder Hohlfasern mit einem bestimmten Polymer gesammelt hat, lassen sich also nicht ohne Weiteres auf andere Gießlösungen übertragen. Unabhängig vom Polymer sind trotzdem in grober Näherung unter anderem folgende qualitative Aussagen möglich:

Die Verwendung eines guten Lösungsmittels für das Polymer fördert die Bildung von dichten Membranen.

Starke Fällungsmittel oder rasche Entmischung können einerseits zu dünneren, aber dichten aktiven Schichten und andererseits bevorzugt zu Fingerstrukturen führen.

Bilden sich Fingerstrukturen, so ist die Innenwand (Innenhaut) der Finger um so eher porefrei, je rascher die Entmischung erfolgt.

Die Erhöhung der Polymerkonzentration oder der Viskosität der Gießlösung verringert die Neigung zur Bildung von Finger- oder Hohlraumstrukturen.

Die Verwendung eines schwachen Lösungsmittels und eines schwachen Fällungsmittels fördert die Bildung von Membranen mit geringer Asymmetrie (geringer Gradient der Porosität über den Membranquerschnitt).

Die Bildung der aktiven Schicht asymmetrischer Membranen hängt unter anderem von der Anreicherung des Polymers in der entsprechenden Membranoberfläche ab. Für die Bildung einer möglichst homogenen aktiven Schicht ist eine verhältnismäßig hohe Polymerkonzentration in dieser Membranoberfläche erforderlich. Bei geringen Polymerkonzentrationen der Gießlösung läßt sich die Konzentration an der Membranoberfläche durch eine Verweilzeit der frisch gebildeten Membran an einer Phasengrenze (z. B. Luft) erhöhen, z. B. durch Verdunsten leichtflüchtiger Lösungsmittel. Bei der Herstellung von Hohlfasern, deren aktive Schicht sich auf der Außenfläche befindet, wird die Verweilzeit durch die Länge einer Luftstrecke reguliert, welche die aus der Spinndüse austretende Faser vor ihrem Eintritt in das Fällbad passieren muß. Eine asymmetrische Membran besteht demnach aus einem dünnen Film (aktive

Schicht), der kontinuierlich in eine Gelmembran, die poröse Stützmatrix, übergeht.

#### 4. Herstellung typischer synthetischer Membranen

Für die Herstellung synthetischer Membranen wurden anfänglich nur Cellulose 1 (Fig. 23) und Cellulose-Derivate verwendet, die als gute Filmbildner bekannt wa-

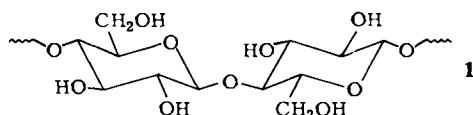


Fig. 23. Ausschnitt aus der Strukturformel der Cellulose 1.

ren<sup>[109]</sup>. Aus den viskosen Lösungen von Cellulose oder ihren Derivaten lassen sich je nach Ziehvorgang und Zusammensetzung der Gießlösung dünne Filme oder Gelmembranen von ca. 1 bis 1000 µm Dicke auf entsprechenden Unterlagen ziehen.

Wird Cellulose z. B. als Tetraamminkupfer-Komplex<sup>[110]</sup> aufgelöst, aus dieser Lösung z. B. mit Natronlauge gefällt und anschließend mit Schwefelsäure regeneriert, so erhält man <sup>®</sup>Cuprophan. <sup>®</sup>Nadir wird nach dem Cellophanverfahren aus Viskoselösungen gesponnen. Aus der Viskoselösung wird die Membran durch Fällen in einem sauren Fällbad und anschließendes Regenerieren der Cellulose hergestellt; ihre Permeabilität lässt sich beispielsweise

durch definierte Verdehnung und spezifische Weichmachung einstellen<sup>[111]</sup>. Membranen aus regenerierter Cellulose werden hauptsächlich für die Hämodialyse (künstliche Niere) sowie für „technische“ Dialysezwecke verwendet, z. B. zur Konzentrierung von Proteinlösungen und zur Abtrennung von Salzen aus Proteinlösungen. Einige typische Eigenschaften von Cellulose-Membranen sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

Celluloseacetat (CA), ein bevorzugt zur Membranherstellung verwendeter Celluloseester, wird durch Reaktion von Cellulose mit Essigsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid ( $H_2SO_4$ -Katalyse) erhalten. Dabei bildet sich zunächst weitgehend veresterte Cellulose (Triacetat<sup>[112]</sup>). Durch nachträgliche Hydrolyse entstehen besser lösliche Celluloseacetate mit freien OH-Gruppen („sekundäre Acetate“; z. B. Cellulose-2,5-acetate, bei denen im Mittel 2,5 der 3 OH-Gruppen acetyliert sind). Werden diese z. B. in Aceton, Chloroform oder Dimethylformamid gelöst, so entstehen viskose Lösungen, aus denen homogene Membranen gezogen werden können. Eine häufig benutzte Rezeptur ist z. B.: ca. 10 Gew.-% Celluloseacetat (z. B. Bayer-Cellit K-700) werden unter Rühren in Aceton gelöst. Aus der filtrierten Gießlösung werden homogene CA-Membranen bei 30 °C und eingestellter Luftfeuchtigkeit ( $\leq 30\text{ rel. Feuchtigkeit}$ ) in einer Klimakammer z. B. auf Glasplatten mit einem Rakel (Spalthöhe 100 bis 200 µm) gezogen. Die lösungsmittelhaltigen Schichten werden in 12 h bei ca. 30 °C zu 10 bis 20 µm starken Membranen getrocknet. Anschließend empfiehlt es sich, die Membranen 12 h bei ca.

Tabelle 6. Permeabilität  $P_s$  einiger typischer Membranen der Dicke  $d$  für Lösungen (Konzentration 0.1 Gew.-%) bei  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ . Membranen dieser Art werden für die künstliche Niere verwendet. Dextran T-20 [Mol.-Gew.  $\approx 20000$ ] kann keine der Membranen permeieren.

Bezeichnung	Membran Material	$d$ [µm]	Mol.-Gew.:	$P_s \cdot 10^6 [\text{cm}^2/\text{s}] [\text{c}]$						
				Glucose 180.2	Saccharose 342.3	Raffinose 594.5	Harnstoff 60.06	Creatinin 113.1	Vitamin B <sub>12</sub> 1357.4	Inulin 5200
CMC [a]	Carboxymethylcellulose	29		0.888	0.487	0.286	2.63	1.31	0.187	0.0198
PT-150 (Bemberg)	regenerierte	32		0.744	0.531	0.340	2.30		0.263	0.0334
PM-150 <sup>®</sup> Cuprophan	Cellulose	25		0.930	0.560	0.410	2.50	1.50	0.0723	—
CA-260 [a]	Celluloseacetat	139		2.66	2.38	1.30	6.90	2.66	1.55	0.259
CA-260a [a]	Celluloseacetat	119		2.18	1.74	1.00	4.42	1.89	0.856	—
PM-200 <sup>®</sup> Cuprophan	regenerierte Cellulose	34		0.584	0.414	0.214	1.85	1.92	0.0974	—
GL-50 <sup>®</sup> Nadir	Cellulose	86		1.27	0.828	0.770	2.65		0.393	0.118
G-90 mod. <sup>®</sup> Nadir [b]	regeneriert aus	70					5.13	3.25	0.436	0.134
SG-45 <sup>®</sup> Nadir	Viskose	32					2.93		0.422	0.101

[a] Im Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt am Main, hergestellt. [b] Bei 37 °C modifiziert. [c] Die angegebenen Permeabilitäten wurden jeweils an einer Membranprobe gemessen. Sie schwanken von Probe zu Probe (50–100%).

Tabelle 7. Membran-Parameter (vgl. Fig. 4).

Membran-Parameter	Cuprophan-Schlauch				Nadir-Schlauch				Cuprophan-Folie		Nadir-Folie	
	Bezeichnung	100	HDF	LG	HG	100 PM	HDF	LG	HG			
Durchmesser der Schläuche [mm]	100	30	100	30								
Naßdicke $d$ [µm]	48	37	38	38								
Weichmachergehalt [Gew.-%] [a]	27	45	23	56								
hydrodynamische Permeabilität $P_p \cdot 10^5 [\text{cm s}^{-1} \text{ bar}^{-1}]$	5.4	14	5.5	13								
normierte Permeabilität ( $P_s/d$ ) $\cdot 10^4 [\text{cm/s}]$												
Harnstoff	6.8	10.5	6.8	9.7								
Vitamin B <sub>12</sub>	0.6	1.2	0.6	1.2								
Berstdruck [ $\text{Ncm}^{-2}$ ]	3.5	1.5	3.6	3.5								
Schrumpfung in Wasser [%]												
transversal	0	-10	3	8								
longitudinal	6	8	1	4								
					-8	-7	-3	2				
					3	3	1	3				

[a] Als Weichmacher diente Glycerin.

110 bis 130 °C im Trockenschrank zu tempern. Ungetemperte homogene CA-Membranen zeigen z. B. in Hyperfiltrationsexperimenten bei 50 bis 100 bar einen stärkeren Flußabfall über ein bis zwei Wochen.

#### 4.1. Herstellung von Mikrofiltern (Membranfiltern)

Poröse Mikrofilter können aus Cellulosenitrat (CN), CA und CN/CA-Gemischen hergestellt werden. Für eine gebräuchliche Gießlösung poröser CN-Membranfilter wird z. B. CN (5 Gew.-%) in einer Mischung aus Methylacetat (54.2 Gew.-%), Ethanol (23.7 Gew.-%), Butanol (12.3 Gew.-%), H<sub>2</sub>O (3.3 Gew.-%) und Glycerin (1.5 Gew.-%) gelöst. Die Gießlösung wird zu einem Film gezogen und das Lösungsmittel verdampft. Bei einer gebräuchlichen Rezeptur für die Herstellung von CA-Mikrofiltern werden Bayer-Cellit F-1000 (3.3 g) und L-1000 (2.2 g) in einem Gemisch aus Dichlormethan (50 mL), Ethanol (50 mL) und H<sub>2</sub>O (4 mL) gelöst. Die Lösungsmittel werden ebenfalls abgedampft. Analog lassen sich aus Gießlösungen von CA/CN-Gemischen in Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung aus Aceton, 1-Propanol, Ethanol, Glycerin, Triton X und Wasser poröse Membranen herstellen<sup>[113]</sup>. Alle diese Mikrofilter weisen eine geringe charakteristische Asymmetrie der Porenverteilung über den Membranquerschnitt auf. Figur 22 zeigt EM-Aufnahmen der beiden Membranoberflächen (Ober- und Unterseite) einiger typischer Mikrofilter aus CN/CA-Gemischen<sup>[113]</sup>. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß eine unbeabsichtigt an der Membranoberfläche gebildete dünne Haut beim Öffnen der Poren aufbricht. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Herstellung von Mikrofiltern nach diesem Verfahren ist die Einhaltung definierter und abgestufter Bedingungen für Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftzirkulation, da die Phasentrennung durch die Verdunstung des Lösungsmittels initiiert wird. Lange Zeit waren Mikrofilter auf Celluloseesterbasis die einzigen kommerziell er-

hältlichen. Erst in den letzten Jahren sind auch Mikrofilter aus anderen Polymeren entwickelt und hergestellt worden (Polyvinylchlorid, Polyamid, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid).

Ein Polymer, das man aufgrund seiner chemischen Resistenz besonders intensiv auf seine Eignung als Membranpolymer untersucht hat, ist Polysulfon (PS). Poröse PS-Membranen wurden zu Beginn im wesentlichen als Stützmatrix für integrierte Membranen entwickelt<sup>[114]</sup>, da sie in einigen Lösungsmitteln unlöslich sind, die für die Gießlösungen zur Herstellung des dünnen Films (aktive Schicht) verwendet wurden und werden. Die Stützmatrix soll eine hohe Oberflächenporosität bei möglichst kleinem Poredurchmesser aufweisen. Da der Poredurchmesser von Gelmembranen mit zunehmender Porosität im großen und ganzen zunimmt, stand das angestrebte Ziel zunächst im Gegensatz zu den Erfahrungen bei der Herstellung poröser Membranen. Es gelang dann aber, das Ziel durch sehr genaue Kontrolle der Lufttemperatur und -feuchtigkeit sowie der Strömungsgeschwindigkeit der Luft während des Verdunstungsvorgangs und durch geeignete Zusätze zur Gießlösung (oberflächenaktive Stoffe) zu erreichen.

