

# **Untersuchungen zur simultanen Aminierung und Porenöffnung von Polyetherimid-Membranen**

vorgelegt von  
Diplom - Chemiker  
Filiana Santoso  
Berlin

Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. phil. Gerhard Findenegg

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Schomäcker

Prof. Dr. rer. nat. Andreas Lendlein

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25. Juni 2004

Berlin 2004

D 83

## Abstract

Zur Entwicklung einer neuen, kostengünstigen Affinitätsmembran für die Apherese wurden im Rahmen dieser Arbeit kommerzielle asymmetrische Polyetherimid-Flachmembranen mit Ultrafiltrationseigenschaften an der aktiven Membranseite nasschemisch modifiziert. Neben einer Funktionalisierung soll eine Öffnung des Porensystems durch die Behandlung realisiert werden, um Membranträger zu erhalten, die viele kovalent gebundene funktionelle Gruppen zur Bindung von Spacern und Liganden besitzen und gleichzeitig Poren im Mikrofilterbereich aufweisen. Nach Screening-Untersuchungen mit chemisch unterschiedlichen Modifikatoren erwies sich das Amin Diethylentriamin (DETA) durch seinen funktionalisierenden und porenöffnenden Charakter als ein geeignetes Modifizierungsreagenz. Der Einfluss der Aminkonzentration und der Behandlungsdauer auf die Membraneigenschaften wurde untersucht. Die Trennprofile der modifizierten Membranen wurden mittels Wasserpermeabilitätsmessungen, Gelpermeationschromatographie und Porometrie ermittelt. Mit Hilfe von Farbstoffassay- und Kontaktwinkelmessungen konnten der Amingehalt und die Änderung in der Wasserbenetzbarkeit quantitativ bewertet werden. IR- und XPS-Analysen der Membranoberflächen lieferten den Nachweis der kovalenten Bindung der Amine an das Polyimid. Weiterhin wurden die Membranmorphologie sowie die Oberflächentopographie durch REM- und AFM-Aufnahmen charakterisiert. Überraschenderweise zeigte es sich, dass die Steilheit der Trennkurven der mit DETA unter optimalen Bedingungen modifizierten PEI-Membranen mit der von den kommerziellen Mikrofiltern vergleichbar ist, was darauf hindeutet, dass diese nasschemische DETA-Behandlung eine geeignete Methode zur Modifizierung von PEI-Membranen darstellt und eine hohe Reproduzierbarkeit erwarten lässt.

Um den Porenöffnungsprozess zu optimieren und Kriterien für die Auswahl einer optimal geeigneten Ausgangsmembran festzulegen, wurden im zweiten Teil der Arbeit weitere asymmetrische PEI-Flachmembranen mit unterschiedlicher Morphologie und Ausgangspermeabilität untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Ausgangsmorphologie der Phaseninversionsmembran einen Schlüsselparameter zur Optimierung der resultierenden Membrantrenneigenschaften darstellt.

Im dritten Teil wurden Untersuchungen zum Mechanismus der Porenöffnung durchgeführt. Drei hypothetische Reaktionswege wurden diskutiert. Es stellte sich heraus, dass die Öffnung des Porensystems ursächlich sowohl durch das Löslichkeitsverhalten des hochgradig aminierte Polymers als auch durch eine Imidierungs- bzw. Umamidierungsreaktion initiiert wird, die einen Kettenbruch verursacht. Der dritte mögliche Weg, eine Amidhydrolyse, konnte anhand experimenteller Daten definitiv ausgeschlossen werden.

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit im GKSS Forschungszentrum, Institut für Chemie, in Teltow.

Herrn Prof. Dr. R. Schomäcker, dem Leiter des Arbeitskreises Technische Chemie der TU Berlin, danke ich herzlich für die entgegengebrachte Interesse und die Betreuung des Dissertationsvorhabens sowie für die jederzeit gewährte Unterstützung. Ebenso danken möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Lendlein am Institut für Chemie des GKSS Forschungszentrums dafür, dass er mir durch die Schaffung der organisatorischen und finanziellen Möglichkeiten die Gelegenheit gab, an diesem Thema zu arbeiten sowie für die bereitwillige Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Albrecht für die Überlassung des Themas und die intensive, geduldige Betreuung. Seine wertvollen Hinweise und die ständige Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion waren unerlässlich für diese Arbeit. Von ganzem Herzen danke ich auch Herrn Dr. M. Schroeter, der mich während der gesamten Zeit meiner Promotion mit seiner Genauigkeit und seiner Professionalität begleitete. Unermüdlich und kritisch hat er die Korrekturvorschläge bei der Verfassung dieser Arbeit gegeben.

Für die vielen Messungen bedanke ich mich besonders bei Doris Micheli, Heike Schmidt, Manuela Keller und Dr. M. Aderhold. Auch bei Dr. M. Schossig für die Erstellung der REM-Aufnahmen sowie Dr. N. Scharnagl für die Vielzahl der durchgeführten NMR-Messungen. Dr. A. Holländer vom Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung danke ich für die Durchführung der XPS-Messungen. Für die stete Hilfsbereitschaft möchte ich mich bei Dr. Th. Weigel, Dr. Th. Groth, Dr. G. Malsch und Dr. H. Kamusewitz bedanken. Vielen Dank auch an Robin Prade für die zahlreichen Hilfen bei Computerproblemen sowie fürs Daumendrücken. Dr. G. Böse, meinem Ex-Zimmerkollege, danke ich für die unvergleichbar gemütliche Atmosphäre und die schöne Zeit nicht nur beim Arbeiten. Allen weiteren Kollegen des Instituts möchte ich für die Hilfe bei vielen Gelegenheiten danken.

Meiner Gemeinde, Bethany International Church, danke ich sehr für die stetige Ermutigung und Gebete. Thanks a million for mom, dad and my sisters for always being there in times of need. Without them I would never have achieved this far.

*For God's steadfast love is better than life, my lips will praise thee.  
I will bless thee as long as I live, for thou hast been my help,  
and in the shadow of thy wings I sing for joy.*

---

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	VIII
1. Einleitung	1
1.1. Allgemeines	1
1.2. Aufgabenstellung	4
2. Allgemeiner Teil	6
2.1. Membrantrenntechnik	6
2.2. Mikrofiltrationsmembran	8
2.2.1. Membranmaterial	9
2.2.2. Membranherstellung	11
2.2.3. Membranapplikation	15
2.3. Affinitätschromatographie	17
2.3.1. Trennprinzip und Aufbau	17
2.3.2. Herstellung der adsorptiven Membranen	18
2.4. Polyimid als Membranmaterial	22
2.4.1. Allgemeines	22
2.4.2. Synthese von Polyimiden	23
2.4.3. Polyetherimid – Subklasse von Polyimiden	24
2.4.4. Methoden zur Modifizierung von Polyimiden	26
2.4.5. PEI als Matrixmembranmaterial für adsorptive Trennungen	34
3. Charakterisierung der Polymermembranen	37
3.1. Oberflächencharakterisierung	37
3.1.1. Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)- Spektroskopie	37
3.1.2. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)	38
3.1.3. Kontaktwinkelmessung	39
3.1.4. Rasterelektronenmikroskopie	40
3.1.5. Rasterkraftmikroskopie	41
3.2. Charakterisierung der Trenneigenschaften	43
3.2.1. Permeabilitätsmessung	43
3.2.2. Gelpermeationschromatographie (GPC)	43
3.2.3. Porometrie	45

---

3.3. Bestimmung des Amingehalts	46
4. Modifizierung von asymmetrischen PEI-Flachmembranen (PEI 1)	48
4.1. Hypothese der Reaktionssequenz für die simultane Funktionalisierung und Degradierung des Polyetherimids	48
4.2. Effekt der chemisch unterschiedlichen Modifikatoren	50
4.3. Änderung der PEI-Membraneigenschaften durch die DETA-Behandlung	55
4.3.1. Einfluss der Behandlungsdauer	55
4.3.2. Einfluss der Modifikatorkonzentration	71
5. PEI-Membranen mit verschiedener Porenmorphologie	76
5.1. DETA-Behandlung von PEI-Membranen mit fingerartigen Poren (PEI 2)	77
5.2. DETA-Behandlung einer PEI-Membran mit Schaumstruktur (PEI 3)	81
5.3. Weiterführung der Arbeiten	89
6. Untersuchungen zum Mechanismus der Porenöffnung von PEI-Membranen	92
6.1. Hydrolyse der Amidgruppen im funktionalisierten PEI	92
6.2. Löslichkeitsverhältnis des aminierten Polymers	94
6.3. Polymerabbau durch Umamidierungsreaktion	97
7. Zusammenfassung und Ausblick	108
8. Experimenteller Teil	115
8.1. Material	115
8.1.1. PEI-Flachmembranen	115
8.1.2. PEI-Filme	116
8.2. Reagenzien und Lösemittel	116
8.3. Methoden	116
8.3.1. Membranmodifikation	116
8.3.2. Charakterisierung der Trenneigenschaften	117
8.3.3. Kontaktwinkelmessung	118
8.3.4. Amingruppenbestimmung (Farbstoffassay)	119
8.3.5. Bestimmung der Membrandicke	119
8.3.6. Bestimmung der Polymermasse	119
8.3.7. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	120

---

8.3.8. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	120
8.3.9. IR-Spektroskopie	120
8.3.10. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)	121
8.3.11. NMR-Spektrometrie	121
8.3.11.1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrometrie	121
8.3.11.2. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrometrie	121
8.3.12. GC/MS-Analyse	122
8.3.13. Elementaranalyse	122
8.3.14. Andere verwendete Methoden	122
8.4. Synthesen	122
8.4.1. Reaktion von NPP mit DETA in Wasser	122
8.4.2. Reaktion von MPEI mit DETA in Wasser	123
8.4.3. Reaktion von NPP mit TAEA in Wasser	123
8.4.4. Reaktion von NPP mit TAEA in Chloroform	125
8.4.5. Reaktion von NPP mit DEAE in Chloroform	126
8.4.6. Reaktion von NPP mit DEAE in Wasser	128
8.4.7. Reaktion von MPEI mit DEAE in Wasser	129
8.4.8. Reaktion von PEI mit DEAE in Wasser	130
9. Literaturverzeichnis	131
10. Anhang	138

---

## Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
ADF	Amsterdam Density Functionality
AFM	Atomic Force Microscopy
arom.	aromatisch
asymm.	asymmetrisch
bzw.	beziehungsweise
ca.	Zirka
Da	Dalton
dest.	destilliert
DC	Dünnschicht-Chromatographie
DEAE	N,N'-Diethylaminoethylamin
DETA	Diethylentriamin
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N'-Dimethylformamid
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FC	Flash-Chromatographie
FTIR-ATR	Fourier Transform Infrarot - Attenuated Total Reflection
FPEI	PEI-Film
GC	Gas Chromatographie
Gew. %	Gewichtprozent
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
Kap.	Kapitel
MAPA	N-Methylaminopropylamin
MPEI	4,4'-(4,4'-Isopropylidendiphenoxy)bis(N-methylphthalimid)
MS	Massenspektrometrie
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PBI	Polybenzimidazol
PEG	Polyethylenglykol
PEI	Polyetherimid

---

Pei	Polyethylenimin
PhDA	m-Phenylendiamin
PTFE	Polytetrafluoroethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEC	Size Exclusion Chromatography
symm.	symmetrisch
TAEA	N,N,N'- Trimethylaminoethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
z. B.	zum Beispiel
A	Membranfläche
c	Konzentration
D	Porendurchmesser
D <sub>50</sub>	Mittlerer Porendurchmesser
E <sub>B</sub>	Bindungsenergie
E <sub>k</sub>	Kinetische Energie
ΔH	Reaktionsenthalpie
I <sub>perm</sub>	Refraktometersignal des Permeats
I <sub>ret</sub>	Refraktometersignal des Retentats
J	Volumenfluss
K	Permeabilitätskonstante
□	Maß für die Lage der Trennkurve
□	Maß für die Steilheit der Trennkurve
□	Oberflächenspannung
□	Kontaktwinkel
□p	Druckdifferenz
p	Druck
P	Permeabilität
R	Rückhaltewert

---

$R_a$	Durchschnittliche Rauigkeit
$R_q$	Quadratischer Mittelwert der Rauigkeit
$t$	Zeit
$V$	Flüssigkeitsvolumen
$W$	Austrittsarbeit

# 1. Einleitung

## 1.1. Allgemeines

Die Existenz von Leben in der uns bekannten Form wäre ohne Membranen nicht denkbar. Die meisten pflanzlichen, tierischen und menschlichen Zellen sind von Zellwänden, also von Membranen, umgeben. Diese gewähren nicht nur Schutz vor äußeren Einwirkungen, sondern regulieren auch deren Versorgung mit Nährstoffen und den Abtransport von Stoffwechselprodukten. Je nach Zellfunktion lassen sie die zum Stoffwechsel erforderlichen Stoffe passieren und halten andere zurück. Beispiele für natürliche Membranen sind unsere Haut, die für Sauerstoff und Wasserdampf permeabel ist, die Darmwand, die Nährstoffe aufnimmt und in den Blutkreislauf abgibt sowie Nierenzellen, die sehr selektiv Inhaltsstoffe des Primärharns in den Blutkreislauf zurückführen und andere Stoffe wie Salze und Toxine als Harn in konzentrierter Form ausscheiden. Der Transport durch Zellmembranen kann äußerst selektiv erfolgen. Sogenannte Ionenkanäle können zum Beispiel je nach Erfordernis Natrium- und Kalium-Ionen transportieren und den Transport aller anderen Metallionen sperren. Natürliche Membranen sind in der Lage, einen aktiven Transport zu realisieren, was bisher mit künstlichen Membranen nicht erreicht wurde.

Der Schutz der Umwelt und der möglichst effiziente Einsatz natürlicher Rohstoffe und Energie in den Wirtschaftskreisläufen gewinnt immer mehr an Bedeutung. Dabei spielen Stofftrenntechniken auf der Grundlage von Membranen eine entscheidende Rolle. Speziell strukturierte, amorphe Polymerfilme werden heutzutage vielseitig genutzt, unter anderem, zur Meerwasserentsalzung<sup>1</sup>, für die energiesparende Abtrennung von Sauerstoff aus Luft<sup>2</sup>, zur Beseitigung von Verunreinigungen aus Erdgas<sup>3</sup> Ethanol aus wässrig-ethanolischen Gemischen<sup>4</sup> und nicht zuletzt in der Medizintechnik<sup>5</sup>. Sieht man vom Prozess der Pervaporation ab, so erfolgt die Trennung mittels Membranen ohne Phasenübergang, was mit einer hohen Energieeffizienz verbunden ist.

Ein weites Feld der Anwendungen finden Membranen im Bereich der Medizin. Eine große Anzahl von Krankheiten wird durch einem erhöhten Gehalt an niedermolekularen Stoffen (Salzen, Harnstoff, Kreatinin) im Blut verursacht. Die meisten dieser niedermolekularen, meist wasserlöslichen Stoffe können extrakorporal mittels Membrantechniken, wie der Dialyse entfernt werden. Diese Techniken sind eingeführt

und werden erfolgreich z.B. bei der Behandlung von akutem oder chronischem Nierenversagen eingesetzt. Andere Krankheitsbilder wie *Rheumatoide Arthritis*<sup>6</sup>, *Dilatative Kardiomyopathie*, *Immunthrombozytopenie* und *Systemischer Lupus erythematodes*<sup>7,8</sup> stehen mit erhöhten Gehalten an makromolekularen Autoantikörpern in Verbindung. Eine aussichtsreiche Therapieform stellt hier die extrakorporale Immunadsorption (Apherese) dar, bei der diese Antikörper, aber auch Stoffgruppen wie die Immunglobuline entfernt und zu hohe Gehalte an speziellen Proteinen wie Low-density-Lipoproteine auf ein normales Niveau reduziert werden. Bei dieser Art extrakorporaler Blutentgiftung wird menschliches Plasma mittels poröser, adsorptiver Materialien, die überwiegend biologische Liganden tragen, gereinigt und nach erfolgreicher Entgiftung wieder dem Patienten zugeführt.

Die meisten der zur Immunadsorption eingesetzten Adsorbermaterialien nutzen in Analogie zu chromatographischen Trennverfahren Mikropartikel zur Adsorption. Die gegenwärtig im Einsatz befindlichen partikulären Immunadsorber haben erhebliche Nachteile wie zu geringe mechanische Stabilität gegen Kompression, hoher Plasmaverlust, lange Behandlungszeit, Infektionsgefahr und Notwendigkeit der Mehrfachverwendung. Einige dieser Nachteile sind ursächlich mit den gegenwärtig verfügbaren Trägermatrizes verbunden. Durch Kompression der gelartigen Trägermatrix ist der Durchfluss an zu reinigendem Plasma durch die Adsorbersäule begrenzt und die Bindungskapazität ist für eine effektive klinische Anwendung als Folge der zu geringen Porengröße und -dichte der Träger zu gering. Die unter dynamischen Bedingungen ermittelte Bindungskapazität beträgt weniger als 20% der unter statischen Bedingungen ermittelten Bindungskapazität. Die Adsorbersäulen müssen daher während der klinischen Anwendung in kurzen Zyklen regeneriert werden, was zu einem erhöhten Plasmaverlust<sup>9</sup> und der Notwendigkeit einer Substitution dieser Bestandteile führt. Eine solche Substitution vergrößert jedoch die Gefahr von bakteriellen oder viralen Infektionen.

Entsprechend des Trennprinzips erfolgt der Transport des zu entfernenden Stoffes auf Basis eines Diffusionsprozesses, für den das 1. Fick'sche Gesetz (Gl. 1-1) gilt.

$$J = - D \frac{dc}{dx} \quad \text{Gl. 1-1}$$

---

Die Geschwindigkeit der Toxinentfernung wird demnach konzentrationsabhängig limitiert. Derartige partikuläre Adsorbermaterialien weisen einen mittleren Partikeldurchmesser von größer als 100 µm auf. Um die Kapazität des Adsorbers vollständig zu nutzen, muss folglich das Toxin ca. 50 µm in die Matrix eindiffundieren können. Da es sich bei den zu entfernenden Stoffen um Moleküle hohen Molekulargewichtes (größer als 100 kDa) mit kleinen Diffusionskoeffizienten handelt, erfordert dieser Diffusionsvorgang eine beachtliche Zeit, um einen gleichgewichtsnahen Zustand zu erreichen. Es war daher naheliegend, nach Möglichkeiten zu suchen, den Diffusionsweg zu verkürzen. Dies gelingt in einfacher Weise, wenn der poröse Träger konvektiv durchströmt wird. Der Diffusionsweg verkürzt sich auf den Porenradius des durchströmten Trägers, erfordert allerdings die vollständige Permeationsmöglichkeit der zu trennenden Inhaltsstoffe durch das Porensystem des Trägers. Die Trennung/Abtrennung erfolgt bei den partikulären Adsorbermaterialien auf Basis der Wechselwirkung des zu entfernenden Stoffes mit den kovalent am Träger immobilisierten Liganden (siehe auch Kapitel 2.3). Die Idee des Membranadsorbers war geboren. Inzwischen sind eine Vielzahl von Untersuchungen zur Anwendung von Adsorbermembranen beschrieben<sup>10,11,12,13,14</sup>; erste Anwendungen von Membranadsorbern im Bereich der Apherasetechnologien wurden dokumentiert<sup>15,16,17,18,19</sup>. Die Herstellung verfügbarer Membranadsorber ist allerdings kostenaufwendig und erfordert daher eine Mehrfachverwendung, die im biotechnologischen Bereich erwünscht, hingegen im medizinischen Bereich unerwünscht ist. Andererseits sind Membranen mit Mikrofiltrationstrennprofil mit Porendurchmessern größer als 0,5 µm lediglich aus Polymeren zugänglich, die keine chemischen Funktionen tragen, welche zur kovalenten Bindung von Liganden geeignet sind, abgesehen von Membranen auf der Basis von Cellulose-Derivaten und partiell auch von Polyvinylalkoholderivaten, die wiederum nicht die entsprechenden mechanischen Eigenschaften besitzen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher ein neuer Typ von polymerer Trägermatrix für Adsorbermembranen entwickelt werden, dessen Herstellung sehr ökonomisch erfolgen kann und der damit beste Voraussetzungen für den im Apheresebereich geforderten Einmalgebrauch aufweist. Für diese Untersuchungen wurde als Polymerbasis Polyimid ausgewählt, von dem bekannt ist, dass es mittels nasschemischer Modifikation leicht funktionalisiert werden kann. Wenn es gelingt, das Porensystem dieser Membranen während des Funktionalisierungsprozesses zu öffnen, bieten die kommerzielle

Verfügbarkeit und die einfache Funktionalisierbarkeit beste Voraussetzungen, kosteneffizient eine Adsorbermembran für den medizinischen Bereich zum Einmalgebrauch bereitzustellen.

## 1.2. Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Entwicklung einer neuen Affinitätsmatrix, die im Bereich der Apherasetechnologie einsetzbar ist. Ausgangspunkt der Untersuchungen sollte eine Membran auf Basis von Polyimid sein, die kommerziell als Membran mit Ultrafiltrationstrennprofil erhältlich ist. Als Basispolymer sollte Polyetherimid (Ultem<sup>®</sup> 1000, General Electric, USA) eingesetzt werden. Membranen auf Basis dieses Polymers mit Ultrafiltrationseigenschaften sind kommerziell erhältlich (GMT, Rheinfelden, BRD). Um eine vollständige Permeation von Inhaltsstoffen des zu trennenden Stoffgemisches zu gewährleisten, sind Membranträger mit Mikrofiltrationseigenschaften erforderlich. Es war daher ein Prinzip zu entwickeln, mittels dessen ein preiswerter Ultrafilter in einen Mikrofilter umgewandelt werden kann, was eine Öffnung des Porensystems der Membran erfordert. Des Weiteren erfordern Membranträger für Affinitätsmembranen eine Vielzahl von kovalent gebundenen funktionellen Gruppen, an die der Affinitätsligand direkt bzw. über einen Spacer gebunden wird. Polyimide besitzen a priori keine frei verfügbaren funktionellen Gruppen, die mittels bekannter chemischen Methoden modifiziert werden können. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Polyimide reaktive Polymere sind, die einer nukleophilen Reaktion an der Carbonylgruppe des Imidrings zugänglich sind. Neben der Porenöffnung war folglich eine Funktionalisierung zu realisieren. Beide Prozessstufen sollten in eine Verfahrensstufe integriert werden, um eine preiswerte Herstellung des Membranträgers zu ermöglichen.

Um die Oberflächenporosität und Porengröße beträchtlich zu steigern sowie einen hohen Funktionalisierungsgrad an den Membran- und Porenoberflächen zu erzielen, sollen die Membranen nasschemisch an der aktiven Seite modifiziert werden. Die Auswahl des Modifikators sollte so erfolgen, dass einerseits die Membranen durch einen Polymerabbau Porengrößen im Mikrofiltrationsbereich aufweisen, andererseits sollen die derart eingebrachten funktionellen Gruppen für eine nachfolgende Bindung von Affinitätsliganden genutzt werden können. Die modifizierten Membranen sind

---

hinsichtlich physikochemischer Parameter zu charakterisieren, wobei die folgenden Untersuchungstechniken eingesetzt werden sollen: die Porenstruktur wird anhand Permeabilitätsmessungen in Verbindung mit einer Gelpermeationschromatographie bzw. Porometrie untersucht, während die Morphologie insbesondere mittels mikroskopischer Techniken (REM, AFM) abgebildet und qualifiziert wird. Um die kovalente Bindung der eingeführten funktionellen Gruppen nachzuweisen bzw. deren Anzahl zu quantifizieren, sollen spektroskopische Analysetechniken (FT-IR, XPS) sowie Untersuchungen mit Hilfe eines Farbstoffassays durchgeführt werden.

In einem ersten Teil der Arbeit wurde eine kommerziell erhältliche Polyetherimidmembran mit Ultrafiltrationseigenschaften eingesetzt, um grundlegende Untersuchungen zur Funktionalisierung und Porenöffnung zu erkunden. Aufbauend auf den Ergebnissen wurden in einem zweiten Teil der Arbeit unterschiedlich hergestellte Membranen dieses Polymers mit unterschiedlichen Morphologien eingesetzt, die im Labor hergestellt wurden, um den Porenöffnungsprozess zu optimieren und Kriterien für die Auswahl einer optimal geeigneten Ausgangsmembran zu definieren. In einem dritten Teil sollten Untersuchungen zum Mechanismus der Porenöffnung realisiert werden. Hierzu war es erforderlich, mögliche Reaktionswege zu diskutieren und anhand experimenteller Untersuchungen nachzuweisen. Neben Untersuchungen an unterschiedlich behandelten Membranen umfassten diese Arbeiten auch die Reaktion und Charakterisierung von Modellverbindungen sowie die Untersuchung des Abbauverhaltens derselben.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1. Membrantrenntechnik

In der chemischen Industrie spielen Trennprozesse eine bedeutende Rolle. Die Prozesse können in zwei Techniken eingeteilt werden, nämlich in Phasen- und Komponententrennung. Die Phasentrenntechnik wird eingesetzt, wenn das Feed aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Phasen besteht. Sie basiert auf den Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften der Phasen, wie der Dichte oder der Partikelgröße. Einige Beispiele dieses Typs an Phasentrenntechnik sind das Sieben, die Filtration, das Zentrifugieren und die Flotation. In der Komponententrennung ist das Feed auf molekularer Ebene gemischt und die Trennung erfolgt durch den Unterschied in den Eigenschaften wie Dampfdruck, chemischer Natur, Affinität, oder Gefrierpunkt. Destillation, Trocknung, Extraktion, Kristallisation, und Ionenaustausch sind einige gängige Komponententrenntechniken.

Die Membranfiltration kann sowohl für die Phasentrennung (Mikrofiltration und Ultrafiltration) als auch für die Komponententrennung (Umkehrosmose, Gastrennung, Pervaporation, Dialyse) angewendet werden<sup>20,21</sup>. Für den Bereich der Phasentrennung sind seit langem „Membranen“ wie Filterpapiere, Gewebe, Vliese usw. im industriellen Einsatz. In den 30-er Jahren wurden erste Mikrofilter entwickelt, in die Produktion überführt und in beachtlichem Maße für Phasentrennungen angewandt. Die Situation der Membranfiltration ist für den Einsatz zur Komponententrennung anders zu bewerten: Die Tatsache, dass Membranen zur Komponententrennung geeignet sind, ist seit den osmotischen Untersuchungen an Zuckerlösungen von Pfeffer<sup>22</sup> hinlänglich bekannt und wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts in die analytische Praxis eingeführt. Für industrielle Anwendungen in der Komponententrennung war allerdings die Leistung von Membrantrennverfahren den bereits eingeführten Trenntechniken bis Anfang der 60-er Jahre des 20. Jahrhunderts signifikant unterlegen.

Die Leistung einer Membran wird entscheidend von deren Dicke beeinflusst: Je dicker eine Membran ist, desto geringer ist deren Leistung. Mit der Entdeckung des Prinzips, wie die Morphologie einer Membran asymmetrisch gestaltet werden kann, gelang es Loeb und Sourirajan<sup>23</sup>, die Leistung einer Membran so zu steigern, dass die Membrantrenntechnik bei einigen Anwendungen konventioneller Trenntechnik

---

überlegen war. Im Gegensatz zu einer symmetrisch strukturierten Membran, bei der der gesamte Membranquerschnitt trennaktiv ist, ist bei einer asymmetrisch strukturierten Membran nur ein kleiner Bereich des Membranquerschnittes (bis 0,5  $\mu\text{m}$ ) an der Trennung beteiligt (trennaktive Schicht). Der übrige Teil des Membranquerschnitts mit einem grobporigeren Porensystem wirkt als Träger, um die dünne Aktivschicht zu stützen und die Gesamtmembran mechanisch zu stabilisieren. Da diese Oberschicht der asymmetrischen Membranen äußerst dünn ist, ist folglich die Permeatstromdichte dieser Membranen hoch genug, um z.B. die Umkehrosmose gegenüber einem traditionellen Entsalzungsprozess, wie Flash-Destillation konkurrenzfähig zu machen. Kurz darauf folgte die Einführung des Ultrafiltrationsprozesses in der Industrie. Mit der Entwicklung der asymmetrischen Membranen stieg deren Produktion und den dazugehörigen Modulen drastisch an.

Die Vorteile der Membrantrenntechnik liegen im Wesentlichen darin begründet, dass gegenüber herkömmlichen Trennverfahren (z.B. Destillation) ein deutlich geringerer Energieaufwand nötig ist. Gegenüber der Extraktion ergibt sich der Vorteil, dass kein zusätzliches Lösungsmittel benötigt wird, welches anschließend kostenaufwendig entfernt und aufgearbeitet oder entsorgt werden muss.

Die wichtigen Membrantrennprozesse, der jeweils erforderliche Membrantyp sowie weitere Charakteristika und Einsatzgebiete sind in Tabelle 2-1 zusammengestellt.

Tabelle 2-1: Membrantrennprozesse der industriellen Praxis

Trenntechnik	Membrantyp	Triebkraft	Trennmechanismus	Anwendung
Mikrofiltration	Symmetrisch oder asymmetrisch, mikroporös, Dicke $\approx 10 - 150 \mu\text{m}$ , Porendurchmesser $\approx 0,05 - 10 \mu\text{m}$	Hydrostatischer Druck, $\Delta p = 0,5 - 2 \text{ bar}$	Siebeffekt	Aufkonzentrieren von Suspension und Emulsion, Klärfiltration, Bakterienentfernung
Ultrafiltration	Asymmetrisch, mikroporös, Dicke $\approx 150 \mu\text{m}$ , Porendurchmesser $\approx 2 - 100 \text{ nm}$	Hydrostatischer Druck, $\Delta p = 1 - 10 \text{ bar}$	Siebeffekt	Gewinnung von Stärke, Proteinen, und Enzymen, Molkeaufbereitung
Nanofiltration	Asymmetrisch oder Komposit, Dicke der Unterschicht $\approx 150 \mu\text{m}$ , Dicke der Oberschicht $\approx 1 \mu\text{m}$ , Porendurchmesser $< 2 \text{ nm}$	Hydrostatischer Druck, $\Delta p = 10 - 25 \text{ bar}$ (Brackwasser)	Sorption + Diffusion	Entsalzung von Brackwasser, Aufkonzentrieren von Molke, Rückgewinnung homogener Katalysatoren
Umkehrosmose	Asymmetrisch oder Komposit, Dicke der Unterschicht $\approx 150 \mu\text{m}$ , Dicke der Oberschicht $\approx 1 \mu\text{m}$ , Porendurchmesser $< 2 \text{ nm}$	Hydrostatischer Druck, $\Delta p = 15 - 25 \text{ bar}$ (Brackwasser), $40 - 80 \text{ bar}$ (Meerwasser)	Elektrophoretische Mobilität	Entsalzung von Brack- und Meerwasser, Herstellung von ultra-reinem Wasser (Halbleiter-Industrie)
Dialyse	Symmetrisch, dichte Membranen, Dicke $\approx 10 - 100 \mu\text{m}$	Konzentrationsgradient	Sorption + Diffusion	Alkoholreduzierung im Bier, Hämodialyse (künstliche Niere)
Elektrodialyse	Symmetrisch mit eingebauten ionogenen Gruppen	Elektrisches Potential	Elektrische Potentialdifferenz	Entsalzung von Prozesswasser
Gastrennung	Komposit oder asymmetrisch mit dichter polymerer Oberschicht, Dicke der Oberschicht $\approx 0,1 - \text{wenige } \mu\text{m}$	Hydrostatischer Druck, $\Delta p = \text{bis ca. } 100 \text{ bar}$ , Konzentrationsgradient	Sorption + Diffusion	Trennung von Wasserstoff/Stickstoff Kohlendioxid/Methan Sauerstoff/Stickstoff
Pervaporation	Komposit mit dichter trennaktiver Oberschicht, Dicke der Oberschicht $\approx 0,1 - \text{wenige } \mu\text{m}$	Konzentrationsgradient, Dampfdruck	Sorption + Diffusion	Dehydration von Lösemitteln, Konzentrierung von Ethanol

## 2.2. Mikrofiltrationsmembran

Mikrofiltration ist ein wichtiger Membrantrennprozess zur Abtrennung fester Bestandteile aus einem Gas- oder Flüssigkeitsstrom auf dem Wege eines mechanischen Siebvorganges. Sie behält Partikel bis zu einer Größe von  $0,1 \mu\text{m}$  zurück. Deshalb gliedert man die Mikrofiltration zwischen Ultrafiltration (Partikelgröße:

1-100 nm) und konventionelle grobkörnige Filtration (Partikelgröße: > 5  $\mu\text{m}$ ) ein. Zum Einsatz gelangen hier poröse symmetrische und asymmetrische Membranen mit Porengröße im Bereich von 0,05 – 10  $\mu\text{m}$  und einer Dicke von 10 – 150  $\mu\text{m}$ .

Die Mikrofiltrationsmembranen werden unter anderem charakterisiert durch den Volumenfluss  $J$ , der mit Hilfe des Darcy-Gesetzes beschreibbar ist:

$$J = K \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad \text{Gl. 2-1}$$

$K$  : Permeabilitätskonstante; abhängig von Porosität, Porengrößenverteilung und Viskosität der permeierenden Substanz

$\Delta p$  : Hydrostatischer Druck; liegt üblicherweise im Bereich von unterhalb 2 bar

$\Delta x$  : Membrandicke

### 2.2.1. Membranmaterial

Mikrofiltrationsmembranen können sowohl aus polymeren als auch aus anorganischen Materialien<sup>24</sup>, z.B. Keramiken und Metallen hergestellt werden. Die letzteren zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Temperaturbeständigkeit
- Mechanische Stabilität
- Chemische Resistenz
- Gut definierte, stabile Porenstruktur
- Rückspülung möglich
- Geringe Flussminderung
- Keine Alterung bzw. lange Standzeiten

Trotz vieler Vorteile ist die Kommerzialisierung anorganischen Membranen durch aufwendigen Herstellungsprozess und hohe Investitionskosten für die Modulentwicklung sehr beschränkt. Außerdem kann die Temperaturbeständigkeit der Membranen selbst wegen der verwendeten Dichtungswerkstoffe oft nicht voll ausgenutzt werden.

---

Polymere dagegen stellen preiswerte Materialien für die Herstellung von Mikrofiltrationsmembranen dar. Sie weisen gegenüber keramischen Membranen folgende Vorteile auf:

- Breite chemische Variationsmöglichkeiten der Polymerstruktur
- Möglichkeit zur Realisierung verschiedener Formkörper
- Hohes Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht
- Maßgeschneiderte Eigenschaften für spezielle Applikationen
- Flexibilität
- Relativ einfache Verarbeitung
- Niedrige Kosten

Neben den genannten Vorteilen besitzen Polymermembranen auch Nachteile hinsichtlich der Stabilität bei hoher Temperatur, der chemischen Beständigkeit, sowie den altersbedingten Phänomenen, welche die Membrankenndaten mit der Zeit verändern, besonders bei Hochdrucktrennprozessen.

Außer aus Cellulosen werden die kommerziell üblichen Mikrofiltrationsmembranen aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polysulfon, Polyethersulfonamid und Polyamid hergestellt.

Häufige Anforderungen an polymere Membranen sind unter anderem<sup>25</sup>:

- Enge Porengrößenverteilung
- Hohe Oberflächenporosität
- Hydrophilie bzw. gute Benetzbarkeit
- Chemische Resistenz gegen verschiedene Feed-Komponenten und Reinigungsmittel
- Thermostabilität im Bereich der Betriebstemperatur
- Mechanische Stabilität gegen angelegten Druck
- Niedrige Kosten

Weitere erwünschte Membraneigenschaften sind an den jeweiligen speziellen Applikationen angelehnt.

### 2.2.2. Membranherstellung

Eine gut etablierte Herstellungsmethode im Bereich polymerer Membranen ist die Phaseninversion. Sie wird nach Kesting<sup>26</sup> wie folgt beschrieben: Eine homogene Polymerlösung wird in ein zweiphasiges System umgewandelt, worin die erstarrte polymerreiche Phase die kontinuierliche Membranmatrix und die polymerarme Phase das spätere Porensystem bildet. Der Bildungsmechanismus der Membranen wurden von Koenhen<sup>27</sup> und Broens et al.<sup>28,29</sup> ausführlich untersucht. Die Phaseninversion wird durch eine thermodynamische Instabilität der Polymerlösung hervorgerufen, die von einem einphasigen Lösungssystem in ein zweiphasiges System überführt wird. Diese Instabilität kann einerseits durch eine Änderung in der Zusammensetzung oder andererseits durch eine Temperaturänderung der Polymerlösung initiiert werden.

In der praktischen Umsetzung existieren vier unterschiedliche Grundverfahren zur Membranbildung, die auf die beiden erwähnten Entmischungsprozesse beruhen:

1. Ausfällung der Polymerlösung durch Eintauchen in ein flüssiges Fällmedium
2. Ausfällung der Polymerlösung durch kontrollierte Verdampfung einer Lösungskomponente
3. Thermische Ausfällung und
4. Ausfällung der Polymerlösung mittels Fällmitteldampf

Diese Grundprozesse werden einzeln oder in Kombination miteinander zur Membranbildung angewandt. Generell wird bei einem Membranbildungsprozess eine Mischungslücke im Dreistoffsystem Polymer/Lösungsmittel/Fällungsmittel genutzt, um ein Einphasen- in ein Zweiphasensystem zu überführen. Die Membranherstellung erfolgt nach folgendem allgemeinem Schema:

1. Herstellung einer homogenen Polymerlösung geeigneter Viskosität
2. Ausziehen der polymeren Gießlösung zu einem Film
3. Verdampfung eines Teils des Lösungsmittels
4. Ausfällung des Polymers
5. Nachbehandlung

Eine homogene Polymerlösung wird zunächst auf einem Träger zu einem Film ausgezogen. Aus dem Polymerfilm wird dann ein Teil des Lösungsmittels verdampft.

Die partielle Verdampfung des Lösungsmittels führt zu einer Polymeranreicherung an der Oberfläche und damit zu einer Vororientierung der aktiven Schicht. Die Stufen 3 und 4 entscheiden über die Membranstruktur und über wesentliche Eigenschaften der entstehenden Membran. Entsprechend obigen Ausführungen werden im Folgenden die Stufen 3 und 4 für unterschiedliche Arten der Initiierung der Phasenentmischung ausführlicher diskutiert.

▪ Ausfällung der Polymerlösung durch Eintauchen in ein flüssiges Fällmedium

Die meisten kommerziellen Membranen werden mit dieser Methode hergestellt. Der Vorgang der Membranfällung kann anhand eines ternären Mischungsdiagramms<sup>30</sup> erläutert werden (Abb. 2-1).

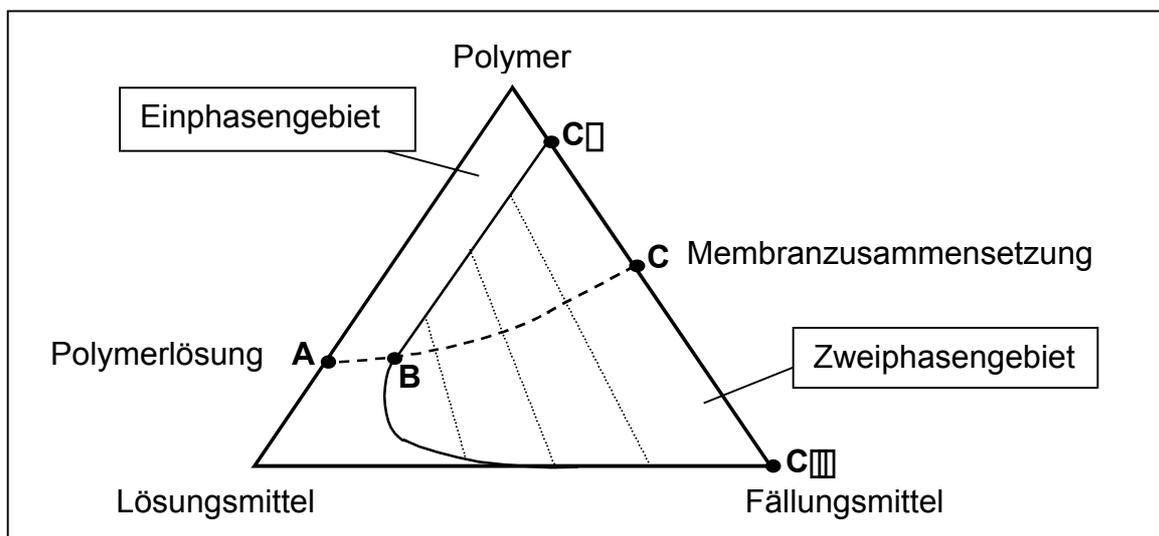


Abb. 2-1: Dreikomponenten-Zweiphasen-Diagramm zur Membranbildung bei Phaseninversion

Das Gesamtsystem besteht aus zwei Bereichen: dem Einphasengebiet, in dem alle drei Komponenten miteinander mischbar sind und der Mischungslücke. Die Zusammensetzung der Gießlösung ist nach der partiellen Verdampfung des Lösungsmittels durch den Punkt **A** gekennzeichnet. Durch Eintauchen des Polymerfilms in das Fällungsbad wird das Lösungsmittel durch das Fällungsmittel ausgetauscht. Wenn das Lösungsmittel aus der Polymermischung mit der gleichen Rate entfernt wird wie das Fällungsmittel eindringt, ändert sich die Zusammensetzung des Systems so, wie sie in der Linie **A – C** dargestellt wird. Am Punkt **B** gelangt das Dreikomponentengemisch (Polymer/Lösungsmittel/Fällungsmittel) in die Mischungslücke, zwei getrennte Phasen (polymerreiche und polymerarme) werden gebildet. Der weitere Austausch des

Lösungsmittels durch das Fällungsmittel führt zum Erstarren der polymerreichen Phase. Im Zustand **C** ist der Fällungsvorgang abgeschlossen und das Lösungsmittel vollkommen durch Fällungsmittel ausgetauscht. Es liegen dann zwei Phasen nebeneinander vor, eine feste Polymerphase, deren Zusammensetzung durch den Punkt **C** gegeben ist und eine flüssige Phase ohne Polymer, deren Zusammensetzung durch den Punkt **C'** charakterisiert ist. Die erstere Phase bildet die Polymermatrix und die zweite, flüssige Phase das mit Fällmittel gefüllte Porensystem der Membran. Bei dieser Art der Phaseninversion entstehen im Allgemeinen asymmetrisch strukturierte Membran-morphologien.

