

Temperaturgesteuerte Wasserfiltration mit Mikrogel-modifizierten Hohlfasermembranen**

Daniel Menne, Fee Pitsch, John E. Wong, Andrij Pich und Matthias Wessling*

Abstract: In dieser Studie wird das Potential wässriger polymerbasierter Mikrogele als Funktionselement in der Membranfiltration untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf schaltbaren Filtrationsanwendungen liegt. Zur Funktionalisierung von Mikro- und Ultrafiltrationshohlfasermembranen verwendeten wir Mikrogele, die auf Poly(*N*-vinylcaprolactam) basieren und ein thermoresponsives Verhalten aufweisen. Die Mikrogel-modifizierten Membranen werden mittels „inside-out“- und „outside-in“-Filtration im Dead-End-Modus bei konstantem Flux hergestellt. Die Reinwasserpermeabilität und die Stabilität dieser Membranen werden nicht nur in Abhängigkeit der Zeit dargestellt, sondern auch in Abhängigkeit der Temperatur. Die Mikrogel-modifizierte Membran weist ein reversibles thermoresponsives Verhalten auf, wobei der viskositätskorrigierte Permeationswiderstand sowie auch der Rückhalt mit sinkender Temperatur ansteigt.

Neue Entwicklungen in der Membrantechnologie zielen auf die Herstellung von Membranen mit maßgeschneiderten Funktionen, guten mechanischen Eigenschaften, kontrollierter Porengröße sowie neuerdings auch auf schaltbare und sich der Umgebung anpassenden Eigenschaften ab. Jüngst wurde gezeigt, dass sich Hydrogel-beschichtete Membranen in Kontakt mit natürlichen organischen Substanzen (natural organic matter; NOM) und Proteinen durch verringertes Fouling auszeichnen.^[1,2] Dabei steigert eine Erhöhung der Hydrogeldichte den Rückhalt von Proteinen.^[2,3] Eine Methode zur Synthese von porengefüllten kompositen „tracked-etched“ Poly(ethylenterephthalat)(PET)-Membranen wurde

von Ulbricht und Mitarbeitern veröffentlicht.^[4] Die Kompositmembranen wurden mittels In-situ-Photopolymerisation von Poly(*N*-isopropylacrylamid)(PNIPAAm)-Hydrogelen hergestellt und zeichneten sich durch temperaturabhängige Permeabilität sowie temperaturabhängigen Rückhalt aus. Hydrogel-beschichtete Membranen für die Wasserfiltration konnten La et al. mittels Photopolymerisation von Poly(ethylenglycol)diacrylat (PEGDA) und einem funktionellen, Ammoniumsalz (RNH₃Cl) enthaltenden Monomer herstellen.^[5] Aufgrund der hydrophilen Oberfläche und der antimikrobiellen Wirkung gegenüber *E. coli* beobachteten La et al. reduziertes Fouling bei der Filtration von Rindersealbumin (bovine serum albumin; BSA). Li und D’Emanuele immobilisierten thermoresponsive Hydrogele auf einem gesinterten Glasfilter mit einem nominalen Porendurchmesser von 20 nm.^[6] Sie synthetisierten PNIPAAm-Hydrogele in den Poren der Glasplatte und beobachteten ein temperaturabhängiges Retentionsverhalten für Salicylsäure und BSA. Anzumerken ist jedoch, dass alle hier vorgestellten Membranmodifikationen mit Hydrogelen auf komplexen chemischen Verfahren basieren, beispielsweise auf der photoinitierten „grafting from“-Polymerisation.^[1–7] Die Realisierung von kontrollierten chemischen Reaktionen in der Tiefe der Membran oder der porösen Stützstruktur stellt eine schwer zu lösende Herausforderung dar.