#### 4.2. Herstellung von Ultrafiltrations-Membranen

Auch die Herstellung von Ultrafiltrations-Membranen (UF-Membranen), die eine feinerporige Trennschicht an der Membranoberfläche erfordern, stützte sich zunächst vorzugsweise auf Celluloseester, die noch heute aufgrund ihres relativ niedrigen Materialpreises und ihrer guten Kompatibilität (insbesondere mit Proteinen) eine wichtige Rolle für die Herstellung von Ultrafiltern spielen. Da die Ultrafiltration (abweichend von der Mikrofiltration) nicht nur dispergierte Stoffe in Lösung reinigt und konzentriert, sondern vorzugsweise zur Entfernung oligomerer oder makromolekularer Stoffe aus Lösungen angewendet wird, be-

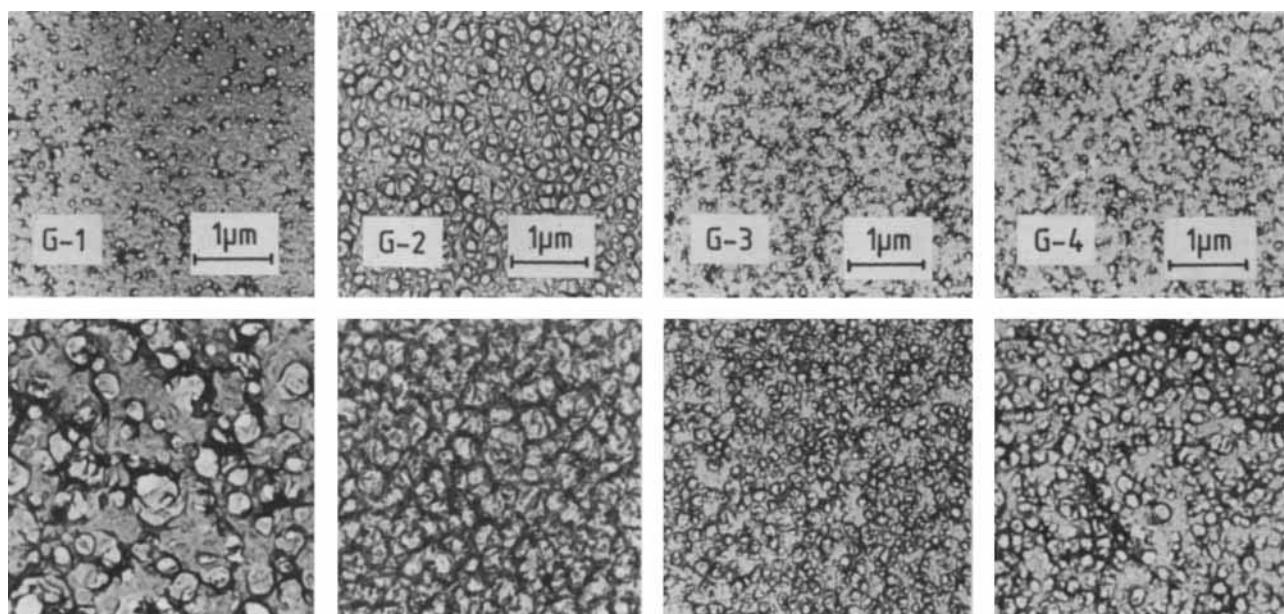


Fig. 24. EM-Aufnahmen von Kohlenstoffabdrücken der Ober- (obere Reihe) und Unterseite (untere Reihe) feiner Membranfilter aus CN/CA-Gießlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung wie CN : CA : Aceton : 1-Propanol : Ethanol : Glycerin : Triton : Wasser (Gew.-%) = 8.5 : 1.5 : 60 : 23 : 4.5 : 1 : 0.5 : 1 (G-1 und G-2); 11.9 : 2.1 : 57.6 : 19.8 : 6.25 : 1 : 0.5 : 1 (G-3); 11.9 : 2.1 : 56 : 21.4 : 6.25 : 1 : 0.5 : 1 (G-4). Als Celluloseester wurden CN HP-800 und Bayer-Cellit F-700 (G-1, G-3, G-4) sowie Bayer-Cellit L-700 (G-2) verwendet [86, 113].

vorzugt man heute asymmetrische, poröse Membranen. Die Herstellung einer typischen Ultrafiltrations-Membran aus Celluloseacetat erfolgt beispielsweise aus einer Lösung von Cellulose-2,5-acetat (25 Gew.-% Eastman CA 398) in Aceton (45 Gew.-%) und Formamid (30 Gew.-%)<sup>[115]</sup>. Die viskose Lösung wird im Vakuum entgast und auf einer Glasplatte mit einem Ziehschlitten (Rakel) von 100 bis 200 µm Spalthöhe ausgezogen. Nach einer Verdunstungsdauer von einigen Sekunden wird die Polymerschicht in einem Wasserbad gefällt (Sol-Gel-Übergang). Lösungs- und Quellungsmittel werden anschließend mit Wasser ausgewaschen (mindestens 10 min). Im wesentlichen in Abhängigkeit von der Verweilzeit (Verdunstungsdauer) an der Luft und der Fällbadtemperatur bildet sich eine asymmetrische UF-Membran, deren molekulare Ausschlußgrenze zwischen 5000 und 20000 liegt. Ein höherer Anteil an Quellungsmittel führt zu gröberporigen Membranen (höhere molekulare Ausschlußgrenze), ein höherer Lösungsmittelanteil zu dichteren Membranen (niedrigere Ausschlußgrenze). Durch das Verhältnis von Lösungsmittel zu Quellungsmittel wird dabei im wesentlichen die Phasentrennung beim Eindringen des Wassers im Fällbad beeinflußt. Je geringer der Lösungsmittelanteil, desto schneller erfolgt die Phasentrennung und desto gröberporig werden infolgedessen die Membranen.

Auf diese Weise können aus Celluloseacetat auch UF-Membranen mit verhältnismäßig niedriger molekularer Ausschlußgrenze (<2000) hergestellt werden. Dazu ist meistens, anschließend an die Herstellung, eine Temperung entsprechend feinporiger Membranen im Wasserbad unterhalb von 80 °C ausreichend. Durch Variation der Gießlösung und eine Nachbehandlung der Membranen durch Tempern im Wasserbad können also aus Celluloseacetat grob- bis feinporige, ja sogar dichte Membranen erhalten werden. Der Bereich niedriger molekularer Ausschlußgrenzen, der zur Hyperfiltration überleitet, ist besonders interessant für das Konzentrieren und Reinigen von Peptiden, Hormonen und Nucleotiden.

Bei der Auswahl anderer Polymere mit geeignetem Löslichkeitsverhalten konzentrierte man sich zunehmend auf chemisch beständigere Polymere, die resistentere Membranen für höhere Temperaturen und aggressivere Medien ergeben. Diese Anforderungen entstammten anfangs hauptsächlich dem Nahrungsmittelgebiet, auf dem Reinigungszyklen für die Membrananlagen zur Beseitigung von Ablagerungen (insbesondere auf der Membranoberfläche) zwingend vorgeschrieben sind. In diesem Zusammenhang wurden auch UF-Membranen aus Polyelektrolytkomplexen, Modacrylpolymeren, Acrylnitril-Copolymeren und Polyämiden benutzt, denen auch heute noch eine gewisse Bedeutung zukommt, wenn z. B. spezifische molekulare Ausschlußgrenzen oder eine geringere Wechselwirkung mit bestimmten Lösungsbestandteilen gefordert wird. Vorgezugsweise werden heute allerdings Polysulfon-(PS-) und Polyvinylidenfluorid-(PVDF-)Membranen für die Ultrafiltration verwendet, die sich durch bessere Wärmebeständigkeit (<90 °C), Säure- und Basestabilität und Resistenz gegenüber oxidativen Chemikalien (z. B. <2% NaOCl) auszeichnen.

Für die Herstellung poröser PS-Membranen wird Polysulfon (z. B. Udel 1700 von Union Carbide) entsprechend seinen Löslichkeitsparametern vorzugsweise in stark pola-

ren, aprotischen Solventien<sup>[116]</sup> wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMA), *N*-Methylpyrrolidon (NMP) oder Cyclohexanon gelöst. Aus diesen Gießlösungen, denen gegebenenfalls noch Quellungsmittel (z. B. Methanol) zugesetzt werden, können dann UF-Membranen analog zu CA-Membranen hergestellt werden. Da die Bildung der Oberflächenschicht (Haut) sowie der Porenstruktur auch von der Viskosität der Polymerlösung und der Wechselwirkung mit dem Fällbad (hydrophile-hydrophobe „Balance“) abhängen, werden häufig Additive, z. B. Polyethylenglykol (MG ≈ 600) oder Polyvinylpyrrolidon (MG ≈ 10000), zur Gießlösung verwendet, die beispielsweise durch eine Beeinflussung der Entmischungskinetik (Verzögerung der Entmischung) zu einer dichten, schaumartigen Porenstruktur führen. Dabei werden diese Additive durch das Fällbad extrahiert<sup>[105]</sup>.

Die Entwicklung von UF-Membranen begann auf der Basis stärker hydrophiler Polymere (CA, Polyelektrolyte) und führte allmählich zu stärker hydrophoben Polymeren (z. B. PS, PVDF). Die Anwendung dieser Membranen in technischen Anlagen zur Aufbereitung zunehmend diversifizierter makromolekularer oder dispergierter Lösungsbestandteile (z. B. anaphoretische oder kataphoretische Elektrotauchlacke, Süß- oder Sauermolke) erfordert nun UF-Membranen, welche die gelösten oder dispergierten Stoffe möglichst wenig adsorbieren.

Der hydrophile/hydrophobe Charakter eines Polymers spielt auch im Zusammenhang mit der Herstellung feinporiger UF-Membranen und ihrer Anwendung eine bedeutende Rolle, z. B. für die Trockensterilisation entsprechender Membranmodule oder ganzer UF-Anlagen<sup>[117]</sup>. Es ist daher immer wieder versucht worden, hydrophobe Membranen durch den Einbau hydrophiler Gruppen in ihrer Hydrophobie abzustufen<sup>[118-120]</sup>. Dieser Weg wird heute z. B. bei der Sulfonierung von Polysulfon beschritten<sup>[121, 122]</sup>. Es wurde auch versucht, hydrophobe und hydrophile Polymere zu mischen. Da sich sehr unterschiedliche Polymere aufgrund ihrer meist positiven Mischungsenthalpie ( $\Delta H > 0$ ) und meist geringen Mischungsentropie ( $\Delta S \approx 0$ ) selten mischen lassen, bedurfte es umfangreicher Arbeiten zur Entwicklung mischbarer hydrophiler und hydrophober Polymere. So sind z. B. Celluloseacetate mit Polyphenylenoxyphosphatestern<sup>[119, 123]</sup> sowie mit Poly(4-vinylpyridin) mischbar<sup>[120]</sup>. Außerdem werden Polymergemische von PVDF mit Polyvinylalkohol (PVA) verwendet, deren schlechte Mischbarkeit durch Verwendung von Polyvinylacetat und dessen nachträgliche Hydrolyse kompensiert wird<sup>[124]</sup>.

Besondere Bedeutung erhalten die miteinander zusammenhängenden Aspekte der Grenzschichtbildung, Grenzflächenspannung und Adsorption bei der Ultrafiltration komplexer physiologischer Flüssigkeiten wie Blut (Hämofiltration, Hämodiafiltration, Membranplasmapherese, etc.). Der Volumenfluß für Wasser *in vitro* beträgt dabei meistens ein Vielfaches des Volumenflusses *in vivo*; dies ist nicht nur auf den Einfluß der Konzentrationspolarisation und der Bildung von Sekundärmembranen (z. B. aus Proteinablagerungen auf der ursprünglichen Membran) zurückzuführen, sondern auch auf den Einfluß des Membranpolymers auf das Permeationsverhalten der Membranen in Gegenwart physiologischer Lösungen.

Bei der Herstellung verbesserter UF-Membranen rückt

Tabelle 8. Kommerzielle Ultrafiltrations-Membranen und -Module.  $Q$  = Volumenfluß.