- Ausfällung der Polymerlösung durch kontrollierte Verdampfung einer Lösungskomponente

Hierbei besteht die Ausgangspolymerlösung aus dem Polymer, einem schwerflüchtigen Fällmittel und einem leichtflüchtigen Lösemittel. Die Abdunstung des Lösemittels wird solange realisiert bis eine Phasenentmischung entsteht<sup>31,32,33</sup>. Bei dieser Art der Phaseninversion entstehen im Allgemeinen symmetrisch strukturierte Membranmorphologien.

- Thermische Ausfällung

Eine weitere Art der Entmischung, die durch eine Temperaturänderung initiiert wird<sup>34</sup>, ist in Abb. 2-2 schematisch dargestellt. Die Abbildung zeigt das Zustandsdiagramm eines thermisch instabilen Polymer-Lösungsmittel-System als Funktion der Temperatur.

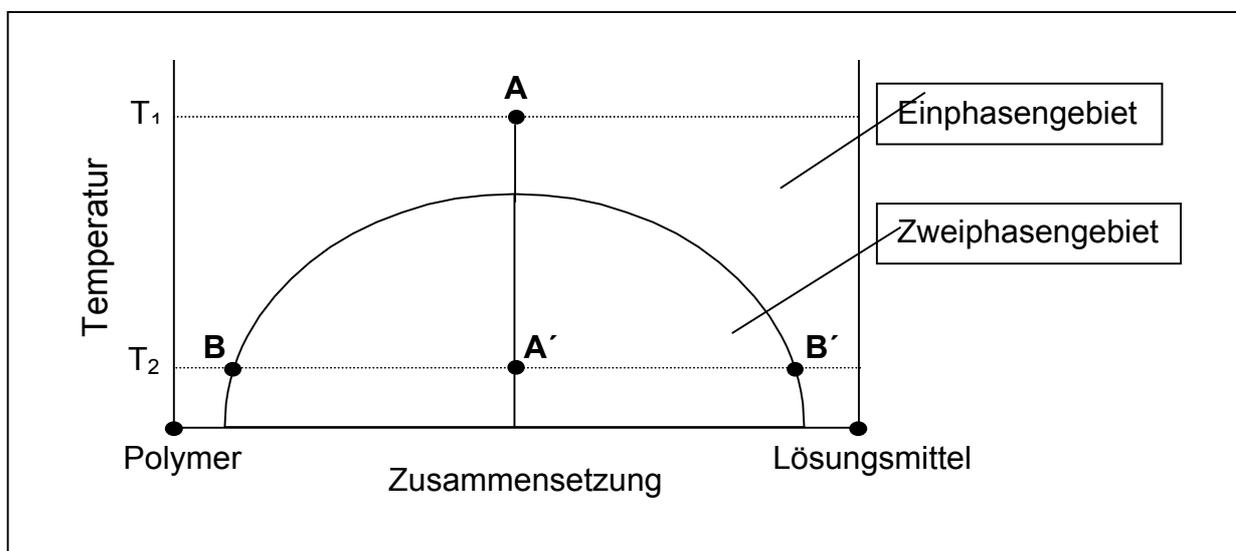


Abb. 2-2: Schematische Darstellung der Entmischung einer Polymerlösung durch Abkühlung

Eine homogene Polymerlösung, die der Zusammensetzung **A** bei der Temperatur  $T_1$  entspricht, kann durch Abkühlung auf die Temperatur  $T_2$  in ein Zweiphasensystem überführt werden, das die hypothetische Zusammensetzung **A'** besitzt. Im Punkt **A'** entstehen zwei Phasen, deren Einzelzusammensetzung den Zusammensetzungen in den Punkten **B** und **B'** entsprechen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Der Punkt **B** entspricht der polymerreichen, festen Phase, der Punkt **B'** entspricht der polymerarmen, flüssigen Phase, die das Porensystem der Membran bildet. Bei dieser Art der Phaseninversion entstehen je nach Temperaturführung sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch strukturierte Membranmorphologien.

▪ Ausfällung der Polymerlösung mittels Fällmitteldampf

Diese Methode wurde zum ersten Mal im Jahr 1918 von Zsigmondy<sup>35</sup> verwendet. Der ausgezogene Polymerfilm, bestehend aus Polymer und Lösemittel, wird in einer Fällmitteldampf-atmosphäre getrocknet<sup>36</sup>. Bei dieser Phaseninversionstechnik diffundiert Fällmitteldampf von der umgebenden Atmosphäre in den Polymerfilm und induziert dadurch die Phasentrennung. Diese Art der Phaseninversion führt zur Bildung von symmetrischen, zellförmigen Membranmorphologien.

Die sich bei den obigen Prozessen ausbildende Struktur der Membran wird bei der Phaseninversion durch die Zusammensetzung der Polymerlösung (Polymer/Lösungsmittel)<sup>37</sup> und in zunehmendem Maße durch die Fällkinetik, d.h. durch die Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel ausgetauscht wird, bestimmt. Der Einfluss der Polymerlösung auf die Membranstruktur wird dabei im Wesentlichen durch die Wahl des Lösungsmittels, des Polymers und dessen Konzentration in der Gießlösung bestimmt, die die thermodynamische Komponente des Phaseninversionsprozesses charakterisieren. Bei allen Membranbildungsprozessen bestimmen somit thermodynamische und kinetische Parameter, welcher Membrantyp mit welchem Trennverhalten und mit welcher Permeabilität entsteht. Es existieren auf Erfahrungen basierte Regeln, mittels derer das Membranbildungsverhalten qualitativ vorhergesagt werden kann. Bisher existiert aber keine geschlossene Theorie, die es ermöglicht, aus thermodynamischen Daten der verwendeten Polymerlösung und kinetischen Daten zum Fällprozess die Eigenschaften der entstehenden Membranen quantitativ vorherzusagen.

Mikrofiltrationsmembranen werden in verschiedenen Formen produziert, die in zwei wesentlichen Geometrien klassifiziert werden können: flach und tubular. Man unterteilt die tubularen Membranen des Weiteren in:

- Rohrförmige Membranen mit Außendurchmesser von 5 – 25 mm
- Kapillarmembranen mit Außendurchmesser von 0,5 – 5 mm
- Hohlfasermembranen mit Außendurchmesser von 0,05 – 0,5 mm

Aufgrund einfacher Reinigung werden Rohrmembranen in der Ultra- und der Mikrofiltration häufig verwendet. Die Kapillar- und Hohlfasermembranen haben einen weiteren Vorteil in sich und zwar ein relativ hohes Verhältnis von vorhandener Membranoberfläche zu Modulvolumen. Solche Membranen werden durch Spinntechnik<sup>38</sup> hergestellt, wobei die Polymerlösung durch eine Spindüse extrudiert und anschließend in das Fällmittel eingetaucht wird. Der Spinnprozess wird meistens in Kombination mit der durch Fällmittel oder thermisch induzierten Phaseninversionstechnik verwendet, um mikroporöse Membranen herzustellen.

### 2.2.3. Membranapplikation

Mikrofiltrationsmembranen werden in der Industrie hauptsächlich zur Abtrennung von Molekülen mit Größen  $> 0,1 \mu\text{m}$  aus Flüssigkeiten verwendet. Die weitverbreiteten Anwendungsfälle sind die Kaltsterilisierung und Klärung von Getränken und Medikamenten. Dabei wird z.B. die Tatsache ausgenutzt, dass Bakterien die Poren von Mikrofiltrationsmembranen nicht passieren können. Weitere Anwendungen der Mikrofiltrationsmembranen sind Zellabtrennung aus Bioreaktoren, Abwasserbehandlung, und die Herstellung von ultrareinem Wasser in der Halbleiterindustrie<sup>39</sup>.

Bei Mikrofiltrationsprozessen entsteht durch die Rückhaltung der größeren Inhaltsstoffe aus dem Feed eine Konzentrationspolarisation, die in der Nähe der Membranoberfläche am ausgeprägtesten ist. Unmittelbar auf der Membranoberfläche kann sogar eine Gelschicht entstehen. Dadurch wird der Transport durch die Membran behindert und der Stoffstrom reduziert. Ein weiteres Problem beim realen Einsatz von Mikrofiltrationsmembranen ist das sogenannte Fouling. Mit der Zeit können die abgetrennten Feststoffe (Makromoleküle, biologische Substanzen, Salze, Partikel) auf oder in der Membran ablagern und dadurch die Poren der Membran zusetzen. In

Biotrennprozessen können Biofilme sehr leicht entstehen, die z.B. durch abgetrennte Proteine, extrazelluläre polymere Substanzen oder Mikroorganismen gebildet werden. Das Membranfouling führt zu einer kontinuierlichen Reduktion des erreichbaren Stoffstromes. Die Abbildung 2-3 stellt schematisch die beschriebenen Effekte dar.

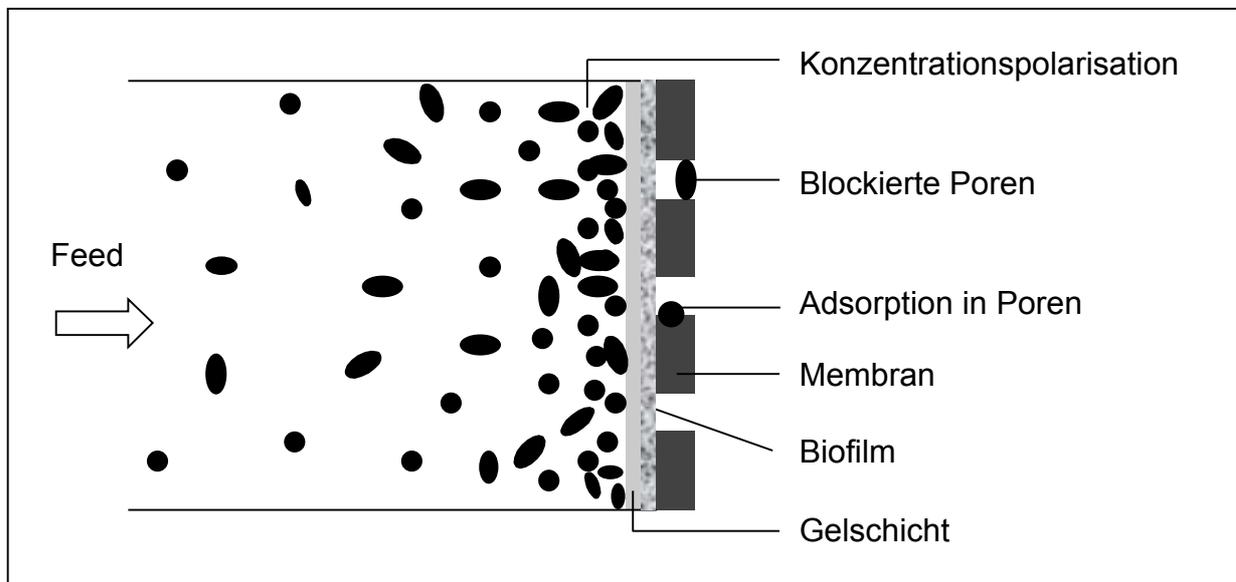


Abb. 2-3: Verschiedene Widerstände im Membrantrennprozess

Das Membranfouling kann durch eine Reihe technischer Maßnahmen beeinflusst werden unter anderem durch die geeignete Wahl des Membranmaterials. So zeigen hydrophobe Polymere wie Polytetrafluoroethylen (PTFE) ein verstärktes Fouling bei der Abtrennung von Proteinen. Soll Wasser durch die Membran transportiert werden, sind hydrophile Membranen aufgrund einer geringeren Neigung zum Fouling besser geeignet. Aber trotz geeigneter Wahl des Membranmaterials müssen Mikrofiltrationsmembranen regelmäßig von Feststoffen gereinigt werden. Dazu wird häufig Aktivchlor verwendet. Durch einige technische Maßnahmen kann die Bildung von Filterkuchen verzögert werden. Möglichkeiten eröffnet auch die Wahl des Strömungsprofils; turbulente Strömung reduziert die Ausbildung der für das Fouling entscheidenden Gelschicht durch beschleunigten Rücktransport vom Material hohen Molekulargewichtes von der Membranoberfläche ins Feed. Eine turbulente Strömung wird z.B. durch in vielen Membranmodulen (Spiral- oder Plattenmodul) übliche Abstandshalter begünstigt. Es können aber auch spezielle Turbulenzpromotoren zum Einsatz kommen, die zur Verwirbelung der Strömung führen.

## 2.3. Affinitätschromatographie

### 2.3.1. Trennprinzip und Aufbau

Wie im Kapitel 2.2.3 bereits erwähnt, liegt eine der wichtigsten Anwendungen von Mikrofiltrationsmembranen in der Biotechnologie, z.B. um Bakterien zu entfernen. Andere in letzter Zeit intensiv entwickelte Applikationsmöglichkeit ist die Proteintrennung<sup>40,41</sup> aus biotechnologischer Herstellung als auch die extrakorporale Blutreinigung (Apherese)<sup>42</sup>. Letztere ist eine Methode für die Behandlung von Krankheiten, bei der pathogene Substanzen wie z.B. Proteine oder Toxine (Lipoprotein, Endotoxin und insbesondere Immunglobuline und Autoantikörper) aus Humanplasma eliminiert werden. Diese Anwendung beruht auf dem Prinzip der Affinitätschromatographie mittels adsorptiver Membranen, das in der Abbildung 2-4 schematisch dargestellt ist.

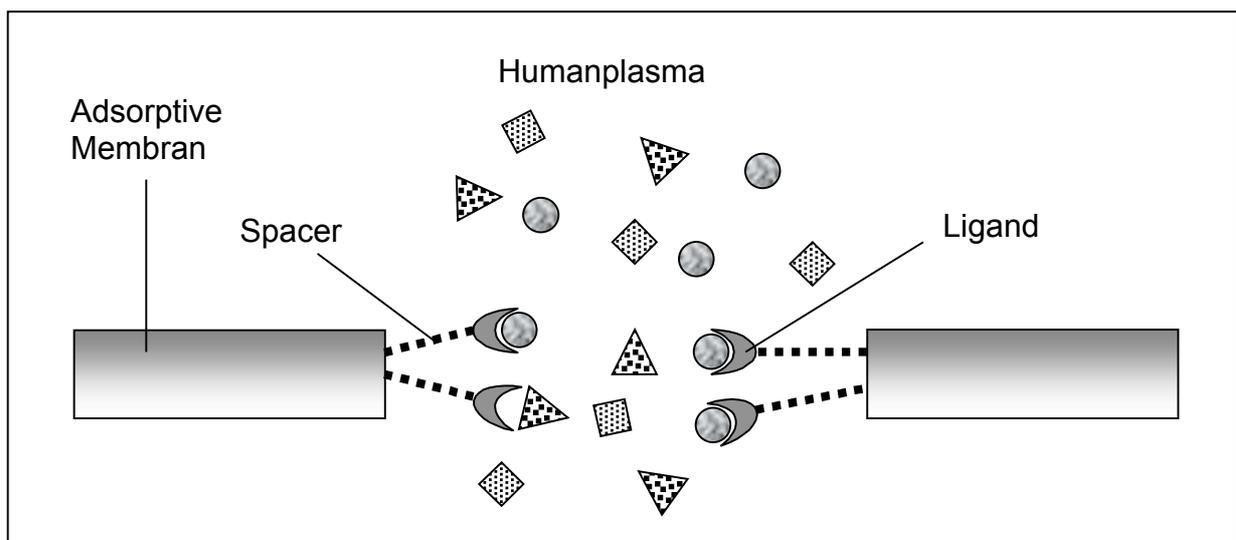


Abb. 2-4: Schematische Darstellung der Affinitätschromatographie mittels adsorptiver Membranen

In der Affinitätschromatographie werden Liganden an der Membranoberfläche immobilisiert. Wenn eine Lösung, die abzutrennenden Substanzen (in der Abb. 2-4 als Kreise dargestellt) enthält, durch die Membran filtriert wird, werden diese selektiv und reversibel an den Liganden gebunden, während andere Komponenten (Drei- und Vierecke) ungebunden durchfließen. Falls die Bindung durch sterische Hinderung eingeschränkt wird, kann ein sogenanntes Spacer-Molekül zwischen dem Ligand und der Membran eingeführt werden, welches eine freiere Drehung der Liganden und somit eine bessere Ausrichtung für die Bildung des Ligand-Ligat-Komplexes ermöglicht. Die

---

Stabilität dieses Komplexes hängt von dem umgebenden Milieu ab, so dass chemische oder physikalische Änderungen den Ligand-Ligat-Komplex wieder trennen können.

Die heutzutage eingesetzte Apheresetechnik verwendet poröse Partikel hydrogelartiger Struktur, deren zugängliche Oberfläche mit adsorptiven Liganden funktionalisiert ist. Die Adsorptionskapazität der gegenwärtig verfügbaren Immunadsorber ist für eine effektive Anwendung zu gering oder ihre Spezifität zu niedrig. Außerdem ist die Plasmadurchflussrate wegen der Kompressionsinstabilität der Adsorber sehr begrenzt. Verfügbare kompressionsstabile Träger weisen eine zu geringe Größe und Dichte an Oberflächenporen auf, um eine ungehinderte Diffusion der zu entfernenden, in der Regel sterisch anspruchsvollen, großvolumigen Moleküle in das innere Porensystem des Partikels zu ermöglichen. Ferner ist deren Kapazität zur Bindung von Liganden zu gering.

Wenn man die Eigenschaften der mikroporösen Membranen betrachtet, haben sie mehrere Vorteile gegenüber einem Partikeladsorber. In der membranbasierenden Reinigungstechnik kann eine hohe Durchflussrate wegen der hohen Membranporosität, der hohen Kompressionsstabilität und dem schnellen Stoffübergang durch die Membran aufgrund des konvektiven Flusses durch die Poren erzielt werden. Letzteres ist bei den Partikeln durch die Diffusion beschränkt. Hohe Geschwindigkeit, kurze Verweilzeit der Substanzen in dem chromatographischen Träger, und niedriger transmembraner Druckabfall zeichnen die mikroporöse Membranen als alternative Methode für Proteintrennungen sowie in der Apheresetechnik aus und besitzen folglich neben der klassischen Partikelchromatographie ein eigenes Anwendungsfeld. Ferner bietet die Membranchromatographie die Möglichkeit der operativen Anwendung unter sterilen Bedingungen mit guter Reproduzierbarkeit<sup>43,44</sup>, was in der Medizintechnik sehr wünschenswert ist. Einige mikroporöse adsorptive Membranmodule sind bereits für technische Anwendungen entwickelt worden<sup>45,46</sup>.

### 2.3.2. Herstellung der adsorptiven Membranen

Die Herstellung adsorptiver Membranen für die Affinitätschromatographie besteht prinzipiell aus drei Schritten:

- die Präparation der Matrixmembran,
- deren Funktionalisierung bzw. Aktivierung und
- die Ankopplung von Spacern und Liganden an der porösen Membranoberfläche.

Die Praxis hat gezeigt, dass die Präparation der Matrixmembranen einen entscheidenden Einfluss auf die Membranleistung im Trennprozess hat. Zahlreiche natürliche und synthetische Polymere, wie Polysaccharide (Agarose, Cellulose, Dextran, Chitin, Chitosan), Polyamide und Polysulfone, Polyethylene und Polypropylene, Polycarbonate sowie Polyvinylalkohole wurden als potentielle Matrixmembranen untersucht. Im Allgemeinen soll die Membran, an der die Liganden später gekoppelt werden, folgende Charakteristika erweisen<sup>40</sup>:

1. Hohe Makroporosität mit großer Oberfläche, um eine hohe Zugänglichkeit der zu bindenden Molekülen zu erzielen
2. Hohe mechanische Stabilität und Beständigkeit gegen Komprimierung
3. Hohe chemische und physikalische Stabilität während der Ligandkopplungsreaktion und dem eigentlichen Trennprozess
4. Hydrophile Oberfläche, um die unspezifische Adsorption von bioaktiven Spezies zu minimieren, sowie eine genügende Biokompatibilität zu gewähren
5. Viele reaktive chemische Gruppen an der Oberfläche für die folgende Kopplung von Spacern und Liganden

Da kaum ein Material sämtliche Eigenschaften aufweisen kann, ist die Auswahl der Trägermembran in meisten Fällen ein Kompromiss der genannten Anforderungen. Gegenwärtig kommerziell erhältliche mikroporöse Membranen werden aus Cellulose, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyvinylalkohol, und Polyamid hergestellt. Einige von ihnen sind zu instabil gegen Kompression, andere sind entweder zu hydrophob oder besitzen keine ausreichende Anzahl an funktionellen Gruppen, die für die kovalente Bindung von Spacern/Liganden geeignet sind.

Es gibt verschiedene Methoden, um derartige Membranen mit geeignetem Trennprofil in Trägermembranen für Affinitätsanwendungen umzuwandeln:

- ❖ **Pfropfpolymerisation:** Bifunktionelle Moleküle oder Monomere werden auf die hydrophobe oder inerte Polymeroberfläche (Polyethylen, Polypropylen, Polysulfon) gebracht und anschließend durch photochemische (UV-,  $\gamma$ -Strahlen) oder thermische Initiierung<sup>47,48,49</sup> kovalent an der Grundmembran gebunden. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Morphologie der Polymeroberfläche nur gering verändert wird, und damit eine hohe Oberflächenselektivität der Funktionalisierung realisiert werden kann. Beispielhaft sei die Modifikation von Membranen aus Polyethersulfon, Polycarbonat oder Nylon beschrieben. Diese Membranen werden in einer ersten Stufe mit einer Mischung, bestehend aus Monomer (z.B. Methylmethacrylat), Polymerisationsinitiator und Vernetzer beschichtet. Anschließend werden sie durch thermische Anregung, UV- oder  $\gamma$ -Bestrahlung auf die Oberfläche der Membran polymerisiert<sup>50</sup>. Nachteilig wirken sich bei dieser Methode die aufwendige Synthese und die damit verbundenen hohen Kosten aus.
  
- ❖ **Beschichtungstechnik (coating):** Hydrophobe Polymermembranen werden mit einer hydrophilen Polymerschicht z.B. aus Chitosan, Polyvinylalkohol, oder Polyethylenimin beschichtet<sup>51,52</sup>, die eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen für die Ligandenbindung aufweisen (Funktionspolymer). Jedoch sind die abdeckenden Schichten meist nicht stabil genug und können leicht abgewaschen werden. Die Stabilität der Beschichtung kann jedoch durch starke adsorptive Bindung oder zusätzliche ionische Bindungen (Symplexbildung)<sup>53</sup> verbessert werden, die durch die Grenzflächenreaktion von anionischen und kationischen Polyelektrolyten entstehen. Als eine weitere Möglichkeit ist die Vernetzung des Beschichtungsmaterials anzusehen, mittels derer die Löslichkeit beeinflusst werden kann.
  
- ❖ **Plasmabehandlung:** Bei dieser Methode können sowohl abrasive (abtragende) als auch abscheidende Verfahren eingesetzt werden<sup>54,55</sup>. Im abtragenden Bereich wird die Probe den reaktiven Spezies des Plasmas (Elektronen, angeregte Atome, Moleküle und Ionen) entweder direkt (Probe befindet sich

innerhalb des Plasmas) oder indirekt (Probe ist außerhalb des Plasmas) ausgesetzt. Die Polymeroberfläche wird angeregt und ist somit Sekundärreaktionen wie z.B. einer radikalischen Polymerisation zugänglich. Bei schichtabscheidenden Verfahren wird dem Plasma ein Monomer zugesetzt, das als Plasmapolymersat auf der Probenoberfläche abgeschieden wird. Besitzt das verwendete Monomer zusätzliche Reaktivgruppen, können diese Gruppen für weitere Reaktionen genutzt werden. So gelang Hamerli et al. eine Verbesserung der Biokompatibilität von Polyethylenterephthalat-Membranen durch Ammoniak- und Allylamin-Plasmabehandlung<sup>56,57</sup>, die auf die Präsenz von freien Aminogruppen zurückgeführt werden konnte. Diese Funktionalisierungsmethode führt zu einer kovalenten Schichtbildung, die sich durch eine hohe Stabilität auszeichnet.

- ❖ **Nasschemische Behandlung:** Bei dieser Methode wird die Polymermembran einer heterogenen chemischen Reaktion unterzogen<sup>58,59</sup>. Es sind prinzipiell zwei mögliche Arbeitstechniken zu unterscheiden: Einerseits werden die bei Kondensationspolymeren vorhandenen Endgruppen genutzt, um funktionelle Gruppen zur Ligandenbindung zu generieren bzw. Beschichtungen von Funktionspolymeren<sup>60</sup> kovalent an die Trägermembran zu binden. Die Einführung der funktionalen Gruppen auf der Membranoberfläche geschieht über chemische Reaktion mit den reaktiven Gruppen des Polymers. Meistens werden Polymere bevorzugt, die durch elektrophile oder nukleophile Reagenzien angegriffen und modifiziert werden können. Bei Polymeren, die über kaum reaktive, funktionelle Gruppen (Polyester, Polyamide), verfügen, wird eine sogenannte Voraktivierung durchgeführt<sup>61,62</sup>, um in einer ersten Stufe die Zahl an Endgruppen zu erhöhen.

Andererseits werden Spezialpolymere, die eine ausreichende Anzahl an reaktiven Gruppen aufweisen, in reiner Form oder als Blend mit gängigen technischen Polymeren bereits während der Membranbildung zugegeben. Diese letztere Möglichkeit steht einem Anwender nicht zur Verfügung, da dies die Entwicklung eines eigenständigen Membrantyps erfordert.

Diese konventionelle Methode der nasschemischen Behandlung ist apparativ am wenigsten aufwendig, lässt im Wesentlichen ein breites Spektrum der organischen Reaktionen zu und ist leicht in einen Herstellungsprozess zu

integrieren. Nachteilig ist die oft geringe Oberflächenselektivität insbesondere bei mikroporösen Membranen, ein diffusionskontrollierter Reaktivitätsgradient, der sich unterschiedlich tief in das Membranmaterial hinein ausbilden kann.

In der vorliegenden Arbeit ist die nasschemische Funktionalisierung unter Verwendung von Polyimidmembranen die Modifizierungsmethode der Wahl. Polyimidmembranen sind kommerziell als Ultrafiltrationsmembranen erhältlich und verfügen über eine ausreichende Anzahl an reaktiven, funktionellen Imidgruppen, die leicht durch einen nukleophilen Angriff zu modifizieren sind. Andererseits verursacht diese Methode keine hohen Kosten für die Funktionalisierung der Matrixmembranen, die außer einer genügenden Hydrophilie möglichst viele funktionelle Gruppen aufweisen sollen, die später für die Kopplung von Spacern und Liganden erforderlich sind. Untersuchungen von Polyimidmembranen als Trägermembran für Affinitätstrennungen sind bisher nicht bekannt.

## 2.4. Polyimid als Membranmaterial

### 2.4.1. Allgemeines

Polyimide sind Polymere mit der Imidgruppe  $-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$  als wesentliche Struktureinheit in der Hauptgruppe. Die Imidgruppen können als lineare oder cyclische Einheiten vorliegen; vom praktischen Standpunkt sind allerdings nur cyclische Polyimide von Interesse (Abb. 2-5). Die früheste Erwähnung fand diese Polymerklasse am Anfang des 19. Jahrhunderts durch Bogart et al.<sup>63</sup>, die durch Erhitzung von 4-Aminophthalsäureanhydrid das erste Polyimid synthetisierten. Im Jahr 1955 patentierten Edwards und Robinson die Herstellung von Polyimiden aus Pyromellitsäure und aliphatischen Diaminen<sup>64</sup>.

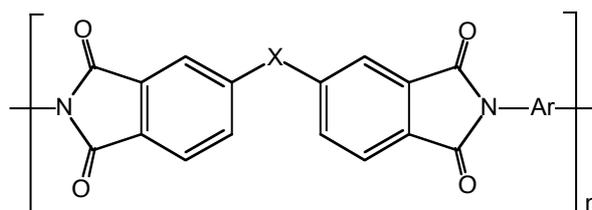


Abb. 2-5: Allgemeine Strukturformel eines Polyimids

Durch die explosionsartige Entwicklung der Weltraumforschung in den sechziger Jahren und der damit verbundenen intensiven Suche nach hitzebeständigen Kunststoffen rückten die Polyimide zunehmend in den Blickpunkt des Interesses. Polyimide zeigen ein sehr ausgewogenes Eigenschafts-Verarbeitbarkeitsverhältnis und wurden daher immer weiter entwickelt. Neben ihrer thermischen und chemischen Beständigkeit zeichnen sie sich durch hervorragende mechanische und elektrische Eigenschaften aus. Die kommerziell genutzten Polyimide werden als Fasern, Folien und Formkörper im Maschinenbau (Ventile, Dichtungen) und in der Elektrotechnik (Spülenkörper, Lacke, Isolierungen) angewandt. Das von DuPont produzierte Kapton<sup>®</sup> (Abb. 2-6), ein thermostabiles, nicht entflammables Polyetherimid, das in einem weiten Temperaturbereich (-260°C bis +400°C) eingesetzt werden kann, ist beispielsweise als Isolationsmaterial in der Elektronikindustrie geeignet<sup>65</sup>. In der Flugzeug- und Raumfahrttechnik werden Polyimide vor allem als Harze für faserverstärkte Kunststoffteile eingesetzt.

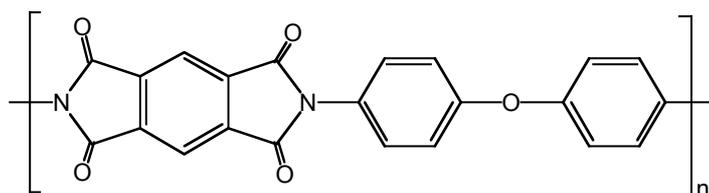


Abb. 2-6: Strukturformel von Kapton<sup>®</sup>

Mit der Entwicklung von Polyetherimiden vom Ultem<sup>®</sup>-Typ, die sich in imidisierter Form im üblichen, für die Membranbildung eingesetzten Lösemitteln lösen und damit eine durch Fällmittel induzierte Phaseninversion ermöglichen, begann eine sehr erfolgreiche Entwicklung von Membranen dieser Polymerklasse, da Polyetherimide sich als ausgezeichnete Filmbildner erwiesen. Heute dominieren Polyimide als Membranmaterial für Gastrennanwendungen<sup>66</sup>.

#### 2.4.2. Synthese von Polyimiden

Viele Polyimide sind unlöslich und nicht schmelzbar, so dass eine direkte Herstellung und Verarbeitung dieser Materialien nicht möglich ist. Daher ist die gängige Variante zur Darstellung von Polyimiden ein Zweistufen-Prozess<sup>67,68</sup>, bei dem Tetracarbonsäureanhydride, -diester oder -chloride mit Diaminen in aprotischen, polaren Lösungsmitteln

wie N,N'-Dimethylformamid (DMF) oder N-Methylpyrrolidon (NMP) umgesetzt werden. Die Abbildung 2-7 zeigt die schematische Darstellung der Synthese von in dieser Arbeit verwendetem Ultem<sup>®</sup> Polyetherimid aus 2,2'-Bis-(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propandianhydrid und m-Phenylendiamin<sup>69</sup>.

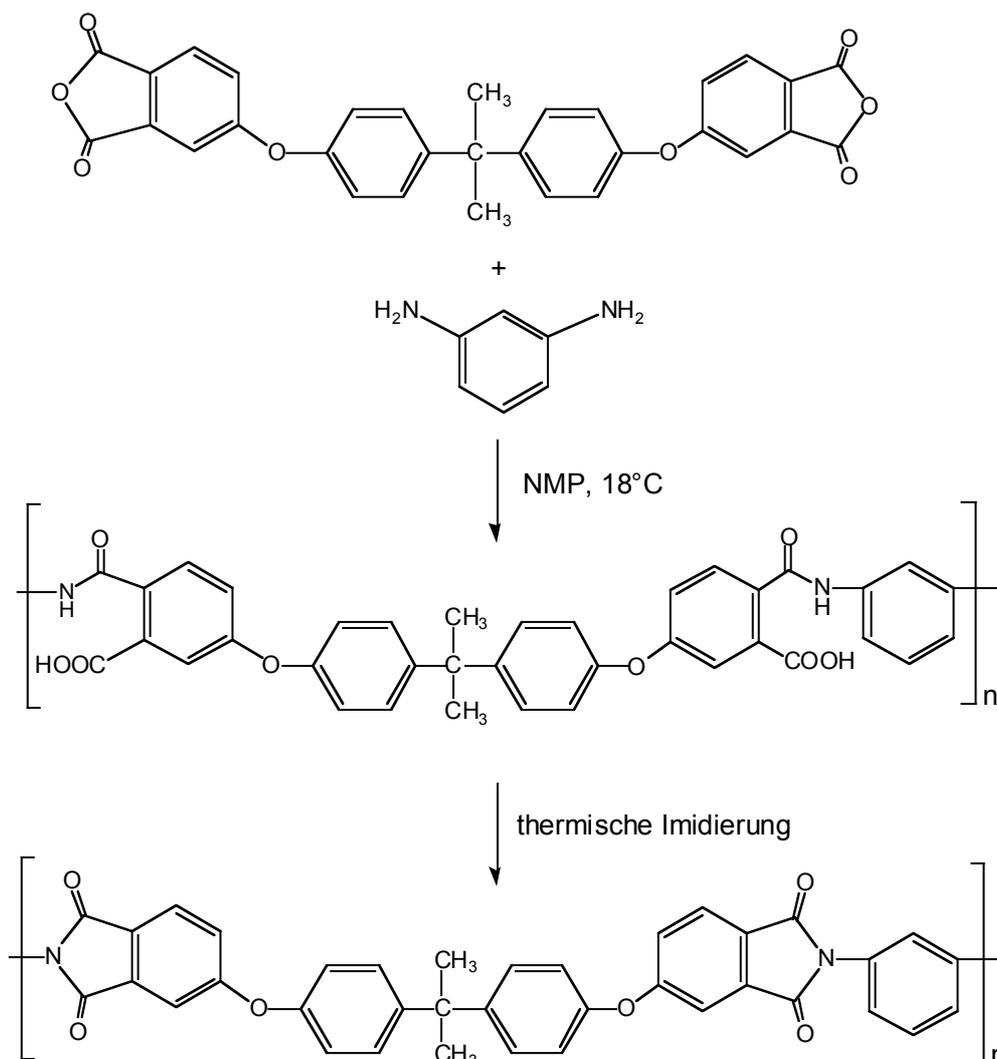


Abb. 2-7: Synthese von Ultem Polyetherimid im Zweistufen-Prozess

Die im ersten Schritt entstehenden Polyamidsäuren sind löslich und können zu Filmen und Fasern verarbeitet werden. Einige dieser Polyamidsäuren sind als konzentrierte Lösungen auch kommerziell erhältlich, z. B. Pyralin<sup>®</sup> von DuPont und Skybond 700<sup>®</sup> von Monsanto. Nach deren Verarbeitung zum Formkörper erfolgt im zweiten Schritt die Imidisierung entweder durch Erhitzen auf bis zu  $300^\circ\text{C}$  oder durch chemische Umsetzung zum Polyimid. Letzteres wird durch Zugabe von Dehydrationsmitteln und Katalysatoren erzielt.

### 2.4.3. Polyetherimid – Subklasse von Polyimiden

Im Jahr 1982 konnte General Electric ein Kunststoffprodukt aus der Klasse der Polyetherimide am Markt einführen. Dieser Polyetherimid (PEI) weist herausragende Hitzebeständigkeit, hohe Festigkeit, sowie gute elektroisolierende Eigenschaften auf. Außerdem verfügt er über eine ungewöhnlich gute Chemikalienbeständigkeit für eine breite Palette von Substanzen, wie Kohlenwasserstoffen (Benzin und Öl), mineralischen Säuren und Salzlösungen sowie verdünnten Laugen. Die chemische Struktur dieser Werkstoffklasse, dargestellt in der Abbildung 2-7, setzt sich aus Phthalimidgruppen zusammen, die mit Ether-Bindungen verknüpft sind. Die Phthalimidgruppe ist für die herausragenden thermischen und mechanischen Eigenschaften verantwortlich; die Etherbindung sorgt für eine gewisse Flexibilität der Polymerkette, woraus die guten Verarbeitungseigenschaften und Löslichkeit des PEIs resultieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Polyetherimid von General Electric verwendet, das kommerziell als Ultem<sup>®</sup> 1000 bekannt ist. Es ist ein amorpher, durchsichtiger Thermoplast und hat eine Dichte von  $1,27 \text{ g/cm}^3$  bei  $25^\circ\text{C}$ . Die Glasübergangstemperatur liegt bei  $216^\circ\text{C}$ , woraus eine hohe Wärmeformbeständigkeit resultiert. Das Molekulargewicht einer wiederholenden Einheit des PEIs beträgt  $592,61 \text{ g/mol}$ .

Aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften eignet sich das PEI für den Einsatz in verschiedensten Bereichen, wie Lebensmittelbereich (Mikrowellen), Anwendungen im Motorraum von Kraftfahrzeugen, Innenausstattung in der Luft- und Raumfahrt, Hochtemperatur-Halterahmen für Reflektoren von Beleuchtungen sowie elektrische/elektronische Anwendungen. Nicht zuletzt ist es auch ein geeigneter Konstruktionswerkstoff für medizinische Anwendungen. Die Eigenschaften von Ultem<sup>®</sup> ändern sich auch nach wiederholten Waschzyklen und mehrfacher Sterilisation im Autoklaven nicht; das Material kann dadurch auch für medizinische Gebrauchsgegenstände, wie z.B. Tablett für medizinische Instrumente eingesetzt werden.

Als Biomaterial wurde das PEI in der Medizintechnik bisher nur selten verwendet, jedoch ist es ein durchaus attraktives Material für biomedizinische Anwendungen. Untersuchungen der Biokompatibilität vom Polyimid zeigten, dass keine nachweisbare Zytotoxizität oder Hämolyse auftritt. Ferner ermöglichen Polyimide die Anlagerung von Zellen und stimulieren deren Wachstum<sup>70,71,72</sup>. Untersuchungen von Krasteva et al.<sup>73</sup>

bezüglich Zellanlagerung, Morphologie und Proliferationsverhalten ergaben, dass PEI aufgrund seiner Oberflächeneigenschaften einen potentiellen Kandidaten einer Supportmembran für eine biohybride Leber darstellt. Nach Seifert et al.<sup>74</sup> weist eine mit Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan modifizierte PEI-Membran eine erhöhte Gewebeverträglichkeit auf. Das Proteinadsorptionsverhalten, insbesondere für Fibrinogen, und die Blutplättchen-Adhäsion/Aktivierung von PEI-Membranen wurden von Tzoneva et al.<sup>75</sup> studiert. Insgesamt bieten Polyimide daher beste Voraussetzungen für biomedizinische Anwendungen, wie z.B. Biosensoren, Oxygenatoren, intraokulare Linsen, Neuroprothesen<sup>76,77</sup> und Supportmembranen für Biohybridorgane. PEI verfügt über so gute mechanische und thermische Stabilitäten, dass eine Dampfsterilisation möglich ist<sup>78</sup>, die den Herstellungsprozess für biomedizinische Anwendungen bedeutend vereinfacht. Darüber hinaus kann PEI, wie oben beschrieben, sehr gut für die Herstellung von Membranen unterschiedlichster Geometrie eingesetzt werden<sup>79,80</sup>.

#### 2.4.4. Methoden zur Modifizierung von Polyimiden

Die Anwendung von Polyimiden ist durch die Hydrophobie ihrer Oberfläche eingeschränkt. In der Mikroelektronikindustrie ist die geringe Haftfähigkeit zu fast allen Materialien (organische und anorganische, wie Metallen) sowie zu Schichten aus anderen Polyimiden ein gut bekannter Nachteil dieser Polymerklasse<sup>81,82,83</sup>. Die ungenügende Benetzbarkeit des Materials verursacht generell eine unvollständige Beschichtung, was die Bildung von Fehlstellen hervorruft. Im Trennprozess von wässrigen Systemen (z.B. Proteintrennung) bewirkt die Hydrophobie eine hohe Adsorption von gelösten Stoffen, was zur Bildung von einem Biofilm unmittelbar an der Membranoberfläche führen kann (Fouling-Effekt, Kapitel 2.2.3). Dies verursacht letztendlich eine Verringerung des Durchflusses. Die Biomedizin erfordert ebenfalls hydrophile PEI-Membranen für praktische Anwendungen, damit eine genügende Biokompatibilität mit den Blut- und Gewebezellen erreicht werden kann. Folglich wird oftmals versucht, die hydrophobe Eigenschaft des kommerziellen PEIs zu verändern.

In der Literatur wird über unterschiedliche Methoden der Modifizierung von Polyimiden berichtet. Eine **Substanzmodifizierung** von PEI führten Eastmond et al. Durch<sup>84</sup>. Verschiedene aromatische Dianhydride und kommerzielle Jeffamine<sup>®</sup> ED-Serien (Polyethylenoxide mit zwei terminalen aliphatischen Aminogruppen) wurden

polymerisiert, um die hochmolekularen, hydrophilen Polyethylenoxid-Einheiten als Hauptkettenglied in das Polyimid-Grundgerüst zu integrieren. Daraus resultierten hydrophile, segmentierte Polyimide, die jedoch extrem weich und manche davon sogar wasserlöslich sind, was eher ungewöhnlich für Polyimide ist. Für eine praktische Anwendung als Polyimidmembranen in der Biomedizin sind solche Polymere ungeeignet, weil eine Dampfsterilisation nicht mehr möglich ist. Folglich wurde ein Gemisch aus dem Jeffamin<sup>®</sup> und aromatischem Diamin eingesetzt, da ein höherer Anteil an Aromaten zur besseren mechanischen Stabilität des Polymers führt. Die Molekülstruktur der Copolyimide ist in Abbildung 2-8 schematisch dargestellt.