Eigenschaften von Membranen können aber auch durch weitere Funktionalisierungen auf einfachere Weise optimiert werden. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang vor allem die Plasmabehandlung^[8,9] oder die „Layer-by-Layer“- (LbL)-Technik, wobei letztere auf der elektrostatischen Adsorption von Polyelektrolyten basiert.^[10–13] Die Oberflächenmodifikation von Membranen zur Verbesserung des Anti-fouling-Verhaltens wurde unlängst in einem Übersichtsartikel von Rana et al. erläutert.^[14]

Hier stellen wir einen direkten und einfachen Weg zur Funktionalisierung von technisch relevanten Hohlfasermembranen mittels Mikrogelinfiltration vor. Die verhältnismäßig einfache Synthese der Mikrogele und deren umfangreiche chemische Funktionalität ermöglichen einen Einsatz als Absorbens^[15] sowie als Katalysator^[16] oder Medikamententräger.^[17] Weil Mikrogele durch äußere Einflüsse wie pH-Wert, Temperatur und Licht schaltbar sind, können sie hinsichtlich eines Einsatzes in Membranprozessen an Bedeutung gewinnen.

Auf Basis von Poly(*N*-vinylcaprolactam) (PVCL)^[20,21] werden temperaturresponsive Mikrogele mittels Fällungspolymerisation synthetisiert (Details hierzu in den Hintergrundinformationen). Die Membran wird anschließend durch den Prozess einer dynamischen konvektionsbeschleunigten Adsorption^[22,23] der Mikrogele modifiziert, wobei die Mi-

[*] D. Menne, F. Pitsch, Dr. J. E. Wong, Prof. M. Wessling
Chemische Verfahrenstechnik, RWTH Aachen University
Turmstraße 46, 52064 Aachen (Deutschland)
E-Mail: manuscripts.cvt@avt.rwth-aachen.de
Homepage: <http://www.avt.rwth-aachen.de>

Dr. J. E. Wong, Prof. A. Pich
Funktionale und Interaktive Polymere, Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen University
Forckenbeckstraße 50, 52074 Aachen (Deutschland)

Prof. A. Pich, Prof. M. Wessling
DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien
Forckenbeckstraße 50, 52074 Aachen (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), SFB 985 „Functional Mikrogels and Mikrogel Systems“, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (M.W.) und der VolkswagenStiftung (A.P.) für finanzielle Unterstützung sowie J. Hillmer für die Mitarbeit beim Erstellen der deutschen Fassung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details zu den Experimenten, den Setups, Membranen, Chemikalien und der Mikrogelsynthese und Charakterisierung) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201400316> zu finden.

rogelsuspension an die Oberfläche der Membranwand anfiltriert oder in die Tiefe der Membranstruktur einfiltriert wird.

Mit dieser Arbeitshypothese werden die folgenden offenen Fragen beantwortet: a) Kann die Bindung der Mikrogele auf der Membran bzw. in der Membranpore auch unter Filtrationsbedingungen aufrechterhalten werden, also bei konvektivem Fluss in der Membranpore, bzw. während des Rückspülens? b) Bleibt die Thermoresponsivität der Mikrogele auch bei Bindung an der Membranoberfläche erhalten? c) Ändert sich das Schaltverhalten der Mikrogelmembranen abhängig vom Modifizierungsprozess?

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Studien zu Hydrogel-modifizierten Membranen beschreiben wir erstmalig die Synthese einer teilchenbasierten Mikrogel-funktionalisierten Membran auf Basis einer kommerziell erhältlichen Hohlfasermembran, wie sie in der Regel für Wasserfiltrationen verwendet wird. Hauptvorteil der vorgestellten Methode ist neben der universellen Einsatzmöglichkeit für nahezu alle Arten von Membranen (verschiedene Geometrien und Materialien) die einfache Durchführung der Modifikation. Gleichzeitig erlaubt die entkoppelte Synthese der Mikrogele eine präzise molekulare Kontrolle der Mikrogeleigenschaften.