Membran-Material [a]	Modul [b]	Hersteller	Molekulare Abscheidungs grenze Mol.-Gew.	$Q$ [L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	Testbedingungen
Cellulose-2-acetat (HFA)	W, asymm. S, in situ, asymm.	Abcor	15 000	6 000 10 000	3.5 bar, 50 °C, pH 3-7.5, 1 ppm Cl <sub>2</sub>
Polyvinylidenfluorid (HFM)	W, asymm. S, in situ, asymm.	Abcor	10 000/20 000	7 500 30 000	3.5 bar, 90 °C, pH 2-9, 10 ppm Cl <sub>2</sub> (25 °C, pH 0.5-13)
Polytetrafluorethylen	F, symm.	Aqua-Chem.	50 000	4 000	5.6 bar, 100 °C, pH 1-14
Co-Polyacrylnitril (HC-1, HC-5, HI-1)	K, symm.	Asahi Kasei Asahi Chemical Ind.	6 000/13 000	1 000/ 4 000	3 bar, 50 °C, pH 2-10
Polybenzoxazindion, sulfoniert	F, asymm.	Bayer	300	2 000	40 bar, 50 °C, pH 2-12
Polyamid-/imid (BM)	K, asymm.	Berghof/Nuclepore	2 000-50 000	100- 6 000	1.5 bar, 80 °C, pH 2-12
Co-Polyacrylnitril/Vinylpyrrolidon	F, asymm.	Daicel	30 000	2 000	3 bar
Celluloseacetat (800-500)	F, asymm.	DDS	6 000-65 000	2 000- 7 000	5 bar, 50 °C, pH 2-8, 0.002% NaOCl
Polysulfon (GR 8/6/S P, GS 81 PP sulfoniert)	F, asymm.	DDS	8 000/20 000/ 65 000	1 000- 7 000	3 bar, 80 °C, pH 0-14, 2% NaOCl
Modacrylpolymer	P, asymm.	Dorr-Oliver	18 000/24 000	3 000/ 12 000	2 bar, 50 °C, pH 2-11.5
Polysulfon	P, asymm.	Dorr-Oliver	10 000	10 000	2 bar, 70 °C, pH 2-12
Celluloseacetat (Nadir)	F, S, asymm.	Kalle	2 000-100 000	400-10 000	3 bar, 35 °C, pH 2-8, 0.002% NaOCl
Polyamid (Nadir)	F, S	Kalle nur Membranen	20 000-100 000	2 000-10 000	3 bar, 65 °C, pH 2-12
Polysulfon (Nadir)	F, S	Kalle	10 000-60 000	1 000-12 000	3 bar, 90 °C, pH 1-14, 2% NaOCl
Polysulfon (PTUF)	W, asymm.	Millipore	80 000	2 000	5 bar, 32 °C, pH 3-11
Polyolefin, hydrophil	S, asymm.	Nitto Electric	20 000/100 000	-	4 bar, 40 °C, pH 2-10
Celluloseacetat	F, W, asymm.	Osmonics	1 000/20 000	1 000/6 000	3.5 bar, 27 °C, pH 2-8
Polysulfon	F, W, asymm.	Osmonics	1 000/20 000	4 000/12 000	3.5 bar, 93 °C, pH 0.5-13
Celluloseacetat (T2-5A)	S, asymm.	Paterson Candy	1 000-20 000	-	pH 3-6, 30-50 °C
Polysulfon (PM)	K, asymm.	Romicom/Amicon	2 000-50 000	1 000-14 000	1 bar, 75 °C, pH 1.5-13
Modacrylpolymer (XM/GM)	K, asymm.	Romicom/Amicon	50 000/80 000	12 000-15 000	1 bar, 50 °C, pH 1.5-13
Co-Polyacrylnitril/Methallylsulfonat	F (Iris 3042)	Rhône-Poulenc	20 000	7 000	2 bar, 40 °C, pH 1-10
Polysulfon, sulfoniert	F, asymm. (Iris 3022)	Rhône-Poulenc	20 000	15 000	2 bar, 80 °C, pH 1-13
Kohlenstoff/ZrO <sub>2</sub>	S, in situ	S.F.E.C.	30 000	-	100 °C, pH 1-14
Polybenzimidazolon	S, asymm.	Teijin	-	-	60 °C, pH 1-12
Polysulfon	S, asymm.	Waflin	5 000	8 000	3 bar, 95 °C, pH 1-12
Polyacrylnitril	S, asymm.	Waflin	10 000	7 000	3 bar, 60 °C, pH 4-10
Cellulose (CUF)		Western Dynetics	20 000	2 500	1 bar, 70 °C
Polysulfon (PSUF)		Western Dynetics	20 000	2 500	1 bar, 80 °C

[a] Die Buchstaben und/oder Zahlen nach einigen der Namen bedeuten Handelsnamen oder Typenbezeichnungen. [b] Abkürzungen: F = Flachfolie, K = Kapillaren, P = Plattenmodul, S = Schlauchmodul, W = Wickelmodul.

die Resistenz der Membranen gegenüber organischen Lösungsmitteln in den Vordergrund. Der Forderung nach möglichst hoher Lösungsmittelbeständigkeit einer Membran steht natürlich bis zu einem gewissen Grade die notwendige Variationsbreite der Herstellungsparameter (Lösungsmittel) entgegen. Dieser Konflikt lässt sich teilweise umgehen, indem die Polymerbausteine von Membranen aus verschiedenen löslichen Präpolymeren nachträglich vernetzt werden (z. B. intermolekular vernetzte Polyimidmembranen). Einen weiteren Ansatz zur Herstellung lösungsmittelbeständiger Membranen bietet die Verwendung poröser anorganischer Membranen. So werden z. B. Membranen aus porösem Kohlenstoff (durch Modifikation ihrer Oberfläche mit ZrO<sub>2</sub><sup>[125]</sup>) und aus porösem Glas (durch Phasentrennung „unverträglicher“ Gläser<sup>[126, 127]</sup>) vorzugsweise in Rohr- oder Kapillarform hergestellt; die Preise für diese Produkte und ihre geringe Anpassungsfähigkeit limitieren jedoch ihre Anwendung. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über kommerzielle UF-Membranen.

#### 4.3. Herstellung von Hyperfiltrations-Membranen

Die Hyperfiltration wird in der Hauptsache zur Trinkwassergewinnung aus Brack- und Meerwasser, zur Reinstwassergewinnung und zur Aufbereitung von Brauchwasser angewendet. Bei der Trinkwassergewinnung werden vor allem zwei Forderungen gestellt: Das Trinkwasser soll einen geringen Salzgehalt haben (möglichst WHO-Standard, d. h.  $\leq 500$  ppm), und die Ausbeute soll so hoch wie mög-

lich sein; außerdem geht es dabei immer um verhältnismäßig hohe Tagesleistungen (1000 bis 400 000 m<sup>3</sup>/d; siehe Tabelle 9). Die Anforderungen an das Trinkwasser bestimmen die Eigenschaften der anzuwendenden Membranen, während die Forderung nach hoher Tagesleistung nur durch Kombination von verhältnismäßig hoher Wasserpermeabilität und möglichst großer Membranfläche erfüllt werden kann. Eine verhältnismäßig große Membranoberfläche, d. h. hohe Packungsdichte (Membranfläche/Volumen), wird durch eine günstige Membrankonfiguration (Flach-, Schlauch- oder Hohlfasermembran) und eine kompakte Modulkonstruktion (Platten-, Spiral-, Rohr- und Hohlfasermodul) erreicht. Platten- und Spiralmodule erfordern Flachmembranen und Rohrmodule Schlauchmembranen, die entweder aus Flachmembranen gefertigt oder aber direkt gezogen werden. Für eine wirtschaftliche Trinkwassergewinnung müssen Platten-, Spiral- und Rohrmodule mit asymmetrischen oder integrierten Membranen ausgerüstet werden (hohe Wasserpermeabilität), während man für Hohlfasermodule aufgrund der äußerst günstigen Packungsdichte neben asymmetrischen auch homogene Hohlfasermembranen verwendet. Homogene Membranen können aus Lösungen des Polymers in einem guten Solvens gesponnen werden. Dabei ergeben sich keine verfahrenstechnischen Besonderheiten. Es soll deshalb hier nur noch auf die Herstellung typischer asymmetrischer und integrierter Membranen eingegangen werden.

Die Membranen für die Ultra- und Hyperfiltration werden als Flach-, Schlauch- und Hohlfasermembranen herge-

Tabelle 9. Hyperfiltrationsanlagen (\* 1980 im Bau befindlich).

Anwendung	Standort	Leistung [10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /d]	Modul	Hersteller
Prozeßwasser	Texas	1	Hohlfaser	Du Pont
Prozeßwasser	Tarragona	1	Hohlfaser	Du Pont
Meerwasser	Bahrein	2	Hohlfaser	Du Pont
Brackwasser	Tobruk	2	Hohlfaser	Du Pont
Brackwasser	Colorado	2	Hohlfaser	Du Pont
Ultrareines Wasser	Warschau	3	Hohlfaser	Du Pont
Kesselspeisewasser	Tabriz	3	Hohlfaser	Du Pont
Ultrareines Wasser	Mainz/Böblingen	3	Hohlfaser	Du Pont
Kesselspeisewasser	Ginsby (GB)	5	Hohlfaser	Du Pont
Brackwasser	Tobruk	6	Spiralwickel	UOP
Brackwasser	Florida	6	Hohlfaser	Du Pont
Kühlwasser	Basrah (Irak)	8	Hohlfaser	Du Pont
Prozeßwasser	Algerien	9	Hohlfaser	Du Pont
Meerwasser	Jeddah	12	Spiralwickel	UOP
Abwasser	Orange County	20	Spiralwickel	UOP
Abwasser	Japan	> 10	Spiralwickel, Hohlfaser	Babcock, Du Pont
Ultrareines Wasser	Japan	> 15	Spiralwickel, Hohlfaser	Babcock, Du Pont
Brackwasser	Japan	> 60	Spiralwickel, Hohlfaser	Babcock, Du Pont
Brackwasser	Peking	1*	Hohlfaser	Du Pont
Meerwasser	Kaspisches Meer	12*	Hohlfaser	Du Pont
Brackwasser	Jubail	15*	Spiralwickel	Hydranautics
Brackwasser	Riad	50*	Spiralwickel	Babcock
Brackwasser	Mostaganem	46*	Hohlfaser	Du Pont
Brackwasser	Riad	200*- 400*	Hohlfaser, Spiralwickel	Du Pont, UOP
Landwirtschaftliche Abwässer	Yuma (Colorado River)	400*	Spiralwickel	UOP, Hydranautics

stellt. Asymmetrische Hohlfasermembranen können mit einer aktiven Schicht auf der Innen- oder auf der Außenseite der Faser erzeugt werden; es können aber auch Hohlfasern gesponnen werden, die innen und außen eine aktive Schicht besitzen. Hohlfasern für die Hyperfiltration müssen den erforderlichen hohen Drücken (ca. 30 bis 70 bar) standhalten. Damit sie unter der Wirkung des Druckes nicht kollabieren, müssen sie einen verhältnismäßig kleinen Innendurchmesser haben. Der Innendurchmesser der Hohlfasern („hollow-fine fibers“) der Fa. Du Pont, die in ihre B-9- und B-10-Module für die Brack- bzw. Meerwasserentsalzung eingebaut werden, beträgt ca. 40 µm (Fig. 25d). Es sind bisher keine Hohlfasern für die Hyperfiltration erhältlich, die von innen mit der Sole beschickt werden können, da sie bei wirtschaftlichen Strömungsverhältnissen der Sole im Faserinneren größere Innendurchmesser (1–5 mm) haben müßten. Aufgrund ihrer begrenzten mechanischen Stabilität halten aber die Hohlfasermembranen, die nicht wie Flach- und Schlauchmembranen unterstützt werden können, bei den erforderlichen Innendurchmessern höchstens Drücken bis zu einigen Bar stand und sind deshalb nur für die Ultrafiltration geeignet. Auch wären dann (bei innerem Druck) ein Kollabieren sowie eine „Selbstdichtung“ der Faser im Falle einer Beschädigung unmöglich. Figur 25 zeigt REM-Aufnahmen von Kapillar- und Hohlfasermembranen. Die Cellophankapillaren aus Viskose sind im Gegensatz zu früher hergestellten Kapillaren aus Viskose<sup>[128]</sup> vollkommen fehlstellen- und blasenfrei (zum Stand der Technik für die Herstellung von Hohlfasern siehe<sup>[129]</sup>). Die Wahl der Membranform und

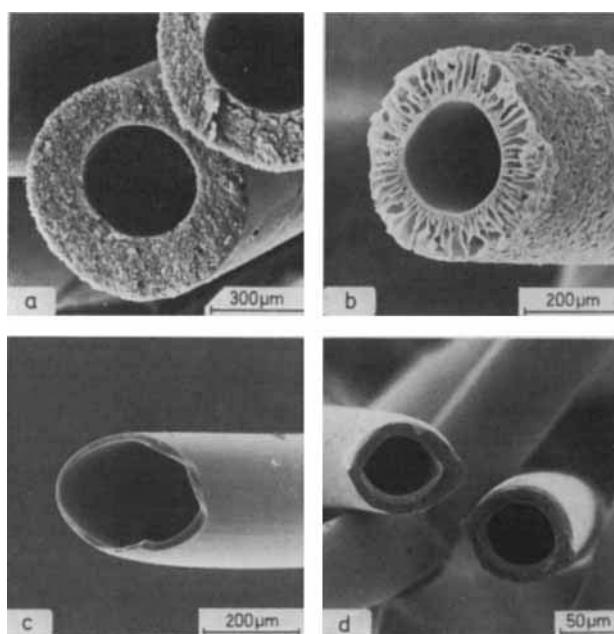


Fig. 25. REM-Aufnahmen der Querschnitte von Kapillar- und Hohlfasermembranen: symmetrisches, heteroporöses Mikrofilter aus Polypropylen (a; Membrana PP-105), asymmetrisches, heteroporöses Ultra-/Hämofilter aus Polysulfon (b; Amicon), symmetrische, feinporeige bis dichte, hydrophile Gelmembran aus Celluloseacetat z. B. für die Hämodialyse (c; Kalle Niederrössing der Hoechst AG) und asymmetrische, feinporeige bis dichte Polyamid-Hohlfaser mit äußerer aktiver Schicht für die Hyperfiltration (d; DuPont, B-9).

damit des Moduls hängt aber jeweils entscheidend von der aufzubereitenden Sole ab.