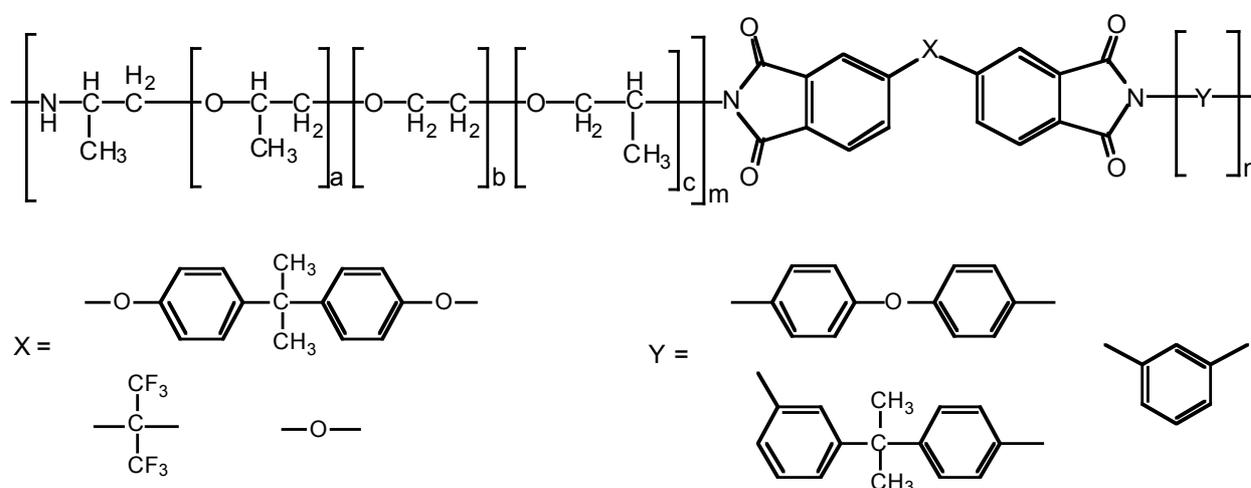


Abb. 2-8: Struktur des segmentierten Copolyimids

Im Allgemeinen zeigten die Copolyimide, wie segmentierte Polyurethane, eine gewisse Elastizität und hohe Hydrophilie. Die daraus hergestellten Membranen wiesen eine verminderte Neigung zum Fouling auf, wie die Messungen der Proteinadsorption ergaben<sup>85</sup>.

Eine **Volumenmodifizierung** (bulk modification) von PEI kann auch durch Vermischung des PEIs mit anderen Polymeren wie Polyethersulfonamid<sup>86</sup> und Polyvinylpyrrolidon<sup>87,88</sup> oder Polybenzimidazol<sup>89,90</sup> erfolgen. Solche Polymere verfügen über eine höhere Hydrophilie als der reine PEI-Formkörper, da diese Polymere hydrophil sind und zumindest partiell im Formkörper verbleiben. Die durch Phaseninversionstechnik hergestellten Flachmembranen aus einer Mischung von PEI und einem thermostabilen, hydrophilen Polybenzimidazol (PBI) (Abb. 2-9) weisen eine beachtlich erhöhte Konzentration an Aminogruppen an der Membranoberfläche auf,

welches zu einer besseren Benetzbarkeit führt<sup>91</sup>. Außerdem fördern die PEI/PBI-Membranen das Anwachsen und die Proliferation von menschlichen Fibroblasten oder Keratinozyten<sup>92</sup>, welches sehr wünschenswert für die biomedizinische Anwendung im Bereich „*Tissue Engineering*“ ist.

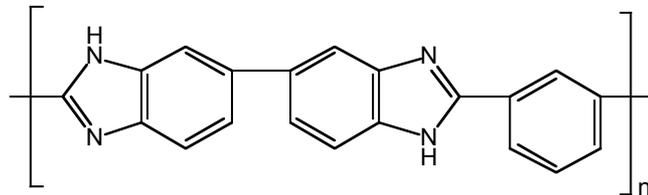


Abb. 2-9: Chemische Struktur von Polybenzimidazol (PBI)

Das Erzielen der hydrophilen Eigenschaften von PEI kann auch durch **Oberflächenmodifizierung** erfolgen. Dies geschieht mit der Einführung von chemisch aktiven Gruppen entweder über physikalische (Plasmabehandlung, UV Laser-Bestrahlung, Ionenstrahl) oder chemische Methoden (Ätzen in wässrigen alkalischen Lösungen, Reaktion mit Säuren und Aminen).

Zu den physikalischen Methoden der Oberflächenmodifizierung gehört die **Plasmabehandlung**. Polymerfilme aus Kapton<sup>®</sup> wurden mit verschiedenen Plasmen (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>) von Inagaki et al.<sup>93</sup> behandelt. Dadurch veränderten sich die Oberflächeneigenschaft des Films und dessen chemische Zusammensetzung. Die vor allem mit NO- und NO<sub>2</sub>-Plasmen behandelten Filme wirkten hydrophiler, welches durch Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen wurde. Die XPS- und IR-Spektren belegten, dass die Plasmabehandlung die Umsetzung der Imidgruppe zu einem sekundären Amid und einer Carboxylgruppe verursachte. Die Wasser- und Luftplasmabehandlungen an PEI-Membranen<sup>94</sup> führten ebenfalls zu einer höheren Hydrophilie. Die Autoren konnten zeigen, dass dieser Effekt infolge der Einführung von OH-Radikalen an der Membranoberfläche hervorgerufen wird. Die Oberflächenmodifizierung an Polyimidfilmen wurde auch mit Ultraviolett (UV)-Laserbestrahlung durchgeführt<sup>95</sup>. Es wurde beobachtet, dass nach der Bestrahlung eine photochemische Reaktion stattfand und hydrophile Gruppen, wie –OH und –COOH an der Polyimidoberfläche gebildet wurden. Dies bewirkte eine Verbesserung der Hydrophilie, die durch Adsorption eines wasserlöslichen Farbstoffes an der Filmoberfläche nachgewiesen wurde.

Eine andere Methode zur Änderung der Oberflächeneigenschaften von Polyimiden ist die **Pfropfung**. Diese Technik ist mit der Polymerisation von Vinylmonomeren oder hydrophilen Copolymeren an der festen Oberfläche des zu modifizierende Polymerfilms verbunden<sup>96,97,98</sup>. Die Polymerisation wird entweder durch chemische oder Strahlungstechniken initiiert. Diese Pfropfungsmethode kann die Oberflächeneigenschaften des Ausgangspolymers verändern, ohne die Volumeneigenschaften des Polymers nachteilig zu beeinflussen. Die Pfropfpolymerisation von PEI mit einem Carboxylsubstituenten am aromatischen Ring zwischen den Imiden unter Verwendung von kommerziellen Jeffaminen<sup>®</sup> M-Serien (Polyethylenoxide mit einer terminalen aliphatischen Aminogruppe) erzeugte extrem hydrophile Polyetherimide, die für Mikrofiltrationsprozesse geeignet sind<sup>84</sup>. Die Messungen der Proteinadsorption wiesen darauf hin, dass die aus diesen Pfropfpolymeren hergestellten Membranen ein verbessertes Foulingverhalten zeigten<sup>85</sup>. Wird hingegen diese Reaktion als Volumenmodifikation durchgeführt, wird die Glasumwandlungstemperatur so weit reduziert, dass eine Dampfsterilisation nicht mehr möglich ist. Edge et al. führten die Oberflächenmodifizierung an Ultem<sup>®</sup>-Filmen via photochemische Pfropfung unter Verwendung von hydrophilen 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) durch<sup>99</sup>. Je nach Dauer der Behandlung konnte der Wasserkontaktwinkel der behandelten Polymerfilme bis auf einen Wert von 62° verringert werden, während die unbehandelte Probe einen Wert von 80° hatte. Die XPS-Analyse belegte, dass die Oberfläche der Ultem<sup>®</sup>-Filme von Poly(HEMA) bedeckt war. Die geringe Standardabweichung der Kontaktwinkel-messungen deutete auf eine sehr homogene Verteilung des Poly(HEMA)s auf der Oberfläche hin.

Eine Kombination von zwei Techniken, nämlich die Vorbehandlung mit Plasma und die nachfolgende UV-induzierte Pfropfpolymerisation wurde von Loh et al.<sup>100</sup> ausgeführt. Dabei wurden Polyimidfilme aus Kapton<sup>®</sup> mit Ar- und O<sub>2</sub>-Plasmen vorbehandelt und anschließend mit wasserlöslichen Monomeren, wie Acrylamid und Acrylsäure pfropfpolymerisiert. Die auf diese Weise modifizierten Filme besaßen einen signifikant verminderten Kontaktwinkel, was auf eine hohe Hydrophilie hinweist.

Zhu et al.<sup>101,102</sup> behandelten Polyimidfilme ebenfalls mit O<sub>2</sub>-Plasma. Die durch diese Vorbehandlung an der Oberfläche entstandenen Peroxidgruppen ließ man mit den Aminogruppen des Polyethylenimins (Pei) reagieren, um Pei an der Oberfläche des Polyimids kovalent zu immobilisieren. Anschließende Vernetzung mit

Poly(Maleinanhydrid-co-Vinylmethylether) (PMAVM) wurde durch die Reaktion der Pei-Amine mit den Anhydridgruppen des PMAVMs realisiert. Somit konnte eine stabile, hydrophile Schicht an die Oberfläche des Polyimidfilms eingeführt werden, wodurch die hydrophobe Oberflächeneigenschaft des Polyimids hydrophiler gestaltet werden konnte. Die Wasserkontaktwinkelmessung der modifizierten Filme ergab, dass die Hydrophilie des Pei-PMAVM-behandelten Polyimidfilms über die Zeit wesentlich stabiler ist als die des nur mit O<sub>2</sub>-Plasma behandelten Polyimidfilms, weil die hydrophile Schicht an der Oberfläche chemisch gebunden werden konnte und dadurch der Brownschen Molekularbewegung der Polymersegmente gegenüber beständig ist.

Die Methode der physikalischen Modifizierung ist eine schnelle und umweltfreundliche (lösungsmittelfreie) Technik, weist aber in der Praxis keine gute Reproduzierbarkeit auf. Die hohen Kosten für den apparativen Aufbau sind ein weiterer limitierender Faktor für eine verbreitete Anwendung dieser Modifikationsmethode. Andererseits gewährleistet die nasschemische Methode hohe Reproduzierbarkeit, Einfachheit und niedrige operative Kosten sowie die Möglichkeit, diese Stufe in einen kontinuierlichen Prozess einzuführen. Ferner ist die Chemie der nassen Oberflächenmodifizierungsmethode leichter voraussagbar, da die dort ablaufenden Reaktionen oft bekannt und bis auf die molekulare Ebene gut charakterisiert sind. Die Reaktionen an der Membranoberfläche folgen in den meisten Fällen dem gleichen Schema wie die entsprechende Reaktion in homogener Phase<sup>103,104,105</sup>. Im Gegensatz sind die trockenen Prozesse, z.B. bei der Plasmapolymerisation chemisch nicht gut verstanden, weil die Reaktionen an der Polymeroberfläche sehr vielfältig und oft mit Zersetzungen verbunden sind und deren eindeutige analytische Charakterisierung daher recht kompliziert ist<sup>106</sup>. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Nachteil der physikalischen Modifizierungsmethode liegt in der Stabilität der hergestellten funktionellen Gruppen an der modifizierten Oberfläche. Goldblatt et al.<sup>107</sup> berichteten, dass die Advancing/Receding-Wasserkontaktwinkel an der Oberfläche von Polyimidfilmen, die mit Wasserdampf-Plasma behandelt wurden, nach einer Woche Aufbewahrung bei Raumtemperatur erheblich anstiegen. Ähnliche Erscheinungen wurden auch bei modifizierten Polyethylen und Polychlorotrifluoroethylen<sup>105,108</sup> beobachtet. Dies beruht auf der Umorientierung der polaren funktionellen Gruppen, wie Hydroxy- und Carbonsäuregruppen auf polymeren Oberflächen, die sich durch Rotation und Translation in Richtung des Polymervolumens hinein neu ausrichten<sup>109</sup>. Triebkraft ist bei hydrophoben, plasmabehandelten Polymeren

die Minimierung der freien Gibbschen Enthalpie<sup>110</sup>, die eine Minimierung der Oberflächenspannung bewirkt. Die auf diese Weise behandelten Membranoberflächen durchlaufen so eine „Alterung“, d.h. die Anzahl der Funktionalitäten nimmt ab, was letztendlich in der Abnahme der Kontaktwinkel resultiert. Im Gegenteil dazu zeigten die nasschemisch behandelten Polyimide, z.B. durch Behandlung mit wässrigen Base- und Säurelösungen, keinerlei Veränderungen der Wasserkontaktwinkel auch nach dreimonatigen Lagerzeit aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der unbehandelten Polyimidketten<sup>106</sup>. Deshalb werden die nassen Techniken gegenüber den trockenen in der Praxis vorgezogen.

Es gibt einige allgemeine Bedingungen für eine **nasschemische Oberflächenmodifizierung** von Polymeren. Erstens soll der zu behandelnde Polymerfilm in dem verwendeten Lösungsmittel unlöslich sein. Eine Polymerquellung ist jedoch in gewissem Maße erwünscht. Aber wenn die Quellung des Polymers in der Behandlungslösung schneller als die eigentliche Reaktion ist, wird die Modifizierung gleichmäßig in den gequollenen Polymerschichten erfolgen und dadurch kann eine oberflächenselektive Modifizierung nicht realisiert werden. Als Folge dessen wird die Volumeneigenschaft des Polymers beeinflusst, was bei Oberflächenmodifikationen nicht erwünscht ist. Zweitens soll das Polymer im Allgemeinen eine hohe chemische Beständigkeit bis auf spezielle Bedingungen aufweisen. Zum Beispiel ist das PEI gegen die meisten Chemikalien bis auf starke Basen chemisch resistent. Deshalb wird eine basische Lösung zur Modifizierung der PEI-Oberfläche verwendet, ohne die Volumeneigenschaften des Polymers wesentlich zu beeinflussen. Eine weitere Bedingung ist, dass die zur Behandlung benutzten Reagenzien und die Reaktionsnebenprodukte nach dem Auswaschen physikalisch nicht an der Polymeroberfläche adsorbiert werden, sondern leicht mit der Spüllösung (Wasser, Isopropanol) zu entfernen sind. Nur die neuen chemischen funktionellen Gruppen bzw. die modifizierte Schicht sollen erhalten bleiben. Viertens, eine starke Bindung zwischen der neuen modifizierten Oberflächenschicht und dem unterliegenden Matrixpolymer soll bestehen bleiben. Demnach muss eine zerstörende oder eine zu starke Modifizierung der Polymeroberfläche vermieden werden. Als letztes sollen die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel möglichst keine hohe Toxizität aufweisen und umweltfreundlich sein.

Bei typischen nasschemischen Prozessen zur Modifizierung von Polymeroberflächen wird das Ausgangspolymer in die chemische Behandlungslösung eingetaucht oder mit den entsprechenden Reagenzlösungen besprüht. Anschließend werden die überschüssigen Reagenzien ausgewaschen und, wenn nötig, die behandelte Membran getrocknet. Die reaktiven Substanzen bei nasschemischer Modifizierung sind Säuren (Elektronenakzeptoren) oder Basen (Elektronendonatoren).

Wie bereits im Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde, soll das nasschemisch zu modifizierende Matrixpolymer reaktive, funktionelle Gruppen besitzen, die leicht nukleophil oder elektrophil angegriffen werden können. Die Polymerhauptkette der Polyimide besitzt mit den Carbonylfunktionen des Imidrings, solche funktionelle Gruppen, die zur nasschemischen Oberflächenfunktionalisierung genutzt werden könnten.

Zur Verbesserung der Benetzbarkeit und somit besserer Adhäsion der Polymeroberfläche wurden verschiedene Polyimide in Form von Filmen, Membranen oder Partikeln in wässrige Kalium- oder Natriumhydroxid-Lösung eingetaucht<sup>111,112,113,114</sup>. Dabei wird der Imidring durch die Reaktion der Carbonylfunktion mit der Base geöffnet und es entsteht Polyamat (der Kalium- oder Natriumsalz von Polyamidsäure)<sup>115</sup>, das anschließend mit verdünnter Säure wie Salzsäure oder Essigsäure protoniert wird und die entsprechende Polyamidsäure bildet (siehe Abb. 2-10). Nach der Aushärtung bei hoher Temperatur wird die Polyamidsäure wieder zum Polyimid in der Isoform umgesetzt, was gegenüber dem Ausgangspolyimid zu niedrigeren Kontaktwinkeln bzw. besserer Hydrophilie und besserer Adhäsion<sup>116</sup> führt.

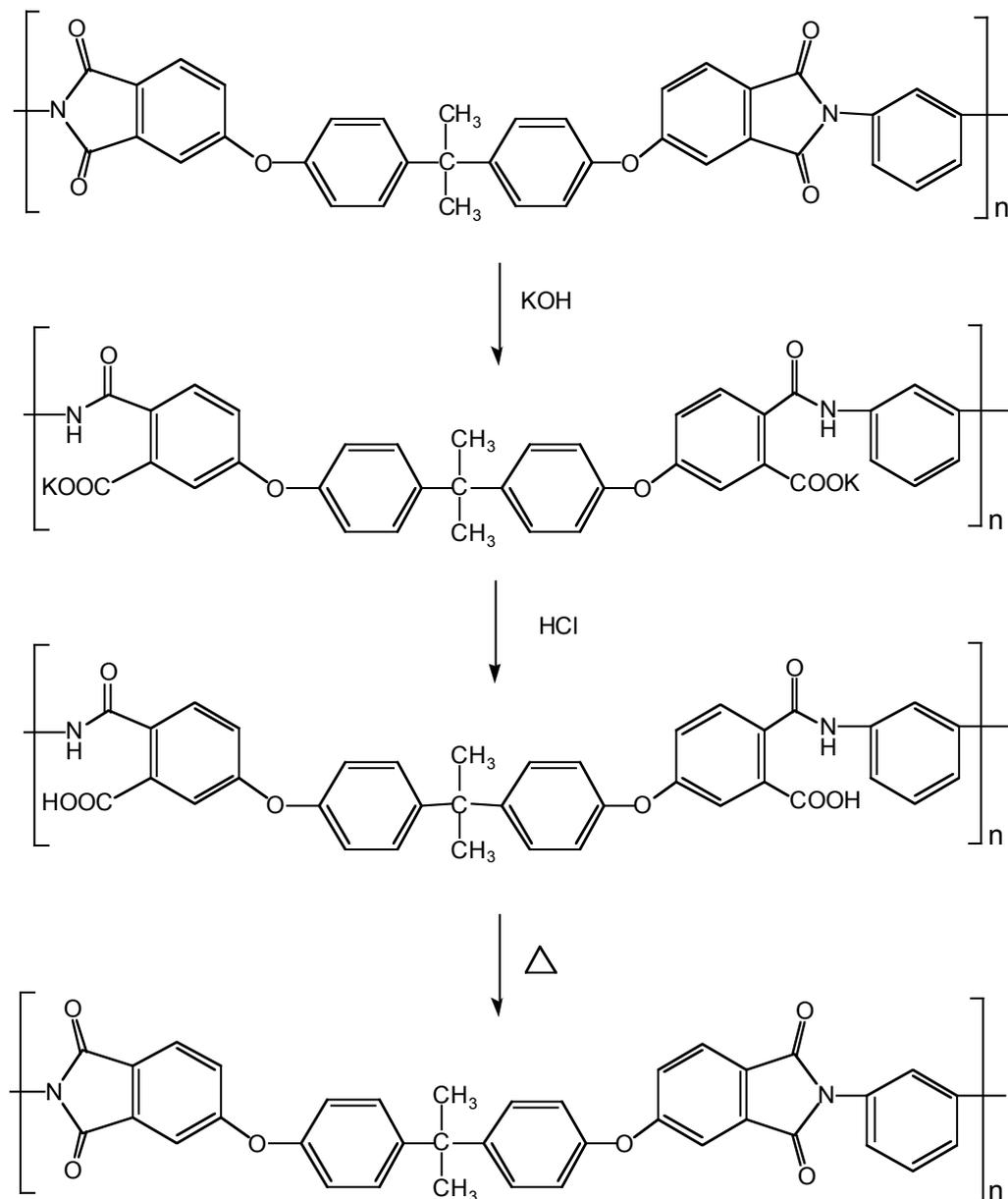


Abb. 2-10: Nasschemische Oberflächenmodifizierung von PEI zur Verbesserung der Adhäsion

Eine bessere Adhäsion des PEIs Ultem<sup>®</sup> 1000 zu Metallen, wie Kupfer und Nickel und eine höhere Benetzbarkeit wurde durch die Modifizierung der PEI-Oberfläche mit konzentrierter Schwefelsäure, nachfolgendes Eintauchen in wässrige KOH-Lösung und anschließende Reaktion mit Thioharnstoff<sup>117</sup> als Adhäsionspromoter realisiert. Kaliumpermanganat und Hydroxylamin können ebenfalls angewendet werden<sup>118,119</sup>. Eine elektrophile Sulfonierung von Polyimiden mit gasförmigem SO<sub>3</sub> oder konzentrierter Schwefelsäure wurde beschrieben<sup>120</sup>. Diese Behandlung führte zu einer besseren Adhäsion der Polyimidoberfläche zu Silber. Bemerkenswert ist, dass eine optimale

---

Adhäsion über diese Sulfonierungsmethode nur dann erreicht wird, wenn eine sehr kurze Behandlungszeit von ca. 30 Sekunden angewandt wird.

#### **2.4.5. PEI als Matrixmembranmaterial für adsorptive Trennungen**

Die Anwendung von Polyetherimid Ultem<sup>®</sup> als Matrixmaterial für adsorptive Mikrofiltermembranen in der Affinitätschromatographie erfordert außer einer guten Benetzbarkeit des Polymers das Vorhandensein von einer Vielzahl an reaktiven chemischen Gruppen an der Membranoberfläche, die für die anschließende Kopplung von Spacern und Liganden benötigt werden (Kapitel 2.3.1). Eine Möglichkeit zur Erfüllung beider Erfordernisse liegt in der nasschemischen Oberflächenmodifizierung von kommerziellem PEI mit wässrigen Aminlösungen.

In der Literatur wurden Polyimidoberflächen bereits mit verschiedenen Aminen in heterogener Phase modifiziert, um einerseits die Adhäsion von Polyimiden und Epoxidharzschichten zu verbessern<sup>121,122</sup> und andererseits um Polyimidmembranen zu vernetzen<sup>123,124</sup>. Eine entsprechende Aminbehandlung in homogener Phase wurde zur Erhöhung der Viskosität der Polyimidlösung genutzt, als deren Folge auch die Hydrophilie verbessert werden konnte<sup>125</sup>.

Albrecht et al.<sup>126</sup> modifizierten PEI-Membranen aus Ultem<sup>®</sup> 1000 mit unterschiedlichen Di- und Polyaminen. Bei diesem Prozess entstehen kovalent aminierte Polyimid-Membranen. Durch FTIR- und XPS-Messungen konnte bewiesen werden, dass bei dieser Modifizierung zunächst eine Carbonylgruppe des Imidrings mit dem nukleophilen Amin reagiert (Abb. 2-11). Dadurch bilden sich einerseits ein Amid, das den makromolekularen Charakter aufrechterhält und andererseits ein zweites Amid, das eine oder mehrere Aminogruppen trägt. Diese freien Aminogruppen stehen für weitere Kopplungsreaktion mit Spacern und Liganden zur Verfügung.

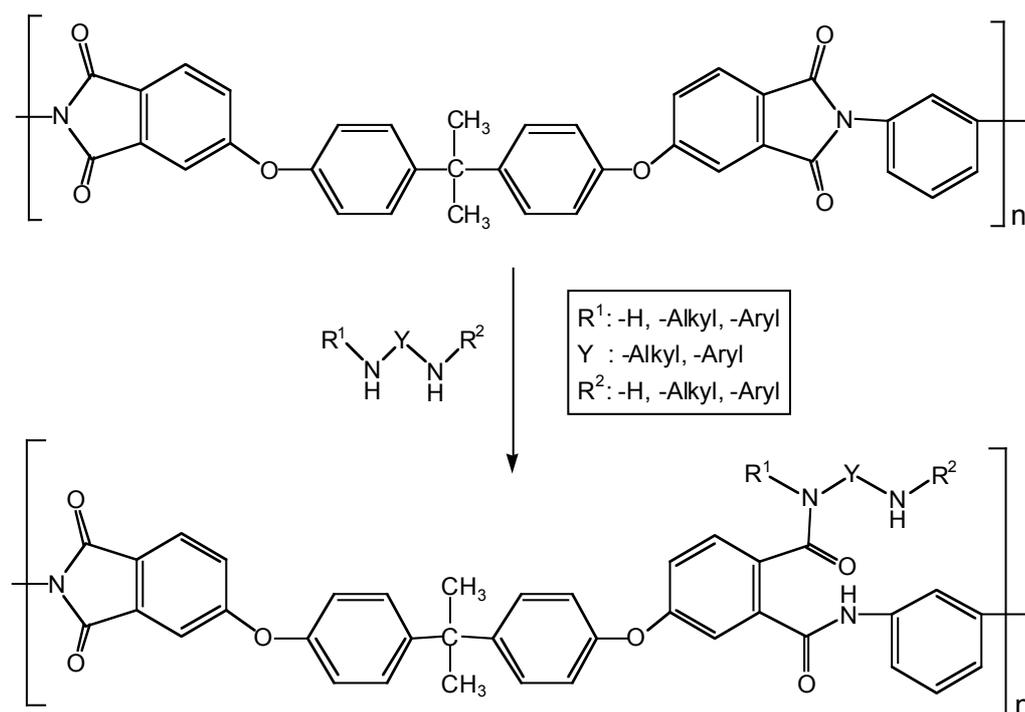


Abb. 2-11: Modifizierung von PEI-Membranen mit Aminen

Auf diese Weise modifizierte PEI-Membranen wiesen hohe Amingehalte von bis über 500 nmol/cm<sup>2</sup> Membran auf. Ferner wurde eine starke Abnahme des Kontaktwinkels an der modifizierten Membranoberfläche gemessen, was belegte, dass die hydrophoben PEI-Ausgangsmembranen durch die Aminbehandlung stark hydrophilisiert wurden.

Abhängig von der Natur der verwendeten Amine bewirkte die Modifizierung verschiedene Effekte in der Trenneigenschaft der Membranen. Eine Aminierung mit hochmolekularem Polyethylenimin (Pei) führte zur Verringerung der Wasserpermeabilität, weil die Membranporen von diesem hochmolekularen Modifikator gefüllt wurden, bei gleichzeitig hohem Amingehalt. Andererseits verursachte die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Modifizierung mit niedrigmolekularem Pei keine wesentliche Veränderung der Wasserpermeabilität. Der Amingehalt der behandelten Membranen stieg stark an, was darauf hindeutete, dass diese Behandlung insbesondere eine Aminfunktionalisierung bewirkt. Im Gegensatz dazu ist die Modifizierung unter Verwendung von Diethylentriamin (DETA) mit einer Porenöffnung verbunden, die wahrscheinlich durch einen Polymerabbau in der aktiven Seite der asymmetrischen PEI-Membranen hervorgerufen wird. Die mit DETA behandelten Membranen wiesen eine sehr stark erhöhte Wasserpermeabilität auf. Gleichzeitig war

---

ein hoher Amingehalt nachweisbar. Dies deutet auf eine Aminfunktionalisierung hin, die simultan mit einer Porenöffnung erfolgte. Diese Prinzipversuche lassen erwarten, dass offensichtlich diese Oberflächenmodifizierung eingesetzt werden kann, um hydrophile, hoch aminierte Mikrofiltermembranen kostengünstig aus kommerziellen Ultrafiltermembranen herzustellen, wie sie für die Einmalverwendung im Apheresebereich erwünscht sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Modifizierungsmethode aufgegriffen und deren Effekte auf die Oberflächen-eigenschaften der PEI-Membranen systematisch untersucht.

### 3. Charakterisierung der Polymermembranen

Die durch die Modifizierung veränderten Oberflächeneigenschaften der PEI-Membranen wurden mittels verschiedener Charakterisierungsmethoden bestimmt. Die in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden sind in diesem Kapitel aufgeführt. Verschiedene Methoden zur Analyse von Polymeroberflächen stehen den Polymerwissenschaftlern zur Verfügung. Sie bringen unterschiedliche Informationen über die Membraneigenschaften und unterscheiden sich in dem Ausmaß der Analysentiefe. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

#### 3.1. Oberflächencharakterisierung

##### 3.1.1. Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)- Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist eine häufig verwendete Methode zur qualitativen Analyse von funktionellen Gruppen an der Membranoberfläche (Analystiefe: 1 – 10  $\mu\text{m}$ )<sup>127</sup>. Sie gestattet, Proben mit geringem Aufwand schnell und zuverlässig zu charakterisieren. Infrarote Strahlung (Wellenlängenbereich 0,2 – 2,5  $\mu\text{m}$ ) wird dabei benutzt, um die Moleküle zu Schwingungsübergängen anzuregen. Es werden Valenzschwingungen (Änderung der Bindungslängen) und ebene oder nichtebene Deformationsschwingungen (Änderung der Bindungswinkel) angeregt, welche die Molekülsymmetrie erhalten (symmetrisch) oder verändern (antisymmetrisch). Die Molekülschwingungen werden direkt als Absorption im IR-Spektrum gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Einheiten der reziproken Wellenlänge, der sogenannten Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Der Zahlenwert von  $\tilde{\nu}$  gibt an, wie viele Wellen der infraroten Strahlung auf einen Zentimeter kommen.

Einem konventionellen IR-Spektrometer gegenüber führt die Verwendung eines FTIR-Spektrometers zur mehrfach kürzeren Messzeit bei gleichzeitig verbessertem Signal- zu Rauschverhältnis. Hier durchläuft der Messstrahl ein Michelson-Interferometer. Das Spektrum wird in Abhängigkeit von der Weglänge des Interferometerarms (Variation der Spiegelposition) aufgenommen. Durch eine Fourier-Transformation erhält man das konventionelle IR-Spektrum<sup>128</sup>. Als Messtechnik wird häufig die abgeschwächte Totalreflexion (ATR „attenuated total reflection“)-Technik<sup>129</sup> eingesetzt. Dabei wird eine

homogene Kristallplatte aus Diamant oder ZnSe (ATR-Kristall) mit der Probe in Kontakt gebracht, die einen kleineren Brechungsindex aufweist als das Kristall selbst. Bei Einstrahlung des Infrarotlichts unter einem größeren Winkel als dem kritischen Winkel tritt Totalreflektion auf. Allerdings wird das Licht nicht vollständig reflektiert, sondern ein kleiner Teil wird von dem Probenmaterial absorbiert. Daraus lässt sich ein ATR-Spektrum berechnen und in ein Absorptions- bzw. Transmissionsspektrum umformen. Das Prinzip der FTIR-ATR Spektrometrie ist in Abb. 3-1 dargestellt.

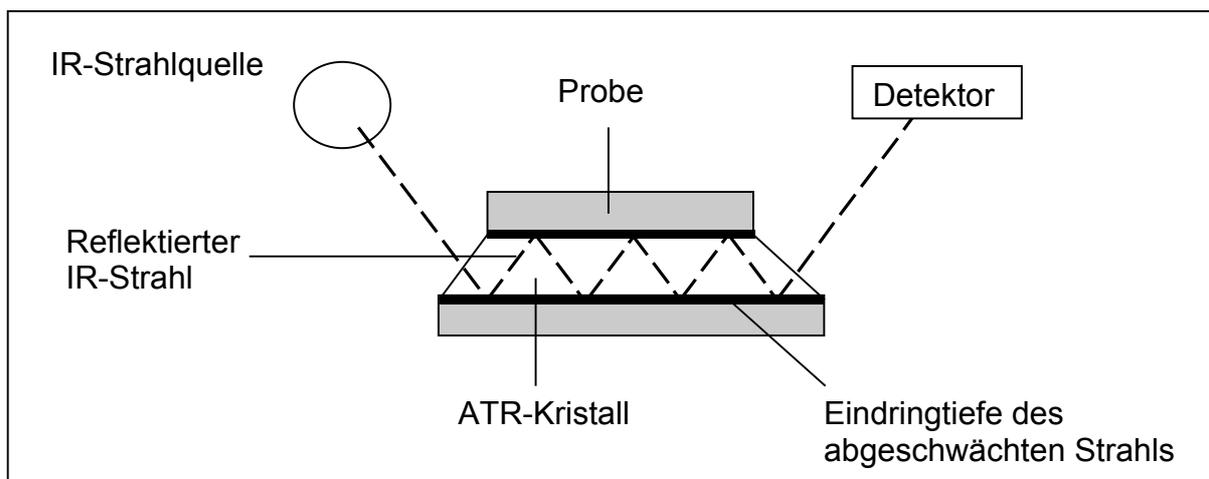


Abb. 3-1: Prinzip der FTIR-ATR-Spektroskopie

Die Eindringtiefe  $d_p$  des Lichtstrahls in die Probe errechnet sich nach folgender Gleichung<sup>130</sup>:

$$d_p = \frac{\lambda}{2 n_{Kr} \sqrt{\sin^2 \theta (n_{Kr}/n_p)^2 - 1}} \quad \text{Gl. 3-1}$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der IR-Strahlung,  $n_{Kr}$  der Brechungsindex des Kristalls,  $n_p$  der Brechungsindex der Probe und  $\theta$  der Eintrittswinkel der Strahlung in den Kristall ist.

### 3.1.2. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Mit XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, auch Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA, genannt) kann die Elementzusammensetzung der Oberfläche (Analysentiefe: 1 – 10 nm)<sup>131,132,133</sup> für alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium zerstörungsfrei quantitativ bestimmt werden. Darüber hinaus werden Informationen über chemische Strukturen (Funktionalgruppen) aus den Bindungszuständen der Atome gewonnen. Bei dieser Methode wird die zu

untersuchende Probe mittels hochenergetischer Röntgen-Strahlung zur Emission von Photoelektronen angeregt, die eine elementspezifische kinetische Energie  $E_k$  besitzen. Diese kinetische Energie steht mit der Bindungsenergie  $E_B$  des detektierten Elektrons vor der Wechselwirkung mit dem Röntgenquant der Energie  $h\nu$  über die Einstein-Beziehung<sup>134</sup> in einem linearen Zusammenhang:

$$E_B = h\nu - W - E_k \quad \text{Gl. 3-2}$$

wobei  $W$  die Austrittsarbeit des Spektrometers ist und bei der Kalibrierung der Energieskala berücksichtigt wird. Die Bindungsenergie der Elektronen wird im Wesentlichen durch die Konfiguration im Kernpotential, die Feinstrukturaufspaltung und die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander bestimmt. Durch die Ausbildung von chemischen Bindungen wird eine Veränderung der Elektronendichte der Valenzelektronen verursacht, die durch die Coulomb-Wechselwirkung auch die Veränderung der Energieniveaus der Rumpfelektronen zur Folge hat. Im XPS-Spektrum zeigt sich dies durch eine „chemische Verschiebung“ der Linien, die eine Differenzierung unterschiedlicher Bindungszustände eines bestimmten Elements ermöglicht.

Obwohl der Emissionsprozess in der gesamten Probe stattfindet, können nur die Elektronen aus den oberflächennahen Atom- bzw. Moleküllagen die Probe unbeeinträchtigt verlassen, da die freigesetzten Elektronen feste Materie nur einige Nanometer durchlaufen können, bevor sie absorbiert werden. Daraus ergibt sich die Oberflächenselektivität dieser Charakterisierungsmethode. Die XPS-Messung mit verschiedenen „take-off“-Winkel liefert zusätzlich die Information über die vertikale Heterogenität der Membranoberflächen im Bereich von 1 – 10 nm.

### 3.1.3. Kontaktwinkelmessung

Mit Kontaktwinkelmessungen können ohne großen apparativen Aufwand die Information über die Benetzungseigenschaften der obersten Schicht der Membranoberfläche (Analysentiefe: 1 – 5 Å)<sup>135,136</sup> gewonnen werden. Der Kontaktwinkel hängt von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche (entscheidend ist hierbei die äußere Grenzphase) und von ihrer Topografie ab und ist damit ein Messwert, der auf sehr feine Veränderungen an der Oberfläche anzeigt.

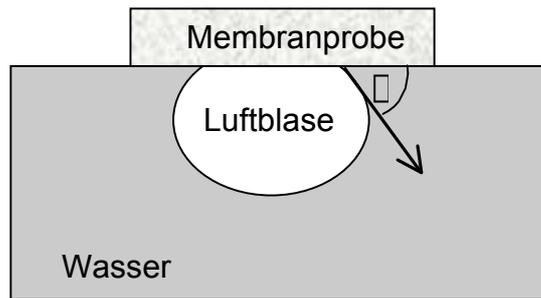


Abb. 3-2: Kontaktwinkelmessung mit „captive bubble“-Methode

In dieser Arbeit wird die Methode der „Hängenden Blase“ (captive bubble) angewendet. Dabei wird an der Phasengrenze fest/gasförmig/flüssig eine Tangente angelegt, deren Winkel zu der Membranoberfläche als Kontaktwinkel definiert ist (Abb. 3-2). Weil sich die Luftblase in Ruhe befindet, wird also der statische Kontaktwinkel gemessen. Bei Vergrößerung der Luftblase auf der Membranoberfläche (d.h. Benetzen der Membran) misst man den Vorrückwinkel (advancing), der meist größer ist als der bei Verkleinerung der Blase (d.h. Entfeuchten zuvor benetzter Probe) messbaren Rückzugswinkel (receding). Die Differenz zwischen Vorrück- und Rückzugskontaktwinkel bezeichnet man als Hysterese. Ihre Größe ist von der Rauheit, Morphologie und chemischen Homogenität der Membranoberfläche, sowie von molekularen Reorganisationsprozessen an der Grenzphase abhängig.

### 3.1.4. Rasterelektronenmikroskopie

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) kann man die Morphologie und die Topographie von Membranoberflächen bei großer Tiefenschärfe und hoher Auflösung darstellen. Die Analysentiefe dieser Methode liegt bei  $1 - 5 \text{ \AA}^{137,138}$ . Das REM-Bild ist ein naturgetreues Abbild der Probe, das aus den Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und der Probenoberfläche entsteht. Dazu wird die Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgetastet (Rasterung). An der Präparatoberfläche entstehen durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probenoberfläche verschiedene Signale (Sekundär-, Rückstreuелеktronen), die von geeigneten Detektoren erfasst werden und durch Umwandlung in Lichtquanten ein naturgetreues Abbild der Probe ergeben.

Im Rasterelektronenmikroskop dürfen die Proben wegen des erforderlichen Vakuums keine flüchtigen Anteile (Wasser, Öle usw.) enthalten. Sind solche dennoch vorhanden,

müssen entsprechende Vorkehrungen getroffen werden, wie z.B. eine Trocknung. Meistens wird die Gefriertrocknung-Präparationstechnik angewendet, wobei die Membranproben in flüssigem Stickstoff schockgefroren und über ein Shuttle-System in die Präparationskammer eingebracht werden. In den Präparations- und Probenkammern wird mit flüssigem Stickstoff auf  $-150$  bis  $-180^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Da die Proben mit geladenen Teilchen beschossen werden, müssen sie leitfähig sein oder mit einer leitenden Oberflächenbeschichtung versehen werden. Dazu wird durch einen Besputterungsprozess Gold oder eine Legierung (Gold/Palladium) in dünner Schicht aufgebracht. Erst dann können die Proben mit dem Elektronenstrahl abgerastert werden, sodass sie durch die Rasterung des Elektronenstrahles nicht geschädigt werden. Des Weiteren wird durch die Beschichtung eine Aufladung am Objekt verhindert, und man erhält eine optimale Abbildungsqualität.

### 3.1.5. Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe des Rasterkraft- oder Atomkraftmikroskops (AFM, Atomic Force Microscopy) lassen sich neben der Morphologie auch die Topographie der Membranoberfläche mit einer Auflösung im Nanometerbereich abbilden<sup>139,140</sup>. Diese Methode charakterisiert die Oberfläche im Bereich von  $1 - 5 \text{ \AA}$  und ist von der Leitfähigkeit des Probenmaterials unabhängig; daher können auch Polymeroberflächen ohne weitere Probenvorbereitung analysiert werden<sup>141</sup>. Da die Messungen unter Normaldruck erfolgt, bietet die Rasterkraftmikroskopie auch die Möglichkeit, die Morphologie initial-feuchter Proben abzubilden.

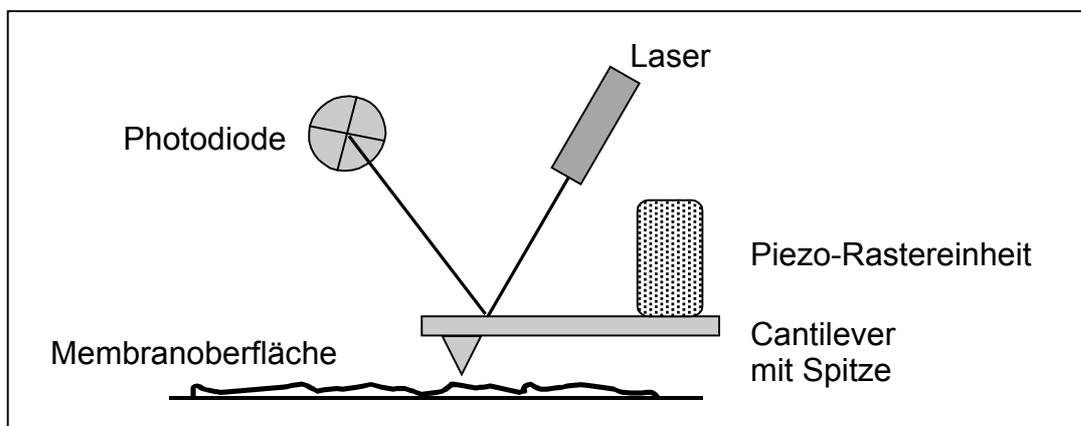


Abb. 3-3: Prinzip des Rasterkraftmikroskops

Das Rasterkraftmikroskop nutzt zur Abbildung Kräfte, die zwischen der Substratoberfläche und einer Messsonde wirken. Die Messsonde, der sogenannte „Cantilever“, ist eine aus Silizium oder Siliziumnitrid bestehende Blattfeder von etwa 100 - 400 µm Länge, an deren vorderen Ende sich eine pyramidenförmige Spitze befindet. Wenn die Spitze mit Hilfe einer Piezo-Rastereinheit zeilenweise und dabei nanometergenau über die Oberfläche geführt wird, kommt es an unebenen Stellen zur Auslenkung der Spitze in Z-Richtung oder zur Verbiegung der Blattfeder, die optisch gemessen werden: Ein Laserstrahl wird an der Rückseite der Blattfeder in eine segmentierte Photodiode reflektiert. Die Differenzen der Photoströme der einzelnen Segmente geben die Verkippung des Lichtstrahls und damit den Verbiegungswinkel der Blattfeder wieder. Das Prinzip ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Die optische Registrierung der Spitzenbewegung ergibt eine zusätzliche Vergrößerung von etwa 1000x. Die Auflösung des Rasterkraftmikroskops erreicht damit den Sub-Angstrom-Bereich. Bei der Rasterkraftmikroskopie existieren grundsätzlich zwei verschiedene Betriebsarten: der Kontakt- und Nicht-Kontakt-Modus. Beim Kontakt-Modus, auch bezeichnet als statische AFM, befindet sich die Spitze in mechanischem Kontakt zur Probenoberfläche; beim Nicht-Kontakt-Modus (dynamische AFM) hingegen schwebt die Spitze lediglich über der Probe, ohne dass sich die Elektronenhüllen der Atome von Spitze und Probe durchdringen. Eine Kombination von beiden stellt der sog. Tapping-Mode dar, bei der die Probenoberfläche nicht kontinuierlich, sondern nur punktuell berührt (tapping) wird. Bei Polymeren hat sich dieses Verfahren als wesentlich geeigneter erwiesen, da bei dieser Betriebsweise eine Deformierung des Polymers verhindert werden kann.