Als Basis für die Modifikation dienten eine Mikro- und eine Ultrafiltrationshohlfasermembran aus Poly(ethersulfon) (PES). Beide Membranen weisen eine asymmetrische Porenstruktur auf, wobei die Ultrafiltrationsmembran auf der Innenseite eine nominale Porengröße von 30 nm hat und die Mikrofiltrationsmembran eine Porengröße von 200 nm. Auf der Außenseite liegen die Poren beider Membranen in der Größenordnung von einigen Mikrometern. Aus dieser asymmetrischen Struktur ergeben sich zwei grundsätzlich verschiedene Beschichtungsverfahren: eine „inside-out“-Beschichtung, bei der die Mikrogele an die Oberfläche auf der Innenseite der Membran anfiltriert werden, und eine „outside-in“-Beschichtung mit einer Infiltration in die poröse Struktur der Membran. Beide Funktionalisierungen wurden bei einem konstantem Flux von $30 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (LMH) bei 23°C vorgenommen, d.h. die Mikrogele befanden sich im gequollenen Zustand.

Die folgenden Diagramme zeigen entweder den Transmembrandruck (TMP) oder den daraus berechneten Membranwiderstand. Der Widerstand wird anhand von Gleichung (1) berechnet, wobei Δp für den TMP, η für die temperaturabhängige Viskosität und J für den Flux steht. Mithilfe der temperaturabhängigen Viskosität des Wassers wird ein temperaturkorrigierter Wert für den Membranwiderstand berechnet. Dieser Wert dient dem Leistungsvergleich der Membranen bei unterschiedlichen Temperaturen.

$$R = \frac{\Delta p}{\eta J} \quad (1)$$

Die Mikrogel-modifizierten Membranen wurden mittels dynamischer Adsorption bei einem konstanten Flux von $30 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ LMH hergestellt. Während der Beschichtung werden die Mikrogele konvektiv zur Membranoberfläche transportiert, wo sie schließlich durch Größenausschluss oder

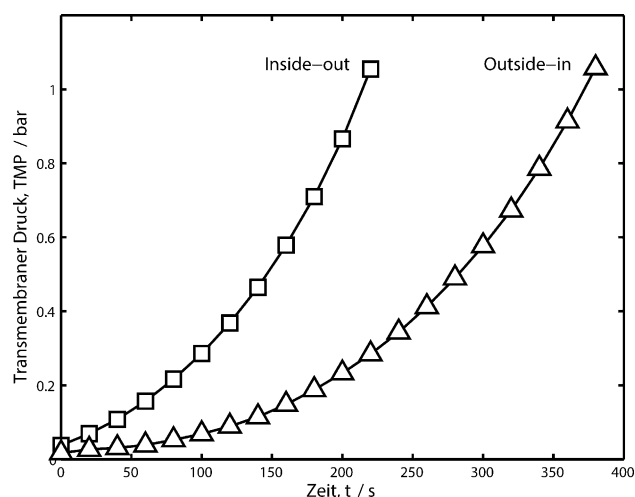


Abbildung 1. Transmembrandruck (TMP) als Funktion der Zeit während des Beschichtens der Membran bei konstantem Flux von $30 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (LMH), □: „inside-out“, △: „outside-in“-beschichtete Membran.

Adsorption zurückgehalten werden. Die zurückgehaltenen Mikrogele bilden einen zusätzlichen Filtrationswiderstand, der sich in einer TMP-Erhöhung widerspiegelt (Abbildung 1). Der zusätzliche Widerstand unterliegt lokalen Schwankungen. Diese wiederum beeinflussen den lokalen Flux, wobei dieser an Stellen mit geringerem Widerstand erhöht ist. Dementsprechend steigt an diesen Stellen der konvektive Transport der Mikrogele in Richtung Oberfläche, was die zunehmende Steigung des Kurvenverlaufs des TMP über die Zeit erklärt.