#### 4.3.1. Herstellung asymmetrischer Membranen

Da die meisten Membranen Substrate für ein reiches Bakterienwachstum sind, ist ein Abtöten von Keimen in der Sole vor ihrem Eintritt in den Modul erforderlich. Das billigste und effektivste Desinfektionsmittel ist in diesem Fall meist Cl<sub>2</sub>. Die Membranen sollten deshalb kurzzeitig Cl<sub>2</sub>-Konzentrationen bis zu 20 ppm vertragen können. Diese Forderung wird praktisch nur von CA-Membranen erfüllt. Daher geht die Herstellung asymmetrischer Membranen auch hier wieder von Celluloseacetaten unterschiedlichen Acetylgehaltes aus. Asymmetrische CA-Membranen werden meistens aus „ternären“ oder „quaternären“ Gießlösungen gezogen. Nach Loeb, McCutchan und Manjikian<sup>[130]</sup> verwendet man Lösungen von CA (z. B. 22 Gew.-%), Aceton (z. B. 42 Gew.-%) und Formamid (z. B. 36 Gew.-%), wobei die Zusammensetzung der Gießlösung in gewissen Grenzen variiert werden kann. Die Gießlösung wird filtriert und anschließend wieder auf einer Unterlage (z. B. Glasplatte) ausgezogen. Während einer Verdunstungsdauer von ca. 30 bis 60 s, die größer als bei der Herstellung von UF-Membranen gewählt werden kann, bildet sich die aktive Schicht. Auf die Verdunstung folgt die Fällung im Wasserbad. Die Membranen verbleiben zur Entfernung der Lösungsmittel 1 bis 2 h im Wasserbad, dessen Wasser mehrmals ausgewechselt werden muß. Das Salzrückhaltevermögen der asymmetrischen Membranen kann durch Tempern eingestellt werden, wobei die Temperatur durch das CA-Material bestimmt ist (siehe Fig. 13). Asymmetrische CA-Membranen werden als Flach- und

Tabelle 10a. Kommerzielle Hyperfiltrations-Membranen und -Module aus Cellulose-Derivaten.  $Q$  = Volumenfluß,  $r$  = Salzrückhaltevermögen.

Membran-Material [a] Modul [b] Cellulose-Derivat	Hersteller	$r$ [%]	$Q$ [L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ]	Testbedingungen
-2.5-acetat S, in situ, asymm.	Abcor	≤ 96	≥ 400	40 bar, 1% NaCl, pH 3-7, 35 °C
-2.5-acetat W, asymm.	Babcock (Ajax Int.)	95	700	40 bar, 0.5% NaCl, pH 4-6, 30 °C
-acetat, quaternisiert W, asymm., trocken	Chem. Systems	99	500	68 bar, 1% NaCl, pH 4-8, 32 °C, 0.5 ppm Cl <sub>2</sub>
-acetat W	Daicel	—	—	—
-2.5-acetat F, asymm.	DDS	≤ 99	≥ 400	40 bar, 1% NaCl, pH 2-8, 30 °C
-3-acetat H, symm., Schmelzextraktion	Dow Chem.	98.7	30	56 bar, 3.5% NaCl, pH 4-7.5, 35 °C, 0.5 ppm Cl <sub>2</sub>
-3-acetat H, asymm.	Dow Chem.	97	200	28 bar, 0.3% NaCl, pH 6-8, 35 °C
-acetat, Mischung W, asymm.	Envirogenics	98	1000	42 bar, 0.2% NaCl
		97.5	600	80 bar, 3.5% NaCl
-acetat-butyrat asymm.	Envirogenics	99.8	400	100 bar, 3.5% NaCl
-acetat, Mischung W, asymm., trocken	Hydranautics	95-97	1000-600	28 bar, 0.1% NaCl
-2.5-acetat S, F, asymm., trocken	Kalle (nur Membranen)	≤ 98	≥ 400	40 bar, 0.5% NaCl, pH 3-7.5, 30 °C
-2.5-acetat W, asymm.	Millipore	90	—	14 bar, 0.1% NaCl
-acetat, Mischung S, asymm.	Nitto Electric	93	—	50 bar, 3.5% NaCl
-acetat F, W	Osmonics	≤ 99	≥ 400	56 bar, pH 2-8, 45 °C
-2.5-acetat S, in situ, asymm.	Paterson Candy	≤ 98	≥ 500	40 bar, 0.5% NaCl, pH 3-6, 30 °C
-3-acetat F, asymm.	Sartorius	99.8	< 300	105 bar, 3.5% NaCl
-acetat F, asymm.	Schleicher & Schüll	≤ 99	≥ 400	80 bar, 3.5% NaCl, pH 4-7, 40 °C
-acetat W [c]	Toray Ind.	96	300	56 bar, 3.5% NaCl, pH 4-7, 25 °C, 0.5 ppm Cl <sub>2</sub>
-2-acetat	Toyobo Co.	93	—	30 bar, 0.2% NaCl, pH 3-7, 30 °C, 0.5 ppm Cl <sub>2</sub>
-acetat S	UOP	97	450	40 bar, 0.5% NaCl, pH 3-7, 45 °C
-2.8-acetat W, integriert	UOP	≥ 99	400	70 bar, 3.5% NaCl, pH 4-7.5, 35 °C, 0.5 ppm Cl <sub>2</sub>
-2.5-acetat S, asymm.	Wafilin	≤ 96	≥ 700	40 bar, 0.5% NaCl, pH 3-8, 35 °C
-acetat S	Western Dynetics	90	700	35 bar, 0.5% NaCl, pH 3-7, 40 °C

[a] Der Zahlenwert vor „acetat“ gibt an, wieviele Acetatgruppen auf eine Glucoseeinheit entfallen. [b] Abkürzungen siehe Tabelle 8. H = Hohlfaser. [c] Tangentialer Durchfluß.

Schlauchmembranen sowie als Hohlfasern hergestellt (Tabelle 10a). Bei CA-Hohlfasern kann die aktive Schicht sowohl auf der Außen- als auch auf der Innenseite der Faser erzeugt werden. Nachteilig bei asymmetrischen CA-Membranen sind die geringe chemische Resistenz und die Hydrolyseanfälligkeit, die mit dem Grad der Acetylierung abnimmt. Sie erfordert die Einhaltung eines engen pH-Bereichs ( $5 \leq \text{pH} \leq 7$ ). Außerdem müssen asymmetrische CA-Membranen meist naß oder nach Trocknung mit Weichmachern aufbewahrt werden.

Neben Celluloseacetat (CA) wurden auch CA-Mischester, z. B. Celluloseacetat-butyrat, -palmitat, -acetoacetat, -methoxycarbonylpropionat, -dimethylsulfamat und -hydrogenphthalat, auf ihre Eignung zur Herstellung von Hyperfiltrations-Membranen untersucht. Vergleichende Untersuchungen von Cadotte et al.<sup>[131]</sup> an homogenen Membranen aus ca. 15 CA-Mischestern ergaben, daß reines CA Membranen mit optimalem Fluß und Rückhaltevermögen ergibt, während Membranen aus den untersuchten Mischestern bei besseren Wasserpermeabilitäten immer ein geringeres Rückhaltevermögen und bei nahezu gleichem Rückhaltevermögen immer eine beträchtlich geringere Wasserpermeabilität als Membranen aus reinem CA aufwiesen.

Aufgrund ihrer Hydrolyseanfälligkeit und biologischen Abbaubarkeit sind CA-Membranen aber in vielen Fällen nicht brauchbar. Die Entwicklung von Membranen aus vollsynthetischen Polymeren zeitigte nach Fehlschlägen<sup>[132]</sup> Erfolge bei den Firmen Du Pont<sup>[133]</sup> und Monsanto-Chemstrand<sup>[134]</sup>, denen die Herstellung asymmetrischer Membranen auf der Basis aromatischer Polyamide gelang. In Figur 26 sind die Grundbausteine von Polyamiden und polaren heterocyclischen Polykondensaten wiedergegeben, die für die Herstellung asymmetrischer Membranen verwendet

wurden. Die meisten Polyamide werden durch Polykondensation (vorwiegend Niedertemperatur-Lösungs-Polykondensation) komplementärer difunktioneller Verbindungen oder cyclischer oder blockierter monomerer Zwischenprodukte (die beide funktionelle Gruppen enthalten) erhalten. Die Herstellung asymmetrischer Membranen aus den entsprechenden Polyamiden unterscheidet sich nicht grundlegend von der asymmetrischen CA-Membranen. Allerdings sind die Verdunstungszeiten für das Lösungsmittel wesentlich länger, da die Lösungsmittel (z. B. Dimethylacetamid (DMA), N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylsulfoxid) wesentlich höhere Siedetemperaturen als z. B. Aceton-Formamid-Gemische haben. Die aus den viskosen Polyamid-(PA)-Lösungen gezogenen Membranen werden daher beispielsweise in Öfen mit ausreichender Luftzirkulation bei 60 bis 120 °C (PA-Lösungen in DMA oder NMP) bzw. 80 bis 160 °C (PA-Lösungen in DMSO) ca. 5 min bis mehrere Stunden „getrocknet“. Während der Verdunstungszeit bildet sich die aktive Schicht. Die „getrockneten“ Membranen, die noch 15 bis 75% des Lösungsmittels enthalten, werden dann in Wasser unterhalb 25 °C koguliert (Phasentrennung). Anschließend ist ein mehrstündigiges Auswaschen des Lösungsmittels mit Wasser erforderlich. Das Rückhaltevermögen und der Wasserfluß der Membranen können wieder über die Verdunstungszeit sowie den Zusatz von Quellungsmitteln (z. B. CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, Butanol, Kresol, Glycerin, Ethylenglykol, aromatische Amide) zur Gießlösung eingestellt werden. Dagegen ändern sich die Permeationseigenschaften der meisten PA-Membranen im Gegensatz zu denen asymmetrischer CA-Membranen nicht durch anschließendes Tempern.

Weitere Polymere, die sich gut zur Herstellung asymmetrischer Membranen eignen, sind Polyacrylnitril-Copolymere. Allerdings ist die Oberfläche der Membranen nicht

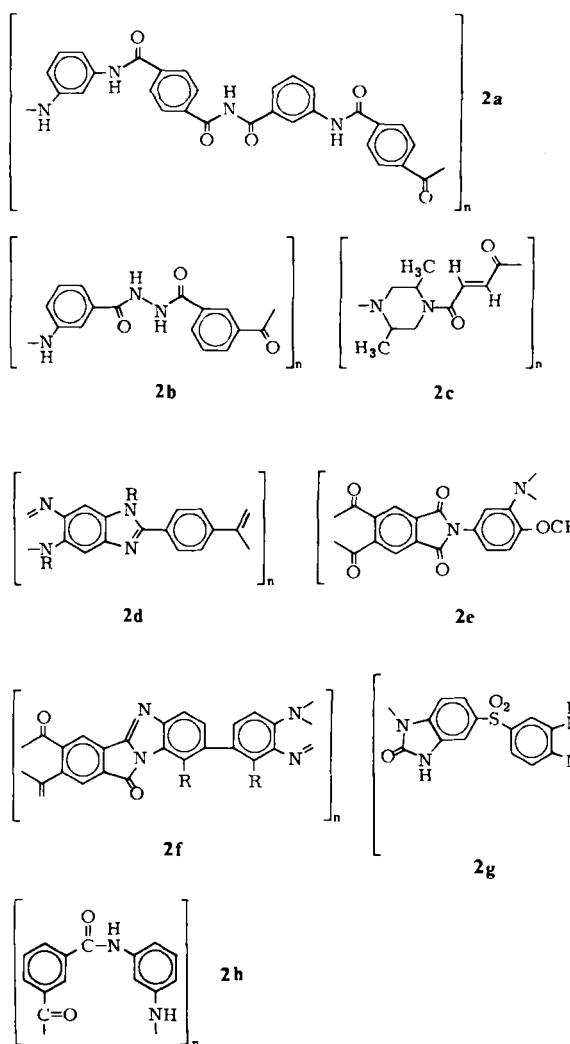


Fig. 26. Strukturformeln der Grundbausteine von Polyamiden und polaren heterocyclischen Polykondensaten, die sich für die Herstellung asymmetrischer Hyperfiltrations-Membranen eignen. Copolyamide **2a** (z. B. aus Terephthalsäure, *m*-Aminobenzamid, *m*-Phenylenediamin [149]), Polyamidhydrazide **2b** (z. B. aus Isophthalsäure, *m*-Aminobenzhydrazid [150]), Polypiperazinamide **2c** (z. B. aus Fumarsäure, Dimethylpiperazin [151, 152]), Polybenzimidazole **2d** (z. B. aus Terephthalsäure, Tetraaminobenzol (substituiert) [153]), Polyimide **2e** (z. B. aus Pyromellitsäuredianhydrid, Methoxy-*m*-phenylenediamin [154]), Pyrrole **2f** (z. B. aus Pyromellitsäuredianhydrid, Diaminobenzidin (substituiert) [155]), Polybenzimidazolone **2g** (z. B. aus Diaminodiphenylether, Dichlordiphenylsulfon (substituiert, cyclisiert) [156]) und *m*-Phenylenisophthalamid/Terephthalimid-Copolymér (70:30) **2h** [133].