In dieser Arbeit wird die durchschnittliche Rauigkeit  $R_a$ , ausgedrückt durch den Durchschnittswert der Oberfläche relativ zur Mittelebene, nach folgender Formel berechnet<sup>142</sup>:

$$R_a = \frac{1}{L_x \cdot L_y} \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} f(x,y) dx \cdot dy \quad \text{Gl. 3-3}$$

wobei  $L_x$  und  $L_y$  die Größen der untersuchten Membranfläche und  $f(x,y)$  die Oberfläche sind. Außerdem wird der quadratische Mittelwert  $R_q$  (Root Mean Square, RMS) der Bildpunkte in vertikaler Richtung wie folgt berechnet:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad \text{Gl. 3-4}$$

mit  $Z_i$  als dem tatsächlichen z-Wert

$Z_{ave}$  als dem Mittelwert aller z-Werte der gegebenen Fläche

$N$  als der Anzahl der Punkte in der Fläche.

## 3.2. Charakterisierung der Trenneigenschaften

### 3.2.1. Permeabilitätsmessung

Eine charakteristische Eigenschaft von porösen Membranen ist deren Durchlässigkeit für Flüssigkeiten oder Gase bzw. deren Permeabilität für diese Medien. Im Bereich der Membranentwicklung wird oftmals die nicht auf die Schichtdicke bezogene Permeabilität verwendet, weil sie Aufschluss über die spezifische Durchlässigkeit des betreffenden Membranmaterials gibt. Wegen der asymmetrischen Struktur ist die Schichtdicke der trennaktiven Schicht auch a priori nicht bekannt. Die Permeabilität  $P$  gibt die infolge dem aufgebrachten Druck  $p$  während der Zeit  $t$  durch die Membranfläche  $A$  hindurchtretende Flüssigkeitsmenge  $V$  an (Gleichung 3-5).

$$P = \frac{V}{t \cdot A \cdot p} \quad \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa}} \right] \quad \text{Gl. 3-5}$$

Die Permeabilität der Membranen wird anhand von Durchflusseexperimenten mittels einer Ultrafiltrationsmesszelle ermittelt. Die Permeabilität stellt eine Konstante für die untersuchte Probe dar.

### 3.2.2. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie, auch Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC) genannt, ist ein säulenchromatographisches Verfahren zur qualitativen und quantitativen Trennung hochmolekularer Mischungen in der flüssigen Phase<sup>143,144</sup>. Sie kann unter anderem zur Bestimmung von mittlerem und cut off-Porendurchmesser sowie der Trennkurve der Membranen verwendet werden. Diese Methode basiert auf der Messung des Rückhaltevermögens des zu untersuchenden Membrankörpers gegenüber Testsubstanzen und anschließender Analyse von Retentat und Permeat mittels GPC. Als Testsubstanzen werden

Mischungen von Dextranen bzw. Polyethylenglykolen (PEG) mit unterschiedlichen Molekulargewichten eingesetzt.

Eine GPC-Apparatur besteht im Wesentlichen aus einem Elutionsmittelkreislauf mit einer Pumpe, einem Probenaufgabeteil, einer oder mehrerer Trennsäulen und der Registriereinheit. Das aus der Durchflussmessung gewonnene Retentat bzw. Permeat wird zunächst auf die Trennsäulen aufgebracht, welche Gele mit einer definierten Porengröße enthalten. Die niedermolekularen Anteile können tiefer in die Poren des Gels eindiffundieren als die hochmolekularen. Die größeren Moleküle wandern daher schneller durch das Säulensystem als die kleineren Moleküle und werden zuerst eluiert. Durch das Säulensystem erfolgt eine Trennung der Moleküle aufgrund ihrer Größe bzw. ihres hydrodynamischen Volumens. Nach der Trennung der Moleküle im Säulensystem werden diese mit Hilfe eines Refraktometers detektiert. Das Elutionsvolumen, das proportional zur Molekülgröße ist, wird über eine Kalibrierung mit Lösungen genau bekannter Zusammensetzung mit jeweils engverteiltem Molekulargewicht verglichen und daraus das Molekulargewicht der eluierten Moleküle bestimmt. Trägt man den Logarithmus des Molekulargewichts über dem Elutionsvolumen auf, erhält man die Kalibrierlinie, die im Idealfall innerhalb der Ausschlussgrenzen des Säulensystems eine Gerade darstellt. Wenn die Messlösung Moleküle gleichen Typs enthält, kann über das Chromatogramm ihre molekulare Zusammensetzung bestimmt werden. In dieser Arbeit wird ein direkter Vergleich der aus GPC-Versuchen ermittelten Daten zu charakteristischen Parametern der Membranen mittels der von GKSS Forschungszentrum entwickelten Auswertesoftware durchgeführt<sup>145</sup>. Der partielle Rückhalt  $R_i$  für jeden Molekulargewichtsanteil  $i$  wird durch die Gleichung 3-6 berechnet.

$$R_i = \frac{I_{\text{perm}}}{I_{\text{ret}}} \quad \text{Gl. 3-6}$$

mit  $I_{\text{perm}}$  und  $I_{\text{ret}}$  jeweils als den Refraktometersignalen der Permeat und Feed/Retentat. Die aus der GPC-Messung stammende Rückhaltewerte und die dazugehörigen Moleküldurchmesser werden mit Hilfe der Summe der kleinsten Fehlerquadrate den Parametern  $\mu$  (Maß für die Lage der Trennkurve) und  $\sigma$  (Maß für die Steilheit der Trennkurve) des Modells einer „Logarithmischen Normalverteilung“ angepasst und man erhält daraus die Trennkurve sowie die Porengrößenverteilung der Membran<sup>146</sup>. Dabei nimmt man an, dass der Moleküldurchmesser dem Porendurchmesser der Membran

entspricht. Der mittlere Porendurchmesser  $D_{50}$  (der Porendurchmesser bei einer Rückhaltung von 50%) wird mittels der folgenden Gleichung ermittelt.

$$\bar{V} = \log D_{50} \quad \text{Gl. 3-7}$$

Die GPC-Methode umfasst die Charakterisierung der Membranen mit der Porengröße im Bereich von 1 – 50 nm. Zur Ermittlung größeren Porendurchmesser wird deshalb die Porometrie angewendet.

### 3.2.3. Porometrie

Die Porometrie ist eine Methode, bei der der Gasfluss einer benetzten Probe in Abhängigkeit vom angewandten Messdruck so lange kontinuierlich verfolgt wird, bis alle Poren geöffnet sind, was die Bestimmung einer Trennkurve ermöglicht<sup>147</sup>. Das Grundprinzip von Porometermessungen besteht darin, dass flüssigkeitsgefüllte Poren erst bei einem bestimmten Druck für Gas permeabel werden, da die Flüssigkeit aus der Pore verdrängt werden muss. Die Membranprobe wird zuerst mit einer Flüssigkeit bekannter Oberflächenspannung getränkt und in einem Probenhalter einem Gasdruck ausgesetzt. Die Flüssigkeit muss einen geringen Dampfdruck haben, damit sie während der Messung nicht verdunstet und somit die Poren nicht druckunabhängig geöffnet werden. Der Gasdruck wird solange in kleinen Schritten erhöht, bis zunächst die größte Pore geöffnet wird und für das Gas permeabel ist. Der Öffnungsdruck für diese Pore wird als „bubble point“ der Membran bezeichnet. Er hängt von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und vom Porendurchmesser ab. Weiteres Erhöhen des Druckes bewirkt ein Öffnen von kleineren Poren, die dann zum Gesamtgasstrom beitragen. Es werden grundsätzlich zwei Messläufe an einer Probe durchgeführt, einmal der Nasslauf, wo die Probe mit Flüssigkeit gefüllt ist und der Trockenlauf, wo die Probe ohne Flüssigkeit gemessen wird. Durch Vergleichen der Gasflussraten beider Läufe in Abhängigkeit vom Druck kann die Trennkurve ermittelt werden. Der Zusammenhang zwischen dem für die Verdrängung der Flüssigkeit benötigten Druck und dem Porendurchmesser ist durch die Washburn-Gleichung definiert<sup>148</sup>:

$$D = \frac{4\sigma \cos\theta}{p} \quad \text{Gl. 3-8}$$

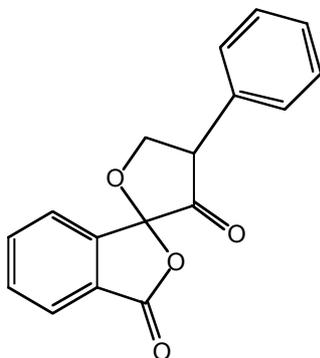
mit  $D$  als dem Poren- oder Kapillardurchmesser

- $\gamma$  als der Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit
- $\theta$  als dem Kontaktwinkel
- $p$  als dem angewandten Druck.

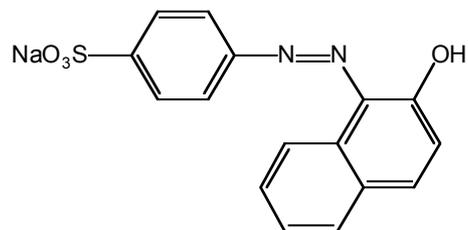
Neben den Anforderungen an die Nicht-Flüchtigkeit der Benetzungsflüssigkeit wird diese so ausgewählt, dass sie die Proben- und Porenoberfläche bei einer Vielzahl unterschiedlicher Membranmaterialien komplett benetzt (Kontaktwinkel =  $90^\circ$ ) und folglich  $\cos \theta$  in der Washburn-Gleichung gleich eins wird. Wenn die Flüssigkeit die Probe nicht vollständig benetzt, fällt die ermittelte Porengröße größer als die tatsächliche Porengröße aus.

### 3.3. Bestimmung des Amingehalts

Einen quantitativen Nachweis der Aminfunktionalisierung an einer Membranoberfläche ermöglicht die selektive Markierung der Aminogruppen mit einem Farbstoff. Ivanov et al.<sup>149</sup> berichteten von dem Farbstoff Fluorescamin (Fluram<sup>®</sup>), einem nicht fluoreszierenden Reagenz, das mit primären Aminen an einer Polymeroberfläche selektiv reagiert und ein intensiv fluoreszierendes Addukt bildet, das anschließend mit der Fluoreszenz-Spektroskopie gemessen wird. Diese Methode konnte jedoch in dieser Arbeit nicht angewendet werden, da das hier untersuchte Polymer PEI selbst eine Fluoreszenz zeigt, wenn es mit UV-Licht angeregt wird und die Fluoreszenz-Bereiche von PEI und den markierten Aminen sich überschneiden<sup>150</sup>.



Fluorescamin



Acid Orange II

Abb. 3-4: Farbstoffe zur Charakterisierung von Aminogruppen an Membranoberflächen

---

Zur quantitativen Auswertung der gebundenen Aminogruppen wurde deshalb die Anfärbung mit dem ionischen Farbstoff Acid Orange II<sup>151</sup> (siehe Abb. 3-4) gewählt. Die Membranprobe wird hierbei in der Farbstofflösung in verdünntem HCl bei pH 3 zur Protonierung aller Amine eingelegt und bei Raumtemperatur geschüttelt. Der Farbstoff wird dann ionisch am protonierten Amin gebunden. Anschließend wird die Probe gründlich mit verdünntem HCl bei pH 3 gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farbstofffrei ist. Bei pH 12 wird der Farbstoff durch die Deprotonierung der Amine wieder von den Aminogruppen abgelöst und die Farbstoffkonzentration UV-spektralphotometrisch bei 492 nm bestimmt. Die Konzentration der Aminogruppen wird mit Hilfe einer Kalibrierkurve quantifiziert. Bei der Bewertung des Amingehaltes wird angenommen, dass eine Aminogruppe mit einem Acid Orange II Molekül komplexiert wird. Mit dieser Methode werden alle Arten von Aminogruppen simultan bestimmt; Amide werden dabei nicht angefärbt.

## 4. Modifizierung von asymmetrischen PEI-Flachmembranen (PEI 1)

Die Einführung von Amingruppen an die Polyimidoberflächen erweist sich hinsichtlich der Biokompatibilität als vorteilhaft<sup>74</sup>. Darüber hinaus können die Amingruppen zur kovalenten Bindung der bioaktiven Moleküle direkt verwendet werden<sup>152</sup>. Die vorhergehende Untersuchung<sup>126</sup> zeigte die verschiedenen Wirkungen der PEI-Modifikation auf das Trennprofil der Membranen, abhängig von der Natur der verwendeten Amine (Kap. 2.4.5). Es gibt grundsätzlich drei mögliche Effekte der Oberflächenmodifizierung, die gemeinsam, jedoch mit unterschiedlicher Wirkung das Trennprofil von Polyimidmembranen verändern:

1. Der „pore filling“-Effekt, bei dem die Membranporen von dem hochmolekularen Modifikator gefüllt werden. Dies führt zur Verringerung der Permeabilität der Membran.
2. Die Funktionalisierung, bei der die Membranoberfläche bevorzugt mit funktionalen Gruppen modifiziert wird. Die Permeabilität der behandelten Membran zeigt keine wesentliche Veränderung an.
3. Die Porenöffnung, die wahrscheinlich durch einen Polymerabbau der Membran hervorgerufen wird. Dieser Effekt erfolgt simultan mit einer Funktionalisierung (degradative Funktionalisierung). Dabei weist die modifizierte Membran eine sehr stark erhöhte Permeabilität auf.

Der Prozess der Porenöffnung während der Funktionalisierung von asymmetrischen PEI-Membranen aus kommerziellem Ultem<sup>®</sup> 1000 (Weg 3) wurde in der vorliegenden Arbeit systematisch untersucht. Die nasschemische Modifikationstechnik wurde unter Verwendung von verschiedenen Modifikatoren eingesetzt.

### 4.1. Hypothese der Reaktionssequenz für die simultane Funktionalisierung und Degradierung des Polyetherimids

Die elektrophile Imidgruppe des PEIs ist reaktiv gegen eine nukleophile Substitutionsreaktion. Bei der Verwendung von Aminen als Modifikatoren wird das elektrophile Zentrum des Imid-Carbonyls durch einen nukleophilen Angriff des Stickstoffes im Amin attackiert, wobei sich durch Brechung der C-N-Bindung nachfolgend zwei Amidbindungen ausbilden<sup>122</sup> (Abb. 4-1).

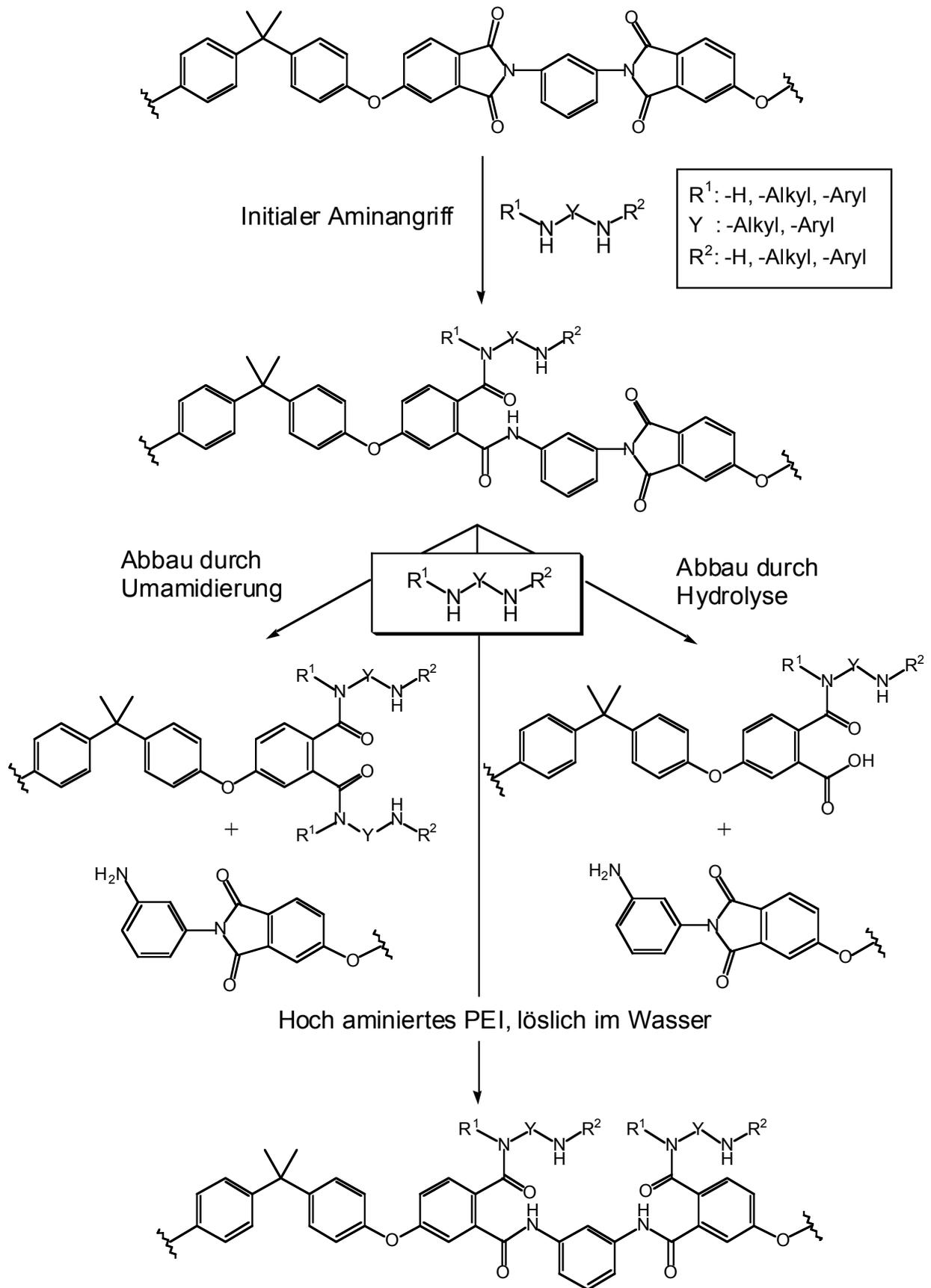


Abb. 4-1: Hypothetische Reaktionssequenz der Aminfunktionalisierung und Degradierung des PEI-Polymers

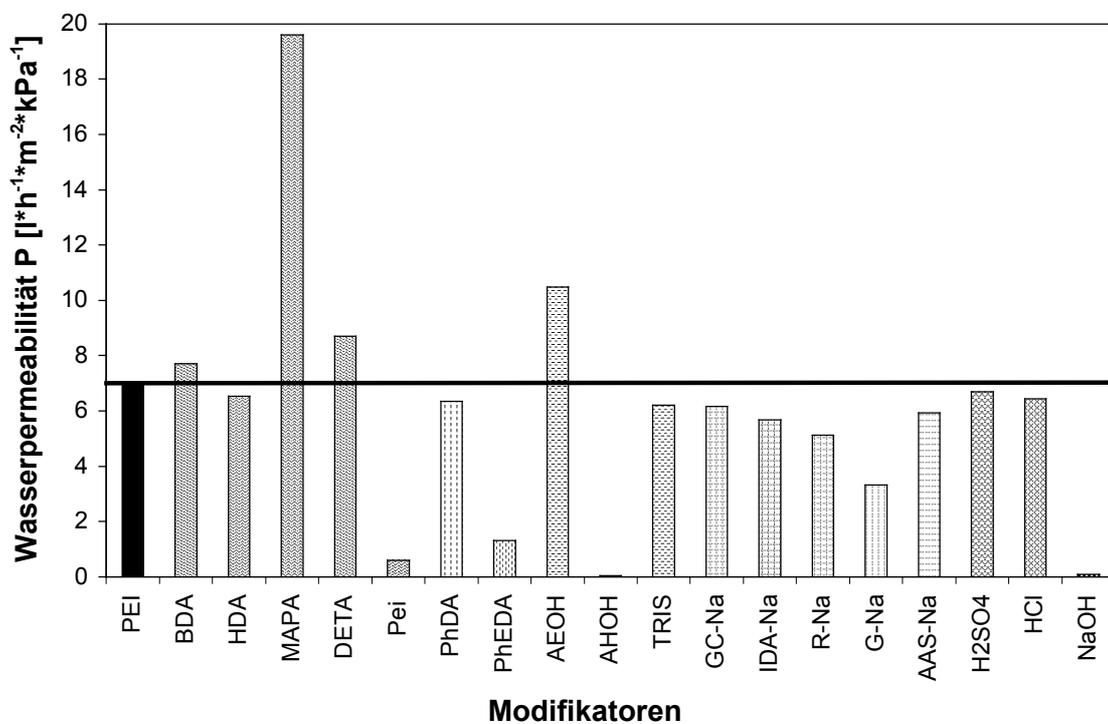
Es ist zu erwarten, dass dieser Angriff stark von der Reaktivität und der sterischen Hinderung des jeweiligen Modifikators abhängig ist. Diese erste Reaktionsstufe, die Funktionalisierung, lässt den makromolekularen Charakter des Polymers unverändert, da das Polymerrückgrat nicht gespalten wird, wie in Abb. 4-1 dargestellt ist (obere Hälfte der Abbildung).

Da die Monomereinheit des PEIs zwei Imidgruppen besitzt, die hinsichtlich ihrer Umgebung chemisch identisch sind, können beide mit dem Aminmodifikator reagieren, ohne dass eine von ihnen bevorzugt wird. Bei dieser Reaktion bilden sich je nach Umsetzungsgrad Polyamidimide bzw. Polyamidamide. Dieser erste Reaktionsschritt, die Funktionalisierung, wurde auch in der Literatur<sup>126</sup> beschrieben und nachgewiesen. Bis zu diesem Zeitpunkt wird die makromolekulare Polymerkette nicht gebrochen, jedoch ändert sich die Löslichkeit der Reaktionsprodukte. Hohe Wasserlöslichkeit kann bei einem hohen Funktionalisierungsgrad erreicht werden. Dies kann als eine mögliche Ursache der Porenöffnung von PEI-Membranen betrachtet werden, was im späteren Verlauf der Arbeit diskutiert wird. Zwei andere mögliche Reaktionswege der Porenöffnung basieren auf einer Degradierung des Polymers, die nach der Funktionalisierung eintritt. Beide Wege sind in der unteren Hälfte der Abbildung 4-1 dargestellt. Unter der angewandten Behandlungsbedingung (Wasser, 90°C) kann die Amidgruppe der funktionalisierten Polymerkette basisch hydrolysiert und dadurch die Spaltung der Hauptkette initiiert werden. Es werden dabei Carbonsäuregruppen gebildet, die mittels analytischer Techniken, wie XPS-Messungen nachweisbar sein sollten. Ein anderer möglicher Reaktionsweg basiert auf einer Umamidierung, bei der die Amidgruppe der Polymerkette mit dem überschüssigen Aminmodifikator unter Spaltung reagieren kann. Dieser Weg wird durch die Stabilisierung der geladenen Zwischenstufen durch das aromatische Ringsystem in den beiden Reaktionsprodukten unterstützt. Der eigentliche Mechanismus der PEI-Degradierung bei der Aminfunktionalisierung wird im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht.

#### **4.2. Effekt der chemisch unterschiedlichen Modifikatoren**

Zunächst wurden die Modifizierungseffekte von verschiedenen Modifikatoren auf die Membraneigenschaften von PEI-Membranen (Ultem® 1000) erforscht. Asymmetrische PEI-Flachmembranen mit Ultrafiltrationseigenschaften wurden mit unterschiedlichen

Aminen sowie anorganischen Säuren und einer Base für 10 Minuten behandelt. Eine 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung des jeweiligen Modifikators wurde als Behandlungslösung eingesetzt und nachfolgend die Wasserpermeabilität der Membranen bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen (vgl. Kap. 3.2.1) sind im folgenden Diagramm (Abbildung 4-2) dargestellt. Die Linie im Diagramm markiert die Wasserpermeabilität der PEI-Ausgangsmembran, die im entionisierten Wasser bei 90°C ebenfalls für 10 Minuten behandelt wurde. Damit wurde der während der Behandlung möglicherweise eintretende Quellungseffekt/Reorientierungseffekt der PEI-Membran auf die Wasserpermeabilität berücksichtigt. Die Porenöffnung wurde anhand der Wasserpermeabilitätswerte vor und nach der Behandlung bewertet.



BDA	1,4-Diaminobutan	TRIS	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
HDA	1,6-Diaminohexan	GC-Na	Guadiniumcarbonat, Na-Salz
MAPA	N-Methylaminopropylamin	IDA-Na	Iminodiessigsäure, Na-Salz
DETA	Diethylentriamin	AAS-Na	2-Aminoethansulfonsäure, Na-Salz
Pei	Polyethylenimin, M <sub>w</sub> : 600-1000 kg/mol	R-Na	L-Arginin, Na-Salz
PhDA	m-Phenylendiamin	G-Na	Glycin, Na-Salz
PhEDA	N-Phenylethylendiamin	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
AEOH	2-Aminoethanol	HCl	Salzsäure
AHOH	6-Aminohexan-1-ol	NaOH	Natronlauge

Abb. 4-2: Wasserpermeabilität der PEI-Membranen im Bezug auf die Natur der Modifikatoren (Behandlungszeit: 10 Minuten; c<sub>Modifikator</sub>: 4 Gew.%)

Die Daten deuten darauf hin, dass nicht alle chemisch unterschiedlichen Modifikatoren, die stark nukleophil und daher reaktiv sind, zur Öffnung der Membranporen führten, obwohl der Angriff der Aminmodifikatoren auf den Imidring des PEIs beobachtet wurde. Die größte Zunahme an Wasserpermeabilität wurde realisiert, wenn aliphatische Di- oder Triamine als Modifizierungsreagenz verwendet wurden. Im Gegensatz dazu bewirkte die Behandlung mit hochmolekularem Polyethylenimin (Pei) eine Verringerung der Wasserpermeabilität. Dieses Phänomen lässt sich wie folgt erklären: Aufgrund ihrer Molekülgröße kann nur ein kleiner Anteil der Pei-Moleküle entsprechend der Porengröße in das Porensystem der Membran eindringen. Der überwiegende Teil des Modifikators wird an der Oberfläche zurückgehalten und entsprechend den Möglichkeiten an oberflächlich vorhandenen Imidgruppen gebunden. Es bildet sich eine Gelschicht, die die verminderte Wasserdurchlässigkeit hervorruft. Anders als das hochmolekulare Pei, können die kleinvolumigen Di- oder Triamine relativ unbeschränkt in die Poren der PEI-Membran eindringen. Ein hohes Verhältnis von Aminen zu den Imidgruppen des PEIs führt dazu, dass nur eine Amingruppe pro Reagenzmolekül mit den Imidgruppen reagieren kann. Dies verhindert einerseits eine Vernetzung des Polymers, andererseits wird der Polymerabbau durch weitere Reaktionen initiiert, wie in der Reaktionssequenz (Abb. 4-1) vorgeschlagen wird. Als Folge dessen waren höhere Wasserpermeabilitäten bei diesen Modifikatoren festzustellen. Die Behandlung mit aromatischem Amin, m-Phenylendiamin (PhDA), verursachte hingegen keine Erhöhung der Wasserpermeabilität. Der Angriff des Aminmodifikators auf den Imidring des PEIs konnte jedoch über die Signale der sich bildenden Amide mit Hilfe der IR-Spektrometrie nachgewiesen werden. Eine hohe Aminfunktionalisierung des Polymers konnte ebenfalls mittels Farbstoffassay (vgl. Kap. 3.3) dokumentiert werden. Die Daten belegen, dass PhDA das Polymer gut funktionalisiert, aber aufgrund der verstärkten Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen des Amins und des PEIs nur beschränkt ins Materialvolumen diffundieren kann. Folglich findet die Funktionalisierung generell nur an der äußeren Membranoberfläche statt, was eine Quellung der oberen Polymerschicht bewirkt. Wenn eine oberflächliche Quellung auf starrer Matrix erfolgt, so führt diese Quellung zu einer Verringerung des Porendurchmessers. Dies hat eine Senkung der Wasserpermeabilität zur Folge, was in diesem Fall auch beobachtet wurde. Ausgehend von den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass hochmolekulares Pei und aromatische Amine zur Funktionalisierung von PEI-Membranen sehr gut geeignet sind, da hohe Amingehalte mit diesen Modifikatoren erzielt werden können,

ohne dass ein Porenöffnungseffekt zustande kommt. Auf der anderen Seite bieten sich aliphatische Di- und Triamine als effiziente Modifikatoren zur PEI-Funktionalisierung an, wenn eine Öffnung des Porensystems gefordert wird.

Wie in der Literatur beschrieben<sup>153</sup>, haben anorganische Säuren aufgrund ihrer Reaktionsträgheit keine Wirkung auf die Wasserpermeabilität der PEI-Membran. Überraschenderweise verminderte die Behandlung mit der Natronlauge die Wasserpermeabilität der Membran sehr stark, obwohl diese anorganische Base sehr reaktiv ist und die PEI-Membran theoretisch stark abbauen sollte, wie dies entsprechend der hohen Nukleophilie der Hydroxidgruppe zu erwarten wäre. Dieser Befund ist eine erste Indikation dafür, dass der Polymerabbau bzw. die Porenöffnung nicht durch die Hydrolyse der im ersten Reaktionsschritt funktionalisierten Hauptkette verursacht werden kann. Die Verringerung der Wasserpermeabilität kann durch die Zunahme der Quellung in der behandelten Membranschicht begründet werden. Diese oberflächliche Quellung auf starrer Matrix führt auch hier wiederum zu verkleinerten Porendurchmessern. Als Folge dessen beobachtet man diese gegenüber der Ausgangsmembran niedrigere Wasserpermeabilität. Darüber hinaus wird die PEI-Hauptkette bei der Behandlung mit Natronlauge nicht gespalten<sup>114</sup>; es entstehen jedoch Carboxylgruppen in Form von Polyamat, welche die Membranmatrix hydrophiler machen. Dies wiederum führt zur verstärkten Wassereinlagerung bzw. Quellung der Matrix, was ebenfalls zu einer Verengung der Poren führen kann. Amine mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, wie Carbonsäure- oder Sulfonsäure-Gruppen, wurden ebenfalls in Form des Natriumsalzes eingesetzt. Bei diesen Modifikatoren konnten unter den verwendeten Bedingungen keine degradative Eigenschaften nachgewiesen werden.

Basierend auf diesem Ergebnis wurden ausgewählte aliphatische Amine und 2-Aminoethanol, mit denen eine starke Zunahme der Wasserpermeabilität erreicht werden konnte, hinsichtlich höherer Behandlungsintensität untersucht. Sie wurden unter der gleichen Bedingung zur Modifizierung der PEI-Membranoberfläche eingesetzt. Die Behandlungsdauer wurde dabei auf jeweils 30 und 60 Minuten verlängert. Die Resultate sind in Abbildung 4-3 zusammengestellt.

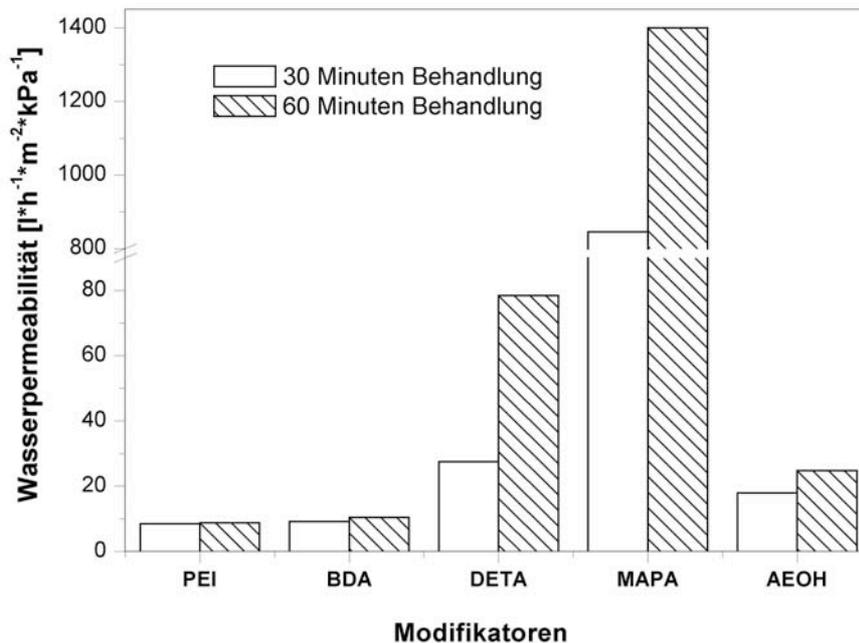


Abb. 4-3: Wasserpermeabilität von PEI-Membranen, behandelt mit ausgewählten aliphatischen Aminen und 2-Aminoethanol (Behandlungszeit: 30 und 60 Minuten;  $c_{\text{Modifikator}}$ : 4 Gew.%)

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die Wasserpermeabilität der behandelten PEI-Membranen mit längerer Behandlungsdauer stark anstieg, wenn aliphatische Amine wie DETA und MAPA als Modifikatoren verwendet wurden. Im Gegenteil dazu führte die PEI-Modifizierung mit 1,4-Diaminobutan und 2-Aminethanol zu keiner erheblichen Erhöhung der Wasserpermeabilität. Dies weist darauf hin, dass unter Umständen die Verwendung von Modifikatoren mit einer hohen lokalen Stickstoffkonzentration bei der PEI-Oberflächenmodifizierung zu einer Funktionalisierung der PEI-Membran führt, die von starker Öffnung des Porensystems begleitet wird. Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung erwiesen sich DETA und MAPA als geeignete Modifikatoren zur Oberflächenmodifizierung von kommerziellen PEI-Ultrafiltermembranen, deren Porensystem bei dieser nasschemischen Behandlung simultan geöffnet werden sollte. Aufgrund des hohen Porenöffnungseffekts und Funktionalisierungsgrads sowie der relativ preiswerten Beschaffung und der geringen Toxizität wurde DETA als Aminmodifikator für tiefergehende Untersuchungen ausgewählt und eingesetzt.

### 4.3. Änderung der PEI-Membraneigenschaften durch die DETA-Behandlung

#### 4.3.1. Einfluss der Behandlungsdauer

Durch die im vorigen Abschnitt beschriebenen Screening-Untersuchungen mit verschiedenen Modifikatoren konnte festgestellt werden, dass DETA die PEI-Membraneigenschaften durch seinen funktionalisierenden und gleichzeitig abbauenden Charakter in der gewünschten Weise beeinflusst. Um deren Effekte auf die Trenncharakteristik der Membranen bei längerer Modifizierungszeit zu untersuchen, wurden Wasserpermeabilitätsmessungen an den mit unterschiedlicher Behandlungsdauer modifizierten PEI-Membranen durchgeführt (Abb. 4-4). Dabei wurde jeweils eine wässrige 4 Gew.-%-ige DETA-Lösung als Aminmodifikator verwendet.

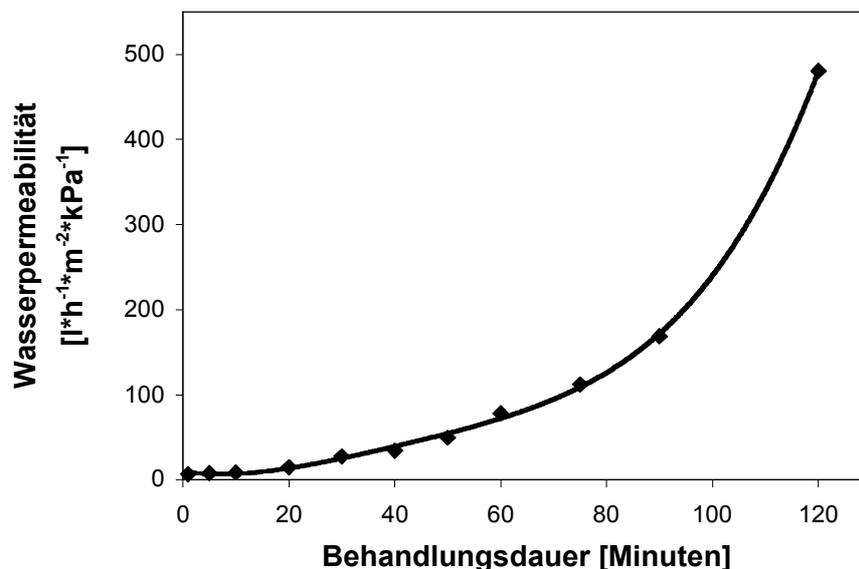


Abb. 4-4: Wasserpermeabilität der mit 4 Gew.-%-iger DETA-Lösung behandelten PEI-Membranen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer

Eine längere Behandlungsdauer ist mit signifikanter Zunahme in der Wasserpermeabilität der PEI-Membranen verbunden. Dies deutet auf eine Öffnung des Porensystems an der modifizierten Membranoberfläche bzw. der Membranaktivseite hin. Um die Feststellung zu bestätigen, wurde die Morphologie der modifizierten Membranoberflächen mit unterschiedlicher Behandlungsdauer mittels REM (vgl. Kap. 3.1.4) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4-5 dargestellt.

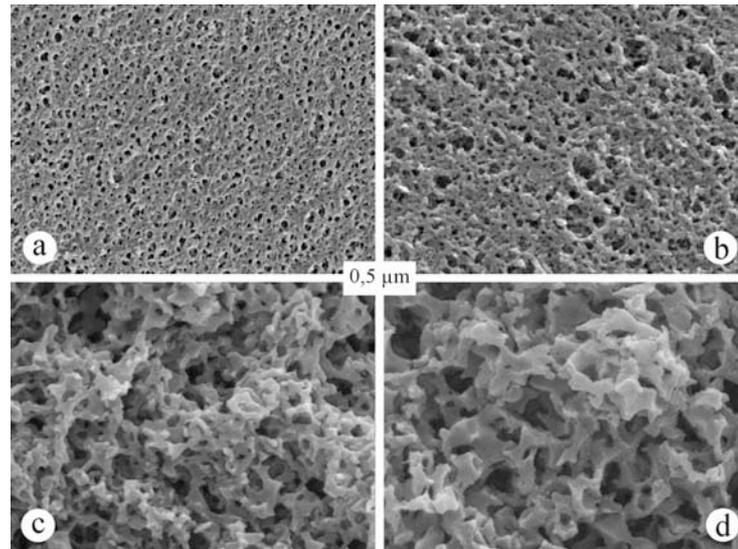


Abb. 4-5: REM-Morphologie von PEI-Membranoberflächen modifiziert mit 4 Gew.-%-iger DETA-Lösung bei unterschiedlicher Behandlungsdauer: (a) unbehandelt; (b) 30 Minuten; (c) 75 Minuten; (d) 90 Minuten

Aus den REM-Bildern geht der Prozess der Porenöffnung durch die DETA-Behandlung deutlich hervor. Die aktive Seite der unbehandelten PEI-Ausgangsmembran weisen Poren im Bereich von einigen Nanometern auf, was für PEI-Membranen mit Ultrafiltrations-Trenneigenschaften typisch ist. Eine Zunahme der Behandlungsintensität durch längere Behandlungsdauer bis auf 90 Minuten öffnete das Porensystem der aktiven Membranseite sehr stark. Poren mit Durchmessern von  $0,5 \mu\text{m}$ , die für Mikrofiltermembranen charakteristisch sind, konnten erfasst werden. Die Modifizierung mit DETA ist demnach mit einem Übergang der Trenneigenschaften der behandelten PEI-Membran vom Ultrafiltrations- zum Mikrofiltrationsbereich verbunden, was eine Porenöffnung der PEI-Membran nachweist.

Neben der Rasterelektronenmikroskopie wurde die Rasterkraftmikroskopie (vgl. Kap. 3.1.5) eingesetzt, um Veränderungen in der Membrantopographie zu analysieren. Abb. 4-6. zeigt die Aufnahmen (Amplitudenbilder) von PEI-Membranen, die unterschiedliche Zeit mit 4 Gew.-%-igen DETA-Lösungen behandelt wurden.