Bei einem TMP von 1 bar wurde die Beschichtung der Membranen abgebrochen, wobei dieser Wert bei der „inside-out“-Beschichtung früher erreicht wurde als bei der „outside-in“-Beschichtung (Abbildung 1). Grund ist die im Vergleich zur Innenseite vergrößerte äußere Oberfläche und die größeren Poren auf der Membranoberseite. Bei der „outside-in“-Beschichtung wird nicht nur die äußere Oberfläche beschichtet, denn die Mikrogele werden zusätzlich 2–3 μm in die Porenstruktur hinein transportiert (Abbildung 2a und b). Da Mikrogele weiche, verformbare Partikel sind, wird die Penetrationstiefe neben ihrer Größe auch durch ihrer Festigkeit beeinflusst, die im Wesentlichen von der Vernetzungsdichte abhängt.^[24] Auf der Innenseite der „outside-in“-beschichteten Membran wurden keine Mikrogele gefunden, weder in der dichten Porenstruktur noch auf der Oberfläche (Abbildung 2c und d). Dies zeigt, dass die Mikrogele während der „outside-in“-Beschichtung nicht durch die gesamte Membran permeieren können. Bei der „inside-out“-Beschichtung wurden die Mikrogele ausschließlich auf der Innenseite der Membran gefunden (Abbildung 2e und f).

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (Abbildung 2a–f) zeigen die beiden grundsätzlich verschiedenen Beschichtungsverfahren: a) Eine Mikrogelbeschichtung auf der aktiven Schicht, d.h. auf der Innenseite der Membran durch eine „inside-out“-Beschichtung, und b) Ein porenfüllende Beschichtung auf der Außenseite der Membran durch eine „outside-in“-Beschichtung.

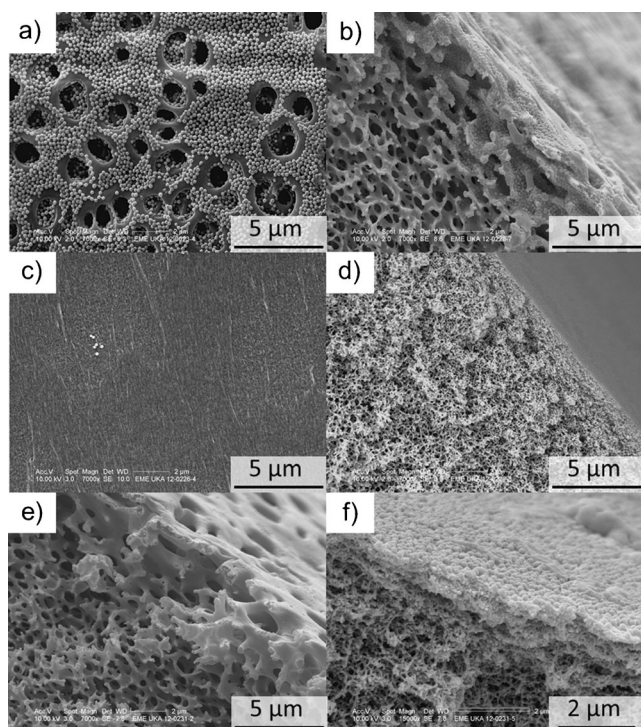


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Mikrogelmembranen: a) „outside-in“-beschichtet/Außenseite, b) „outside-in“-beschichtet/Außenseite im Querschnitt, c) „outside-in“-beschichtet/Innenseite, d) „outside-in“-beschichtet/Innenseite im Querschnitt, e) „inside-out“-beschichtet/Außenseite im Querschnitt, f) „inside-out“-beschichtet/Innenseite im Querschnitt.