dicht, sondern mehr oder weniger porös, so daß sie nur für die Ultrafiltration verwendet werden können. Neuerdings ist es der Fa. Sumitomo Electric Industries<sup>[135]</sup> gelungen, eine dichtere aktive Schicht durch Plasmabehandlung der Membranen zu erzeugen. Die so hergestellten Membranen haben bei Drücken von 80 bis 100 bar Wasserflüsse von 2000 bis 3000 L m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> und Rückhaltevermögen für NaCl von 94 bis 98% (0.1 M NaCl-Lösungen; siehe Tabelle 10b).

#### 4.3.2. Herstellung integrierter Membranen

Es ist nicht möglich, aus jedem Polymer eine asymmetrische Membran zu erzeugen. Auch läßt sich bei asymmetrischen Membranen z. B. die Dicke der aktiven Schicht und damit die Wasserpermeabilität kaum kontrolliert einstellen. Da außerdem mehr filmbildende Polymere bekannt sind als Polymere, aus denen durch einen Sol-Gel-Übergang eine asymmetrische Membran gegossen werden kann,

lag es nahe, den asymmetrischen ähnlichen Membranen (integrierte Membranen) aus einer porösen Stützmatrix und einem dünnen homogenen Film herzustellen. Der dünne homogene Film (aktive Schicht) kann durch Tauchen, Aufsprühen, vernetzende Oberflächenpolymerisation und Grenzflächenvernetzung oder -polykondensation hergestellt werden. Die Stützmatrix sollte bevorzugt in den Solventien unlöslich sein, die für die Herstellung der Gießlösung des dünnen Films verwendet werden. Als Stützmatrix werden deshalb meistens recht feinporige PS-Membranen benutzt, die im großen und ganzen resistent gegenüber den benutzten Lösungsmittelgemischen sind. Wird die aktive Schicht durch Tauchen oder Aufsprühen hergestellt, so muß die Oberfläche der porösen Stützmatrix mit einer dünnen Gelschicht maskiert werden, damit die Gießlösung nicht in die Poren eindringt. Die Gelschicht kann dabei aus einem wasserlöslichen Polymer gebildet werden. Falls die Polymermoleküle der Gelschicht die Stützmatrix permeieren können, löst sie sich bei Benutzung der Membranen allmählich heraus. Da die aktive Schicht dann schließlich nur noch auf der Stützmatrix aufliegt, ist sie mechanisch nicht sehr stabil. Ein plötzlicher Druckabfall im Membranmodul kann leicht zum Abheben der Schicht und damit zu ihrer Zerstörung führen. Eine mechanisch stabile Zwischenschicht erhält man, wenn man die Gelschicht vernetzt. Damit der hydrodynamische Widerstand dieser Zwischenschicht nicht die hohe Wasserpermeabilität der äußerst dünnen aktiven Schicht verringert, muß die vernetzte Gelschicht einen verhältnismäßig hohen Wassergehalt haben. Die aktive Schicht kann auch durch kovalente Vernetzung einer Gelschicht (z. B. aminmodifiziertes Polyepichlorhydrin) an ihrer Oberfläche (Grenzflächenvernetzung) erzeugt werden. Hieraus folgt eine Verbesserung der Verbindung von aktiver Schicht und Stützmatrix, wenn die Stützmatrix mit der Gießlösung des multifunktionellen Polymers für die aktive Schicht getränkt und mit einer Lö-

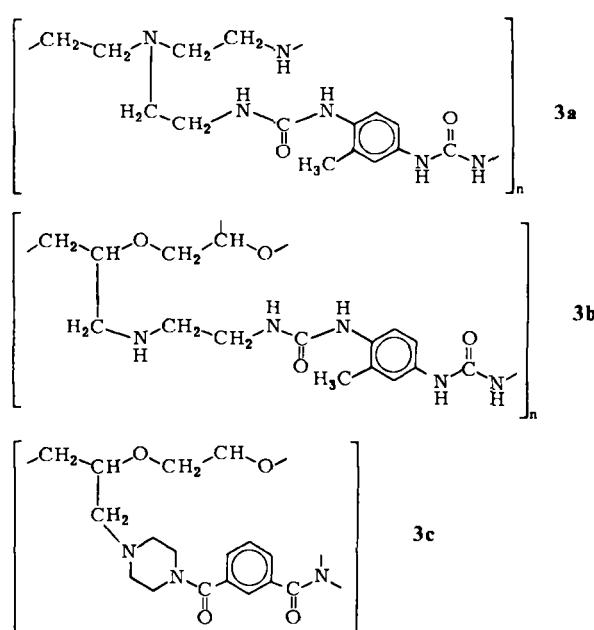


Fig. 27. Strukturformeln der Grundbausteine einiger Polymere, aus denen aktive Schichten integrierter Membranen hergestellt werden können. Polyharnstoffe **3a** (z. B. aus Polyethylenimin, Toluylendiisocyanat [157]), Poly(ether-harnstoffe) **3b** (z. B. aus Polyepichlorhydrin (substituiert mit Ethylen diamin), Toluylendiisocyanat [158]) und Poly(ether-amide) **3c** (z. B. aus Polyepiiodhydrin (substituiert mit Piperazin), Isophthalsäure [159]).

Tabelle 10b. Hyperfiltrations-Membranen und -Module aus anderen Materialien als Cellulose.  $Q$  = Volumenfluß,  $r$  = Salzrückhaltevermögen.

Membran-Material [a]	Modul [b]	Hersteller	$r$ [%]	$Q$ [ $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ]	Testbedingungen
Polysulfon, sulfonierte	H, asymm.	Albany	—	—	pH 2-13, 70 °C, 1 ppm $\text{Cl}_2$
Polybenzimidazol	H, asymm.	Celanese	99.4 [d]	50	70 bar, 3.5% NaCl, pH 2-11, 75 °C
LP-Polyamid	W, integriert	Desalination [c]	96	1000	14 bar, 0.1% NaCl
Polyamid, aromatisch, B 9	H, asymm.	Du Pont [e]	95	50	28 bar, 0.15% NaCl, pH 4-11, 35 °C
Co-Polyamid, aromatisch, B 10	H, asymm.	Du Pont [c]	98.5	40	56 bar, 3.5% NaCl, pH 5-9, 35 °C
Polyamid-/hydrazid	W, asymm.	Du Pont	99	300	70 bar, 3.5% NaCl, pH 5-9, 35 °C
p-Phenylenediamin/Trimesoylchlorid, oxidiert	F, integriert	Film Tec [c] (DDS)	98	1800	40 bar, 1% NaCl, <60 °C, 0.5 ppm $\text{Cl}_2$ (25 °C)
Polyfuran, NS-200	H, integriert	FRL	99.5	400	56 bar, 0.2% NaCl
Polyphenylenoxid, sulfonierte	integriert	General Electric	84	1500	77 bar, 0.1% NaCl, pH 2-13, 54 °C, 1 ppm $\text{Cl}_2$
Piperazin/Trimesoylchlorid/Isophthaloylchlorid	integriert	MRI	50	1700	14 bar, 0.5% NaCl
Polyethylenimin/Toluylendiisocyanat, NS-100	integriert	NSRI	99.4 [e]	900	100 bar, 3.5% NaCl, pH 1-13
Polyfuran NS-200	integriert	NSRI	99	1000	70 bar, 3.5% NaCl, pH 2-12, 90 °C
ZrO <sub>2</sub> /Polyacrylsäure	dynamisch geformt	ORNL	90	7000	70 bar, 0.3% NaCl
Polyfuran	W, integriert	Osmronics [c]	99	200	56 bar, pH 0.5-10.5, 75 °C
Glas, Phasentrennung	H [g]	Schott	99.6	100	100 bar, 0.5% NaCl
Co-Polyacrylnitril [h]	F, S, asymm.	Sumitomo Electric Industries [c]	95-98	1000-3000	50-100 bar, 0.6% NaCl, pH 1-10, 45 °C, 0.1 ppm $\text{Cl}_2$
Polybenzimidazolon	asymm.	Teijin	99.5 [f]	800	80 bar, 1% NaCl
Piperazin/Polyepiiodhydrin/Isophthaloylchlorid	W, integriert	Teijin [c]	97-99.3	1000	100 bar, 0.7% NaCl, pH 1-12, 60 °C
Polyamid TFC-802	integriert PA-100	Toray [c]	99.7	700	40 bar, 0.25% NaCl, pH 4-12, 40 °C
Ethyldiamin/Polyepichlorhydrin/Isophthaloylchlorid	integriert, PA-300	UOP	99.4	1200	70 bar, 3.5% NaCl, pH 2-12, 55 °C
Polyether-/amid, TFC-803	W, integriert	UOP [c]	98.0	600	56 bar, 3.5% NaCl, pH 2-12, 45 °C
Polyether-/harnstoff, TFC-801	W, integriert, RC-100	UOP [c]	99.2	600	63 bar, 3.5% NaCl, pH 2-12, 45 °C

[a] Die Buchstaben und/oder Zahlen nach einigen der Namen bedeuten Handelsnamen oder Typenbezeichnungen. [b] Abkürzungen siehe Tabelle 8. H = Hohlfaser. [c] Handelsprodukt. [d]  $r$  (Harnstoff) = 88%. [e]  $r$  (Phenol) = 84%. [f]  $r$  (Harnstoff) = 72%. [g] In Gegenwart von Alkylsulfonaten. [h] Kalte Plasma-Entladung, Solrox-Verfahren. [i] Tangentialer Durchfluß.

sung des Vernetzungsmittels (z. B. Toluylendiisocyanat, Isophthaloyldichlorid) in geeigneten organischen Lösungsmitteln in Kontakt gebracht wird. Schließlich kann die aktive Schicht durch direkte Grenzflächenpolykondensation aus multifunktionellen Aminen oder Säuren gebildet werden.

Neben CA werden unter anderem Polyamide, Poly(ether-/amide), Poly(ether-/harnstoffe) und Polybenzimidazolon (PBIL) für die Herstellung des dünnen Films verwendet. Die Grundbausteine typischer Polymere für die Filmherstellung bei integrierten Membranen sind in Figur 27 zusammengestellt. Tabelle 10b gibt eine Übersicht über asymmetrische und integrierte Membranen.

Mit der Entwicklung von Membranen, die gegenüber aggressiveren Medien und Reinigungsmitteln beständig sind, wird nun auch deren Anwendung für andere Zwecke als die Brack- und Meerwasseraufbereitung gefördert. So wurden beispielsweise in den USA von 1978 bis 1981 ebenso viele Hyperfiltrationsanlagen zur Molkeaufbereitung erstellt wie Ultrafiltrationsanlagen für dieses Produkt seit 1972. Die Konzentrierung von Ultrafiltrationspermeaten wird als weiterer Schritt auf dem Weg zu einer vollständigen Aufbereitung von Produkt- und Abwasserströmen vorangetrieben. Die notwendige chemische Beständigkeit ist insbesondere mit integrierten Membranen zu erreichen, da deren Trennschichten meist kovalent vernetzt sind.

Die mit Modulen (hoher Packungsdichte) und Membranen (hoher Wasserpermeabilität) erzielten Fortschritte bei der Hyperfiltration wurden frühzeitig auch auf die Trennung in der Gasphase übertragen. Angewendet werden

ebenfalls Lösungs-Diffusions-(LD)-Membranen, die jedoch vorzugsweise für  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  oder He selektiv sind. In Tabelle 11 sind Membranen, die bisher überwiegend für die Gastrennung verwendet worden sind, mit ihren Permeabilitäten für einige Gase zusammengestellt.