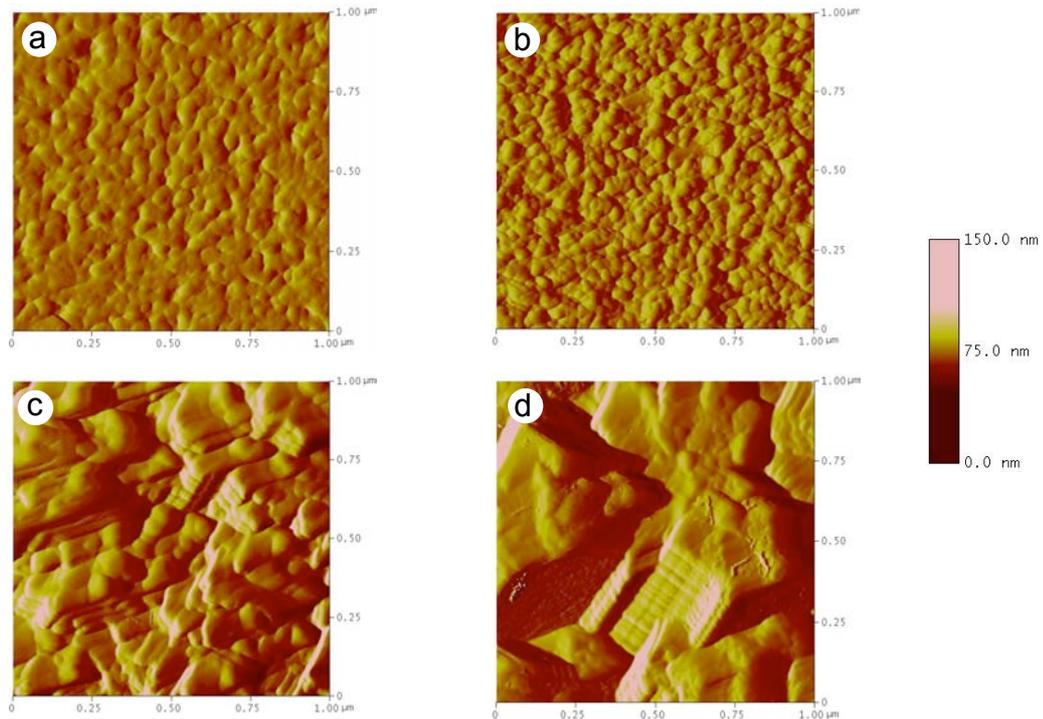


Abb. 4-6: AFM-Aufnahmen (tapping mode, amplitude imaging) der Oberflächen von unbehandelten und mit 4 Gew.-%-igen DETA-Lösungen für unterschiedliche Zeit modifizierten PEI-Membranen (Bildgröße 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ ): (a) unbehandelt; (b) 30 Minuten; (c) 75 Minuten; (d) 90 Minuten

Die unbehandelte PEI-Membran weist eine orangenhautähnliche Oberflächenstruktur mit Nodulen unterschiedlicher Größen auf, wie dies in der Literatur<sup>154</sup> auch für gepresste PEI-Scheiben beschrieben wurde. Einige Autoren bringen solche Strukturen mit einer Agglomeration von geordneten Domänen in amorphen Festkörpern in Verbindung<sup>154,155</sup>. Dies konnte jedoch aufgrund der ungenügenden lateralen Auflösung der AFM-Technik hier nicht nachgewiesen werden. Die inhomogene Oberfläche der unbehandelten PEI-Membran ist im abgebildeten Bereich (1 x 1  $\mu\text{m}$ ) durch einen maximalen Höhenunterschied von weniger als 56,2 nm gekennzeichnet. Dies entspricht einem quadratischen Mittelwert der Oberflächenrauigkeit  $R_q$  von 5,3 nm.

Die Oberfläche der für 30 Minuten behandelten Membran (Abb. 4-6b) erscheint inhomogener als die der unbehandelten Membran. In der Tat beobachtet man einen gegenüber der Ausgangsmembran deutlich erhöhten Wert für Oberflächenrauigkeit  $R_q$  (9,7 nm), was als Folge des größeren Höhenunterschieds der behandelten Membran auch erwartet wurde. Bei länger behandelten PEI-Membranen sind diese diskutierten Auswirkungen noch stärker ausgeprägt. Jedoch sind in allen Bildausschnitten keine Strukturfehler, wie Risse oder Löcher im analysierten Oberflächenbereich nachweisbar.

Die mittels AFM für die Membrantopographie charakteristischen Werte der hier untersuchten Membranen sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt. Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung stellt die jeweilige Behandlungsdauer der Modifikation dar.

Tabelle 4-1: Charakteristika der Oberflächenanalyse der in Abb. 4-6 dargestellten PEI-Membranen

Probe	R <sub>a</sub> [nm]	R <sub>q</sub> [nm]	Maximaler Höhenunterschied [nm]
PEI <sub>unbehandelt</sub>	4,2	5,3	56,2
PEI-DETA 30	7,8	9,7	77,94
PEI-DETA 75	27,0	36,1	225,77
PEI-DETA 90	53,1	73,6	428,8

Außer einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit hatte die DETA-Behandlung an PEI-Flachmembranen einen nicht zu übersehenden Einfluss auf die Oberflächenmorphologie. Aus dem AFM-Bild der PEI-Membran, die 75 Minuten lang behandelt wurde (Abb. 4-6c), sind auffällige, treppenartige Schichten zu erkennen. Die Textur der behandelten Membran erscheint so hoch geordnet, dass man auf einen Ordnungsprozess der Reaktionsprodukte während der Reaktion schließen kann. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Behandlungsdauer (s. Abb. 4-6d). Der vorgeschlagenen Reaktionssequenz (Abb. 4-1) zufolge reagiert die Imidgruppe des PEIs bei einer DETA-Behandlung mit dem Aminmodifikator, woraus sich je nach Umsetzungsgrad aromatische Polyamidimide oder Polyamidamide bilden. Die Bildung dieser chemischen Gruppen wird von der Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der behandelten Membranoberfläche mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen, was später noch diskutiert wird. Das Ausgangspolymer PEI (Ultem<sup>®</sup> 1000) ist als ein amorphes Material bekannt. In der Literatur<sup>156,157</sup> wird berichtet, dass die Struktur der Polyamidimide von Schichtstrukturen in den geordneten Bereichen geprägt ist. Man kann daraus schließen, dass diese geordnete Struktur eine Folge der chemischen Umsetzung von Polyimiden zu Polyamidimiden ist. Aus dem AFM-Bild der für 30 Minuten behandelten PEI-Membran ist die kristalline Schichtstruktur noch nicht detektierbar. Vermutlich ist bei dieser Behandlungsdauer noch nicht genügend Reaktionsprodukt vorhanden, welche eine Kristallisation initiieren könnte.

Bei der DETA-Behandlung wurden auch gleichzeitig Amingruppen auf der PEI-Membranoberfläche eingeführt. Durch die Einführung dieser polaren Gruppen ist eine

bessere Wasserbenetzbarkeit der Membranoberfläche zu erwarten. Anhand von Kontaktwinkelmessungen (vgl. Kap. 3.1.3) wurde der Einfluss der Behandlungsdauer ergänzend zur Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In Abb. 4-7 sind die mit dem Verfahren der „Hängenden Blase“ gemessenen Kontaktwinkel der behandelten PEI-Membranen in Abhängigkeit von der Modifizierungsdauer aufgetragen.

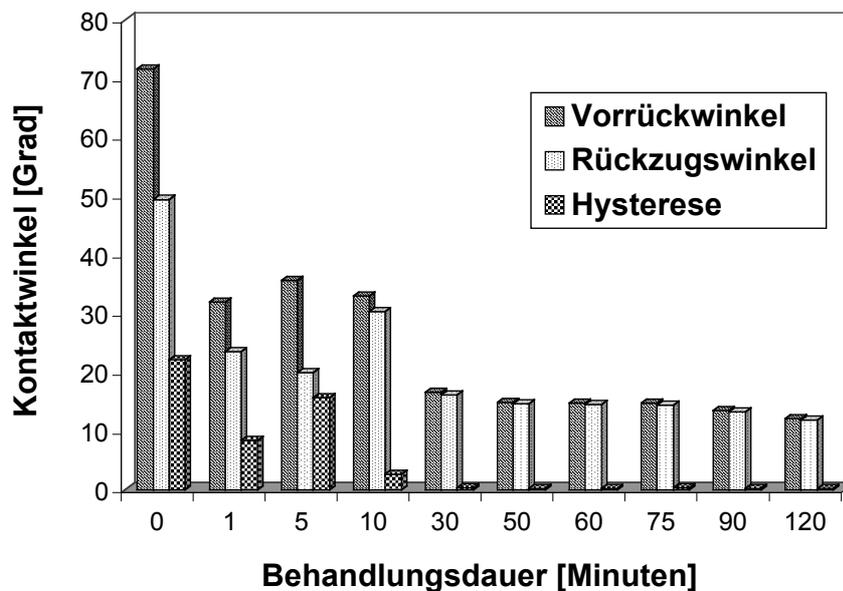


Abb. 4-7: Daten der Kontaktwinkelmessung von PEI-Membranen modifiziert mit 4 Gew.-%igen DETA-Lösungen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer

Die Ergebnisse offenbaren ein beachtliches Absinken der Vorrück- und Rückzugswinkel der modifizierten Membranen im Vergleich zu der unbehandelten, hydrophoben PEI-Membran. Dieser Effekt war besonders in den ersten Minuten der Behandlung deutlich bemerkbar, ebnete jedoch nach ungefähr 30 Minuten auf ein Plateau ein, das mit einem konstanten Kontaktwinkel kleiner  $20^\circ$  charakterisiert ist. In diesem Bereich zeigte die Hysterese einen gegenüber der Ausgangsmembran deutlich verminderten Wert. Dies deutete auf eine homogene Verteilung der Amingruppen an der Membranoberfläche hin. Insgesamt sprechen die experimentellen Daten deutlich für eine bessere Benetzbarkeit der PEI-Membranen durch die DETA-Behandlung.

Neben der chemischen Heterogenität der Oberfläche haben auch Größen wie die Rauigkeit<sup>158</sup> und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche Einfluss auf die Kontaktwinkel. Bei Membranen beeinflusst zusätzlich die Porosität die Werte<sup>159</sup>. Um auszuschließen, dass die durch die DETA-Behandlung bewirkten Veränderungen der

Porosität die Abnahme der Kontaktwinkel verursachen und damit eine Zunahme der Hydrophilie nur vortäuschen, wurde der mittlere Porendurchmesser der behandelten Proben in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer bestimmt. Im folgenden Diagramm sind die Ergebnisse aufgetragen (Abbildung 4-8).

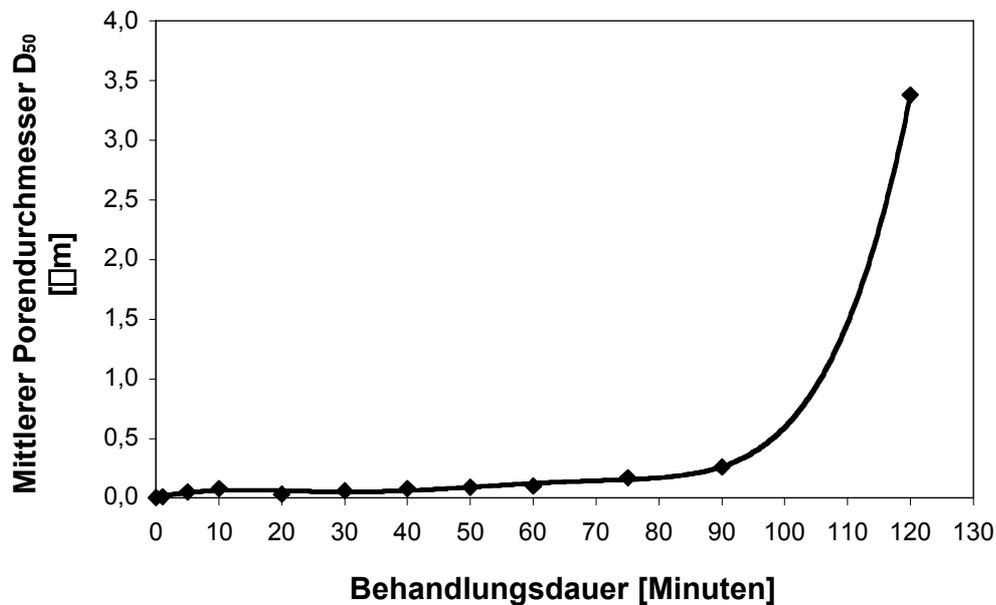


Abb. 4-8: Porendurchmesser der PEI-Membranen, behandelt mit DETA, in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer ( $c_{\text{DETA}}$ : 4 Gew.%)

Mit längerer Behandlungszeit nahmen die mittleren Porendurchmesser im Gegensatz zu den Kontaktwinkeln ständig zu. Bei der Kontaktwinkelmessung wurde bereits ein konstanter Wert der Kontaktwinkel nach etwa 30 Minuten Behandlung erreicht (Abb. 4-7). Die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Kontaktwinkel und der Porendurchmesser von der Behandlungsdauer bestätigen, dass die Abnahme der Kontaktwinkel nicht auf die Vergrößerung der Porendurchmesser der behandelten Proben zurückzuführen ist.

Bessere Benetzbarkeit bzw. höhere Hydrophilie ist, wie bereits erwähnt, mit der Änderung in der chemischen Zusammensetzung auf der Membranoberfläche verbunden. In der Literatur<sup>126</sup> wurde gezeigt, dass der Einsatz von DETA kovalent gebundene Amingruppen generiert und die hydrophobe Imidgruppe des PEIs in die hydrophilere Amidgruppe umgewandelt wird. Die beobachtete Abnahme der Kontaktwinkel (Abb. 4-7) bekräftigt diese Auslegung.

Darüber hinaus lassen sich die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung in den behandelten PEI-Membranen anhand von Daten der FT-IR-Spektroskopie (vgl. Kap. 3.1.1) qualitativ einschätzen. Eine Abnahme der Absorptionsintensität in den Carbonylbanden der Imidgruppe und eine Neubildung von Amidcarbonylbanden sollten hierbei nachweisbar sein. Die IR-Spektren der PEI-Ausgangsmembran und der mit wässriger DETA-Lösung modifizierten Membranen sind in der Abb. 4-9 dargestellt, wobei Proben unterschiedlicher Behandlungsintensität untersucht wurden. Da PEI selbst zahlreiche Absorptionsbanden zeigt, ist nur der Bereich der Spektren veranschaulicht, wo die erwarteten Änderungen der Banden deutlich erkennbar sind.

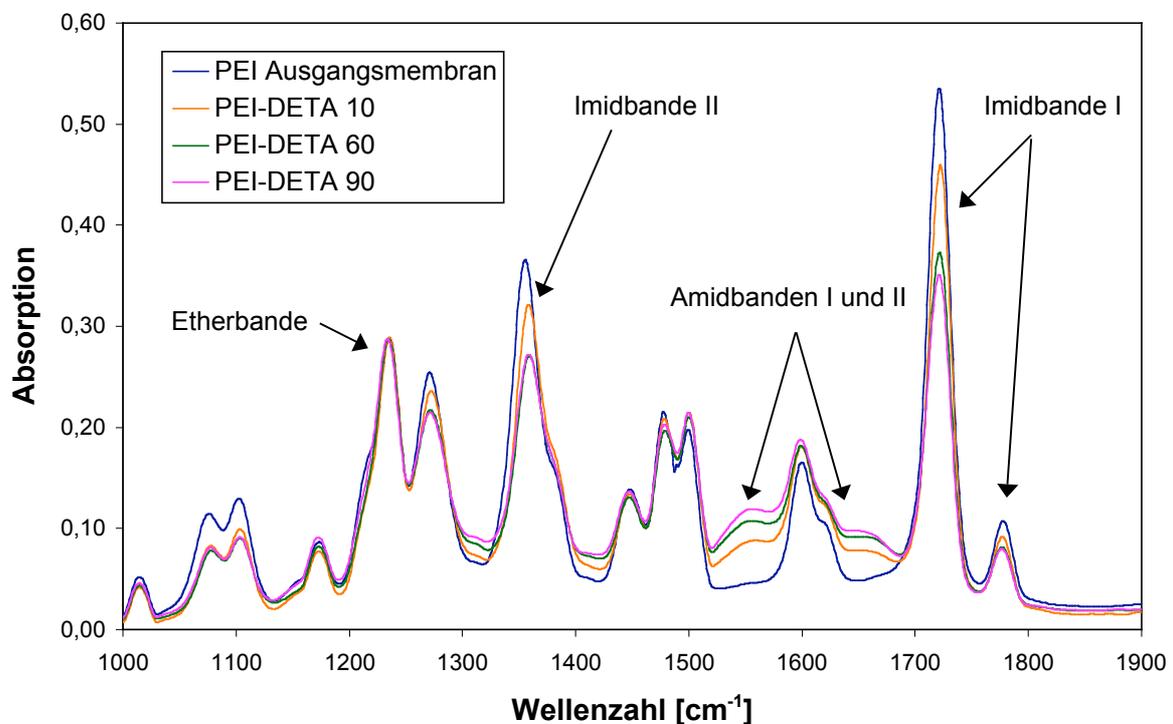


Abb. 4-9: FTIR-ATR-Spektren der mit DETA modifizierten PEI-Membranen ( $c_{\text{DETA}}$ : 4 Gew.%). Die Zahl in der Probenbezeichnung kennzeichnet die jeweilige Behandlungsdauer in Minuten. Die Intensität der Spektren wurde auf die Wellenzahl  $1234 \text{ cm}^{-1}$  normiert

Das IR-Spektrum des unbehandelten PEIs zeigte starke Absorptionsbanden bei  $1780 \text{ cm}^{-1}$  und  $1722 \text{ cm}^{-1}$  (jeweils symmetrische und asymmetrische C=O Valenzschwingung der Imidgruppe),  $1358 \text{ cm}^{-1}$  (C–N Valenzschwingung des Imidrings) und  $1234 \text{ cm}^{-1}$  (C–O Valenzschwingung der Etherbindung). Für den einfacheren Datenvergleich sind die Spektren auf die Absorptionsintensität bei dieser Wellenzahl ( $1234 \text{ cm}^{-1}$ ) normiert, da die Etherbindung bei der Aminfunktionalisierung nicht

beeinflusst wird. In den Spektren der behandelten Membranen konnten wesentliche Änderungen beobachtet werden. Im Besonderen nahmen die Intensitäten der Imidbanden ( $1780\text{ cm}^{-1}$  und  $1722\text{ cm}^{-1}$ , Imidbande I) sowie  $1358\text{ cm}^{-1}$  (Imidbande II) ab. Die Deformationsschwingungen der durch die Behandlung gebildeten Amidgruppe zeigten sich bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  (C=O Valenzschwingung, Amidbande I) und  $1560\text{ cm}^{-1}$  (N-H Valenzschwingung, Amidbande II), aber ihre Intensität ist nicht so stark wie die Abnahme der Imidbanden. Diese Daten belegen, dass die Reaktion von PEI mit dem Aminmodifikator zur kovalenten Bindung der Amingruppen führt. Ebenfalls auffällig in den dargestellten IR-Spektren ist der Effekt der Modifizierungsdauer. Je länger die Aminbehandlung erfolgte, desto mehr der Imidgruppen reagierten mit den Aminen und um so geringer wird ihre Menge im funktionalisierten Polymer. Als Folge dessen nahm die Intensität der Imid-Absorptionsbanden mit Behandlungsdauer signifikant ab. Gleichzeitig wiesen die Absorptionsbanden der neu gebildeten Amidgruppen eine höhere Intensität auf.

Die chemische Zusammensetzung der behandelten PEI-Membranoberfläche wurde des Weiteren anhand von Daten der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (vgl. Kap. 3.1.2) analysiert. Diese Technik stellt eine Ergänzung zur spektroskopischen chemischen Analytik dar. Mittels XPS-Messungen werden die atomare Zusammensetzung und die Bindungszustände der vorhandenen chemischen Elemente ermittelt. Tabelle 4-2 stellt die elementare Zusammensetzung der PEI-Membran dar, die mit einer wässrigen DETA-Lösung ( $c_{\text{Modifikator}}: 4\text{ Gew.}\%$ ) für 75 Minuten behandelt wurde (bezeichnet als PEI-DETA 75). Zum Vergleich werden die berechneten und gemessenen Daten der PEI-Ausgangsmembran sowie die für DETA zu erwartenden Daten aufgelistet. Der „take-off“ Winkel der XPS-Messungen betrug  $90^\circ$ .

Tabelle 4-2: Elementare Zusammensetzung der PEI-Membranoberflächen

Probe	C1s [at%]	O1s [at%]	N1s [at%]	C1s/N1s
PEI <sub>unbehandelt</sub> , berechnet	78,2	16,9	4,9	15,9
PEI <sub>unbehandelt</sub> , gemessen	80,8	14,5	4,7	17,2
PEI-DETA 75	77,6	15,0	7,4	10,5
DETA <sub>berechnet</sub>	53,3	0	46,7	1,1

Wie erwartet, wurden Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in den Proben gefunden; Wasserstoff ist nicht durch XPS detektierbar. Nur ein geringfügiger Unterschied zwischen den theoretischen und gemessenen chemischen Zusammensetzungen der PEI-Ausgangsmembran konnte gefunden werden. Die atomaren Zusammensetzungen der unbehandelten und mit DETA modifizierten PEI-Membranen unterschieden sich hingegen wesentlich, besonders hinsichtlich Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt. Die Stickstoffkonzentration wird während der Modifizierung im Vergleich zum unbehandelten Formkörper erhöht. Die Sauerstoffkonzentration änderte sich dabei nur wenig. Das für die Funktionalisierung charakterisierende C/N-Verhältnis nahm beachtlich ab. Eine hohe Aminfunktionalisierung in Verbindung mit einem relativ hohen Stickstoffgehalt und einem niedrigen Kohlenstoffgehalt konnte also durch die DETA-Behandlung realisiert werden. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen des Amingehalts durch Farbstoffmarkierung (siehe S. 66).

Das hoch aufgelöste Spektrum der C1s-Elektronen von der behandelten Probe ist in Abb. 4-10 dargestellt. Das Spektrum konnte mit sieben Gaußfunktionen angepasst werden, welche die Kohlenstoffatome in einem unterschiedlichen Bindungszustand repräsentieren. Da man bei der XPS-Analyse zwischen Kohlenstoffatom in Amid- und Imidgruppen im C1s-Spektrum nicht unterscheiden kann und nur eine marginale Verschiebung im N1s-Spektrum erkennbar ist, erfolgte die Analyse der chemischen Gruppen nur semiquantitativ. Die Lage der Linien der verschiedenen Bindungszustände sowie deren Zuordnungen sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

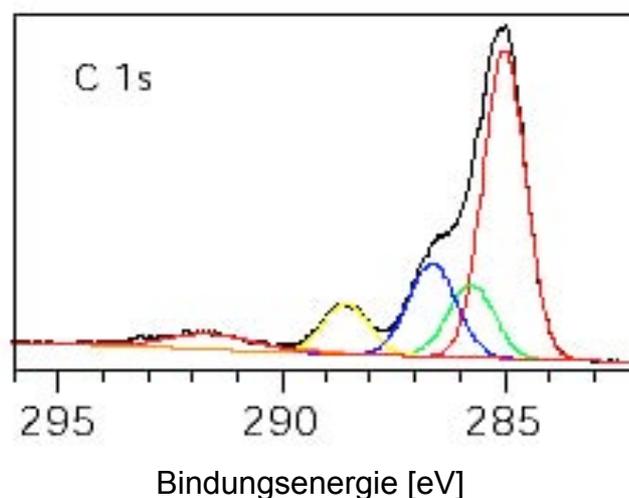


Abb. 4-10: Hoch aufgelöstes C1s-Spektrum der PEI-Membran, behandelt mit DETA-Lösung ( $C_{\text{Modifikator}}$ : 4 Gew.%) für 75 Minuten

Tabelle 4-3: Zuordnung der Bindungsenergien für C1s-Elektronen

Signal	Position [eV]	Konz. [at%]	Zuordnung
C1s 1	285,00	52,6	C–C, C–H
C1s 2	285,75	13,5	C–N
C1s 3	286,62	17,8	C–O–C
C1s 4	288,55	8,9	N–C=O
C1s 5	289,32	0,5	COOH
C1s 6	291,62	5,3	Aromat
C1s 7	293,41	1,3	Aromat

In der Probe fanden sich Kohlenstoff mit einer Einfachbindung zu Kohlenstoff, zu Wasserstoff und zu Sauerstoff (Ethergruppe) sowie zu Stickstoff (N-Aryl-Bindung). Außerdem wurden Kohlenstoffatome der mittels XPS nicht unterscheidbaren Amid- bzw. Imidgruppen detektiert. Ferner konnte Carbonsäure-Kohlenstoffatom jedoch nur in einer sehr geringen Konzentration gefunden werden. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Hydrolyse keine Hauptursache für den Polymerabbau bei der Aminfunktionalisierung mit Porenöffnung darstellt (s. Kapitel 4.1.). Ansonsten müsste das Kohlenstoffatom der Carbonsäure in viel höherer Konzentration detektierbar sein. Dieser ermittelte Befund einer sehr geringen Konzentration an Carbonsäure-Kohlenstoff ist vielmehr ein Beleg für das geringfügige Vorhandensein von Wasser in der Membranprobe, das Kohlendioxid aus der Luft enthält. Die im C1s-Spektrum sichtbaren Komponenten bei Bindungsenergien größer 290 eV (hier C1s 6 und 7) sind sogenannte „shake-up“ Satelliten, die von  $\pi$ -Elektronenübergängen verursacht werden. Sie deuten auf aromatische Strukturen hin.

Abb. 4-11 illustriert die hoch aufgelösten N1s-Spektren der PEI-Ausgangsmembran (links) und der modifizierten Probe (rechts). Für die Auswertung des letzteren Spektrums wurde die N1s-Bande mit vier Gaußfunktionen angepasst. Die Imidbande der unbehandelten PEI-Membran wurde zur Kalibrierung der Bindungsenergie der anderen Stickstoffkomponenten verwendet (Tabelle 4-4).

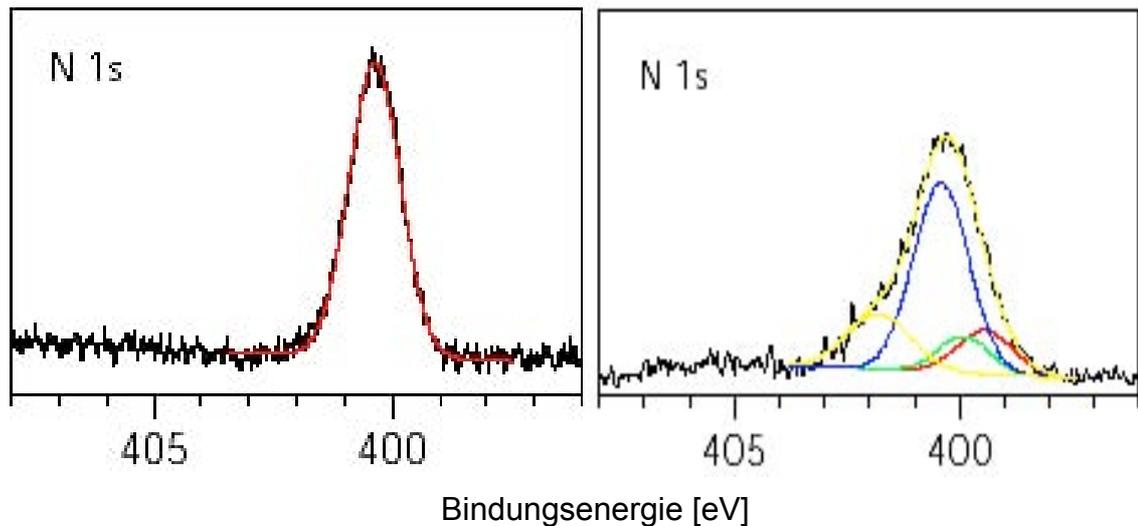


Abb. 4-11: Hoch aufgelöste N1s-Spektren der unbehandelten PEI-Membran (links) und der mit DETA-Lösung modifizierten Membran ( $c_{\text{Modifikator}}$ : 4 Gew.%, Behandlungsdauer: 75 Minuten)

Tabelle 4-4: Zuordnung der Bindungsenergien für N1s-Elektronen der modifizierten PEI-Membran

Signal	Position [eV]	Konz. [at%]	Zuordnung
N1s 1	399,43	13,2	Amin
N1s 2	399,91	10,1	Amid
N1s 3	400,41	57,6	Imid
N1s 4	401,81	19,1	Ammonium

Bei der modifizierten Probe konnte nicht nur die Imidgruppe nachgewiesen werden, sondern auch die Amidkomponente aus der Reaktion des Imidrings mit dem DETA-Modifikator wurde gefunden. Die Imidkonzentration nahm auf nahezu die Hälfte des Ausgangswertes (100 at%) ab, was auf eine relativ intensive Funktionalisierung in der mittels XPS untersuchten Schichtdicke hindeutete. Außerdem konnte die freie Aminkomponente des DETAs detektiert werden. Die bei 401,8 eV gefundene Komponente wird einer substituierten Ammoniumstruktur zugeordnet. Da die Ammoniumionen auch Gegenionen brauchen und keine Elemente außer C, O und N bei der modifizierten Probe detektiert wurden, wäre ein Acetat oder Carbonat denkbar. Da im C1s-Spektrum Carbonsäuregruppen gefunden wurden, kann geschlossen werden, dass diese auch in Realität vorhanden sind (s. Tabelle 4-3).

Um eine mögliche Änderung der chemischen Zusammensetzung hinsichtlich der Tiefe auf der behandelten Oberfläche (vertikale Heterogenität) zu untersuchen, wurde der „take-off“ Winkel vom 15° bis 90° variiert (angle-resolved XPS). Dies entspricht einer Analysentiefe von 1,5 – 7 nm<sup>160</sup>. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 aufgelistet und die dazugehörigen hoch aufgelösten N1s-Spektren in Abbildung 4-12 präsentiert.

Tabelle 4-5: Elementare Zusammensetzung der modifizierten PEI-Membranoberflächen in Abhängigkeit der Analysentiefe (C<sub>DETA</sub>: 4 Gew.%, Behandlungsdauer: 75 Minuten)

Probe	„Take-off“ Winkel	C1s [at%]	O1s [at%]	N1s [at%]	C1s/N1s
PEI-DETA 75	15°	81,6	11,4	6,9	11,8
	30°	80,7	12,5	6,8	11,9
	60°	80,6	12,8	6,6	12,2
	90°	77,6	15,0	7,4	10,5

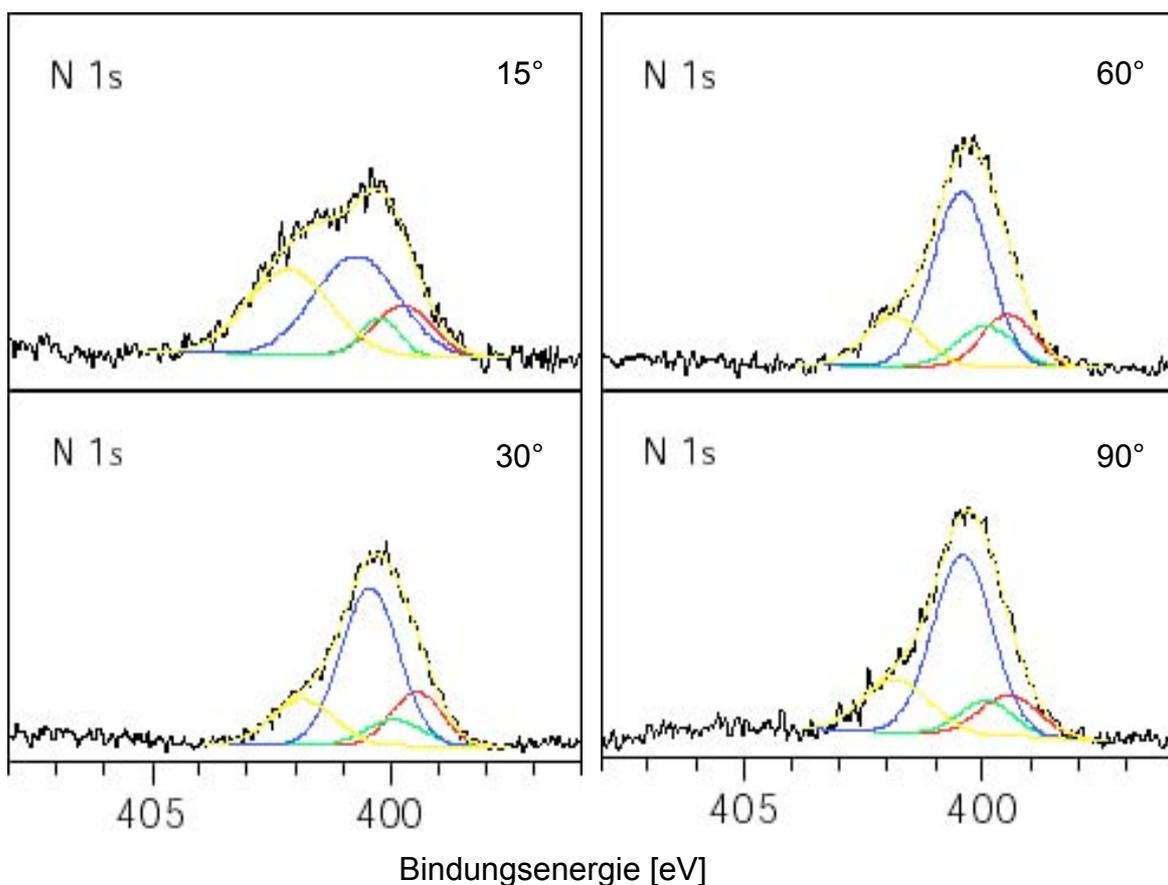


Abb. 4-12: Hoch aufgelöste N1s-Spektren einer aminierten PEI-Membran bei unterschiedlichem „take-off“ Winkel (C<sub>DETA</sub>: 4 Gew.%, Behandlungsdauer: 75 Minuten)

Die atomare Zusammensetzung der behandelten PEI-DETA 75 bei verschiedenen Analysentiefen unterscheidet sich innerhalb der Messgenauigkeit nicht. Das C/N-Verhältnis der Probe liegt zwischen 10,5 und 11,9. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Modifizierung von PEI-Membranen mit DETA eine relativ homogene Funktionalisierung entlang dem Membranquerschnitt bewirkte. Dieser Effekt beruht auf der relativ kleinen Molekülgröße des Modifikators. Die DETA-Moleküle konnten ohne Behinderung in die Membranporen eindringen und das Polymermaterial funktionalisieren. Dieser Sachverhalt wird noch an Daten diskutiert, die bei der DETA-Behandlung von dichten PEI-Filmen erhalten wurden. In Kurzfassung: Die Ergebnisse der XPS-Messung beweisen, dass bei der DETA-Behandlung der Aminmodifikator an der PEI-Membran kovalent gebunden ist.

Die Menge der eingeführten Amingruppen konnte anhand eines Farbstoffassays mit Acid Orange II quantifiziert werden, wobei alle Amingruppen simultan bestimmt und nicht unterschieden werden. Amide werden jedoch nicht angefärbt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-13 in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer dargestellt. Die obere Kurve zeigt den Amingehalt bezogen auf die Membranoberfläche, während die untere Kurve den Amingehalt bezogen auf die Polymermasse darstellt.

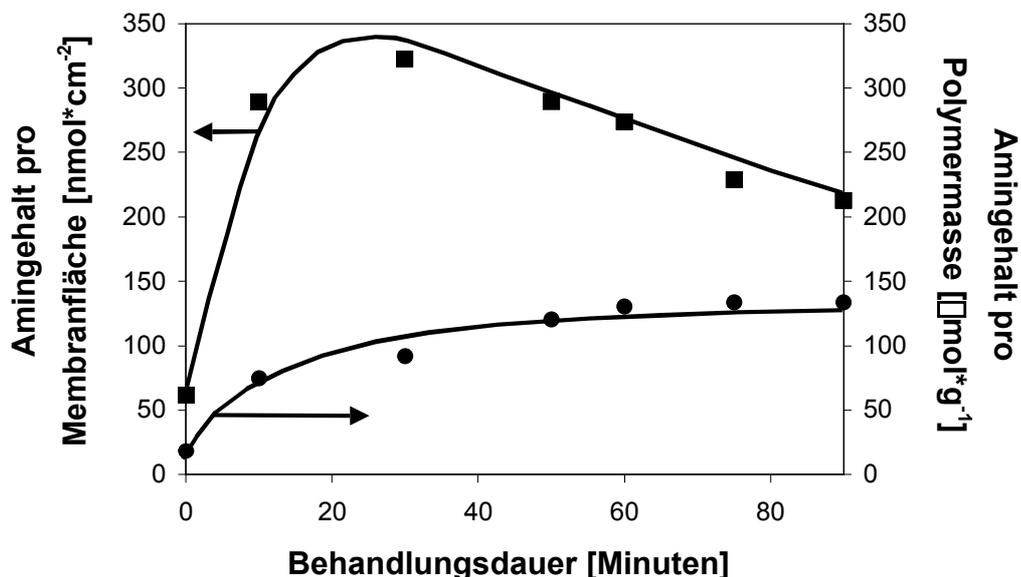


Abb. 4-13: Aminkonzentration in PEI-Membranen behandelt mit 4 Gew.-%-iger DETA-Lösung für unterschiedliche Behandlungsdauern, bezogen auf die Membranfläche (obere Kurve) und auf die Polymermasse (untere Kurve)

PEI-Membranen mit hohem Amingehalt bis auf  $320 \text{ nmol/cm}^2$  konnten mit der angewandten Modifizierungsmethode bereitgestellt werden. Beim Verwenden von DETA als Modifikator und bei kürzerer Behandlungsdauer wurde ein kontinuierlicher Anstieg an Amingruppenkonzentration gemessen. Der höchste Amingehalt konnte nach einer Behandlungsdauer von 30 Minuten erreicht werden. Danach verringerte sich die Aminkonzentration in der behandelten PEI-Membran. Zwei gegenläufige Effekte ergaben einen Optimumswert bei 30-minütiger Behandlungszeit. Der vorgeschlagenen Reaktionssequenz (Abb. 4-1) zufolge können diese Effekte als Funktionalisierung und Porenöffnung interpretiert werden. Bei der ersten Stufe, der PEI-Funktionalisierung, dominiert nur die Aminierung der Membran- und Porenoberfläche, bis eine maximale Aminkonzentration erreicht ist. Danach erfolgt die Polymerfunktionalisierung simultan mit dem Polymerabbau und dies resultiert in einem Gleichgewicht. Um die Hypothese zu bestätigen, wurde die Polymermasse der behandelten Membranen bestimmt. Ein neues Verhältnis zwischen der Aminkonzentration pro Polymermasse und die Behandlungsdauer wurde ermittelt. Tatsächlich wurde der Amingehalt anfangs kontinuierlich erhöht. Danach stellte sich ein konstanter Wert an Amingruppen nach einer formkörperabhängigen Behandlungsdauer –in diesem Fall 30 Minuten– ein, was als eine Indikation für einen Zweistufenprozess gedeutet werden konnte. Aus diesen Untersuchungen geht deutlich hervor, dass in der ersten Stufe die Funktionalisierung dominierte, während in der zweiten Stufe Funktionalisierung und Polymerabbau gleichzeitig abliefen. Im Ergebnis resultierte in der zweiten Stufe eine konstante Aminkonzentration, wenn auf die Polymermasse bezogen wurde.

Die Ergebnisse belegen, dass die Modifizierung von PEI-Membranen unter Verwendung von DETA als Aminmodifikator neben einer Funktionalisierung einen Polymerabbau bewirkt, der wiederum zu einem Verlust von Polymermasse führt. Um letzteres zu bestätigen, wurde die Polymermasse der mit DETA-Lösung behandelten PEI-Membranen unterschiedlicher Behandlungsdauer ermittelt ( $C_{\text{DETA}}$ : 4 Gew.%). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-14 veranschaulicht.

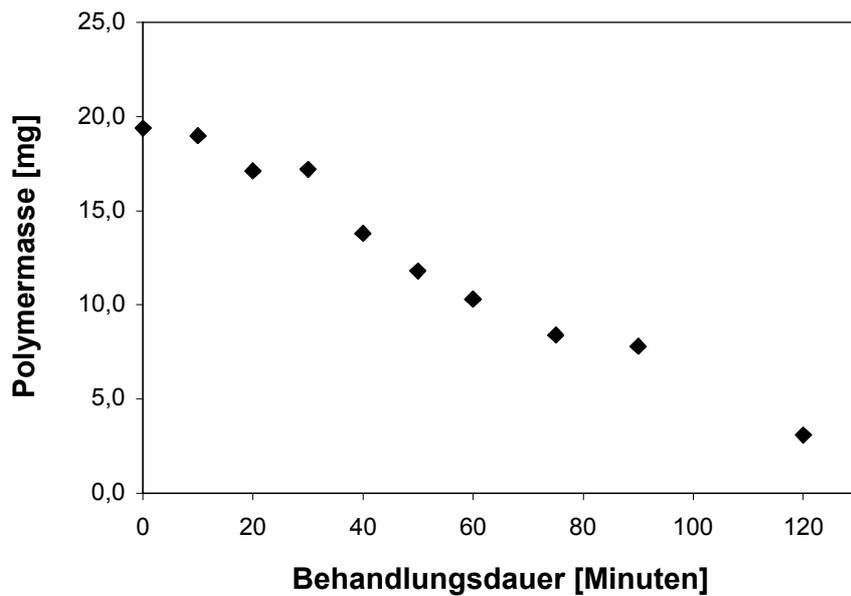


Abb. 4-14: Verlust der Polymermasse während der DETA-Behandlung von PEI-Membranen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer

Aus dem Diagramm geht das Abbauverhalten der PEI-Funktionalisierung mit DETA deutlich hervor. Die Menge des auf der Membran sich befindenden Polymers nahm mit längerer Behandlungsdauer stetig ab. Die Genauigkeit dieser Messung ermöglicht jedoch nicht, zwischen einer Funktionalisierungs- und einer Funktionalisierungs-/Abbau-Phase zu unterscheiden. Die Verminderung an Polymermasse war in REM-Aufnahmen des Querschnittes der behandelten PEI-Membranen ebenfalls erkennbar (Abb. 4-15).