Der temperaturabhängige Widerstand der Membranen wurde mit einer Reinwasserfiltration bei konstantem Flux im Dead-End-Modus untersucht (Abbildung 3a). Zu diesem Zweck wurde die Temperatur jeweils in Schritten von 5 K von 20 bis 50 °C erhöht. Für beide Beschichtungsverfahren, sowohl „inside-out“ als auch „outside-in“, ist der gemessene Widerstand abhängig von der Temperatur. Er verringert sich mit steigender Temperatur und erreicht bei $T > 32$ °C ein Plateau, was auf den Kollaps der Mikrogelstrukturen hinweist. Bei der „outside-in“-Beschichtung fällt der Widerstand jedoch signifikanter ab, und zwar genau im Bereich der Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) der Mikrogele. Unterhalb dieser Temperatur interagieren die Carbonylgruppen des VCL mit den Wassermolekülen und bilden Wasserstoffbrücken, wodurch die PVCL-Ketten gut mit Wassermolekülen solvatisiert werden. In dieser Situation sind die Polymer-Wasser-Wechselwirkungen gegenüber der hydrophoben Polymer-Polymer-Wechselwirkungen bevorzugt. Bei Temperaturen oberhalb der VPTT kommt es zum Abbau der Wasserstoffbrücken, wodurch die hydrophobe Interaktion wieder bevorzugt wird. Entsprechend kommt es bei steigender Temperatur zur Verkleinerung der Mikrogelpartikel. Da die Mikrogele nach der „outside-in“-Beschichtung innerhalb der porösen Struktur der Membran immobilisiert sind, nimmt durch die Temperaturerhöhung und die damit einhergehende Mikrogelverkleinerung die für die Wasserpermeation zur Verfügung stehende Porosität zu. Während der „inside-out“-Beschichtung wird lediglich die Oberfläche

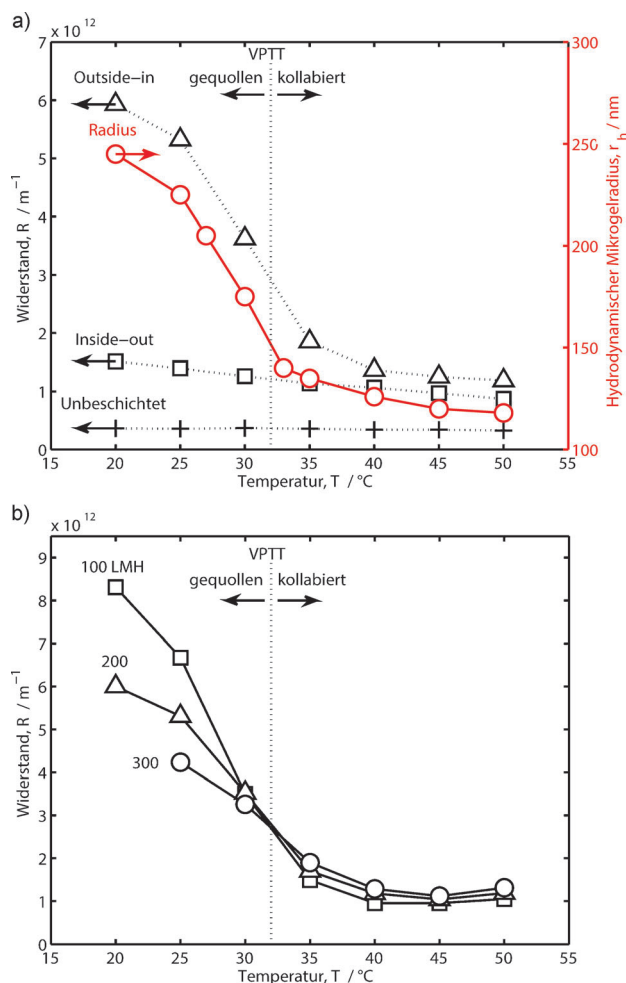


Abbildung 3. a) Membranwiderstand (linke Y-Achse) und Mikrogelgröße (rechte Y-Achse) als Funktion der Temperatur; Δ : Widerstand der „outside-in“-beschichteten Membran, \square : „inside-out“-beschichtete Membran, $+$: unbeschichtete Membran, \circ : Hydrodynamischer Radius der Mikrogele bestimmt mit dynamischer Lichtstreuung. b) Membranwiderstand der „outside-in“-beschichteten Membran als Funktion der Temperatur des Flux, \square : 100 LMH, Δ : 200 LMH, \circ : 300 LMH.

auf der Innenseite mit Mikrogele beschichtet. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Verringerung des Widerstandes, jedoch ist dieser Effekt deutlich geringer als es bei der „outside-in“-beschichteten Membran der Fall ist.