Abschließend soll noch auf zwei spezielle integrierte Membranen eingegangen werden, die kürzlich für die Gastrennung entwickelt wurden. Die Monsanto Company<sup>[136]</sup> hat eine integrierte Hohlfasermembran aus einem asymmetrischen, heteroporösen Trägermaterial (Polysulfon) hergestellt, das als porenen- oder fehlstellenfreie LD-Membran bestimmte Gase (z. B.  $\text{H}_2/\text{CO}$ ) aufgrund der sehr unterschiedlichen Permeabilitäten gut trennen würde. Da für eine wirtschaftliche Gastrennung nur asymmetrische Membranen aus diesem Polymer in Frage kommen, die aber nie mit einer porenen- oder fehlstellenfreien aktiven Schicht hergestellt werden können, wird der theoretisch mögliche Trennfaktor aufgrund des starken konvektiven Gastransportes durch die größeren Poren und/oder Fehlstellen in der aktiven Schicht nicht erreicht, d. h. die mögliche Gastrennung kommt nicht zustande. Bringt man nun auf diese Trägermembran eine dünne Deckmembran (LD-Membran) aus einem verhältnismäßig permeablen, aber wenig selektiven Polymer (z. B. Silicon) auf, so dringt die Gießlösung für die Deckschicht in die Poren oder Fehlstellen ein, und es entsteht eine Deckmembran, deren Dicke aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe in die Poren und/oder Fehlstellen der aktiven Schicht der Trägermembran stark variiert. Diese Deckmembran dichtet die Poren oder Fehlstellen in der aktiven Schicht der Trägermembran

Tabelle 11. Permeabilitäten  $P_s = \Phi \cdot d / \Delta p$  und Trennfaktoren von Membranen für die Gastrennung.  $d$  = effektive Membrändicke,  $\Phi$  = Gasstromdichte,  $\Delta p$  = Partialdruckdifferenz über die Membran.  $P_s$  ist angegeben in  $\text{cm}^3 (\text{s.t.p.}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s Torr} \cdot 10)$ ; s.t.p. bedeutet Standardbedingungen:  $0^\circ\text{C}$ , 760 Torr.

Membran-Material/Polymer	Permeabilität $P_s$								Trennfaktor	
	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4$	$\text{He}$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{He}/\text{CH}_4$	
Vycor-Glas (50 Å)	67000	52000	58000	—	80000	150000	200000	0.9	1.9	
Polydimethylsiloxan	3200	600	260	40000	590	230	440	2.3	0.4	
Silicon/Polycarbonat (55/45)	1000	200	90	—	—	—	—	2.2	—	
Polyalkylsulfon ( $C_{16}$ )	260	60	—	—	—	—	—	—	—	
Perfluorbutyryl-ethylcellulose	230	50	—	—	—	—	—	—	—	
Polyisopren	130	23	10	300	—	36	50	2.3	—	
Poly-4-methyl-1-penten	93	32	—	—	—	—	—	—	—	
Poly-(2,6-dimethylphenylenoxid)	75	15	3	4000	—	—	—	5.0	—	
Ethylcellulose	40	10	3	24000	6	31	3	3.3	5.2	
Poly-L-leucin/DL-methionin	40	9	—	—	—	—	—	—	—	
Hochdruckpolyethylen (0.92)	28	6	2	90	—	7	8	3.0	—	
Polycarbonat	8	1.5	0.5	1400	3.6	67	14	3.0	18.8	
Niederdruckpolyethylen (0.96)	4.3	1.1	0.3	15	—	—	—	3.7	—	
Polyvinylchlorid [a]	3.7	0.6	0.2	590	2	14	13	3.0	7.0	
Celluloseacetat	2.4	0.8	0.3	10000	0.3	24	8	2.7	80.0	
Teflon FEP	1.7	6	2.1	33	1.4	50	14	2.9	35.7	
Polyethylenterephthalat	0.15	0.03	0.006	175	0.006	1.1	0.6	5.0	183.3	
Polyvinylidenchlorid	0.03	0.005	0.001	1	—	—	0.08	5.0	—	
Cellophan	0.006	0.002	0.0005	13000	—	—	—	4.0	—	

[a] Enthält 30% Bis(2-ethylhexyl)phthalat („Diocetylphthalat“, DOP).

ab, so daß ein konvektiver Gastransport durch sie verhindert wird. Mit einer solchen integrierten Membran läßt sich der theoretisch mögliche Trennfaktor einer fehlstellenfreien aktiven Schicht um so besser annähern, je kleiner das Verhältnis effektive Fläche der Fehlstellen ( $A_f$ ) zu effektiver Oberfläche der porenen freien aktiven Schicht ( $A_a$ ) ist. Für die besprochenen PS-Hohlfasern ist  $(A_f/A_a) \approx 2 \cdot 10^{-6}$ , so daß sich ein Trennfaktor von ca. 33 für die Abtrennung von  $\text{H}_2$  aus einem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemisch berechnen läßt; eine PS-Hohlfaser mit völlig intakter aktiver Schicht kann maximal einen Trennfaktor von 40 haben. Damit ist unter anderem die wirtschaftliche Abtrennung von  $\text{H}_2$  aus Gasgemischen (z. B.  $\text{H}_2/\text{CO}$ ) möglich.

Zur Anreicherung von  $\text{O}_2$  aus Luft werden dünne  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Trägermembranen durch Aufsprühen („sputtern“) von  $\text{SiO}_2$  hergestellt, die besonders durchlässig für  $\text{O}_2$  sind.

#### 4.4. Herstellung von Ionenaustauscher-Membranen

Ionenaustauscher-Membranen sollen im allgemeinen eine möglichst hohe Festionenkonzentration (Konzentration ionischer Gruppen) aufweisen. Sie wurden daher vorzugsweise aus Polyelektrolyten hergestellt, die wegen ihrer Wasserlöslichkeit meistens vernetzt werden müssen<sup>[137]</sup>. Da es zahlreiche Monographien über Ionenaustauscher-Membranen gibt<sup>[138–140]</sup>, soll hier auf Einzelheiten ihrer Herstellung nicht eingegangen werden. Diese Ionenaustauscher-Membranen werden z. B. sowohl für die Salzgewinnung aus Meerwasser als auch für die Trinkwassergewinnung aus Brackwasser durch Elektrodialyse verwendet. Für die Chlor-Alkali-Elektrolyse (Herstellung von Natronlauge und Chlor durch Elektrolyse), die Verwendung als Batterieseparatoren und zur Abtrennung des Kathoden- und/oder Anodenraumes bei organischen Elektrosynthesen, den Einbau in Brennstoffzellen usw. sind die aus vernetzten Polyelektrolyten hergestellten Membranen aber meist chemisch nicht stabil genug, so daß resistenter Membranen hergestellt werden mußten. Polymermaterialien, die sich aufgrund ihrer höheren chemischen Resistenz anbo-

ten, waren beispielsweise Polystyrol, Polyisopren, Polybutadien und Polytetrafluorethylen (PTFE). Da diese Materialien aber keine ionischen Gruppen enthalten, mußte versucht werden, diese in das Polymer oder in die fertige Folie einzubauen. Das gelang unter anderem durch die Herstellung von Blockcopolymeren<sup>[141]</sup> (z. B. Polystyrol/Polyisopren/Polystyrol (SIS-Blöcke)), an die beispielsweise  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen gebunden wurden, oder von Ppropolymeren<sup>[142, 143]</sup>. So stellten z. B. Munari et al. aus PTFE-Folien durch Aufpropfen von 4-Vinylpyridin Ionenaustauscher-Membranen hoher thermischer und chemischer Stabilität her<sup>[144]</sup>. Direkt aus perfluorierten Monomeren erzeugte die Fa. Du Pont ein Vorprodukt für eine chemisch sehr beständige asymmetrische Ionenaustauscher-Membran (®Nafion), die bei den schon genannten Verfahren bevorzugt verwendet wird. Diese Membran wird durch Extrusion eines Perfluorpolymers mit  $\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppen (Fig. 28) und anschließende Hydrolyse der funktionel-

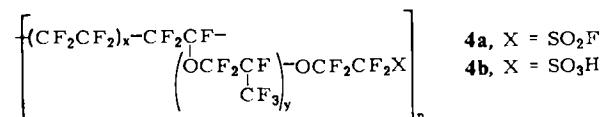


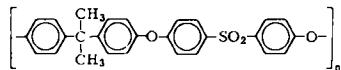
Fig. 28. Strukturformeln der Grundbausteine des extrudierbaren Perfluorpolymers **4a** für die ®Nafion-Membranen und des hydrolysierten Polymers **4b** mit ionischer Gruppe [145].

len Gruppe zu  $\text{SO}_3\text{H}$  hergestellt<sup>[145, 146]</sup>. Als Ergänzung zu dieser chemisch recht beständigen Kationenaustauscher-Membran besteht noch immer der Bedarf für eine analoge Anionenaustauscher-Membran (z. B. für Elektrosynthesen). Allerdings wird die Entwicklung derartiger Membranen insbesondere durch die Forderung nach extrem hoher Beständigkeit gegenüber stark oxidierenden Reagentien erschwert. In Tabelle 12 sind einige der chemisch beständigeren Ionenaustauscher-Membranen mit ihren wichtigsten Anwendungsgebieten zusammengestellt.

Tabelle 12. Ionentauscher-Membranen.

Herstellungsprozeß	Hersteller	Materialbeispiel	Anwendungsgebiet
<b>„Homogene“ Membranen</b>			
— Copolymerisation	Du Pont	Polymer 4b (Fig. 28) → <sup>®</sup> Nafion/asymmetrisch	Chlor-Alkali-Elektrolyse [a] Donnan-Dialyse [a] Organische Synthese
	Rhône-Poulenc	Poly(acrylnitril-co-methallylsulfonat)/symmetrisch	Hämodialyse [a] Ultrafiltration [a]
— Ppropfreaktion	RAI/Res. Corp.	4-Vinylpyridin auf Polytetrafluorethylen/symmetrisch	Pervaporation Brennstoffzelle [a]
— Polymerderivatisierung (in Lösung) (in Festphase)	RAI/Res. Corp. Rhône-Poulenc Asahi Glass Asahi Chem. T. Soda	Methacrylsäure auf Niederdruck-Polyethylen/symmetrisch Polysulfon [b], chlorsulfonierte/asymmetrisch Polystyrol vernetzt, sulfonierte/symmetrisch	Batterieseparator [a]  Hyperfiltration Elektrodialyse [a] Elektromembran-Prozesse [a]
<b>„Heterogene“ Membranen</b>			
— Domänenbildung	Ionics	Polystyrosulfonat-Latex, vernetzt, quaterniert/symmetrisch	Piezodialyse
— Polyelektrolytkomplex	Amicon	Polystyrosulfonat-Poly(vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid/asymmetrisch	Ultrafiltration [a]
— Dynamische Bildung	Oak Ridge Nat. Lab.	Zirkoniumhydroxid-Polyacrylsäure/asymmetrisch	Hyperfiltration

[a] Handelsüblich. [b] Repetiereinheit von Polysulfon:



## 5. Ausblick auf die zukünftige Membranentwicklung

Mit den heute verfügbaren synthetischen Membranen lassen sich im wesentlichen folgende Probleme elegant lösen: Konzentrierung und Reinigung von Polymerlösungen, Abtrennung von Elektrolyten und niedermolekularen Nichteletktrolyten aus wäßrigen Lösungen, wirtschaftliche Trennung spezieller Gasgemische, Trennung von Elektrodenräumen, z. B. für Elektrosynthesen. Für diese Anwendungen hat sich ein Markt entwickelt, der in Zukunft sicherlich noch wachsen wird (Tabelle 13).

sentlichen für die Hyperfiltration), die für die Trennung organischer Substanzen in Frage kämen, enthalten alle (neben eventuell vorhandenem Kapillarwasser) auch Hydratwasser. Dieses Hydratwasser wird nun in Gegenwart organischer Lösungsmittel teilweise aus der Membranphase verdrängt, so daß die Permeabilität der Membran für die organische Phase stark abnimmt und eventuell sogar verschwindet ( $q \approx 0$ )<sup>[45]</sup>. In Gegenwart rein organischer Lösungsmittel sinkt die Permeabilität der Membranen im allgemeinen kontinuierlich; somit wird ihre Anwendung unwirtschaftlich.

Tabelle 13. Geschätztes Marktvolumen für Membranfolien.