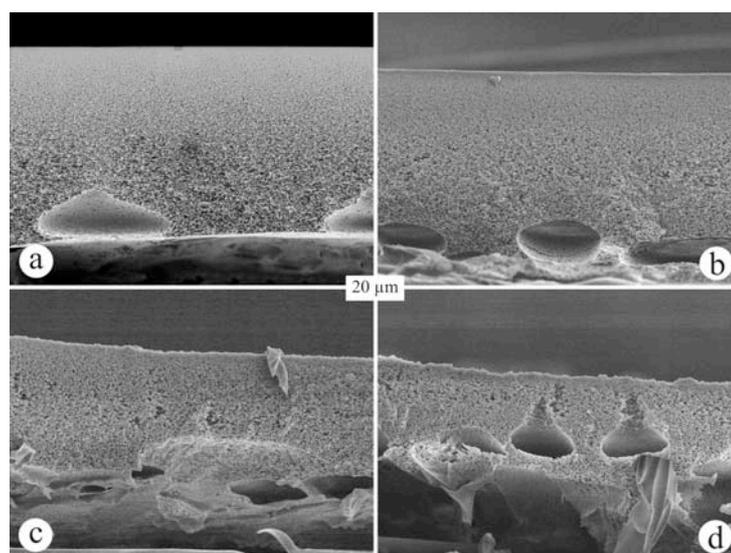


Abb. 4-15: REM-Bilder des PEI-Membranquerschnittes behandelt mit 4 Gew.-%-iger DETA-Lösung bei unterschiedlicher Behandlungsdauer: (a) unbehandelt; (b) 30 Minuten; (c) 75 Minuten; (d) 90 Minuten

Die Polymerdegradierung während der nasschemischen PEI-Modifikation mit DETA ist mit einer Abnahme der Membrandicke verbunden. Dieser Effekt ist insbesondere durch die Verringerung in der Dicke der Polymerschicht auf der Membran aus den REM-Aufnahmen des Querschnittes sichtbar. Entsprechend der REM-Aufnahme der unbehandelten PEI-Membran war vor der Behandlung mindestens eine 65  $\mu\text{m}$  dicke Polymerschicht auf dem Membranträger (Polyester-Vlies) vorhanden. Mit Erhöhung der Behandlungsintensität durch das Einstellen der längeren Behandlungsdauer auf 90 Minuten verringert sich die Dicke der Polymerschicht auf weniger als 33  $\mu\text{m}$ . Die Aufnahmen in Abbildung 4-15 bestätigen damit das degradierende Verhalten der Modifizierung beim Verwenden von DETA. Diese Abnahme in der Schichtdicke lässt die Schlussfolgerung zu, dass an der unmittelbaren Kontaktstelle der Membran mit der Behandlungslösung die intensivste Behandlung erfolgt. Die Polymerdegradierung erfolgt folglich nicht gleichmäßig über den Membranquerschnitt.

Aus den GPC- und Porometriemessungen konnten außerdem die Trennkurven der jeweiligen Membranen bestimmt werden, die in Abb. 4-16 aufgetragen sind. Der Siebkoeffizient ist als  $1 - \text{Rückhaltung}$  definiert. Das Diagramm zeigt einen Übergang vom Ultrafiltrations- zum Mikrofiltrationsbereich, der durch die DETA-Behandlung an PEI-Flachmembranen verursacht wird. Die Steilheit der Trennkurven stieg mit der Behandlungsdauer bis zu einer optimalen Zeit von ca. 75-90 Minuten an. Eine längere Behandlungszeit mindert die Steilheit aufgrund der vom Vlies induzierten Defekte in der Membranstruktur. Dieser Befund dokumentiert die hoch asymmetrische Morphologie der hier untersuchten PEI-Ausgangsmembran, die eine sehr homogene Substruktur unter der trennaktiven Membranschicht hat. Zum Vergleich sind die Trennkurven von einigen kommerziellen Mikrofiltermembranen (MF 1-3) illustriert.

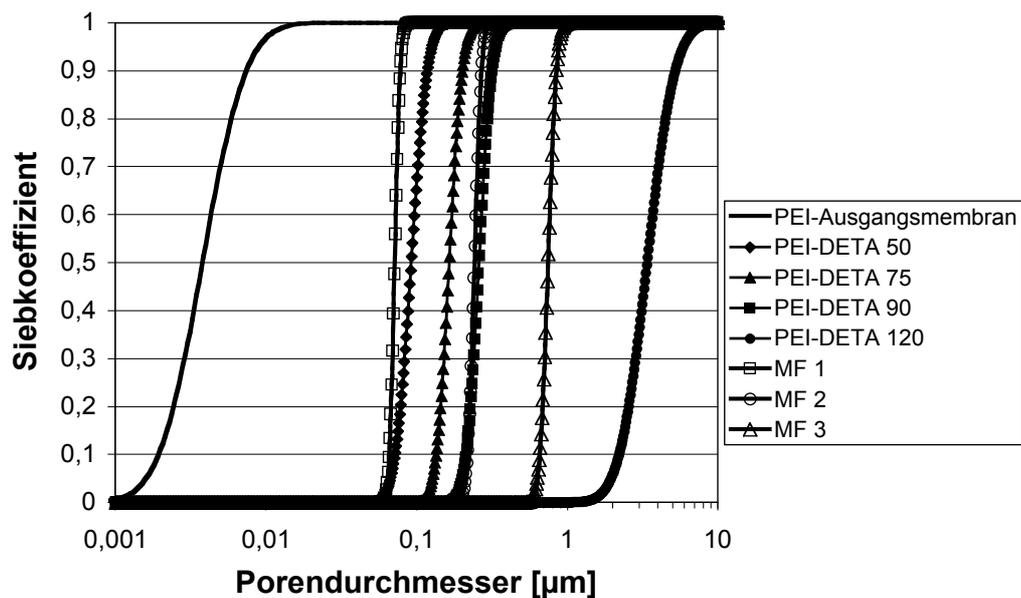


Abb. 4-16: Trennkurven der PEI-Ausgangsmembran und der mit 4 Gew.-%iger DETA-Lösung behandelten Membranen bei verschiedener Modifizierungsdauer sowie die kommerziellen Mikrofiltrationsmembranen. MF 1: Mikrofilter Synpor<sup>®</sup> (Fa. PrahaChema, Tschechien), MF 2: Supor<sup>®</sup>-100 (Fa. GelmanSciences, USA), MF 3 : Ultipor<sup>®</sup> NX047100 (Fa. Pall, USA)

Überraschenderweise ist die Steilheit der Trennkurven der mit DETA unter optimalen Bedingungen behandelten PEI-Membranen vergleichbar mit der von den kommerziellen Mikrofiltern von verschiedenen Herstellern. Dies deutet darauf hin, dass diese DETA-Behandlung eine geeignete nasschemische Technik für PEI-Membranmodifizierung darstellt.

#### 4.3.2. Einfluss der Modifikatorkonzentration

Um den Effekt der Modifikatorkonzentration in der Behandlungslösung auf die Membrantrenneigenschaften zu untersuchen, wurden Wasserpermeabilitätsmessungen an PEI-Membranen, die mit wässrigen DETA-Lösungen verschiedener Konzentrationen behandelt wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-17 im Bezug auf die Behandlungsdauer aufgetragen (Man beachte die logarithmische Auftragung der Permeabilitätswerte). Die Wasserpermeabilitäten der PEI-Ausgangsmembran und des Vlieses sind jeweils als untere und obere Rechtecke abgebildet.

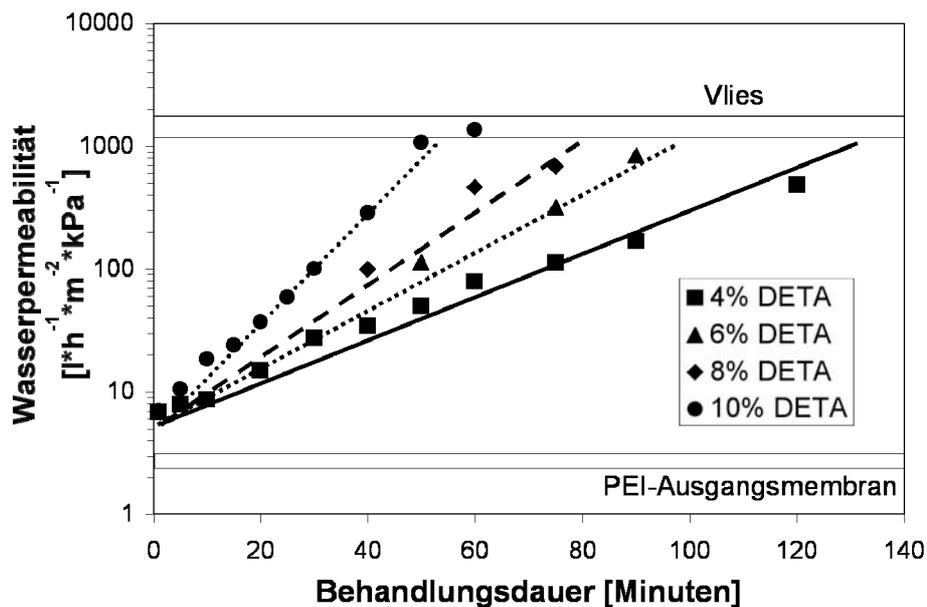


Abb. 4-17: Wasserpermeabilität der behandelten PEI-Membranen in Abhängigkeit von der DETA-Konzentration und der Behandlungszeit.

Die Wasserpermeabilitäten der funktionalisierten PEI-Membranen stiegen mit höherer Modifikatorkonzentration beträchtlich an. Bei allen hier untersuchten DETA-Konzentrationen konnte eine annähernd lineare Beziehung zwischen der Behandlungsdauer und dem Logarithmus der Wasserpermeabilität beobachtet werden. Eine höhere Konzentration führte ausschließlich zu einer größeren Steigung der Trendlinie, was auf eine höhere Geschwindigkeit des Porenöffnungsprozesses hindeutete. Daraus konnte geschlossen werden, dass trotz unterschiedlicher DETA-Konzentration die Polymerdegradierung dem gleichen Mechanismus folgt. Der Mechanismus ist demnach nur vom Membrantyp, der Natur des verwendeten Modifikators sowie den angewandten Funktionalisierungsbedingungen abhängig. Dennoch hat eine höhere Modifikatorkonzentration einen Anstieg der Funktionalisierungsgeschwindigkeit sowie der Rate der Porenöffnung zur Folge, was sich durch die REM-Aufnahmen der behandelten Membranen visualisieren lässt (Abb. 4-18).

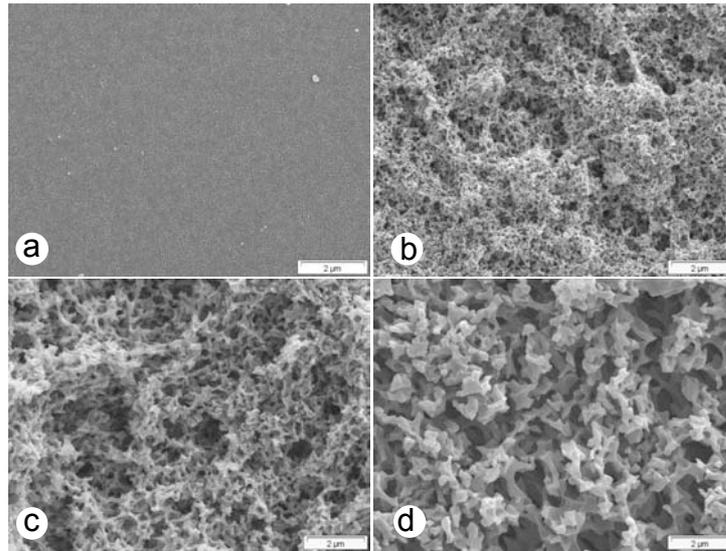


Abb. 4-18: REM-Bilder von PEI-Membranoberflächen behandelt für 75 Minuten mit unterschiedlicher DETA-Konzentration: (a) unbehandelt; (b) 4 Gew.%; (c) 6 Gew.%; (d) 8 Gew.%

Das Porensystem an der aktiven Seite der behandelten Membranen wurde beträchtlich geöffnet. Beim Verwenden von höheren Konzentrationen an DETA konnten Poren mit wesentlich größeren Durchmessern erfasst werden. Dieses Phänomen ist auf die höhere Geschwindigkeit des Prozesses zurückzuführen. Durch die Verwendung einer höheren DETA-Konzentration wird die Basizität in der Behandlungslösung erhöht, was jedoch den Mechanismus der Degradierung nicht verändert. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass bei abbauender Funktionalisierung von Polyimiden mit Aminmodifikatoren die Hydrolyse keinen dominierenden Einfluss aufweist.

Die Unabhängigkeit der PEI-Degradierung bei Aminfunktionalisierung von der Modifikatorkonzentration soll sich nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz (Gl. 4-1)<sup>38</sup> auch im Zusammenhang zwischen Wasserpermeabilität und Porendurchmesser widerspiegeln.

$$J = K \frac{r^2 \Delta p}{\Delta x} \quad \text{Gl. 4-1}$$

**K'** : Konstante; abhängig von Porosität und Viskosität der permeierenden Substanz

**r** : Porenradius

$\Delta p$  : Hydrostatischer Druck

$\Delta x$  : Membrandicke

daraus folgt:  $\frac{J \cdot x}{\rho} \propto r^2 \propto \log P \propto \log D_{50}$

**P** : Permeabilität

**D<sub>50</sub>** : mittlerer Porendurchmesser

Demnach sollte eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der Wasserpermeabilität und des mittleren Porendurchmessers unabhängig von der DETA-Konzentration bestehen, wenn ein unabhängig von der Modifikatorkonzentration identischer Abbaumechanismus vorliegt. Dies wird, wie Abbildung 4-19 zeigt, auch tatsächlich beobachtet.

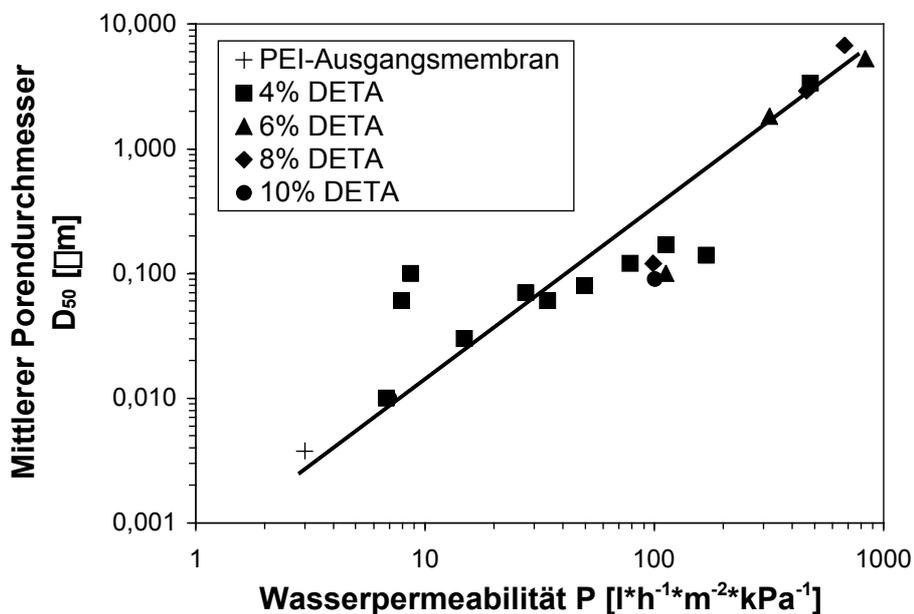


Abb. 4-19: Logarithmische Auftragung der mittleren Porendurchmesser D<sub>50</sub> und der Wasserpermeabilität der PEI-Membranen behandelt mit wässrigen DETA-Lösungen verschiedener Konzentrationen

Für die experimentelle Bestimmung der Porendurchmesser mussten drei unterschiedliche Messtechniken eingesetzt werden, so dass der gesamte Bereich der verschieden großen Porendurchmesser der behandelten PEI-Membranen erfasst werden konnte. Die Ausgangsmembran und die mit niedriger Behandlungsintensität modifizierten Membranen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (vgl. Kap 3.2.2) untersucht. Ferner wurde die Porengröße der mit höherer Intensität behandelten PEI-Membranen mit Hilfe von Hochdruck- bzw. Niederdruckporometrie ermittelt (vgl. Kap. 3.2.3). Infolgedessen konnte keine hohe Präzision erwartet werden und die

Datenpunkte liegen nicht auf einer Geraden. Besonders bei den mit 4 Gew.-%igen DETA-Lösungen behandelten Membranen, deren Porendurchmesser bzw. Permeabilitäten in einem großen Bereich lagen. Jedoch zeigt das Diagramm innerhalb der Messgenauigkeit einen linearen Zusammenhang zwischen der Wasserpermeabilität und dem mittleren Porendurchmesser, wenn beide in logarithmischen Achsen aufgetragen werden. Diese Tendenz wurde bei allen hier untersuchten DETA-Konzentrationen gefunden, was indiziert, dass die Modifikatorkonzentration den Mechanismus der PEI-Modifizierung nicht beeinflusst, sondern lediglich die Geschwindigkeit des Polymerabbaus mit höherer Konzentration ansteigt.

Wie bereits diskutiert, ist die Polymerdegradierung während der DETA-Behandlung mit einer Abnahme der Membrandicke verbunden. Der Zusammenhang zwischen der Membrandicke und der Wasserpermeabilität der jeweiligen Membranen, die mit unterschiedlich konzentrierten Modifikatorlösungen behandelt sind, ist in Abb. 4-20 dargestellt. Die Dicken der unbehandelten PEI-Ausgangsmembran und des Polyester-Vlieses sind als Rechtecke illustriert (jeweils oben und unten).

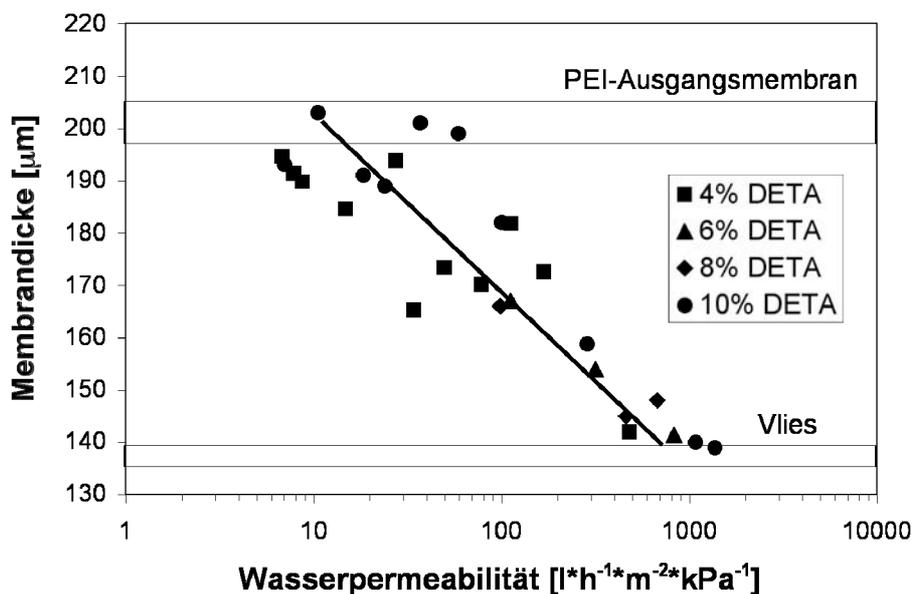


Abb. 4-20: Dicke der PEI-Membranen, die mit wässriger DETA-Lösung verschiedener Konzentrationen behandelt wurden

Erwartungsgemäß belegen die Daten der Dickemessung einen Verlust an Polymermasse, der zu einer Verringerung in der Dicke der behandelten PEI-Flachmembranen führt. Bei extremer Behandlungsintensität wird das gesamte PEI-Polymer degradiert, so dass schließlich nur noch das Vlies vorhanden war.

## 5. PEI-Membranen mit verschiedener Porenmorphologie

Es ist zu erwarten, dass bei der nasschemischen Modifizierung von asymmetrischen Flachmembranen die Morphologie des Matrixmaterials eine entscheidende Rolle spielt. Einerseits sollte eine erhöhte Ausgangspermeabilität der unbehandelten Membran, die mit größeren mittleren Porendurchmessern verbunden ist, die für die Porenöffnung erforderliche Behandlungsdauer reduzieren. Andererseits sollte der Grad an Membranasymmetrie in der unter der Aktivschicht liegenden Substruktur den Öffnungsprozess stark beeinflussen. Beide Einflussparameter sind geeignet, die notwendige Behandlungszeit zu verkürzen und folglich die starke Reduzierung der Polymerschicht auf dem Trägermaterial bei vergleichbarer Porenöffnung zu begrenzen. Da lediglich diese Polymerschicht als Adsorbermembran genutzt werden kann, ist damit eine Verbesserung der Effektivität zu erwarten.

Zur Erkundung dieser Einflüsse der Membranmorphologie auf den Porenöffnungsprozess wurden zwei weitere PEI-Flachmembranen mit unterschiedlicher Membranmorphologie untersucht. Die Herstellungsbedingungen dieser Ausgangsmembranen sind in Tabelle 8-1 im experimentellen Teil zusammengestellt. Generell ist die Struktur dieser Membranen durch einen asymmetrischen Aufbau gekennzeichnet. Die erste Membran, nachfolgend als **PEI 2** bezeichnet, weist ein Porensystem mit Fingerstruktur auf, während die zweite Membran (gekennzeichnet als **PEI 3**) einen eher schaumartiger Membrantyp repräsentiert und damit vergleichbar mit der im vorangegangenen Kapitel beschriebene Membran (**PEI 1**) ist, jedoch eine erhöhte Ausgangspermeabilität aufweist.

Zur Untersuchung der Einflüsse wurden beide Membrantypen einer heterogenen Aminmodifizierung unter Verwendung von wässrigen 4 Gew. %-igen DETA-Lösungen unterzogen. Die Behandlungsparameter sind im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt. Anschließend werden die daraus resultierenden Trennprofile der Membranen anhand von Durchflussmessungen erkundet und deren Morphologie mittels mikroskopischer Techniken abgebildet und qualifiziert.

### 5.1. DETA-Behandlung von PEI-Membranen mit fingerartigen Poren (PEI 2)

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Porenöffnung unter Verwendung der PEI 2-Flachmembran mit fingerähnlichem Porensystem sind in diesem Kapitel zusammenfassend dargestellt. Die Membran wurde einer nasschemischen, heterogenen DETA-Funktionalisierung unter den Behandlungsbedingungen der PEI-1 Membran unter Verwendung 4 Gew.-%-iger DETA-Lösungen unterzogen. Dabei wurde die Modifizierungsdauer variiert. Die Wasserpermeabilität der daraus resultierenden Membranen wurde mittels Durchflussmessung (vgl. Kap. 3.2.1) charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-1 veranschaulicht. Zum Vergleich sind die Wasserpermeabilitäten der PEI-1 Membranen im Diagramm aufgetragen.

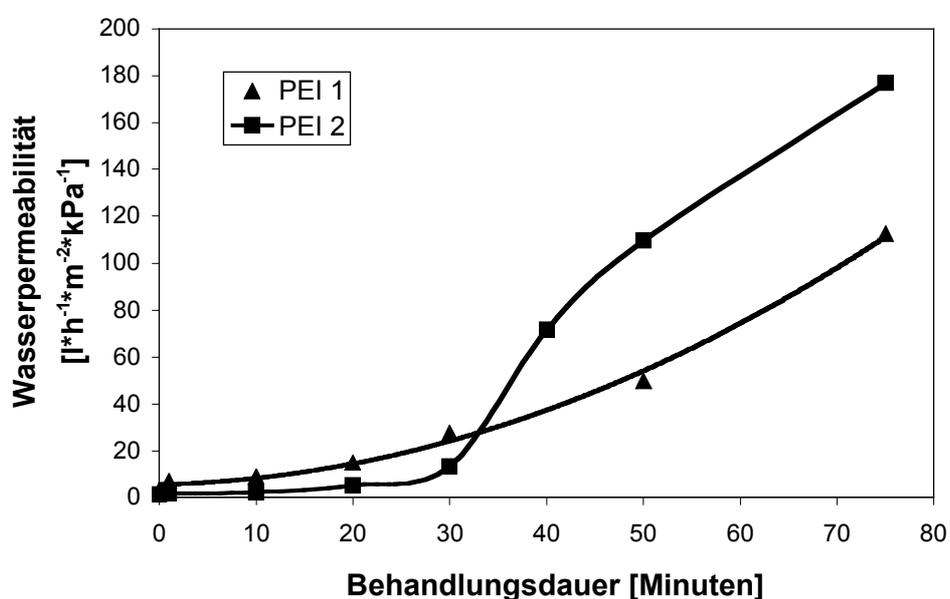


Abb. 5-1: Mittels Durchflussmessungen gemessene Permeabilität der mit 4 Gew.-%-igen DETA-Lösungen modifizierten PEI 2-Membranen in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung

Eine rasche Steigerung der Wasserpermeabilität, die nach 30 Minuten Behandlung deutlich erkennbar ist, deutet auf eine Öffnung des Porensystems in der aktiven Membranschicht hin. Der Effekt ist bei diesem Membrantyp ausgeprägter als bei der schaumartigen PEI-1-Membran. Dies ist auf das fingerartige Porensystem der PEI 2-Membran zurückzuführen. Sobald die trennaktive Schicht und insbesondere die unter dieser Schicht vorhandene, schaumartige Substruktur durch die DETA-Behandlung abgebaut ist, nimmt die Wasserpermeabilität der fingerporigen Membran gegenüber der schaumartigen Membran viel schneller zu. Die fingerartige Stützschiicht der PEI 2-Membran ist aufgrund ihrer Porengeometrie durchlässiger als die der PEI 1-Membran.

Unter solchen Bedingungen wird eine gezielte Steuerung der Porenöffnung nur schwer beherrschbar, was aber notwendig ist, um den Membranträger reproduzierbar herstellen zu können.

Der Prozess der Porenöffnung während der Aminbehandlung lässt sich aus den REM-Bildern der behandelten Membranoberflächen dokumentieren. Die Ausgangsmembran (Abb. 5-2a) weist Poren mit Durchmessern im Nanometerbereich auf. Nach 10 Minuten Behandlung war nur geringe Veränderungen hinsichtlich der Porengröße an der Oberfläche festzustellen (Abb. 5-2b). Auf der REM-Aufnahme der für 30 Minuten behandelten Membran (Abb. 5-2c) waren hingegen eindeutig größere Poren in der Aktivschicht detektierbar, was für eine Öffnung des Porensystems an der Membranaktivseite spricht. Nach 50 Minuten Behandlung liegt eine sehr offenporige Membran (Abb. 5-2d) vor. Poren mit Größe von bis zu 4  $\mu\text{m}$  konnten nachgewiesen werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass hier die trennaktive Schicht der Membran und deren Substruktur nicht mehr vorhanden waren. Die Oberfläche der so behandelten Membran dokumentiert somit eine Membranstruktur, die im Membranquerschnitt den Beginn des Entstehens von Fingerporen charakterisiert.

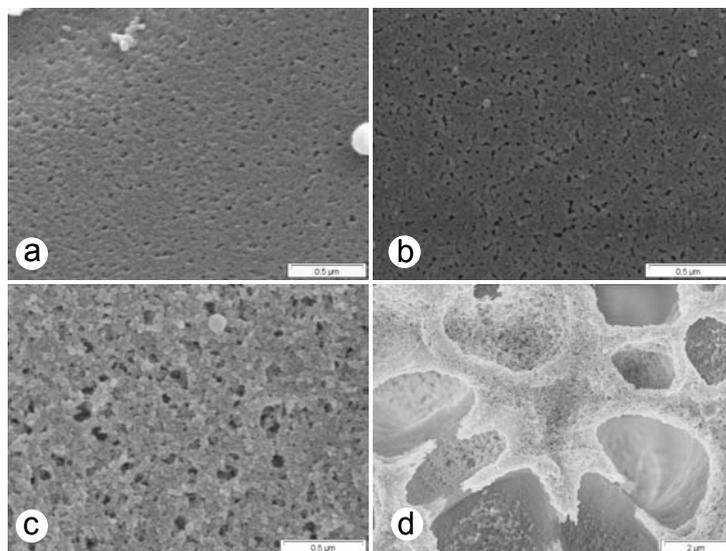


Abb. 5-2: REM-Bilder der mit 4 Gew.-%-igen DETA-Lösungen behandelten PEI 2-Membranoberflächen bei unterschiedlicher Behandlungsdauer: (a) unbehandelt; (b) 10 Minuten; (c) 30 Minuten; (d) 50 Minuten (man beachte den unterschiedlichen Vergrößerungsmaßstab des Bildes 5-2d)

Die entsprechenden Querschnittsbilder der Membranen sind in Abbildung 5-3 zusammengestellt.

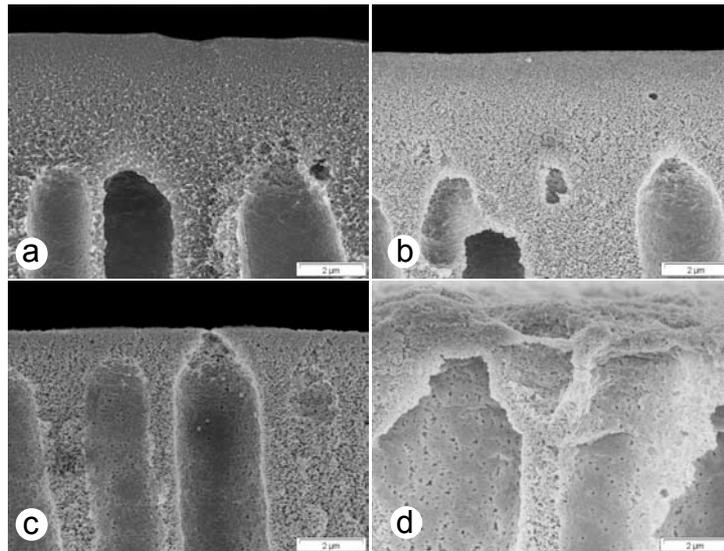


Abb. 5-3: REM-Bilder des Querschnittes der fingerporigen PEI 2-Membranen behandelt mit 4 Gew.-%igen DETA-Lösungen bei unterschiedlicher Behandlungsdauer: (a) unbehandelt; (b) 10 Minuten; (c) 30 Minuten; (d) 50 Minuten

Die Querschnittaufnahmen der Membranen belegen die diskutierten Behauptungen zu der Abb. 5-2. Auf dem Bild 5-3a, das den Querschnitt der unbehandelten Membran zeigt, ist die dichte, obere Trennschicht der Membran und deren Substruktur deutlich erkennbar. Mit längerer Behandlungsdauer wurde die Schicht dünner, bis sie bei der 50 Minuten Behandlung (Abb. 5-3d) kaum noch vorhanden war. In diesem Fall lagen die Mehrzahl der fingerartigen Poren offen auf der Membranoberfläche, was die viel höhere Durchlässigkeit bedingte (s. Abb. 5-1).

Entsprechend den Ergebnissen in Kapitel 4 ist eine PEI-Modifizierung unter Verwendung von DETA sowohl mit einer Funktionalisierung als auch mit einer Polymerdegradierung verbunden, was sich auch in Veränderungen der Membrandicke nachweisen lässt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Abnahme der Membrandicke sind in Abb. 5-4 für die untersuchte fingerartige Membran dargestellt. Die Dicke des Polyester-Vlieses ist als Rechteck illustriert. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass sich die Behandlung mit DETA-Lösung zunächst nur gering auf die Membrandicke auswirkt, was auch die REM-Querschnittbilder der Membranen belegen. Dieses Verhalten ist sicherlich auch in Verbindung mit der geringen Ausgangspermeabilität der PEI 2-Membran zu sehen. Oberhalb einer Behandlungsdauer von 50 Minuten verzeichnet man dann eine sehr starke Abnahme der Membrandicke.

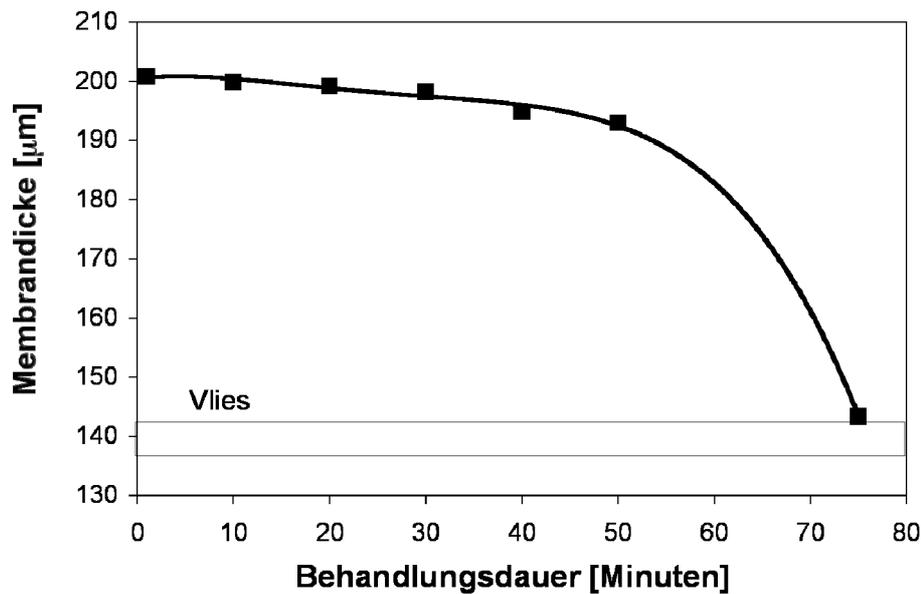


Abb. 5-4: Dickemessung von PEI 2-Membranen behandelt mit 4 Gew.-%-igen DETA-Lösungen in Abhängigkeit von der Modifikationsdauer

Nach 75 Minuten Behandlung war kaum noch Polymer auf dem Membranträger vorhanden. Dies ist der Nachweis, dass das Polymer der PEI 2-Membranen durch die DETA-Behandlung degradiert wurde. Der rasche Polymerabbau nach 50 Minuten Behandlung rührt von der hohen Zugänglichkeit der Membranen für die Modifikatormoleküle her, sobald die obere, dichte Trennschicht nicht mehr vorhanden ist. In diesem Fall kann das Aminreagenz durch die Hohlräume der fingerartigen Poren ungehindert in das Membranvolumen eindringen und dort das Polymer funktionalisieren bzw. degradieren, so dass eine große Menge an Polymer in sehr kurzer Zeit abgebaut wird. Für einen Einsatz dieses Membrantyps als Matrixmaterial für Membranadsorber ist dies eher als problematisch anzusehen, da der Modifizierungsprozess in der Praxis nur schwierig zu kontrollieren wäre. Entsprechend diesen Untersuchungen eignen sich PEI-Membranen mit fingerporiger Struktur nur bedingt als Ausgangsmembran zur Herstellung von Affinitätsmembranen. Die PEI 2-Membran wurde deshalb nicht weiter untersucht. Dennoch ist festzustellen, dass PEI-Membranen mit fingerartiger Basisstruktur einen hohen Asymmetriegrad in der unterhalb der Aktivschicht liegenden Substruktur aufweisen.

## 5.2. DETA-Behandlung einer PEI-Membran mit Schaumstruktur (PEI 3)

Entsprechend den Ergebnissen in Kap. 4 und 5.1 konzentrierten sich die weiteren Arbeiten auf die Behandlung von PEI-Membranen mit schaumartiger Morphologie, die über eine erhöhte Ausgangspermeabilität verfügen. Ein derartiger Membrantyp ist mit der PEI 3-Membran gegeben. Der mittlere Porendurchmesser der PEI 3-Membran beträgt 10,6 nm, während die PEI 1 über wesentlich kleinere Poren (3,8 nm) verfügt. Als Folge dessen erhöht sich die Wasserpermeabilität der PEI 3-Ausgangsmembran auf  $11,0 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{kPa}^{-1}$ , während die von der PEI 1-Standardmembran  $3,0 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{kPa}^{-1}$  beträgt. Dieser Membrantyp bietet folglich eine gute Basis für einen verringerten Polymerabbau aufgrund kürzerer Behandlungsdauer bei gleichem Öffnungsgrad.

Die Membran wurde jeweils mit einer wässrigen 4 Gew.-%-igen DETA-Lösung bei  $90^\circ\text{C}$  für unterschiedliche Zeiten modifiziert. Die Daten der Wasserpermeabilität der behandelten Membranen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer sind in Abb. 5-5 dargestellt. Da PEI 3 eine vergleichbare Porenmorphologie wie die im Kapitel 4 untersuchte Membran PEI 1 besitzt, ist eine ähnliche Tendenz der Steigerung der Permeabilität zu erwarten. Es sollte möglich sein, vergleichbare Porenöffnungen und damit auch vergleichbare Durchflusswerte mit einer kürzeren Behandlungszeit zu erreichen. Zum besseren Vergleich wurden die Daten der PEI 1-Membran zusätzlich in das Diagramm eingefügt.

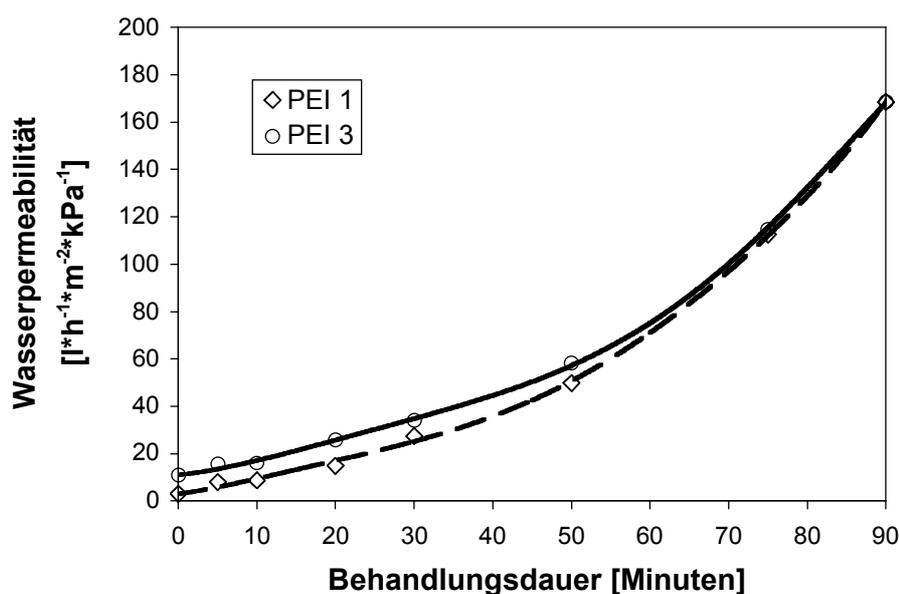


Abb. 5-5: Wasserpermeabilität von schaumartigen PEI-Membranen modifiziert mit 4 Gew.-%-iger DETA-Lösung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die Wasserpermeabilität der modifizierten PEI 3-Membranen mit längerer Behandlungsdauer erheblich zunimmt. Dies gibt zu erkennen, dass das Porensystem an der Membranoberfläche genau wie bei der PEI 1-Membran geöffnet wurde. Die Permeabilitätskurve der behandelten PEI 3-Membranen zeigt den gleichen Trend wie die von PEI 1. Die Ausgangsmembran PEI 3 unterscheidet sich von der Standardmembran PEI 1 insbesondere in der Wasserpermeabilität der Ausgangsmembran. Diese gegenüber der PEI 1-Membran erhöhte Porengröße wird jedoch mit zunehmender Behandlungsdauer der Permeabilität der PEI 1-Membran angeglichen. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass bei langen Behandlungszeiten das gesamte PEI-Polymer durch die Behandlung degradiert wurde, so dass die trennaktive Schicht der behandelten Membran nicht mehr vorhanden war und letztlich die Wasserpermeabilität durch die Permeabilität des Vlieses bestimmt wird. Dieser Vorteil in der Ausgangspermeabilität der PEI 3-Membran wird aber mit einer Herstellungsbedingten geringeren Membrandicke erkaufte. Bedingt durch die geringere Viskosität der Gießlösung, musste die Membranziehgeschwindigkeit erhöht werden, um ein zu starkes Eindringen der Lösung in den Vliesträger zu verhindern. Dies ist mit einer Verringerung der Membrandicke verbunden. Die PEI 3 ist mit einer Gesamtdicke (inklusive Vlies) von ca. 177  $\mu\text{m}$  dünner als die Standardmembran PEI 1 (196  $\mu\text{m}$ ).

Wie im Kapitel 4.3.1 diskutiert, weist eine Zunahme in der Wasserpermeabilität auf einen Prozess der Öffnung des Porensystems an der behandelten Membranoberfläche hin. Das Ausmaß der Porenöffnung steigt mit intensiverer Modifikation durch eine längere Behandlungsdauer an. Dies kann mit den REM-Aufnahmen der behandelten Membranen veranschaulicht werden (Abb. 5-6).

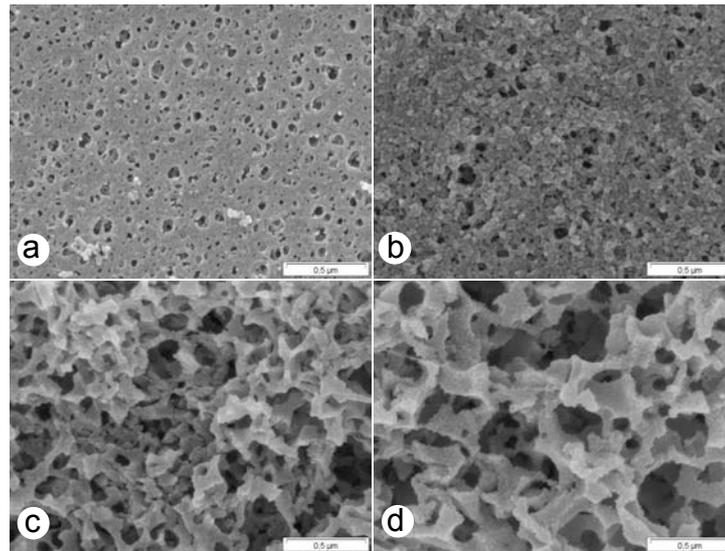


Abb. 5-6: Oberflächenmorphologien der mit 4 Gew.-%-iger DETA-Lösung modifizierten PEI 3-Membranen (schaumartiges Porensystem) bei unterschiedlicher Behandlungsdauer: (a) unbehandelt; (b) 30 Minuten; (c) 75 Minuten; (d) 90 Minuten

Die PEI 3-Ausgangsmembran als Ultrafiltrationsmembran besitzt ein Porensystem, dessen Größe im Nanometerbereich liegt. Eine längere Modifizierungsdauer führt zu einer Membranoberfläche mit größeren Porendurchmessern. Dieser Vorgang der Porenöffnung setzt sich mit zunehmender Behandlungsdauer weiter fort, bis schließlich sehr poröse Membranen mit Poren im Mikrometerbereich vorliegen. Es lässt sich daraus schließen, dass ein Übergang der Trennprofile vom Ultra- zum Mikrofilter bei behandelten PEI 3-Membranen stattgefunden hat, was ebenfalls bei PEI 1-Membranen festgestellt wurde.

Die Porengrößen der modifizierten Membranen wurden außerdem quantitativ ermittelt. Da die Porendurchmesser sehr unterschiedlich groß sind und in einer breiten Spanne liegen, mussten zwei verschiedene Messverfahren verwendet werden, nämlich die Hochdruck- und Niederdruckporometrie. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5-7 illustriert.