Darüber hinaus wurde der Membranwiderstand in Abhängigkeit des Flux untersucht (Abbildung 3b). Liegt die Temperatur unter der VPTT, sinkt der Membranwiderstand mit höherem Flux. Eine Erhöhung des Flux wird durch einen größeren TMP erreicht. Da die gequollenen Mikrogele zu 70–80 % aus Wasser^[25] bestehen und verformbar sind, kann sowohl ein erhöhter Druckgradient als auch ein größerer Scherkräftegradient zu einer permeationserhöhenden Teilchendeformation führen. Die dabei auftretenden Scherkräfte führen jedoch nicht zum Auswaschen der Mikrogele aus der Membran.

Da die Stabilität der Mikrogelmembranen von großer Bedeutung ist, wurden mehrere Messungen mit wechselnder Dead-End-Filtration und Rückspülung durchgeführt (Abbil-

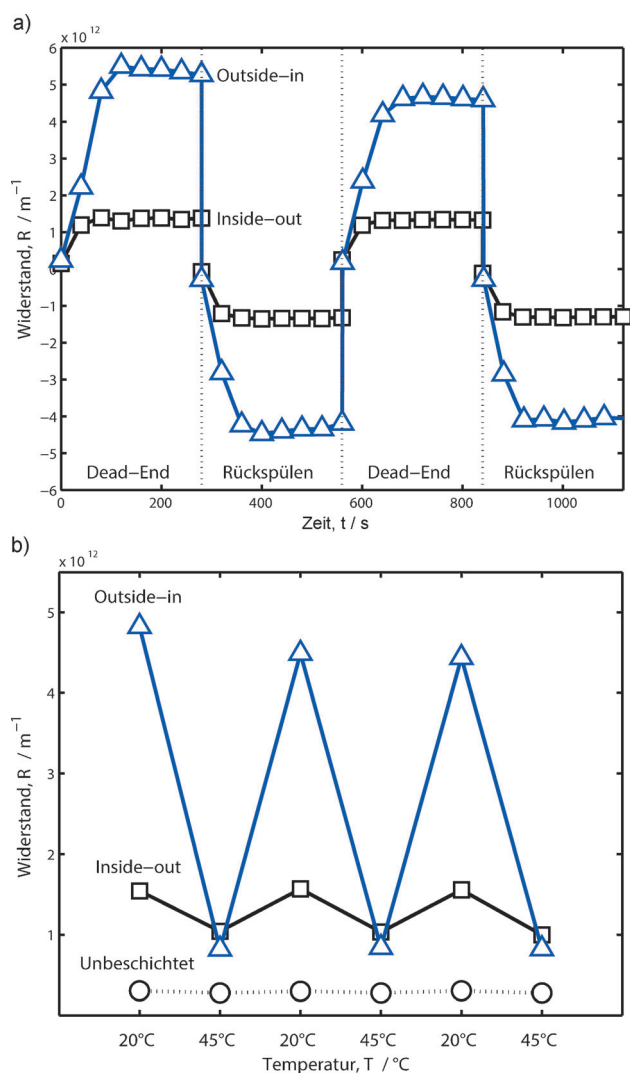


Abbildung 4. a) Rückspülstabilität gemessen bei konstantem Flux von 100 LMH: Δ : „outside-in“-beschichtete Membran und \square : „inside-out“-beschichtete Membran. b) Membranwiderstand bei abwechselnder Temperatur von 20 und 45 °C: Δ : „outside-in“-beschichtete Membran, \square : „inside-out“-beschichtete Membran, \circ : unbeschichtete Membran.

dung 4a). Bei beiden Beschichtungen, „inside-out“ bzw. „outside-in“, ist der Widerstand vor und nach dem Rückspülen nahezu identisch. Das lässt darauf schließen, dass keine signifikante Menge an Mikrogele herausgewaschen wird und dass die Mikrogele durch starke Adhäsionskräfte fest an der Oberfläche der PES-Membran gebunden sind. Die weiche und hochflexible Mikrogeleoberfläche und die starke Verformung auf festen Oberflächen gewährleisten eine starke Adhäsion der Mikrogele auf festen Trägern. Allerdings ist der Mechanismus der Mikrogeleadhäsion an der Membranoberfläche bisher nicht bekannt.