Trennprozeß	Hersteller	1978		1983		Zunahme (m <sup>2</sup> ) [%]
		[10 <sup>6</sup> DM]	[10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> ]	[10 <sup>6</sup> DM]	[10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> ]	
Dialyse	UCC, Hoechst	4	300	3	200	-33 [a]
Batterieseparatoren	Grace; RAI, Celanese	200	120 000	250	150 000	25
Hämodialyse	Membrana, Cordis-Dow, Asahi, Kuraray, Toray, Hoechst	80	20 000	150	30 000	50
Membran-Filtration	Millipore, Pall, Gelman, Sartorius, Cuno, Membrana	370	6 000	600	9 000	50
Elektrodialyse	Ionics, Asahi Chem., Asahi Glass, T. Soda	17	250	30	500	100
Gastrennung	Celanese, Cordis-Dow, Monsanto, Dow, UOP	12	200	20	500	150 [b]
Elektrolyse	Du Pont, Asahi Glass, Asahi Chem.	3	5	10	20	300 [c]
Ultrafiltration	Abcor, Romicon, DDS, PCI, Dorr-Oliver, Hoechst	13	70	30	280	300
Hyperfiltration	UOP, Du Pont, Hydranautics, Babcock, Toray, Teijin	10	345	30	1 900	450 [d]

[a] Durch Ultrafiltration ersetzt. [b] Oxydation. [c] Chlor-Alkali-Elektrolyse. [d] Auf Folie bezogen.

Neben den genannten Anwendungen von Membranen, bei denen es um ziemlich pauschale Trennungen geht, wie z. B. die Abtrennung nahezu aller Polymere oder nahezu aller Elektrolyte und Nichteletktrolyte aus einer wäßrigen Lösung, sind zwei große Gruppen von Trennproblemen noch ungelöst: Die spezifische Trennung ähnlicher Elektrolyte bzw. Nichteletktrolyte, z. B. die Abtrennung von Schwermetallsalzen aus Abwassern der Galvanikindustrie bzw. die Trennung in nichtwässrigen (organischen) Lösungsmitteln (einschließlich der Trennung organischer Substanzen voneinander). Für diese potentiellen Anwendungen fehlen allerdings bisher noch geeignete Membranen. Die vorhandenen synthetischen Membranen (im we-

Für die Lösung von sehr spezifischen Trennproblemen ist die Selektivität der meisten Membranen unzureichend, da diese kaum zwischen ähnlichen Komponenten (z. B. ähnlichen Elektrolyten oder Nichteletktrolyten, unterschiedlichen Oligomeren) einer Lösung diskriminieren. Für die Entwicklung entsprechender Membranen ist vermutlich die Nachahmung biologischer Vorgänge, die bisher nicht vollständig aufgeklärt sind, erforderlich. Sicherlich müssen Membranen für diese spezifischen Trennungen anders aufgebaut sein als die derzeitigen unstrukturierten Membranen, die im molekularen Bereich eine ziemlich regellose (statistische) Anordnung der Polymersegmente aufweisen. Im Hinblick auf biologische Membran-

systeme wäre zu vermuten, daß für diese spezifischen Trennungen eventuell sogar Membranen mit hierarchischen Strukturen notwendig sind.

*Die Autoren danken Herrn K. Muth, Physiklabor KALLE Niederlassung der Hoechst AG, für die Anfertigung der Mehrzahl der REM-Aufnahmen, Herrn Dr. R. Spohr, Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt, sowie Frau W. Schaefer und Herrn Dr. D. Dietrich, ENKA AG, Research Institute Obernburg, für die freundliche Überlassung der REM-Aufnahmen der Glimmer-Membranen bzw. der für die Filtration von Polystyrolteilchen benutzten Nuclepore-Filter, Frau I. Hase und Frau R. Petzold, MPI für Biophysik, für das Schreiben der Tabellen und die Anfertigung der Zeichnungen. Außerdem danken wir Herrn J. Wildhardt (Ing. grad.) und Herrn D. Beissel, KALLE Niederlassung der Hoechst AG, für ihre wertvolle Mitarbeit und Herrn R. Gröpl, MPI für Biophysik, für die Herstellung der CA/CN-Membranfilter und für anregende Diskussionen über die Herstellung synthetischer Membranen.*

Eingegangen am 30. März 1982 [A 424]

- [1] W. Pfeffer: *Osmotische Untersuchungen*, Leipzig 1877.
- [2] F. A. H. Schreinemakers: *Lectures on Osmosis*, Hague 1938.
- [3] R. Schlögl: *Stofftransport durch Membranen*, Steinkopff, Darmstadt 1966.
- [4] P. R. Keller: *Membrane Technology and Industrial Separation Techniques*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ 1976.
- [5] P. Meares: *Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam 1976.
- [6] S.-T. Hwang, K. Kammermeyer: *Membranes in Separations, Techniques of Chemistry*, Vol. 7, Wiley, New York 1975.
- [7] A. F. Turbak: *Synthetic Membranes*, Vol. 1 u. 2, ACS Symp. Ser., Vol. 153 u. 154, Am. Chem. Soc., Washington, DC 1981.
- [8] H. Passow, R. Stämpfli: *Laboratory Techniques in Membrane Biophysics*, Springer, Berlin 1969.
- [9] E. E. Bittar: *Membranes and Ion Transport*, Vol. 1 u. 2, Wiley-Interscience, London 1970.
- [10] J. F. Hoffman: *Membrane Transport Processes*, Vol. 1, Raven Press, New York 1978; D. C. Tosteson, Yu. A. Ovchinnikov, R. Lator: *ibid.*, Vol. 2, 1978.
- [11] Th. M. S. Chang: *Artificial Kidney, Artificial Liver, and Artificial Cells*, Plenum Press, New York 1977.
- [12] Chem. Eng. News, 11. August 1980, S. 33–34.
- [13] F. Theeuwes, K. Ashida, T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.* 65 (1976) 648; F. Theeuwes, *ibid.* 64 (1975) 1987; F. Theeuwes, W. Bayne, J. McGuire, *Arch. Ophthalmol.* 96 (1978) 2219.
- [14] F. E. Yates, H. Benson, R. Buckles, J. Urquhart, A. Zafferani, *Adv. Biomed. Eng. Med. Phys.* 5 (1975).
- [15] A. S. Michaels, *Desalination* 35 (1980) 329.
- [16] H. Gerstenberg, W. Sittig, K. Zepf, *Chem.-Ing.-Tech.* 52 (1980) 19.
- [17] B. Hägerdal, M. Lopez-Leiva, B. Mattiasson, *Desalination* 35 (1980) 365.
- [18] R. Rautenbach, R. Albrecht: *Membrantrennverfahren, Ultrafiltration und Umkehrsmose. Grundlagen der chemischen Technik*, Otto Salle Verlag/Verlag Sauerländer, Frankfurt am Main 1981.
- [19] J. L. Maubois, U. G. Mocquot, *J. Dairy Sci.* 58 (1975) 1001.
- [20] R. de Boer, J. Hiddink, *Desalination* 35 (1980) 169.
- [21] H. Knobloch, *Dechema-Monographie* 80 (1976) 259.
- [22] Trennung von Emulsionen nach dem Abcor-Dürr-Emuperm-Verfahren, Technische Information der Abcor-Dürr GmbH, Membrantechnik 9/76. Abcor-Dürr GmbH, Spitalwaldstraße 3, D-7000 Stuttgart 40.
- [23] S. A. Stern in P. Meares: *Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 295ff.
- [24] S.-T. Hwang, K. Kammermeyer, *Can. J. Chem. Eng.* 43 (1965) 36.
- [25] S.-T. Hwang, T. E. S. Tang, K. Kammermeyer, *J. Macromol. Sci. Phys. Ed. B* 5 (1971) 1.
- [26] K. Kammermeyer in E. S. Perry: *Progress in Separation and Purification*, Vol. 1, Interscience, New York 1968, S. 335.
- [27] G. Morel, J. Josefowicz, P. Aptel, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 2397.
- [28] E. Nagy, O. Borlai, A. Ujhidy, *J. Membr. Sci.* 7 (1980) 109.
- [29] N. N. Li, R. B. Long, *AIChEJ* 15 (1969) 73.
- [30] K. Marquardt, *VGB-Kraftwerkstechnik* 60 (1980) 222.
- [31] R. J. Berry, *Chem. Eng.*, 13. Juli 1981, S. 63.
- [32] W. J. Ward, III, W. R. Browall, R. M. Salemme, *J. Membr. Sci.* 1 (1976) 99.
- [33] U. Merten: *Desalination by Reverse Osmosis*, M.I.T. Press, Cambridge, MA 1966.
- [34] H. K. Lonsdale, H. E. Podall: *Reverse Osmosis Membrane Research*, Plenum Press, New York 1972.
- [35] J. S. Johnson, Jr., L. Dresner, K. A. Kraus in K. S. Spiegler: *Principles of Desalination*, Academic Press, New York 1966, S. 383.
- [36] A. A. Delyannis, E. E. Delyannis in: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Sauerstoff. Anhangband. Water Desalting/Wasser-Entsalzung*, Springer, Berlin 1974; *ibid. Suppl. Vol. 1*, 1979; *Seawater and Desalting*, Springer, Berlin 1980.
- [37] A. Weise, *Mitteilungsblatt des Deutschen Braumeister- und Malzmeister-Bundes* 29 (1981) 65.
- [38] D. J. Ferry, *Chem. Rev.* 18 (1936) 373.
- [39] A. J. Staverman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 70 (1951) 344.
- [40] E. Hoffer, O. Kedem, *Desalination* 5 (1968) 167.
- [41] W. Pusch, D. Woermann, *Naturwissenschaften* 55 (1968) 228; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74 (1970) 444.
- [42] H. K. Lonsdale, U. Merten, M. Tagami, *J. Appl. Polym. Sci.* 11 (1967) 1807.
- [43] W. Pusch, H.-G. Burghoff, E. Staude in A. Delyannis, E. E. Delyannis: *Proc. 5th Int. Symposium on Fresh Water from the Sea*, Vol. 4, Selbstverlag der Herausgeber, Athen 1976, S. 143.
- [44] K. F. Bonhoeffer, M. Kalweit, H. Strehlow, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 614; *Z. Phys. Chem. N. F.* 1 (1954) 21.
- [45] H.-G. Burghoff, K. L. Lee, W. Pusch, *J. Appl. Polym. Sci.* 25 (1980) 323.
- [46] W. Pusch: *Untersuchungen zur Hyperfiltration*, BMFT Forschungsbericht M 81-003, 1981, Meeresforschung, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2.
- [47] F. Helfferich: *Ionen austauscher*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 340.
- [48] H.-U. Demisch, W. Pusch, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 370.
- [49] H.-U. Demisch, W. Pusch, *J. Colloid Interface Sci.* 69 (1979) 247.
- [50] S. Kato, M. Aizawa, S. Suzuki, *J. Membr. Sci.* 1 (1976) 289; 2 (1977) 125.
- [51] M. Aizawa, A. Morioka, S. Suzuki, *J. Membr. Sci.* 4 (1978) 221.
- [52] R. Goldman, O. Kedem, I. H. Silman, S. R. Caplan, E. Katchalski, *Biochemistry* 7 (1968) 486.
- [53] a) N. N. Li, A. L. Shrier in N. N. Li: *Recent Developments in Separation Science*, Vol. 1, S. 163ff., CRC-Press, Cleveland, OH 1972; b) W. J. Ward, III, in [53a], S. 153ff.
- [54] T. M. S. Chang, N. Malave, *Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs* 16 (1970) 141; T. M. S. Chang in A. M. Davison: *Dialysis Rev.*, Pitman Medical Publishing Company, Tunbridge Wells 1978, S. 269ff.
- [55] W. Sliwka, *Angew. Chem.* 87 (1975) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 539.
- [56] H. Lang, N. Hennrich, H. D. Orth, W. Brümmer, M. Klockow, *Chem.-Ztg.* 11 (1972) 595; *Eur. J. Biochem.* 25 (1972) 129.
- [57] A. Hebeish, J. T. Guthrie: *The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers; Polymers – Properties and Applications*, Vol. 4, Springer, Berlin 1981.
- [58] V. Hampel, K. Spurný, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 31 (1966) 1152.
- [59] E. Manegold, *Kolloid-Z.* 49 (1929) 372; 78 (1937) 129; 81 (1937) 19, 164, 269.
- [60] K. Spurný, *Z. Biol. Aerosol-Forsch.* 12 (1965) 369.
- [61] E. Manegold: *Kapillarsysteme*, Bd. 1, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft, Heidelberg 1955.
- [62] G. Hansmann, H. Pietsch, *Naturwissenschaften* 36 (1949) 250.
- [63] J.-G. Helmcke, *Zentralbl. Bakteriol., Parasitenk., Infektionskr. Hyg. Abt. I Orig.* 159 (1953) 308.
- [64] J.-G. Helmcke, *Kolloid-Z.* 135 (1954) 101.
- [65] K.-H. Maier, H. Beutelspacher, *Kolloid-Z.* 135 (1954) 10.
- [66] K.-H. Maier, E. A. Scheuermann, *Kolloid-Z.* 171 (1960) 122.
- [67] H. Spandau, R. Kurz, *Kolloid-Z.* 150 (1957) 109.
- [68] M. A. Frommer, D. Lancet in H. K. Lonsdale, H. E. Podall: *Reverse Osmosis Membrane Research*, Plenum Press, New York 1972, S. 85ff.
- [69] C. E. Reid, E. J. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.* 1 (1959) 133.
- [70] S. Loeb, S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.* 38 (1962) 117.
- [71] R. L. Riley, J. O. Gardner, U. Merten, *Science* 143 (1964) 801.
- [72] R. L. Riley, U. Merten, J. O. Gardner, *Desalination* 1 (1966) 30.
- [73] L. T. Rozelle, J. E. Cadotte, W. L. King, A. J. Senechal, B. R. Nelson: *Development of Ultrathin Reverse Osmosis Membranes for Desalination*, Office of Saline Water, OSW, Res. & Develop. Progr. Rept. No. 659, 1973.
- [74] R. L. Riley, H. K. Lonsdale, C. R. Lyons in A. Delyannis, E. E. Delyannis: *Proc. 3rd Int. Symposium on Fresh Water from the Sea*, Vol. 2, S. 551, Selbstverlag der Herausgeber, Athen 1970; *J. Appl. Polym. Sci.* 15 (1971) 1267.
- [75] a) W. Pusch in A. Delyannis, E. E. Delyannis: *Proc. 4th Int. Symposium on Fresh Water from the Sea*, Vol. 4, S. 321ff., Selbstverlag der Herausgeber, Athen 1973; b) *Desalination* 16 (1975) 65.