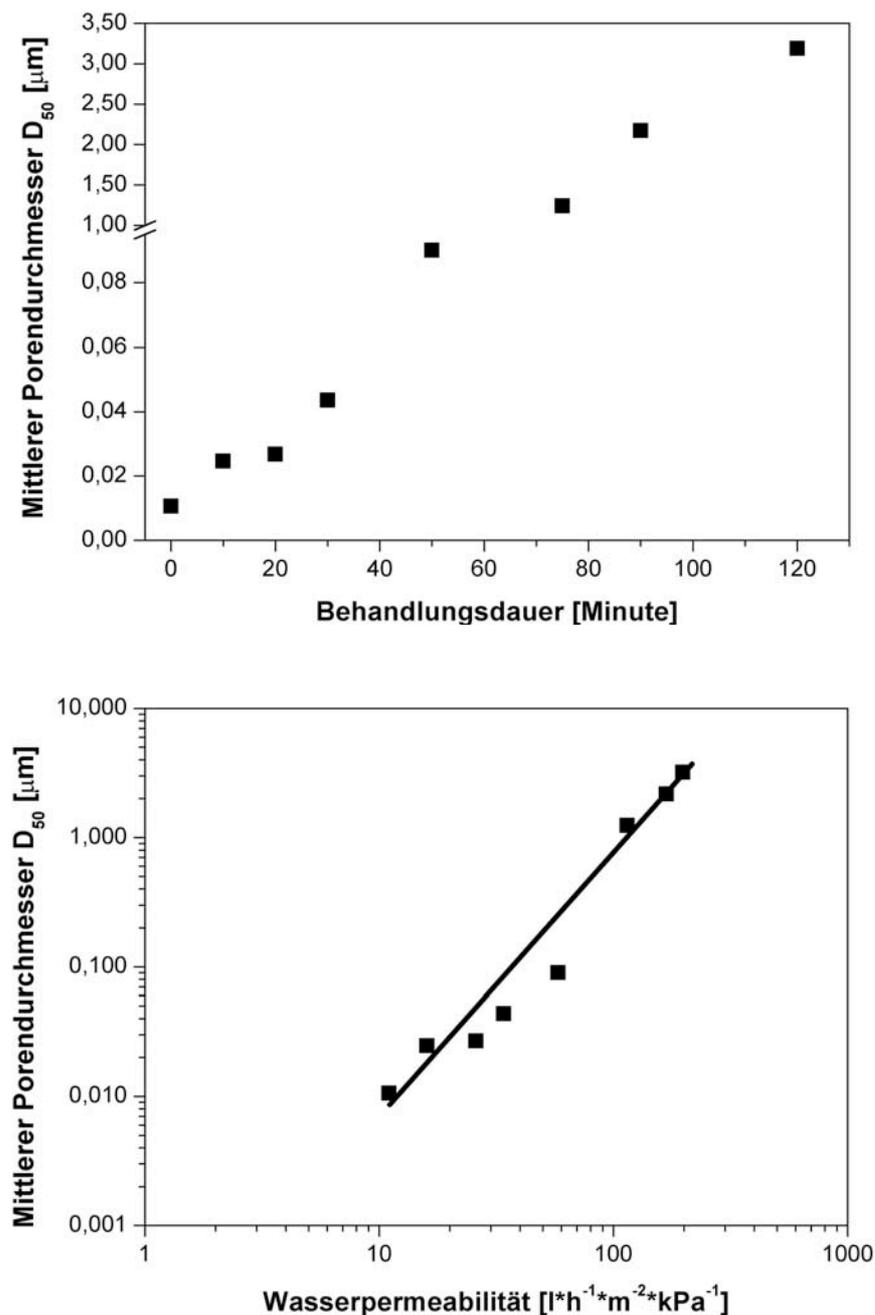


Abb. 5-7: Die mittleren Porendurchmesser  $D_{50}$  der mit 4 Gew.-%igen DETA-Lösungen behandelten PEI 3-Membranen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (oben, mit Achsenunterbrechung) und der Wasserpermeabilität (unten, logarithmische Auftragung)

Aus dem oberen Diagramm lässt sich gut erkennen, dass die Porometrie-Messungen den Übergang der Membranporen vom Ultrafiltrations- zum Mikrofiltrationsbereich bestätigten. Poren von ca. 3  $\mu\text{m}$  Größe konnten bei Membran, die für 120 Minuten behandelt wurde, erfasst werden. Wenn der mittlere Porendurchmesser in Abhängigkeit von der Wasserpermeabilität der jeweiligen Membranen in logarithmischen Achsen

aufgetragen wird, resultiert eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der Wasserpermeabilität und des mittleren Porendurchmessers innerhalb der Messgenauigkeit beobachtet (Abb. 5-7 unten). Dies ist nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz (Gl. 4-1) zu erwarten.

Eine DETA-Behandlung generiert neben der Porenöffnung kovalent gebundene Aminogruppen auf der PEI-Membranoberfläche. Eine Quantifizierung des Amingehaltes der hier untersuchten Probenflächen erfolgte mit Hilfe von der Methode der Farbstoffmarkierung (vgl. Kap. 3.3). Alle Arten von Aminogruppen wurden dabei mit Acid Orange II angefärbt; Amidgruppen jedoch nicht. Abbildung 5-8 stellt den Amingehalt pro Membranoberfläche (obere Kurve) sowie pro Polymermasse (untere Kurve) in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer dar.

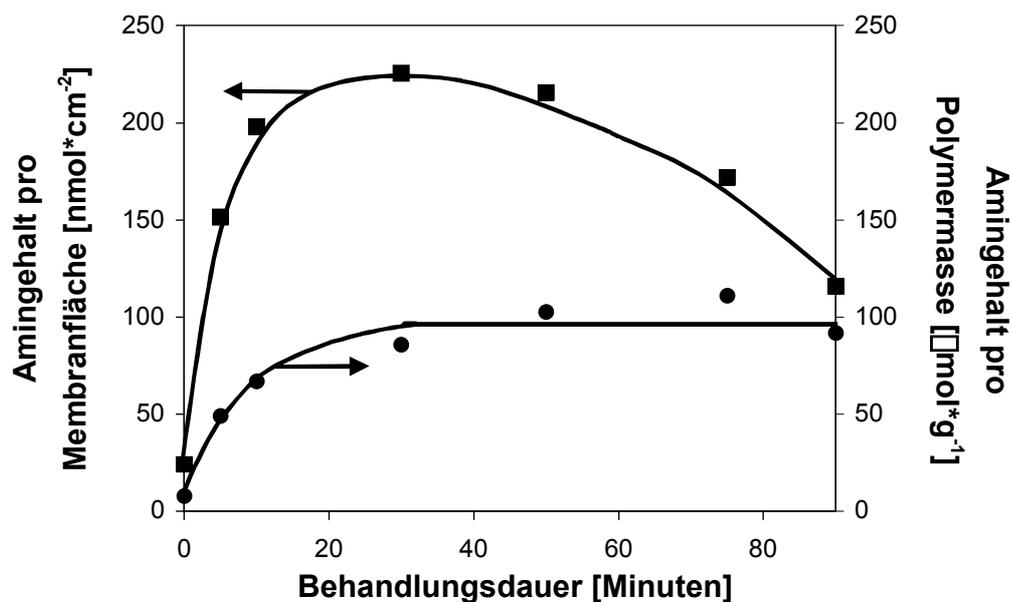


Abb. 5-8: Bestimmung der Aminogruppen in PEI 3-Membranen behandelt mit 4 Gew.-%-iger DETA-Lösung für unterschiedliche Behandlungszeiten, bezogen auf die Membranfläche (obere Kurve) und auf die Polymermasse (untere Kurve)

Bei diesem Membrantyp konnte ebenfalls eine beträchtliche Steigerung des Amingehaltes durch die DETA-Behandlung realisiert werden. Am Anfang der Modifizierung nahm die Konzentration an Aminogruppen stetig zu, danach ging der Amingehalt, bezogen auf die Membranfläche, zurück. Dieselbe Tendenz wurde bei den unter den gleichen Konditionen modifizierten PEI 1-Membranen beobachtet. Daraus konnte gefolgert werden, dass hier dasselbe Mechanismus der DETA-Modifizierung

abließ. Die Membranoberfläche wurde zunächst durch die Aminbehandlung meist nur funktionalisiert. In einer zweiten Stufe konkurrierten zwei Prozesse: Einerseits wurde die Membranen weiter funktionalisiert, andererseits wurde bereits funktionalisiertes Polymer abgebaut. Das letztere verursachte einen Verlust an Polymeren auf der gemessenen Probenoberfläche. Diese simultan ablaufenden Prozesse führten dann zu einem konstanten Amingehalt, wenn auf die Polymermasse bezogen wird (untere Kurve in der Abb. 5-8). Überraschenderweise trat das Absinken bzw. die Konstanz der Aminkonzentration in den behandelten PEI 3-Membranen nach einer Behandlungsdauer von 30 Minuten ein, was identisch mit dem Zeitpunkt ist, der bei den PEI 1-Membranen ermittelt wurde. Dies lässt die Hypothese zu, dass dieser Wert einerseits von der Porenmorphologie des Formkörpers festgelegt wird, da beide Membranen die gleiche schaumartige Porenstruktur aufweisen. Andererseits ist dies als ein Hinweis zu werten, dass ein bestimmter Funktionalisierungsgrad erforderlich ist, der den Polymerabbau über veränderte Löslichkeitsverhältnisse beeinflusst.

Die experimentellen Daten zeigen, dass das Abbauvermögen des DETA-Reagenz bei der PEI-Modifizierung neben einer Funktionalisierung eine Polymerdegradierung verursacht. Folglich ist eine Abnahme in der Dicke der behandelten Membranen zu erwarten, was tatsächlich beobachtet wurde. Folgendes Diagramm stellt die Abhängigkeit der Membrandicke von der Behandlungsdauer dar.

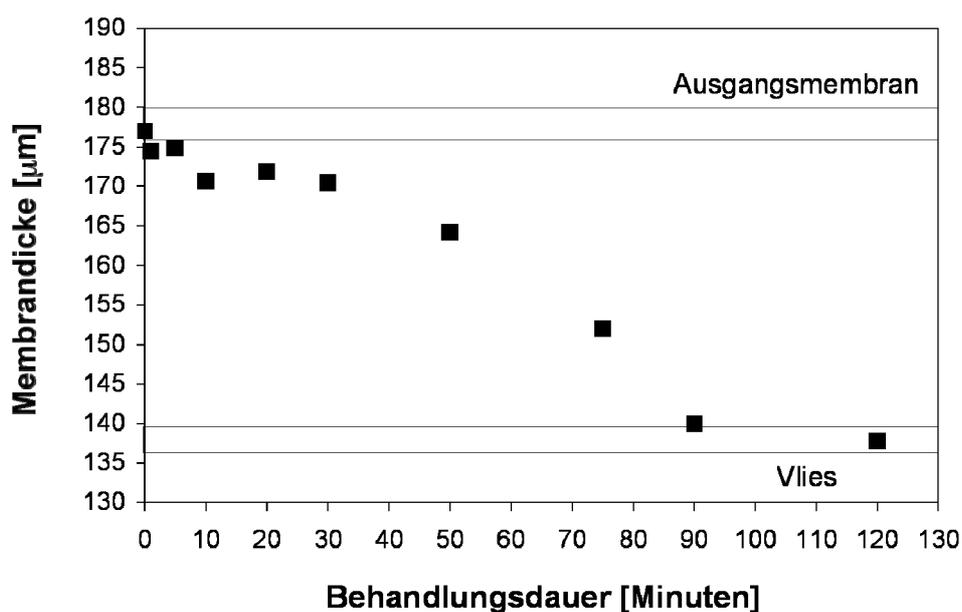


Abb. 5-9: Abnahme in der Dicke der PEI 3-Membranen durch 4 Gew.-%-ige DETA-Behandlung

Aus dem Diagramm geht das Abbauverhalten von DETA, dessen Auswirkung eine stetige Verringerung der Membrandicke ist, eindeutig hervor. In den ersten 30 Minuten wurde eine relativ geringe Abnahme der Dicke festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der anfänglichen Phase der Behandlung hauptsächlich eine Funktionalisierung des Polymers erfolgt, so dass nur eine marginale Verringerung der Dicke zu verzeichnen ist. Oberhalb einer Modifizierungsdauer von 30 Minuten macht sich der Prozess des Polymerabbaus durch beachtliche Verminderung der Membrandicke bemerkbar, was kontinuierlich voranschreitet, bis schließlich das ganze vorhandene Polymer abgebaut wird.

Durch REM-Aufnahmen der Querschnitte der behandelten Membranen konnte die Verringerung der Membrandicke, die von dem Verlust an Polymermasse herrührt, sichtbar gemacht werden. Die Bilder der Membranen, die für verschiedene Behandlungsdauer modifiziert wurden, sind in Abb. 5-10 zusammengestellt.

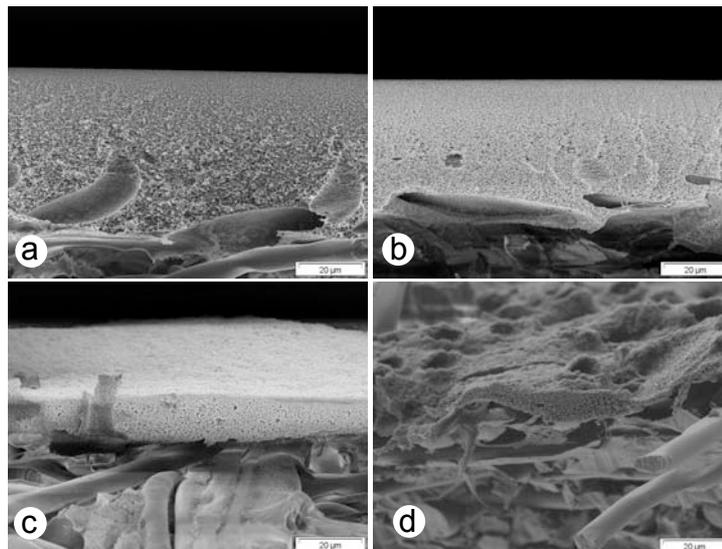


Abb. 5-10: REM-Bilder des Querschnittes der PEI 3-Membranen modifiziert mit 4 Gew.-%-igen DETA-Lösungen bei unterschiedlicher Behandlungsdauer: (a) unbehandelt; (b) 30 Minuten; (c) 75 Minuten; (d) 90 Minuten

Aus den Bildern geht die Verringerung der Membrandicke eindeutig hervor. Mit längerer Behandlungsdauer vermindert sich kontinuierlich die Menge des sich auf der Membran befindenden Polymers. Die Dicke der Polymerschicht auf dem Membranträger (Polyester-Vlies) war bei unbehandelter PEI 3-Membran ca. 52 µm. Die Modifizierung mit einer Behandlungsdauer von 90 Minuten baute fast das gesamte vorhandene

Polymer ab, so dass am Ende der Behandlung nur einige  $\mu\text{m}$  der Polymerschicht auffindbar waren.

Des Weiteren wurde ein Rasterkraftmikroskop (vgl. Kap. 3.1.5) eingesetzt, um die Topographie der äußeren Membranoberflächen aufzuklären. In Abb. 5-11 sind die Bilder der Oberflächen einer unbehandelten PEI 3-Ausgangsmembran und dreier mit wässrigen DETA-Lösungen für unterschiedliche Behandlungsdauer modifizierten Membranen dargestellt.

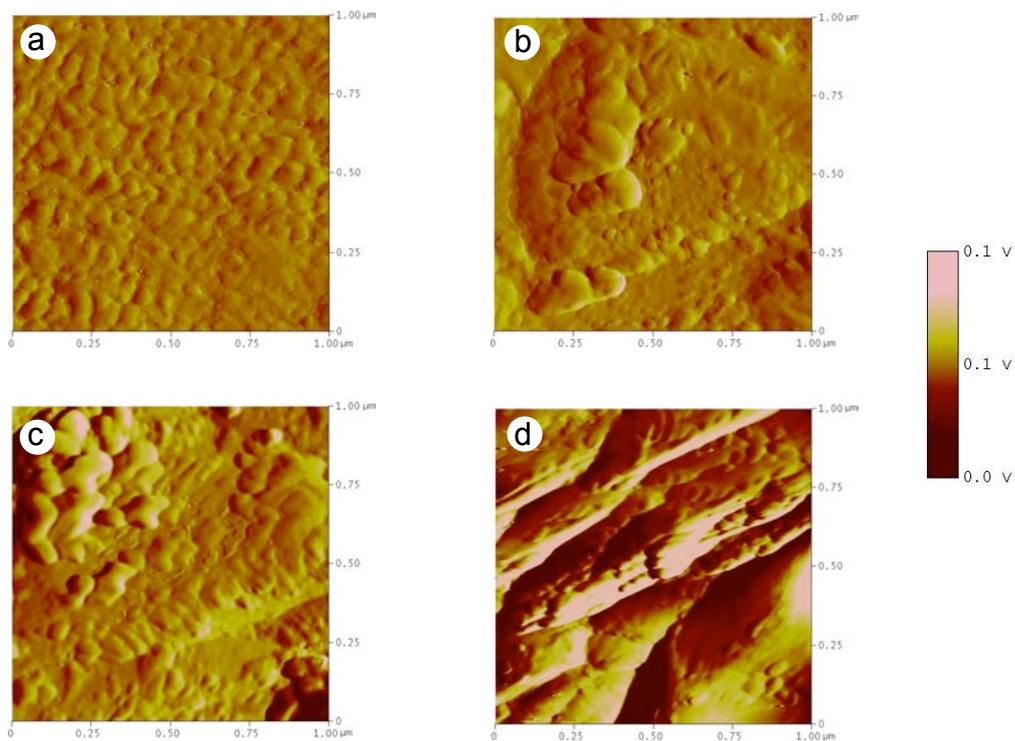


Abb. 5-11: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (tapping mode, amplitude imaging) der Oberflächen einer unbehandelten und dreier mit 4 Gew.-%igen DETA-Lösungen für unterschiedliche Zeitdauer modifizierten PEI 3-Membranen (Bildgröße  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ): (a) unbehandelt; (b) 30 Minuten; (c) 75 Minuten; (d) 90 Minuten

Bei dem AFM-Bild der unbehandelten PEI 3-Membran (Abb. 5-11a) war eine inhomogene Oberfläche mit orangenartiger Struktur zu detektieren, was für PEI-Membranen charakteristisch ist<sup>153</sup>. Auf einem Bildausschnitt von  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  betrug der quadratische Mittelwert der Oberflächenrauigkeit  $R_q$  2,2 nm. Die AFM-Aufnahmen der behandelten Membranen (Abb. 5-11b-c) zeigen in allen Bildausschnitten sehr raue und inhomogene Oberflächen. Überraschenderweise konnten die bei der PEI 1-Membran detektierten Schichtenstrukturen nicht in der dort ausgeprägten Form beobachtet

werden. Ein größerer Bildausschnitt von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (hier nicht dargestellt) belegt jedoch, dass die treppenartigen Strukturen auch bei behandelten PEI 3-Membranen vorhanden waren. Aus den AFM-Messungen kann auf eine Erhöhung der Rauigkeit der Membranoberflächen mit längerer Behandlungsdauer geschlossen werden. Die charakteristischen Werte für die Oberflächenrauigkeit sind in Tabelle 5-1 zusammengestellt.

Tabelle 5-1: Mittels AFM ermittelte Oberflächenrauigkeit der PEI 3-Ausgangsmembran und der mit DETA modifizierten PEI-Membranen. Die Zahl am Ende der Probenbezeichnung indiziert jeweils die Behandlungsdauer in Minuten.

Probe	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]
PEI 3 <sub>unbehandelt</sub>	1,7	2,2
PEI 3-DETA 30	4,7	6,0
PEI 3-DETA 75	12,7	16,0
PEI 3-DETA 90	27,7	35,7

Die  $R_q$ -Werte der modifizierten Membranen wurden gegenüber der Ausgangsmembran deutlich erhöht, was auf eine Heterogenisierung der Oberfläche schließen lässt. Dies ist einerseits auf die chemische Inhomogenität der behandelten Membranen zurückzuführen. Durch die DETA-Behandlung wurden neue Amidgruppen neben bestehenden Imidgruppen des initialen PEIs gebildet. Andererseits wurde die Oberfläche auf Grund der Porenöffnung in ihrer Rauigkeit verändert.

### 5.3. Weiterführung der Arbeiten

Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen an PEI-Membranen mit Ultrafiltereigenschaften kann eine hohe Aminfunktionalisierung durch eine nasschemische Modifizierung unter Verwendung von DETA-Reagenz realisiert werden, die gleichzeitig eine Öffnung des Membranporensystems via Polymerabbau bewirkt. Die Behandlung kann so intensiv durchgeführt werden, z.B. durch längere Behandlungsdauer oder höhere Modifikatorkonzentration, dass ein Übergang der Porengröße vom Ultrafilter- zum Mikrofilterbereich erreicht werden kann. Diese Auswirkungen sind zwar erwünscht, wenn man solche Membranen als Matrixmaterial für Membranadsorber einsetzen will, jedoch verursacht die DETA-Behandlung auch

eine nicht zu vernachlässigende Reduzierung der Membrandicke. Die Untersuchungen zeigen, dass eine Porenöffnung bis in den Mikrometerbereich mit einer beträchtlichen Abnahme der Membrandicke verbunden ist. Die Ergebnisse, die bei Verwendung der PEI-Membran 3 erhalten wurden, zeigen, dass trotz des Vorhandenseins größerer Porendurchmesser in der PEI-Ausgangsmembran, lediglich eine vergleichbare Porenöffnung in moderat kürzerer Behandlungszeit zu erzielen war. Eine starke Verringerung in der PEI-Schichtdicke konnte nicht verhindert werden. Besonders bei PEI-Membranen mit Schaumstruktur (PEI 1 und 3) ist eine Begrenzung des Polymerabbaus nicht gelungen. Man verzeichnet eher eine stetige Abnahme der Membrandicke mit längerer Behandlungsdauer. Beide Membranen weisen offensichtlich einen vergleichbaren Asymmetriegrad in der unter der Aktivschicht liegenden Substruktur auf. Wenn es nicht gelingt, diesen Asymmetriegrad signifikant zu erhöhen, wird die durch die Porenöffnung bedingte Schichtdickenverringerung nicht begrenzt werden können. Als Folge dessen wird dieser Grundtyp der Membranmorphologie mit hoher Wahrscheinlichkeit die Anforderungen an Membranadsorberträgern nicht erfüllen können, da der Anteil an aktiven Membranvolumen zum Gesamtvolumen der Membran zu gering ist.

Im Gegensatz dazu verringert sich die Dicke der PEI-Membranen mit fingerähnlichen Poren (PEI 2) bei DETA-Behandlung in den ersten 50 Minuten nur marginal. Oberhalb dieser Zeitdauer läuft der Polymerabbau aufgrund ihrer Porengeometrie dann jedoch rasch ab, was eine Steuerung des Prozesses in diesem Bereich an Behandlungsintensität in der Praxis nur schwer beherrschbar macht und somit die Reproduzierbarkeit solcher Matrixmembranen sehr eingeschränkt ist. Dennoch ist festzustellen, dass entsprechend den dargestellten Ergebnissen unter den angewandten Behandlungsbedingungen im Bereich von Behandlungszeiten von 30 bis 50 Minuten das Porensystem moderat bis hin zur vollständigen Öffnung der Fingerstruktur realisierbar ist. Wenn folglich die Behandlungszeit sehr präzise eingehalten werden kann, was bei einem kontinuierlichen Prozess möglich ist, bietet dieser Membrangrundtyp eine solide Basis für die Herstellung einer effizienten Adsorbermembran entsprechend dem vorgeschlagenen Herstellungsverfahren.

Die bisherigen experimentellen Daten gaben des weiteren Veranlassung dazu, die Herstellungsbedingungen der Ausgangsmembran grundsätzlich zu modifizieren. Alle hier untersuchten PEI-Ausgangsmembranen wurden mittels Phaseninversionstechnik

---

hergestellt, wobei die Ausfällung des Polymers durch Einwirken eines flüssigen Fällmittels erfolgte. Die Verwendung einer Phaseninversionstechnik, bei der die Fällung durch Fällmitteldämpfe (in diesem Fall die Luftfeuchtigkeit) induziert wird, lieferte bisher überraschenderweise PEI-Flachmembran mit geringer Ausgangswasserpermeabilität. Trotz der damit erforderlichen hohen Behandlungsintensität blieb die Dicke der Membran bei einer Oberflächenmodifizierung mit DETA-Reagenz praktisch konstant, obwohl die behandelte Membran Wasserpermeabilitäten und Porendurchmesser aufweist, die mit den oben beschriebenen Membranen vergleichbar waren. Wenn es gelingt, die Ausgangspermeabilität dieses Membrantyps signifikant zu erhöhen, ist eine ideale Trägermatrix für Adsorbermembranen herstellbar.

Zusammengefasst bietet sich die degradierende Funktionalisierung von PEI-Membranen mit DETA-Reagenz als eine neue Methode zur Herstellung von hoch aminfunktionalisierten Membranen mit Mikrofiltrationseigenschaften aus Ultrafiltermembranen, die leicht mittels einer fällmittelinduzierten Phaseninversionstechnik hergestellt werden können, an. Dies öffnet die Möglichkeit, kostengünstige Membranen für Einmalanwendungen als Membranadsorber, wie es im medizinischen Bereich erwünscht wird, bereitzustellen. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen an verschiedenen PEI-Membranen deuten darauf hin, dass die Ausgangsmorphologie der Phaseninversionsmembran einen Schlüsselparameter zur Optimierung der resultierenden Membrantrenneigenschaften sowie des Herstellungsprozesses darstellt.

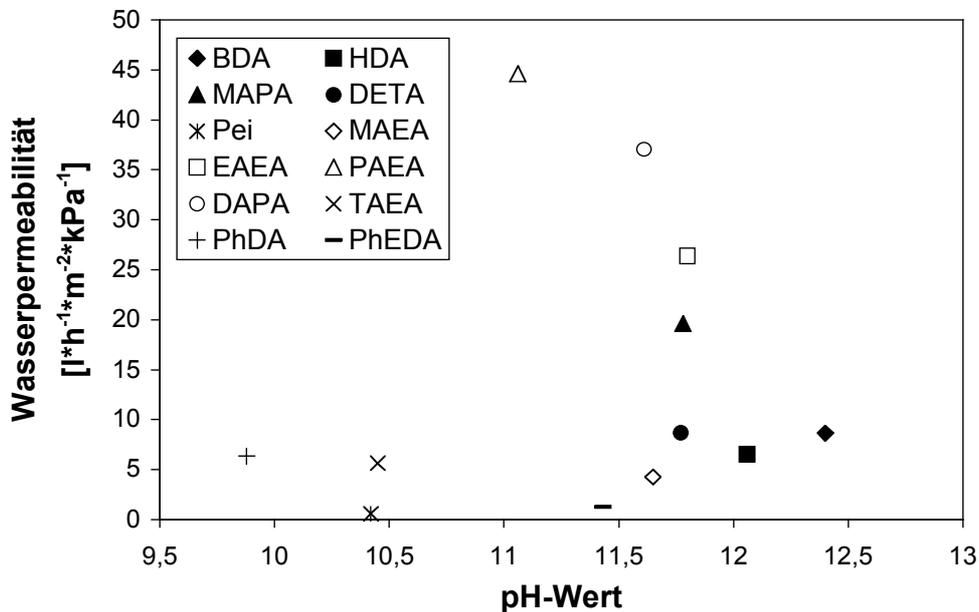
## **6. Untersuchungen zum Mechanismus der Porenöffnung von PEI-Membranen**

Beim Verwenden von aliphatischen Di- oder Triaminen zur heterogenen Modifizierung von PEI-Membranen läuft neben einer Aminfunktionalisierung eine Öffnung des Porensystems ab. Die Funktionalisierung als erster Reaktionsschritt erfolgt durch eine nukleophile Substitutionsreaktion des Amins mit der elektrophilen Carbonylgruppe des Imidrings im PEI. Daraus bilden sich zwei neue Amide: Das eine Amid trägt den Rest des Aminmodifikators, das andere erhält das makromolekulare Polymerrückgrat. Bis zu diesem Zeitpunkt wird die Polymerkette nicht gebrochen. Entsprechend den experimentellen Daten steigt bei längerer Behandlungsdauer die Wasserpermeabilität der Membranen beträchtlich an, was sich darauf schließen lässt, dass das Polymer degradiert wird. Im Kapitel 4.1 wurden drei mögliche Reaktionswege vorgestellt, welche die Öffnung des Porensystems initiieren sollten. In diesem Kapitel werden die experimentell ermittelten Daten ausführlich diskutiert, die eine Öffnung des Porensystems erklären können.

### **6.1. Hydrolyse der Amidgruppen im funktionalisierten PEI**

Ein in Abb. 4-1 dargestellter Reaktionsweg ist die Hydrolyse der Amidgruppen in der funktionalisierten Polymerkette, wodurch die Spaltung der Hauptkette und somit auch der Polymerabbau zustande kommen könnten. Die Amide sind aufgrund der besonderen Fähigkeit des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom, mit der Carbonylgruppe in Resonanz zu treten, etwas reaktionsträge. Dennoch kann die basische Amidhydrolyse in diesem Fall begünstigt werden, da einerseits die Reaktion im wässrigen Medium bei einer relativ hohen Temperatur von 90°C abläuft. Andererseits ist die Reaktionsumgebung durch den vorliegenden Überschuss an Amin stark basisch. Wenn die Amidhydrolyse in Wirklichkeit den Abbau des Polymers auslöst, sollte die Basizität der verwendeten Modifikatorlösungen einen deutlichen Einfluss auf die Wasserpermeabilität der behandelten Membranen ausüben. Je basischer ein Reaktionsmedium ist, um so mehr wird eine Hydrolysereaktion begünstigt, was zu einem höheren Grad an Polymerabbau und letztlich zur höheren Wasserpermeabilität führen sollte. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde der pH-Wert von 4 Gew.-%-igen Behandlungslösungen von unterschiedlichen Aminreagenzien

gemessen, mit denen die PEI 1-Membranen für 10 Minuten modifiziert wurden. Die Daten sind in Abbildung 6-1 als Abhängigkeit der Wasserpermeabilität vom pH-Wert der Behandlungslösung zusammengestellt.



BDA	1,4-Diaminobutan	EAEA	N-Ethylaminoethylamin
HDA	1,6-Diaminohexan	PAEA	N-Propylaminoethylamin
MAPA	N-Methylaminopropylamin	DAPA	N,N-Dimethylaminopropylamin
DETA	Diethylentriamin	TAEA	N,N,N'-Trimethylaminoethylamin
Pei	Polyethylenimin, M <sub>w</sub> : 600-1000 kg/mol	PhDA	m-Phenylendiamin
MAEA	N-Methylaminoethylamin	PhEDA	N-Phenylethylendiamin

Abb. 6-1: Zusammenhang zwischen der Wasserpermeabilität der behandelten PEI 1-Membran und dem pH-Wert der jeweiligen Modifikatorlösungen (c: 4 Gew.%)

Aus dem obigen Diagramm konnte kein Zusammenhang zwischen der Wasserpermeabilität und dem pH-Wert der jeweiligen Aminlösungen festgestellt werden. Die Auftragung der Daten liefert eher ein Streubild, was darauf hinweist, dass die Basizität der verwendeten Modifikatorlösung eine untergeordnete Wirkung auf die Wasserpermeabilität der behandelten Membranen aufweist. Demzufolge kann die Hydrolyse der Amidgruppen im funktionalisierten PEI nicht als dominante Einflussgröße betrachtet werden.

Ein weiteres Indiz dafür, dass eine Hydrolysereaktion nicht dominant die Öffnung des Porensystems bewirkt, lieferten die bereits diskutierten Ergebnisse aus der XPS-Analyse an PEI-Membranen, die mit wässriger DETA-Lösung behandelt wurden (Tabelle 4-3). Bei einer Hydrolyse wird das Amid in eine Carbonsäure überführt. Die

mittels XPS ermittelte Konzentration an Carbonsäure-Kohlenstoffatomen war jedoch viel zu gering, um auf eine Hydrolyse der Amide in der PEI-Kette hinzudeuten.

Basierend auf den Ergebnissen ist die Hypothese, dass die Amidhydrolysereaktion die Hauptursache für den Abbau von PEI darstellt, sehr unwahrscheinlich und kann als Ursache der Porenöffnung ausgeschlossen werden.

## **6.2. Löslichkeitsverhältnis des aminierten Polymers**

Ein zweiter in Betracht kommender Reaktionsweg, der die Öffnung des Porensystems der PEI-Membran verursachen kann, ist die Funktionalisierung der Polymerhauptkette selbst. Bei einer fortschreitenden Funktionalisierung bleibt der makromolekulare Charakter des PEIs erhalten. Ein hoher Funktionalisierungsgrad des Polymers hat jedoch eine veränderte Löslichkeit der Reaktionsprodukte zur Folge. Bei Verwendung von Di-, Tri- oder niedrigmolekularen Polyaminen kann die hoch funktionalisierte PEI-Membran aufgrund der großen Anzahl an polaren Amingruppen im Polymer eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, was die Öffnung des Porensystems bedingen könnte. Im Kapitel 4.3.1 wurde der Amingehalt der mit 4 Gew.-%-igen DETA-Lösungen für unterschiedlichen Behandlungsdauer modifizierten PEI 1-Membranen experimentell bestimmt (Abb. 4-13). Zunächst stieg die Aminkonzentration kontinuierlich an, bis sie sich nach bestimmter Zeitdauer auf einen konstanten Wert ebnete. Aus diesen Daten lässt sich der Funktionalisierungsgrad des Polymers berechnen. Da die Schichtdicke der Funktionalisierungsschicht unbekannt war, wurden die Berechnungen auf die Gesamtmasse an Polymer bezogen. Für den Bereich des Plateaus konnte ein durchschnittlicher Funktionalisierungsgrad von 0,04 pro Monomereinheit bzw. 0,02, bezogen auf die Imidgruppe, berechnet werden. Entsprechend der Bezugsbasis kann davon ausgegangen werden, dass diese Werte unterbestimmt sind. Dennoch kann auf Basis dieser Daten geschlossen werden, dass es unwahrscheinlich ist, dass wasserlösliches Polymer entsteht und somit die Löslichkeit der Reaktionsprodukte die Öffnung des Porensystems verursachen kann.

Bei diesen Berechnungen wurde davon ausgegangen, dass das gesamte verfügbare Polymer homogen funktionalisiert ist, da die funktionalisierte Polymerschicht nicht bekannt war. Um eine Aussage zur Schichtdicke zu erhalten, die tatsächlich bei Verwendung von DETA modifiziert wurde, wurden XPS-Messungen an dichten PEI-Filmen (FPEI) in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel vorgenommen. Dies erlaubt

Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung in einer Schichtdicke bis 7 nm zu erfassen. Für diese Untersuchungen wurden unporöse Eindunstfilme mit einer Dicke von ca. 50 nm aus PEI Ultem® 1000 hergestellt, die anschließend unter den gleichen Bedingungen ( $c_{\text{DETA}}$ : 4 Gew.% in Wasser, 90°C) wie die PEI-Membranen funktionalisiert wurden. Die XPS-Ergebnisse hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung der behandelten Filme sind in Tabelle 6-1 zusammengestellt. Die Zahl in der Probenbezeichnung indiziert jeweils die Dauer der Modifizierung in Minuten.

Tabelle 6-1: Atomare Zusammensetzung der funktionalisierten Schicht von dichten PEI-Filmen, behandelt mit 4 Gew.-%-igen DETA-Lösungen

Probe	„Take-off“ Winkel	C1s [at%]	O1s [at%]	N1s [at%]	Andere [at%]
<b>FPEI-DETA 5</b>	15°	73,8	20,1	6,2	0
	30°	76,3	16,1	7,2	0,4
	45°	79,8	15,1	5,0	0,1
	60°	78,8	14,9	5,9	0,4
	90°	78,5	15,3	6,1	0,1
<b>FPEI-DETA 30</b>	15°	74,2	16,9	8,3	0,6
	30°	74,8	17,2	7,3	0,7
	45°	74,6	16,4	8,4	0,6
	60°	74,1	17,3	8,2	0,5
	90°	76,9	15,3	7,2	0,6
<b>FPEI-DETA 60</b>	15°	73,0	17,0	9,5	0,4
	30°	70,0	15,8	13,9	0,3
	45°	71,5	16,2	11,8	0,6
	60°	72,4	15,4	11,7	0,5
	90°	72,3	15,2	12,0	0,6
<b>FPEI-DETA 240</b>	15°	76,8	13,2	9,9	0
	30°	76,9	13,6	9,5	0
	45°	76,6	13,6	9,8	0
	60°	74,6	14,6	10,8	0
	90°	77,1	12,1	10,8	0

Die Messdaten belegen, dass innerhalb der Messgenauigkeit die chemische Zusammensetzung der untersuchten Filme keine Winkelabhängigkeit aufwies. Es lag eine homogen funktionalisierte Schicht dieser Schichtdicke vor. Damit ist sichergestellt,

dass bei Verwendung von DETA die Funktionalisierung eine Mindestdiefe von 7 nm erreichte. Es handelte sich folglich um keine ausschließlich auf die Oberfläche beschränkte Aminierung. Entsprechend der Erfassungsgrenze von XPS ist es jedoch nicht möglich, die Gesamtdicke der funktionalisierten Schicht zu definieren. In Tabelle 6-2 sind die gemittelten elementaren Zusammensetzungen an der Oberfläche der behandelten Filme sowie die Werte für das die Funktionalisierung charakterisierende C1s/N1s-Verhältnis aufgelistet. Die berechneten Funktionalisierungsgrade, bezogen auf eine Monomereinheit und auf eine Imidgruppe, sind ebenfalls zusammengefasst.

Tabelle 6-2: Gemittelte atomare Zusammensetzung der modifizierten PEI-Filme ( $c_{\text{DETA}}$ : 4 Gew.%)

Probe	C1s [at%]	O1s [at%]	N1s [at%]	C1s/N1s	Funktionalisierungsgrad	
					pro Monomer	pro Imidgruppe
PEI <sub>unbehandelt</sub>	80,8	14,5	4,7	17,2	–	–
FPEI-DETA 5	77,4	16,3	6,1	12,7	0,18	0,09
FPEI-DETA 30	74,9	16,6	7,9	9,5	0,48	0,24
FPEI-DETA 60	71,8	15,9	11,8	6,1	1,24	0,62
FPEI-DETA 240	76,4	13,4	10,2	7,5	0,92	0,46
DETA <sub>berechnet</sub>	53,3	0	46,7	1,1	–	–

Auf Basis dieser Daten ist es möglich, den Funktionalisierungsgrad der PEI-Moleküle in der mit XPS erfassten Schicht zu berechnen. Im Plateaubereich, innerhalb dessen der Amingehalt unabhängig von der Behandlungsdauer ist, erhielt man einen Funktionalisierungsgrad von 1,08, bezogen auf die Monomereinheit bzw. 0,54, bezogen auf die Imidgruppe. Diese Werte weisen in etwa 30-fach höhere Funktionalisierungsgrade in der funktionalisierten PEI-Schicht gegenüber dem auf der Aminbestimmung basierenden Gesamtmassenbezug auf. Betrachtet man diese Funktionalisierungsgrade, so kann die Öffnung des Porensystems auch von der Löslichkeit des recht hoch aminierten PEIs initiiert werden. Eine definitive Festlegung erfordert jedoch weitere experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von PEI entsprechenden Funktionalisierungsgrades im Behandlungsmedium, die im Rahmen dieser Arbeit experimentell nicht mehr realisiert werden konnten. Hierzu sind Funktionalisierungen im präparativen Maßstab mit Amin-Modifikatoren in homogener Phase durchzuführen, die zu Funktionalisierungen, jedoch nicht zur Öffnung des



welche theoretisch eine nukleophile Reaktion eingehen können. Diese Multifunktionalität von DETA kann dazu führen, dass nicht nur ein Aminangriff auf die Carbonylgruppe des Imidrings unter Bildung einer neuen Amidfunktion pro DETA-Molekül stattfindet, sondern auch eine intermolekulare Vernetzung ablaufen kann. Die Reaktion von DETA mit einer weiteren Modellschubstanz, 4,4'-(4,4'-Isopropylidendiphenoxy)bis(N-methyl-phthalimid) (nachfolgend als MPEI bezeichnet, Abb. 6-3) bekräftigte diese Interpretation.

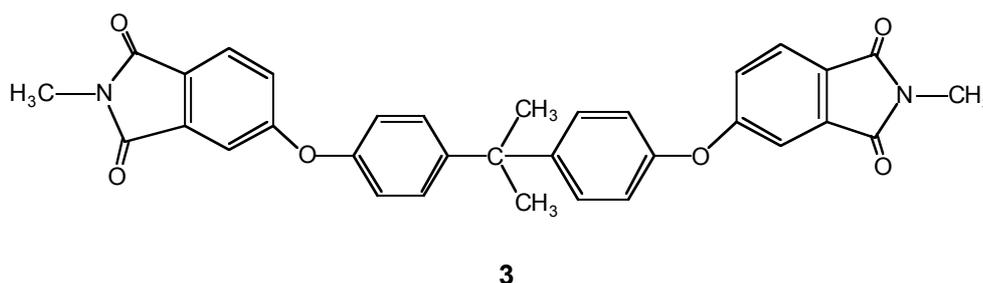


Abb. 6-3: Chemische Struktur der Modellschubstanz MPEI

Auch unter Verwendung von MPEI entstand ein zähes, weißes Agglomerat, das im Wasser, Methanol und DMF unlöslich war, was auf eine Vernetzungsreaktion hindeutete. Die Auftrennung durch standardchromatographische Methoden gelang nicht. Deshalb wurde das Rohprodukt nicht weiter charakterisiert.