Um die Langzeitstabilität der Mikrogele-modifizierten Membranen zu untersuchen, wurden sie zur Minderung von Biofouling und Wachstum von Mikroorganismen in kompletter Dunkelheit aufbewahrt. Während dieser Zeit wurde die Reinwasserpermeabilität der Membranen mittels Dead-End-Filtration und Rückspülen in regelmäßigen Abständen

bestimmt. Innerhalb der ersten drei Tage verringerte sich der Widerstand der Membranen rapide, was auf ein Ablösen der Mikrogele hindeutet. In der Folge blieb der Widerstand jedoch konstant. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (Abbildung 2) wurden nach 45-tägiger Lagerung der Membranen, sowie mehreren Dead-End-Filtrationen und Rückspülvorgängen, angefertigt. Sie zeigen deutlich, dass die Mikrogele weiterhin präsent sind. Demzufolge sind die Membranen mindestens für den untersuchten Zeitraum von 1,5 Monaten stabil.

Des Weiteren wurde die Reversibilität des Schaltverhaltens untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Membranwiderstand abwechselnd bei 20 und 45 °C gemessen (Abbildung 4b). Sowohl bei den „inside-out“- als auch bei den „outside-in“-beschichteten Membranen ist der Widerstand vollständig reversibel. Dies stimmt mit dem Verhalten von PVCL-Mikrogele überein, welche vollständig reversibel auf Temperaturveränderungen reagieren.^[27]

Da eine unbeschichtete Ultrafiltrationsmembran Huminsäuren nahezu vollständig zurückhält, war sie für den Nachweis und die Charakterisierung eines schaltbaren Rückhalte Mechanismus ungeeignet. Daher wurde eine Mikrofiltrationsmembran mit einer im Vergleich zur Ultrafiltrationsmembran ähnlichen Zusammensetzung und einem Rückhalt von ca. 40–50 % für Huminsäuren eingesetzt. Die Retention der Mikrogele Membranen mit einer „inside-out“-Beschichtung wurden bei 25 und 45 °C gemessen (Abbildung 5). Bei 45 °C weist die Membran ein Retentionsvermö-

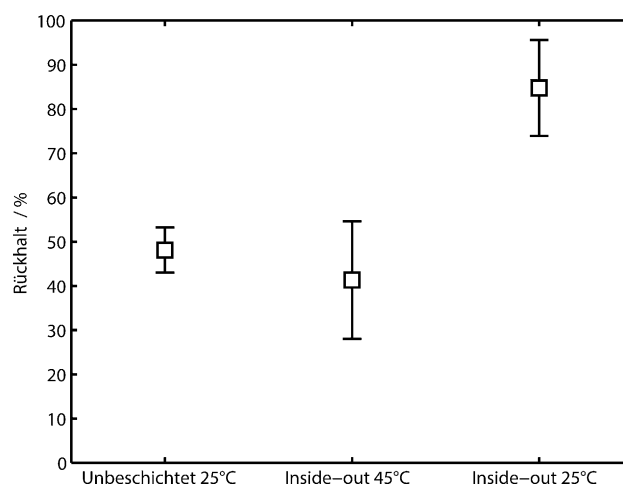


Abbildung 5. Retention für Huminsäuren der unbeschichteten Membran und der „inside-out“-beschichteten Membran bei 25 und 45 °C.

gen ähnlich zu dem der unbeschichteten Membran auf. Bei einer Temperatur von 25 °C steigt dagegen der Rückhalt auf ca. 80 % an, was auf thermoresponsives Verhalten der beschichteten Mikrofiltrationsmembran schließen lässt. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der „outside-in“-beschichteten Membran beobachtet. Im Gegensatz zu den Messungen an „inside-out“-beschichteten Membranen waren die Messungen hier allerdings nicht hinreichend reproduzierbar.