- [76] W. C. M. Henkens, J. C. Eijsermans, J. A. M. Smith, *J. Membr. Sci.* 5 (1979) 149; W. C. M. Henkens: *Osmosis and Reverse Osmosis with Asymmetric Cellulose Acetate Membranes*, Proefschrift, Rijksuniversiteit te Leiden 1978.
- [77] C. Lemoyne, C. Friedrich, J. L. Halary, C. Noël, L. Monnerie, *J. Appl. Polym. Sci.* 25 (1980) 1883.
- [78] J. L. Halary, C. Noël, L. Monnerie, *Desalination* 13 (1973) 251; J. Vinit, C. Noël, L. Monnerie, *ibid.* 15 (1974) 267; J. Vinit, J. L. Halary, C. Noël, L. Monnerie, *Eur. Polym. J.* 11 (1975) 71.
- [79] J.-Y. Chen, S.-C. Bi, X.-D. Zhang, L.-Y. Zheng, *Desalination* 34 (1980) 97.
- [80] R. Matz, *Desalination* 10 (1972) 1.
- [81] T. Uragami, Y. Ohsumi, M. Sugihara, *Desalination* 37 (1981) 293.
- [82] A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1, 13; W. R. Vieth, J. M. Howell, J. H. Hsieh, *J. Membr. Sci.* 1 (1976) 177.
- [83] D. R. Paul, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 295.
- [84] S. A. Stern, S. K. Sen, A. K. Rao, *J. Macromol. Sci. Phys. Ed. B* 10 (1974) 507; S. A. Stern, S.-M. Fang, R. M. Jobbins, *ibid. B* 5 (1971) 41.
- [85] H. K. Lonsdale, U. Merten, R. L. Riley, *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 1341.
- [86] W. Pusch, A. Walch, *J. Membr. Sci.* 10 (1982) 325.
- [87] J. H. Petropoulos, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8 (1970) 1797.
- [88] P. Meares, *Eur. Polym. J.* 2 (1966) 241.
- [89] W. A. P. Luck in: *Water Activity: Influences on Food Quality*, Academic Press, New York 1981, S. 407ff.
- [90] J. L. Williams, H. B. Hopfenberg, V. Stannett, *J. Macromol. Sci. Phys. Ed. B* 3 (1969) 711; T. A. Orofino, H. B. Hopfenberg, V. Stannett, *ibid. B* 3 (1969) 751.
- [91] H. Yasuda, H. G. Olf, B. Christ, C. E. Lamaze, A. Peterlin in H. H. G. Jellinek: *Water Structure at the Water-Polymer Interface*, Plenum Press, New York 1972, S. 39ff.
- [92] G. Belfort, J. Scherfig, D. O. Seevers, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 106; E. Almagor, G. Belfort, *ibid.* 66 (1978) 146.
- [93] W. A. P. Luck, D. Schiøberg, U. Siemann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 76 (1980) 136.
- [94] C. Toprak, J. N. Agar, M. Falk, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 4 (1979) 803.
- [95] H.-G. Burghoff, W. Pusch, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 789.
- [96] H.-G. Burghoff, W. Pusch, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 473.
- [97] W. Lukas, W. Pusch in F. Franks: *Biophysics of Water*, Wiley, London, im Druck.
- [98] C. A. J. Hoeve, persönliche Mitteilung.
- [99] L. Ter-Minassian-Saraga, G. Mademont in [97].
- [100] R. Spohr, *GSI-Preprint* 79-2, Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt 1979.
- [101] H. G. Bungenberg de Jong in H. R. Kruyt: *Colloid Science*, Vol. 2, S. 433, Elsevier, New York 1949; *Kolloid-Z.* 79 (1937) 233, 334; 80 (1937) 221, 350.
- [102] R. Zsigmondy, W. Bachmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 103 (1918) 109.
- [103] I. Cabasso, K. Q. Robert, E. Klein, J. K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977) 1883.
- [104] H. Thiele: *Histolyse und Histogenese, Gewebe und ionotrope Gele, Prinzip einer Strukturbildung*, Akademische Verlagsges., Frankfurt am Main 1967.
- [105] I. Cabasso, E. Klein, J. K. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 2377.
- [106] P. Blais in S. Sourirajan: *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, National Research Council Canada Publications, Ottawa 1977, S. 167ff.
- [107] G. J. Gittens, P. A. Hitchcock, D. C. Sammon, G. E. Wakley, *Desalination* 8 (1970) 369; 12 (1973) 315.
- [108] H. E. Grethelein in [75a], S. 147ff.; *Desalination* 9 (1971) 297; in [106], S. 111ff.
- [109] K. H. Meyer, H. Mark: *Makromolekulare Chemie*, 2. Aufl., Akademische Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig 1950, S. 349ff.
- [110] N. I. Nikitin: *The Chemistry of Cellulose and Wood*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1966, S. 79ff.
- [111] A. Walch, *Proc. 5th Int. Dissolving Pulps Conf. (Tappi Conf. Paper)*, Wien, September 1980, S. 161ff.
- [112] A. Walch, *CZ-Chem.-Tech.* 2 (1973) 7.
- [113] R. Gröpl, W. Pusch, *Desalination* 8 (1970) 277.
- [114] C. E. Milstead, M. Tagami in [34], S. 405ff.
- [115] R. Gröpl, MPI für Biophysik, Kennedy-Allee 70, D-6000 Frankfurt am Main 70, persönliche Mitteilung.
- [116] A. S. Michaels, US-Pat. 3615024 (26. Okt. 1971).
- [117] I. Cabasso in A. R. Cooper: *Ultrafiltration Membranes and Applications*, Plenum Press, New York 1980, S. 57ff.
- [118] C. Cannon, US-Pat. 3497072 (1970).
- [119] I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski, D. Vofsi in K. Klempner, K. C. Frish: *Polymer Alloys*, Plenum Press, New York 1977, S. 1ff.; B. J. Schmitt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 273.
- [120] P. Aptel, I. Cabasso, *J. Appl. Polym. Sci.* 25 (1980) 1969.
- [121] I. Cabasso, E. Klein, J. K. Smith, Nat. Tech. Inf. Service (NTIS) PB 248666 (1976).
- [122] X. Marze, DOS 2651818 (1979).
- [123] I. Cabasso, C. N. Tran, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 2967.
- [124] S. Z. Jakabahazy, L. J. Zeman, Eur. Pat.-Anm. 0012557 (1979).
- [125] L. C. Flowers, D. E. Sestrich, D. Berg, Office of Saline Water, OSW, Res. & Develop. Progr. Rept. No. 224, 1966.
- [126] R. Schnabel, W. Vaulont, *Desalination* 24 (1978) 249.
- [127] D. Bahat, J. Fliestein in M. Levin: *Fiber Sci., Appl. Polym. Symposia No. 31*, Wiley, New York 1977, S. 389ff.
- [128] V. Gröbe, D. Bartsch, E. Bossin, H.-J. Gensrich, D. Paul, H.-J. Purz, W. H. Schoner, B. Tiersch, *Acta Polymérica* 30 (1979) 343.
- [129] I. Cabasso in Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 12, 3. Aufl., S. 492ff., Wiley, New York 1980.
- [130] S. Manjikian, S. Loeb, J. W. McCutchan: *Proc. 1st Int. Desalination Symposium*, Paper SWD/12, Washington, DC 1965.
- [131] J. E. Cadotte, L. T. Rozelle, R. J. Petersen, P. S. Francis in A. F. Turbak: *Membranes from Cellulose and Cellulose Derivatives*, *Appl. Polym. Symposia No. 13*, Interscience, New York 1970, S. 73ff.
- [132] T. Capacioli, W. Sbrolli, *Quad. Ric. Sci. (Roma)* 49 (1968) 88.
- [133] H. H. Hoehn, D. G. Pye, US-Pat. 3497451 (1970), Du Pont; J. W. Richter, H. H. Hoehn, US-Pat. 3567632 (1971).
- [134] R. McKinney, Jr., J. H. Rhodes, *Macromolecules* 4 (1971) 633; R. McKinney, Jr., in [34], S. 253ff.
- [135] T. Sano, *Chem. Econ. Eng. Rev.* 12 (1980) 22; Technical Bulletin RT1-02 and Technical Information on Sumitomo Solrox Reverse Osmosis Membrane, Sumitomo Chemical Co., Mai 1980.
- [136] J. M. S. Henis, M. K. Tripodi, *J. Membr. Sci.* 8 (1981) 233.
- [137] W. Pusch, *Chem.-Ing.-Tech.* 47 (1975) 914.
- [138] F. Helfferich: *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York 1962.
- [139] J. A. Marinsky, Y. Marcus: *Ion Exchange*, Vol. 1-4, Marcel Dekker, New York 1966-1973.
- [140] K. Dorfner: *Ionenaustrauscher*, de Gruyter, Berlin 1963.
- [141] J. R. Kenney in [119], S. 19ff.
- [142] G. Smets, J. Roovers, W. van Humbeek, *J. Appl. Polym. Sci.* 5 (1961) 149; A. Myers *ibid.* 4 (1960) 159.
- [143] V. Stannett, H. B. Hopfenberg, E. Bittencourt, M. I. Haider in [106], S. 153.
- [144] G. Canepa, S. Munari, C. Rossi, F. Vigo, *Desalination* 13 (1973) 159.
- [145] W. G. Grot, US-Pat. 3775438 und 3775439 (1972), beide Du Pont; DBP 1153740 (1959) und 1240516 (1963); Perfluorocarbon Ion Exchange Membranes, Vorträge auf dem 152nd National Meeting of The Electrochemical Society, Atlanta, GA 1977.
- [146] St. C. Stinson, *Chem. Eng. News*, 15. März 1982, S. 22.
- [147] W. Pusch, *Desalination* 16 (1975) 65.
- [148] P. Geil: *Polymer Single Crystals*, Interscience, New York 1963.
- [149] R. McKinney, Jr., *Polym. Prepr.* 12 (1971) 365.
- [150] L. E. Applegate, C. R. Antonson, *Polym. Prepr.* 12 (1971) 385.
- [151] L. Credali, A. Chiolle, P. Parrini in [75a], S. 95ff.
- [152] L. Credali, A. Chiolle, P. Parrini, *Desalination* 14 (1974) 137.
- [153] W. C. Brinegar, US-Pat. 3720607 (1973).
- [154] A. Walch, A. Klimmek, W. Pusch, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. I* 13 (1975) 701.
- [155] H. Scott, F. L. Serafin, P. L. Kronick, *J. Polym. Sci. C* 8 (1970) 563.
- [156] S. Hara, K. Mori, Y. Taketani, T. Norma, M. Seno, *Desalination* 21 (1977) 183.
- [157] L. T. Rozelle, C. V. Kopp, Jr., J. E. Cadotte, K. E. Cobian, *J. Eng. Ind. Febr.* 1975, S. 220ff.
- [158] W. Pusch, R. Riley, *Desalination* 22 (1977) 191.
- [159] M. Kurihara, S. Oktsu, T. Uemura, K. Okada, S. Kusatsu, DOS 2950623 (1981).