Die hier präsentierten experimentellen Daten zeigen, dass die Modifizierung von etablierten technischen Hohlfa-

sermembranen mit stimuli-responsiven Mikrogelen ein direkter und vielseitiger Weg zur Herstellung neuer funktionaler Membranen mit schaltbaren Eigenschaften ist. Das responsive Verhalten der Mikrogele wird auch nach der Immobilisierung in der Membranpore bewahrt und erlaubt somit eine Modulierung der Permeabilität und der Retention gelöster Makromoleküle. Darüber hinaus bietet die chemische Struktur der Mikrogele eine Toolbox, um spezielle Funktionen in die Membran zu integrieren und die Effizienz und Selektivität von Trennprozessen zu steigern. Somit kann die vorgestellte Methode in der Zukunft eine Rolle als Plattformtechnologie für die Herstellung interaktiver Membranen für verschiedene Anwendungen spielen.

Eingegangen am 11. Januar 2014

Online veröffentlicht am 16. April 2014

Stichwörter: Dynamische Adsorption · Hohlfasermembranen · Thermoresponsive Mikrogele · Ultrafiltrationsmembranen

- [1] H. Susanto, M. Ulbricht, *Water Res.* **2008**, *42*, 2827–2835.
- [2] P. D. Peeva, T. Pieper, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.* **2010**, *362*, 560–568.
- [3] P. D. Peeva, N. Million, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.* **2012**, *390*–*391*, 99–112.
- [4] N. Adrus, M. Ulbricht, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3088.
- [5] Y.-H. La, B. D. McCloskey, R. Sooriyakumaran, A. Vora, B. Freeman, M. Nassar, J. Hedrick, A. Nelson, R. Allen, *J. Membr. Sci.* **2011**, *372*, 285–291.
- [6] S. K. Li, A. D'Emanuele, *J. Controlled Release* **2001**, *75*, 55–67.
- [7] S. Frost, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.* **2013**, *448*, 1–11.
- [8] M. L. Steen, L. Hymas, E. D. Havey, N. E. Capps, D. G. Castner, E. R. Fisher, *J. Membr. Sci.* **2001**, *188*, 97–114.
- [9] K. S. Kim, K. H. Lee, K. Cho, C. E. Park, *J. Membr. Sci.* **2002**, *199*, 135–145.
- [10] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
- [11] A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Langmuir* **2003**, *19*, 2444–2448.
- [12] R. v. Klitzing, B. Tieke, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *165*, 177–210.
- [13] J. Kochan, T. Wintgens, J. E. Wong, T. Melin, *Desalination* **2010**, *250*, 1008–1010.
- [14] D. Rana, T. Matsuura, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2448–2471.
- [15] S. Berger, R. Singh, J. D. Sudha, H.-J. Adler, A. Pich, *Polymer* **2010**, *51*, 3829–3835.
- [16] Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 827–830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 813–816.
- [17] A. V. Kabanov, S. V. Vinogradov, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5524–5536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5418–5429.
- [18] R. Pelton, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *85*, 1–33.
- [19] S. Berger, H. Zhang, A. Pich, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 554–559.
- [20] V. Boyko, A. Pich, Y. Lu, S. Richter, K.-F. Arndt, H.-J. P. Adler, *Polymer* **2003**, *44*, 7821–7827.
- [21] A. Pich, A. Tessier, V. Boyko, Y. Lu, H.-J. P. Adler, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7701–7707.
- [22] G. Zhang, W. Gu, S. Ji, Z. Liu, Y. Peng, Z. Wang, *J. Membr. Sci.* **2006**, *280*, 727–733.
- [23] G. Zhang, H. Yan, S. Ji, Z. Liu, *J. Membr. Sci.* **2007**, *292*, 1–8.
- [24] D. A. Holden, G. R. Hendrickson, W.-J. Lan, L. A. Lyon, H. S. White, *Soft Matter* **2011**, *7*, 8035.
- [25] I. Berndt, W. Richtering, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8780–8785.
- [26] J. C. Gaulding, M. W. Spears, L. A. Lyon, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4890.
- [27] G. Agrawal, J. Wang, B. Brüster, X. Zhu, M. Möller, A. Pich, *Soft Matter* **2013**, *9*, 5380.