Die Ergebnisse gaben den Anlass dazu, weitere experimentelle Untersuchungen der Modelreaktionen unter Verwendung von Diaminen fortzusetzen, die nur über eine aktive Aminfunktion bezüglich der nukleophilen Reaktion mit dem Imid verfügen. Dadurch kann eine intermolekulare Vernetzungsreaktion ausgeschlossen werden. Solches Amin ist unter anderem mit N,N,N'-Trimethylaminoethylamin (TAEA) gegeben, das eine primäre und eine tertiäre Aminfunktion aufweist. Die letztere ist für einen nukleophilen Angriff absolut inert. Man kann folglich davon ausgehen, dass nur das primäre Amin die Reaktion mit dem Kohlenstoffatom des Carbonyls im Imidring eingeht. Das NPP wurde mit einem Äquivalent Aminreagenz TAEA in Wasser umgesetzt. Die Reaktion verlief jedoch sehr langsam und mit einer sehr geringen Ausbeute an Rohprodukt. Deshalb wurde dessen chromatographische Auftrennung nicht durchgeführt. Die Charakterisierung des Rohprodukts erfolgte über eine GC/MS-Analyse. Die jeweiligen Spektren sind im Anhang zu entnehmen. Im GC-Chromatogramm konnten neben den

unreagierten Edukten Spuren von verschiedenen Produkten detektiert werden, deren Strukturen in Abbildung 6-4 dargestellt sind.

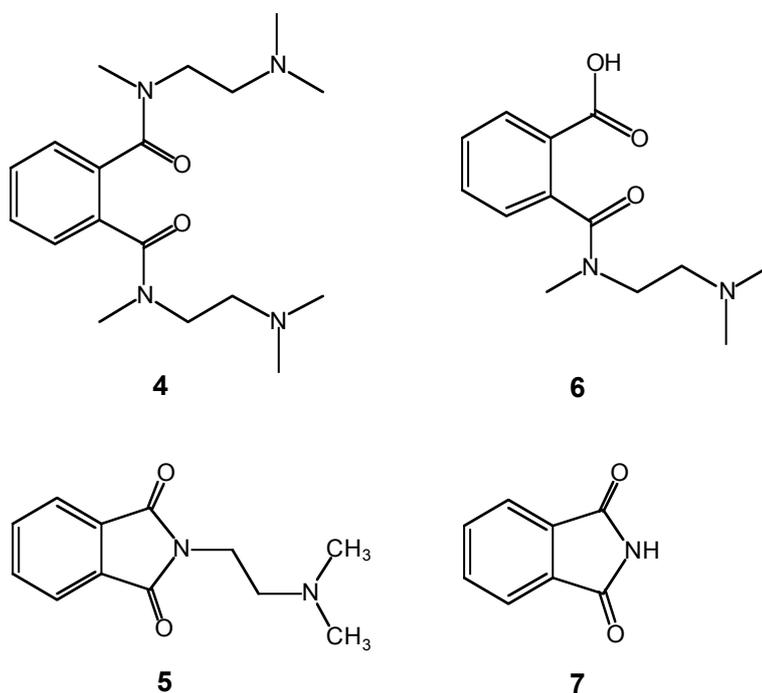


Abb. 6-4: Gefundene Produkte aus der Reaktion von NPP mit TEAE in Wasser

Das Umamidierungsprodukt **4** wies im MS ein Molpeak von 333 auf, was auf das Molekül-Ion  $[M-H]^+$  hindeutet. Das Fragment-Ion bei  $m/z = 262$  entstand durch Abspaltung des stabilen Aminfragments  $[C_4H_{10}N]^+$  aus dem Molekül-Ion. Das Fragment mit 233 ist charakteristisch für die  $\alpha$ -Spaltung des Carbonyl-Sauerstoffes. Bei dieser Reaktion konnte außerdem eine geringe Menge eines Imidisierungsproduktes **5** detektiert werden, die aufgrund der im GC/MS ermittelten Masse von 218 g/mol und nachfolgendem charakteristischen Zerfall identifiziert wurde. Dieses Produkt resultiert aus einer Zwei-Stufen-Reaktion des Aminreagenz. Der erste nukleophile Angriff auf den Imidring lieferte das einfach aminierte Produkt **5a**, das via Imidisierung unter Abspaltung der Methylgruppe des Amins und Anilin in **5** umgewandelt wurde (Abb. 6-5).

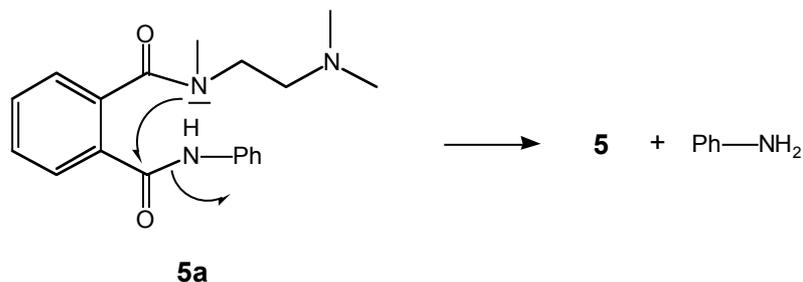


Abb. 6-5: Intramolekularer Aminangriff mit Bildung von Anilin und Imidisierungsprodukt **5**

Dieser Reaktionsweg wird durch die Bildung von Anilin begünstigt, das auch im Rohprodukt detektiert wurde und sich im MS bei einem Molpeak von  $m/z = 93$  zeigte. Außerdem wurde im GC/MS-Spektrum ein Peak mit den Fragment-Ionen bei  $m/z = 205$ ,  $104$ ,  $76$ , und  $58$  registriert, was für die Zerfallsreihe einer aromatischen Carbonylverbindung spricht. Ein detektiertes Fragment bei  $m/z = 205$  könnte durch Verlust von einer COOH-Gruppe aus der Verbindung **6** stammen. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen (in Wasser bei  $92^\circ\text{C}$ ) kann eine Amidhydrolyse von **5a** leicht stattfinden, woraus sich eine Carbonsäure mit der Struktur **6** bilden kann. Die Fragment-Ionen bei  $104$   $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$  und  $76$   $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$  sind charakteristische Fragmente aus 2-substituierten Benzoesäure-Derivaten, was die Vermutung zusätzlich bekräftigt. Ein Peak mit der höchsten Intensität im MS zeigte sich bei  $58$ , was dem typischen Amin-Fragment  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$  aus der Aminreagenz TAEA entspricht. Als letztes konnte das Isoindol-1,3-dion **7** mit dem Molekül-Ion  $[\text{M}+\text{H}]^+$  bei  $m/z = 148$  zugeordnet werden. Diese Verbindung muss aus den Reaktionsprodukten und nicht aus dem Edukt NPP kommen, weil diesem das benötigte Proton zur Bildung fehlt. Die Ergebnisse deuteten an, dass bei dieser Reaktion neben einer doppelten Amidierung des NPPs auch eine Aminfunktionalisierung mit anschließender Imidisierung stattgefunden haben sollten.

Da die heterogene Reaktion von NPP und TAEA in Wasser nur mit einer sehr geringen Ausbeute verlief, wurde in einem weiteren Experiment versucht, die gleiche Reaktion in einem homogenen Medium durchzuführen. Dazu wurde als Lösungsmittel Chloroform eingesetzt, worin das NPP gelöst wurde. Nach der Auftrennung des Rohproduktes mittels Flashsäulenchromatographie (FC) wurden die einzelnen Fraktionen spektroskopisch und über GC/MS charakterisiert. Überraschenderweise bestehen die Fraktionen hauptsächlich aus unreaktiertem NPP und einem Weichmacher in einer relativ großen Menge. Der letztere wurde aus den verwendeten Laborgeräten

bzw. -materialien durch das Lösungsmittel herausgelöst. In einer FC-Fraktion konnte das Imidisierungsprodukt **5**, das im GC/MS-Spektrum ein Molpeak bei  $m/z = 218$  aufwies, zusammen mit Anilin in einer sehr geringen Menge gefunden werden. Offensichtlich bewirkten die homogenen Reaktionsbedingungen keine Verbesserung der Aminreaktion mit NPP trotz des Vorliegens der Edukte in Lösung. Dies lässt die Vermutung zu, dass die sekundäre Amingruppe des Reagenz TAEA durch die Methylgruppe sterisch gehindert ist und demzufolge nicht über ausreichende Reaktivität verfügt. Aus diesem Grund wurde in den folgenden Experimenten als Aminreagenz N,N-Diethylaminoethylamin (DEAE) eingesetzt, das über eine tertiäre und eine primäre Amingruppe verfügt. Durch die Verwendung von DEAE wird gewährleistet, dass einerseits keine Vernetzungsreaktion stattfinden kann, die zu einem komplexen Produktgemisch führt. Andererseits wird die Nukleophilie der an der Reaktion beteiligten primären Amingruppe durch keine sterische Hinderung beeinträchtigt.

Die Behandlung von NPP mit einem Äquivalent DEAE wurde zuerst in Chloroform ausgeführt. Nach der Reinigung mittels FC konnte ein braunes, recht zähes Öl isoliert werden, dessen FAB-MS-Analyse ein Hauptfragment mit der Masse von 390 g/mol lieferte. Diese Verbindung wurde als klassischer Weichmacher, Phthalsäure-diisooctylester identifiziert, der im Massenspektrum den dafür typischen Basispeak bei  $m/z = 149$  zeigte. Als Hauptprodukt der Reaktion konnte ein hellbrauner Feststoff mit einer Masse von 246 g/mol gefunden werden (siehe Anhang). Im GC/MS-Spektrum waren weitere Fragment-Ionen bei  $m/z = 174$ , 160, 104, 86, und 76 festzustellen, was eine typische Zerfallreihe von N-Alkylphthalimiden darstellte. Die Elementaranalyse ergab prozentuale Gehalte von 69.10 % an Kohlenstoff, 11.25 % an Stickstoff sowie 7.35 % an Wasserstoff. Basierend auf diesen Daten und den vorigen Ergebnissen wird eine Verbindung **8** mit folgender Struktur vorgeschlagen (Abb. 6-6):

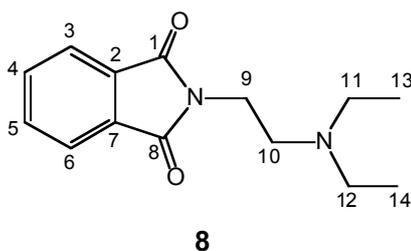


Abb. 6-6: Imidisierungsprodukt **8**, das Hauptprodukt aus der Modelreaktion von NPP mit DEAE

Die ergänzenden spektroskopischen Analysen der Verbindung bestätigten, dass es sich tatsächlich um den 2-(2-Diethylamino-ethyl)isoindol-1,3-dion handelte. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung wurde ein Triplett bei  $\delta = 1.00$  ppm beobachtet, das aus den zusammenfallenden Protonensignalen der beiden Methylgruppen C-13 und C-14 resultiert. Zwei weitere Triplets von Methylenprotonen mit etwas stärkerer Verschiebung zu tieferem Feld ( $\delta = 3.77$  und  $2.72$  ppm) konnten als Protonensignale von jeweils C-9 und C-10 identifiziert werden. Passend dazu gab es ein Signal bei  $2.58$  ppm als Quartett, das zu den Protonen an C-11 und C-12 gehörte. Die dazugehörigen Signale dieser Kohlenstoffatome wurden in den erwarteten Bereichen im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum detektiert. Die Protonen an C-3 bis C-6 zeigten im aromatischen Bereich Multiplett-Signale bei  $7.67$ – $7.86$  ppm, während die Kohlenstoffatome C-2 bis C-7 im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgrund der Molekülsymmetrie nur drei Signale im Bereich von  $123.12$  –  $133.81$  ppm zeigten. Außerdem konnten ein Carbonylsignal bei  $168.39$  ppm festgestellt werden, das von C-1 und C-8 stammte. Aus den vorliegenden Daten konnte die Verbindung **8** eindeutig identifiziert werden. Ferner wurde in einer anderen Fraktion der FC Anilin als Nebenprodukt der Cyclisierung durch den intramolekularen Aminangriff (vgl. Abb. 6.5) gefunden, was den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zur Bildung des Imidisierungsproduktes bestätigt. Ferner wurde im GC-Chromatogramm der Hauptfraktion, wo die Substanz **8** zum größten Teil erschien, eine weitere Verbindung detektiert, deren Molpeak im MS-Spektrum bei  $m/z = 218$  erschien (s. Anhang). Da man in den NMR-Spektren der Fraktion keine Signale beobachtete, die sich von den Signalen der Verbindung **8** unterschieden, müsste dieses Nebenprodukt eine ähnliche Struktur wie **8** aufweisen. Basierend auf der durch MS-Analyse detektierten Molmasse von  $218$  g/mol wird die Verbindung **9** mit folgender Struktur vorgeschlagen (Abb. 6-7), die auch aus einer Imidisierungsreaktion unter Abspaltung einer Ethylgruppe des Amins resultierte.

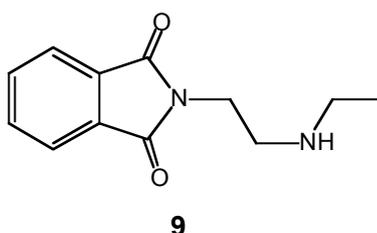


Abb. 6-7: Detektiertes Nebenprodukt aus der Reaktion NPP und DEAE

Weitere analytische Techniken zur eindeutigen Identifizierung der Substanz konnten nicht durchgeführt werden, da sie von dem Hauptprodukt **8** chromatographisch nicht mehr auftrennbar war. Außerdem konnte sie nur in einer sehr geringen Menge isoliert werden (laut GC in einem Verhältnis von 1:35 zu der Verbindung **8**).

Die Reaktion der Modellschubstanz NPP mit einem Äquivalent DEAE wurde ferner im wässrigen Medium untersucht. Die Reaktion lieferte eine braune Lösung als Rohprodukt, das durch Trocknen unter vermindertem Druck bei 50°C sublimierte. Hellbraunes Sublimat konnte isoliert werden, das anschließend mittels NMR- und GC/MS-Analyse als das Isoindol-1,3-dion **8** charakterisiert wurde. Die Verbindung liegt aufgrund der Sublimation in einer ausgezeichneten Reinheit vor. Die Ergebnisse belegen, dass unabhängig von dem verwendeten Lösungsmittel die Verbindung **8** als Hauptprodukt erhalten wurde. Es lässt sich daraus schließen, dass auch im wässrigen Medium das primäre Amin von DEAE den Imidring im NPP zuerst angreift. Dies führt zur Bildung von N-(2-Diethylaminoethyl)-N'-phenylphthalamid. In der zweiten Stufe greift das freie Elektronenpaar des Stickstoffs des neu gebildeten Amids die Carbonylgruppe intramolekular an, was schließlich ein N-Alkylamin-substituiertes Phthalimid erzeugt. Dabei wird das Anilin unter Adsorption eines Protons vom wässrigen Medium abgespalten.

Diese Modellreaktion wurde außerdem anhand einer Computer-Modellberechnung mit dem Programm ADF (Amsterdam Density Functionality) modelliert, wobei folgende Randbedingungen angewendet wurden: Ein Molekül NPP wurde mit einem Molekül DEAE in Wasser bei 90°C umgesetzt<sup>161</sup>. Die Daten der Modellberechnung belegen, dass das Imidprodukt **8** aufgrund einer negativen Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  von  $-4,07$  kJ/mol mit hoher Wahrscheinlichkeit gebildet wird. Dies steht im Einklang mit dem experimentell ermittelten Ergebnis.

Zur weiteren Untersuchung des Abbaumechanismus wurde die obige Reaktion unter Verwendung der Modellschubstanz MPEI **3** (Abb. 6-3) und zwei Äquivalenten DEAE unter der gleichen Bedingung ausgeführt. Die Reaktion lieferte eine trübe, weiße Lösung, deren feste Inhaltsstoffe sich durch Filtration nicht vollständig abtrennen ließen. Nach Abrotieren konnte glänzender, gelber Feststoff isoliert werden, der allerdings in gängigen Lösemitteln unlöslich und deshalb mittels FC nicht auftrennbar war. Die spektroskopischen Analysen des Rohproduktes in DMSO-d<sub>6</sub> deuteten jedoch darauf

hin, dass neben den nicht umgesetzten Edukten die Verbindung **10** (Abb. 6-8) im Rohprodukt enthalten ist.

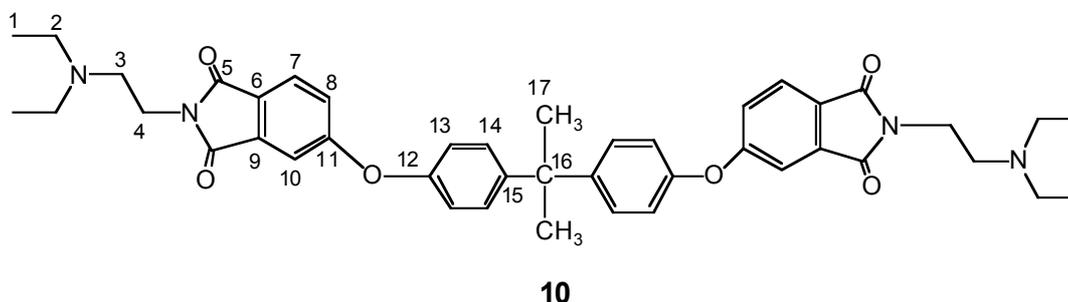


Abb. 6-8: Imidisierungsprodukt aus der Reaktion von MPEI mit DEAE in Wasser

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wiesen die Protonen an C-1 und C-2 erwartungsgemäß jeweils ein Triplett bei 0.89 ppm und ein Quartett bei 2.49 ppm auf. Zwei weitere Triplets von den C-3 und C-4 Protonen konnten mit etwas stärkerer Verschiebung ( $\delta = 2.52$  und 3.60 ppm) durch ihre unmittelbare Nachbarschaft zum Stickstoff zugeordnet werden. Ferner wurde ein eindeutiges Duplett bei 7.87 ppm detektiert, das dem Protonsignal des C-7 zugeordnet wurde. Die Protonen an C-8, C-10, C-14 fielen als Multipllett im Bereich 7.26-7.39 zusammen, während das Proton an C-13 als Duplett bei 7.09 ppm erschien. Die Methylgruppe C-17 konnte durch ein Singulettsignal bei 1.71 ppm im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkannt werden. Das dazugehörige Kohlenstoffsignal wurde im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 30.46 ppm beobachtet. Ein Kohlenstoff-Carbonylsignal bei 167.16 ppm sowie zwei Signale von an Sauerstoff benachbarten Kohlenstoffatomen (C-11 und C-12) bei 162.49 und 152.23 ppm wurden ebenfalls detektiert, welche in Übereinstimmung mit der Struktur **10** sind. Somit konnte das Imidisierungsprodukt aus der Reaktion der zweiten Modells substanz MPEI mit DEAE identifiziert werden.

Wie bereits im Kapitel 4 beschrieben, wird die Carbonylgruppe des Imidrings im PEI bei einer Behandlung mit einem aliphatischen Amin nukleophil angegriffen, woraus ein Polyamidimid, das erste Funktionalisierungsprodukt, gebildet wird. Weitere Behandlungszeit verursacht einen möglichen Polymerabbau, der im Falle einer Membranbehandlung zur Öffnung des Porensystems führt. Die Ursache für die Polymerdegradierung liegt im Bruch der PEI-Hauptkette begründet. Entsprechend den bisher ermittelten Ergebnissen aus den Modelreaktionen, spielt dabei die Imidisierungsreaktion eine signifikante Rolle. Außerdem gab es Anzeichen dafür, dass

auch eine Umamidierungsreaktion stattfinden kann, obwohl sie eher untergeordnet ist, da Umamidierungsprodukte bisher nur in Spuren detektiert werden konnten.

Um die hypothetischen Reaktionswege zum Polymerabbau zu überprüfen, wurde letztlich das Polymer in Form von PEI-Flocken (Abb. 6-9) mit einem Überschuss an Amin DEAE in Wasser bei 90°C zur Reaktion gebracht. Die Reaktion lieferte nach 5 Tagen einen braunen schwerlöslichen Rückstand als Rohprodukt.

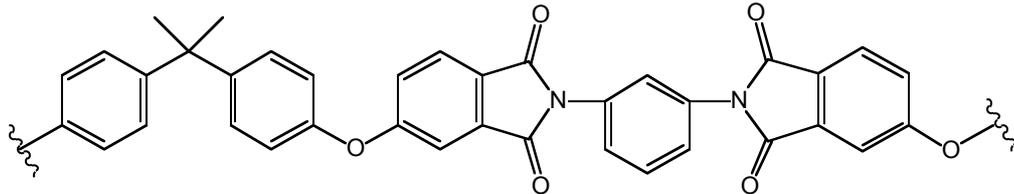


Abb. 6-9: Verwendetes Polyetherimid (PEI)

Nach der Reinigung des Rohprodukts mittels FC konnte festgestellt werden, dass auch die Reaktion von DEAE mit dem PEI-Polymer das 2-(2-Diethylaminoethyl)-isoindol-1,3-dion **8** als Hauptprodukt und die Verbindung **9** als Nebenprodukt erzeugte, die jeweils anhand ihrer Retentionszeiten und Molmassen von jeweils 246 g/mol und 218 g/mol sowie derer charakteristischen Signale in NMR-Spektren identifiziert wurden. Dieser Befund gab einen eindeutigen Hinweis darauf, dass bei der PEI-Membranbehandlung mit Aminen die Imidisierungsreaktion die Hauptursache für die Degradierung darstellt. Durch Bildung von den Imidisierungsprodukten wird das Polymerrückgrat gespalten und somit der Polymerabbau initiiert. Des Weiteren gab es im GC der Fraktionen sehr kleine Signale entsprechender Größenordnung, die für das Entstehen der Substanz **11** mit einer Molmasse von 334 g/mol sprechen (Abb. 6-10).

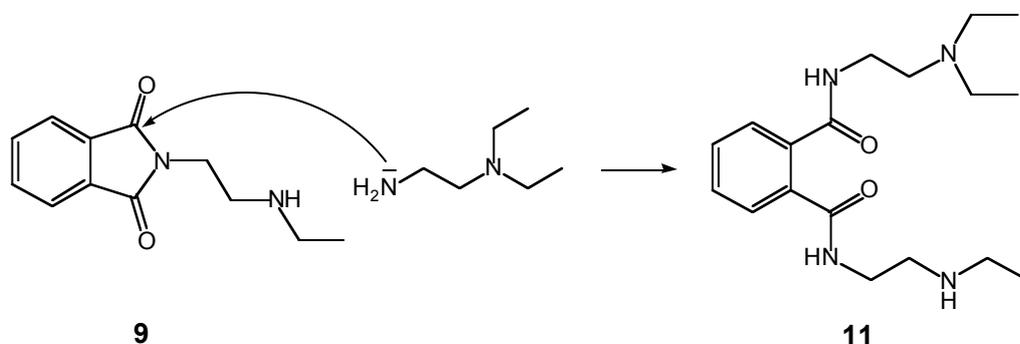


Abb. 6-10: Reaktion des überschüssigen Amins mit dem Nebenprodukt **9** zur Bildung des Phthalamids **11**

Die Verbindung **11** entstand wahrscheinlich aus einer weiteren Reaktion des Nebenproduktes **9** mit dem Amin DEAE, das im Überschuss vorlag. Sie konnte aber nur in Spuren bei der GC/MS-Analyse detektiert werden. Außerdem konnte ein Fragment-Ion bei  $m/z = 194$  im MS-Spektrum entdeckt werden, was auf die Struktur von Isopropylidenediphenyl-Radikalion, ein Fragment vom PEI, hindeutete. Weitere Fraktionen der FC konnten leider nicht eindeutig charakterisiert werden, da sie aus vielen Substanzgemischen bestanden, die nicht weiter auftrennbar sind.

Bei der Reaktion von PEI mit überschüssigem Amin DEAE ist eine Umamidierungsreaktion jedoch nicht auszuschließen, obwohl die Produkte nicht direkt isoliert werden konnten. Es ist durchaus möglich, dass wegen dem Vorhandensein desamins im Überschuss zuerst die zweifach amidierte Verbindung als Zwischenprodukt gebildet wird (Abb. 6-11). Diese reagiert aber über eine intramolekulare Cyclisierung unter Bildung des Imidproduktes **8** weiter.

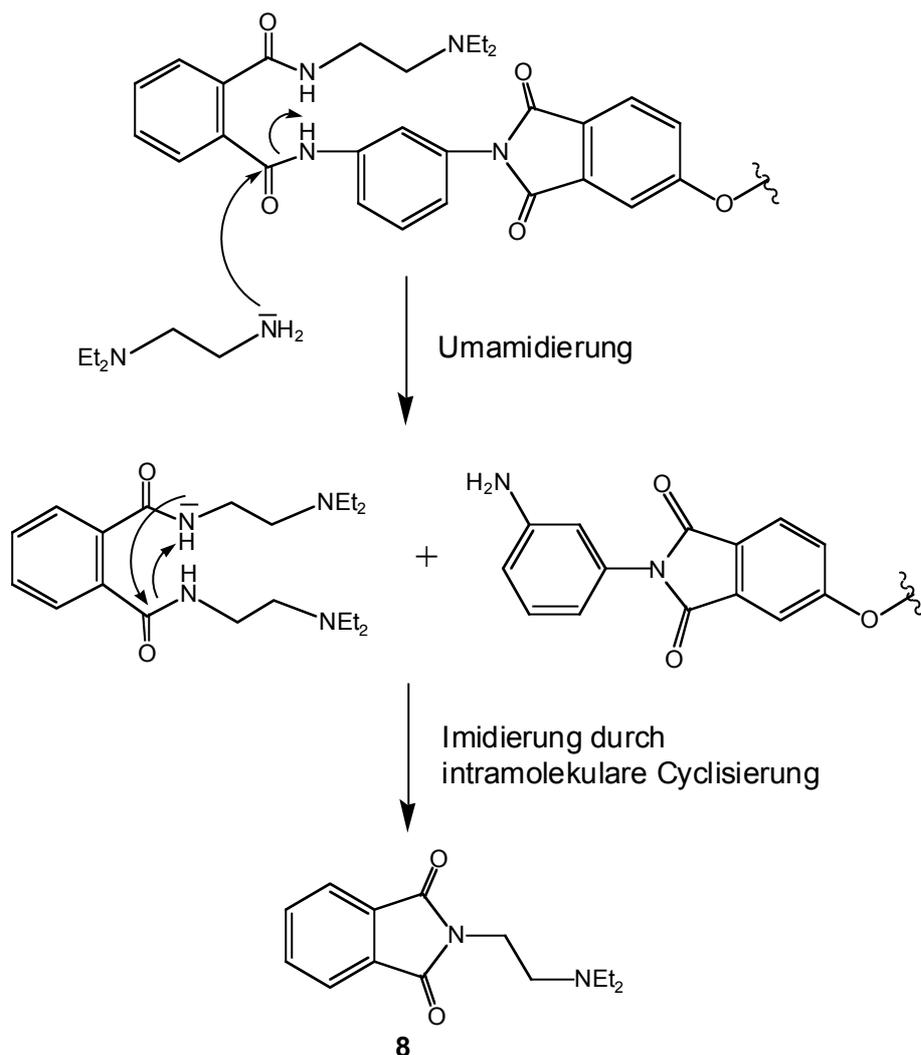


Abb. 6-11: Reaktionsschema zur Bildung von Imid **8** aus dem Umamidierungsprodukt

---

Basierend auf den Ergebnissen aus den Untersuchungen zum Abbaumechanismus von PEI bei einer Behandlung mit aliphatischem Amin und deren Interpretationen lässt sich schließen, dass die Öffnung des Porensystems sowohl durch das Löslichkeitsverhalten des hoch aminierten Polymers als auch über die Imidisierungs- bzw. Umamidierungsreaktion hervorgerufen werden kann. Der erste Weg bedingt nicht zwangsweise einen Polymerabbau. Imidisierungs- bzw. Umamidierungsreaktionen führen zur Kettenspaltung und verbessern die Löslichkeit des aminierten Materials. Im Ergebnis beider möglichen Ursachen, mit hoher Wahrscheinlichkeit einer Kombination beider Wege, wird das Porensystem der mit DETA behandelten Membranen geöffnet, als deren Folge ein Ultrafilter unter Funktionalisierung in einen Mikrofilter umgewandelt werden kann. Eine Hydrolysereaktion als Ursache der Porenöffnung, die auch zum Kettenbruch führt, kann nach den vorliegenden Daten ausgeschlossen werden. Eine weitere Eingrenzung möglicher Ursachen der Porenöffnung erfordert weitere experimentelle Untersuchungen, insbesondere zur Löslichkeit von PEI-Produkten mit unterschiedlichem Aminierungsgrad, um eine Wichtung der Einflussgrößen Löslichkeit und Polymerabbau vornehmen zu können.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Entwicklung einer neuen, kostengünstigen Affinitätsmembran, die im medizinischen Bereich der Apheresetechnologie anwendbar ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit kommerziell erhältliche Flachmembran mit Ultrafiltrationseigenschaften auf Basis von Polyetherimid (PEI) Ultem<sup>®</sup> 1000 untersucht. Entsprechend den Anforderungen für einen Einsatz in der Apherese sind Membranträger mit Mikrofiltrationstrennprofil erforderlich. Um diese Forderung zu erfüllen, wurde die Membran an der aktiven Seite modifiziert, so dass das Porensystem der Membran geöffnet wurde und möglichst viele kovalent gebundene funktionelle Gruppen eingeführt wurden, an die der Affinitätsligand direkt bzw. über einen Spacer gebunden werden kann. Als Methode zur Oberflächenfunktionalisierung der Membran wurde eine kontrollierte nasschemische Umsetzung verwendet. Zunächst wurden Screening-Untersuchungen mit chemisch unterschiedlichen Modifikatoren durchgeführt, um ein geeignetes Funktionalisierungsreagenz zu ermitteln. Es zeigte sich, dass bei Verwendung des Amins DETA die Permeationseigenschaften der PEI-Membran in der gewünschten Weise beeinflusst werden konnten. Der Prozess der Porenöffnung wurde durch REM-Aufnahmen und porometrische Messungen nachgewiesen. Poren mit Durchmessern von 0,5  $\mu\text{m}$ , die für Mikrofiltermembranen charakteristisch sind, konnten detektiert werden. Die Modifizierung mit DETA ist demnach mit einem Übergang der Trenneigenschaften der behandelten PEI-Membran vom Ultrafiltrations- in den Mikrofiltrationsbereich verbunden. Atomkraftmikroskopische Untersuchungen ergaben Aussagen zur Topologie der Membranoberflächen. Es wurde ein gegenüber der Ausgangsmembran deutlich erhöhter Wert für die Oberflächenrauigkeit der behandelten Membran beobachtet, was auf Höhenunterschiede zurückzuführen ist, die durch die Funktionalisierung hervorgerufen wurden. Bei längerer Behandlungsdauer und folglich höherer Behandlungsintensität war diese Eigenschaftsveränderung stärker ausgeprägt. Jedoch waren keine Strukturfehler, wie Risse oder Löcher im analysierten Oberflächenbereich der Membranen detektierbar. Ferner war eine hoch geordnete, treppenartige Schichtstruktur auf der Membranoberfläche zu erkennen. Die chemischen Untersuchungen zeigten, dass durch die DETA-Behandlung das Polyetherimid zu Polyamidimid umgesetzt wird. Das letztere ist von Schichtstrukturen in den geordneten Bereichen geprägt, was hier auch beobachtet wurde.

Neben einer Öffnung des Porensystems wurden bei der DETA-Behandlung Amingruppen an die Oberfläche von Membransubstraten kovalent gebunden. PEI-Membranen mit hohem Amingehalt von bis auf  $320 \text{ nmol/cm}^2$  konnte laut Farbstoffassay mit der angewandten Modifizierungsmethode erzeugt werden. Es steht damit eine hohe Anzahl an Funktionalgruppen zur Verfügung, die eine Verankerung von Spacern bzw. Liganden ermöglicht. Verbunden mit der Einführung dieser polaren Amingruppen wurde der Kontaktwinkel im Vergleich zu der unbehandelten, hydrophoben PEI-Membran verringert, was auf eine bessere Wasserbenetzbarkeit der behandelten Membranen hindeutete. Diese erhöhte Hydrophilie wirkt einer möglichen unspezifischen Proteinadsorption entgegen und lässt erwarten, dass der Einsatz einer so funktionalisierten Membran bei Affinitätstrennungen durch den Liganden und nicht durch den Polymeruntergrund bestimmt wird. Außerdem wiesen die mit DETA funktionalisierten Membranen einen gegenüber der Ausgangsmembran deutlich verminderten Wert für die Hysterese. Dies spricht für eine homogene Verteilung der Amingruppen an der Membranoberfläche.

Den Nachweis für die kovalente Bindung der eingeführten Amingruppen lieferten spektroskopische Analysen. Die Daten der FT-IR-Spektroskopie verdeutlichen die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung in den behandelten PEI-Membranen. Mit zunehmender Behandlungsdauer nahmen die Absorptionsintensitäten der Imidbanden ab, während die Intensitäten von Amidbanden anstiegen. Die XPS-Messungen wiesen das Vorhandensein von Amidkomponenten neben den Imidgruppen sowie erhöhte Werte für Aminkonzentration bei der modifizierten Probe nach.

Wie sich im Rahmen dieser Arbeit herausstellte, verursacht die Modifizierung mit DETA nicht nur eine Aminierung, sondern auch einen Verlust an Polymermaterial. Das letztere geht aus den REM-Querschnittaufnahmen der behandelten Membranen deutlich hervor. Mit höherer Behandlungsintensität (längere Behandlungszeit, höhere Modifikatorkonzentration) verringert sich die Dicke der Polymerschicht auf der Membran. Bei extremer Behandlungsintensität wurde das gesamte PEI-Polymer entfernt, so dass schließlich nur noch das Polyester-Vlies vorhanden war. Eine höhere Modifikatorkonzentration beeinflusst den Mechanismus der PEI-Modifizierung nicht, sondern lediglich die Geschwindigkeit der Porenöffnung steigt mit höherer Konzentration an. Durch Bestimmung der Trennkurven der Ausgangsmembran und der mit DETA behandelten Membranen konnte ein Übergang der Trenneigenschaften vom Ultrafiltrations- in den Mikrofiltrationsbereich nachgewiesen werden.

Überraschenderweise ist die Steilheit der Trennkurven der unter optimalen Bedingungen modifizierten PEI-Membranen vergleichbar mit der von den kommerziellen Mikrofiltern. Dies deutet darauf hin, dass die DETA-Behandlung ein durchaus geeignetes nasschemisches Verfahren für PEI-Membranmodifizierung darstellt, was eine hohe Reproduzierbarkeit erwarten lässt. Der Einsatz einer solchen Technik dürfte für spätere Anwendungen von großem Interesse sein, da die PEI-Modifizierung mit DETA in einem kontinuierlich geführten Prozess technisch leicht zu realisieren ist. Damit kann mittels dieser Methode ein wichtiger Beitrag zur Herstellung eines neuen Matrixmaterials für Affinitätsmembranen erreicht werden.

Wie bereits erwähnt, bewirkt die PEI-Modifizierung unter Verwendung von DETA zwar einen Übergang der Porengröße vom Ultrafilter- zum Mikrofilterbereich, was jedoch mit einer nicht zu vernachlässigenden Reduzierung der Polymerschicht auf dem Trägermaterial verbunden ist. Ein derartiger Verlust an Polymer sollte durch eine verkürzte Behandlungsdauer begrenzt werden können. Mögliche Wege, welche die Behandlungszeit bei vergleichbarer Porenöffnung verkürzen, sollten mit einer höheren Ausgangspermeabilität bzw. größeren mittleren Porendurchmessern sowie einem höheren Grad an Membranasymmetrie gegeben sein. Deshalb wurden im zweiten Teil der Dissertation zwei weitere asymmetrische PEI-Flachmembranen mit einerseits unterschiedlicher Morphologie (verändertem Asymmetriegrad) und andererseits höherer Ausgangswasserpermeabilität hinsichtlich Porenöffnung untersucht. Es zeigte sich, dass durch das Vorhandensein größerer Porendurchmesser der Ausgangsmembran die DETA-Behandlung im interessanten Bereich der Porenöffnung das Porenöffnungsverhalten angleicht. Eine erwähnenswerte Verringerung der PEI-Schichtdickenreduktion konnte dennoch nicht erreicht werden. Dazu sind offensichtlich die Unterschiede der beiden Ausgangsmembranen zu gering. Somit gelang die Begrenzung der Schichtdickenreduktion bei PEI-Membranen mit Schaumstruktur trotz höherer Ausgangspermeabilität nicht. Dieser morphologische Grundtyp ist folglich für dieses Verfahren der Herstellung von Mikrofiltern nur geeignet, wenn gleichzeitig die Permeabilität der Ausgangsmembran und der Asymmetriegrad in der Substruktur unter der Aktivschicht signifikant erhöht werden kann. Wenn dies gelingt, stehen sehr effektive und gleichmäßig durchströmbare Membranträger zur Verfügung.

Ein anderes Verhalten resultierte für den zweiten morphologischen Grundtyp, eine PEI-Flachmembran mit fingerartiger Porenstruktur. Im Gegensatz zum schaumartigen

Grundtyp beobachtete man bei diesem Membrantyp nur eine marginale Schichtdickenverringering in den ersten 50 Minuten der DETA-Behandlung. Oberhalb dieser Zeitdauer war dann allerdings eine rasche Schichtdickenreduktion zu beobachten. Der genannte Zeitpunkt dieser schnellen Schichtdickenreduktion liegt oberhalb des Zeitpunktes, an dem die Fingerporen bereits geöffnet sind und somit eine weitere Behandlung nicht erforderlich ist. Basierend auf den ermittelten Ergebnissen sollte es somit möglich sein, im Bereich von Behandlungszeiten von 30 bis 50 Minuten das Porensystem der Membran ohne eine beachtliche Reduzierung der Polymerschichtdicke zu öffnen. Dies erfordert jedoch eine hohe Konstanz in den Behandlungsbedingungen, um die gewünschte Struktur auch reproduzierbar einstellen zu können. Da bei einem kontinuierlichen Prozess eine präzise Behandlungszeit durchaus realisierbar ist, könnte sich die Verwendung solches Membrantyps für die Herstellung von Adsorbermembranen mit der hier beschriebenen Modifizierungsverfahren als effizient erweisen. Ein etwas überraschendes Porenöffnungsverhalten wies eine Membran mit zellulärer Morphologie auf, die nicht Gegenstand der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit war. Bei der Herstellung der Membran wurde die Phaseninversion im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Membranen mittels Fällmitteldampf induziert. Diese PEI-Membran wies eine sehr geringe Ausgangswasserpermeabilität auf. Trotz der damit erforderlichen hohen Behandlungsintensität konnte mittels DETA-Behandlung das Porensystem dieses Membrantyps so weit geöffnet werden, dass vergleichbare Werte für die Wasserpermeabilität und den Porendurchmesser resultierten. Dennoch blieb die Dicke der Membran annähernd konstant. Wenn es gelingt, die Ausgangspermeabilität dieses Membrantyps signifikant zu erhöhen, ist eine ideale Trägermatrix für Adsorbermembranen herstellbar.

Die Ergebnisse der Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die Ausgangsmorphologie der Phaseninversionsmembran einen Schlüsselparameter bei der Optimierung der resultierenden Membrantrenneigenschaften sowie des Herstellungsprozesses darstellt. Entsprechend den Ergebnissen kann man schließen, dass das Amin DETA durch seinen funktionalisierenden und gleichzeitig porenöffnenden Charakter ein effektives Reagenz für Modifizierung von PEI-Membranen darstellt. Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren kann als eine neue Methode zur Herstellung von hochgradig aminfunktionalisierten Membranen mit Mikrofiltrationseigenschaften aus leicht herstellbaren Ultrafiltermembranen angesehen

werden. Es eröffnet somit die Möglichkeit, kostengünstige Membranen für Einmalanwendungen als Membranadsorber bereitzustellen, wie es im medizinischen Bereich erwünscht wird.

Im dritten Teil der Arbeit wurde der Mechanismus der Porenöffnung der PEI-Membran untersucht. Es wurden drei mögliche Reaktionswege diskutiert, welche die Öffnung des Porensystems initiieren können. Der erste hypothetische Reaktionsweg ist die Hydrolyse der Amidgruppen in der funktionalisierten Polymerkette, wodurch die Hauptkette gespalten und somit auch die Polymerdegradierung hervorgerufen werden könnte. Wenn dieser Weg real ist, so sollte eine stärkere Basizität der eingesetzten Modifikatorlösung zu einem höheren Grad an Polymerabbau führen, was schließlich einen erhöhten Wert für die Wasserpermeabilität der jeweiligen Membran zur Folge haben muss. Die Daten belegen jedoch, dass der pH-Wert bzw. die Basizität nur eine marginale Wirkung auf die Wasserpermeabilität ausübt, was darauf hinweist, dass die Hydrolyse bei dem Porenöffnungsprozess nicht dominant ist. Ein weiteres Indiz dafür lieferten die Daten der XPS-Analyse. Bei der Hydrolyse der Amidgruppen im funktionalisierten PEI werden Carbonsäuren gebildet, die anhand von XPS-Messungen detektierbar sein sollten. Die gemessene Konzentration an Carbonsäure-Kohlenstoffatomen in der behandelten PEI-Membran war jedoch viel zu gering, um auf diese mögliche Reaktion in der PEI-Membran hinzudeuten. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Amidhydrolysereaktion keine Hauptursache der Öffnung des Porensystems der PEI-Membran darstellen kann.

Ein zweiter möglicher Reaktionsweg, der die Porenöffnung hervorrufen kann, ist der fortschreitende Funktionalisierungsgrad, der zu einem hohen Aminierungsgrad in der Polymerhauptkette führt. Bei dieser Reaktion wird die Löslichkeit der Reaktionsprodukte aufgrund der großen Anzahl an polaren Amingruppen im Polymer verändert. Der makromolekulare Charakter des funktionalisierten Polymers bleibt jedoch erhalten. Um die Hypothese zu überprüfen, wurden die atomare Zusammensetzung von dichten PEI-Filmen, die mit DETA unter der gleichen Bedingungen wie bei Membranen behandelt wurden, anhand von Daten der XPS-Messungen bei unterschiedlichem Einstrahlwinkel ermittelt. Die Messdaten zeigten, dass bis eine Schichtdicke von 7 nm eine homogen funktionalisierte Schicht vorlag. Basierend auf diesen Daten konnte ein relativ hoher Funktionalisierungsgrad von 1,08, bezogen auf eine Monomereinheit, berechnet werden. Dieser hohe Funktionalisierungsgrad ist mit Sicherheit mit einem veränderten

Löslichkeitsverhalten verbunden. Es ist folglich beim derzeitigen Bearbeitungsstand nicht auszuschließen, dass der Prozess der Porenöffnung ursächlich durch die mit fortschreitender Funktionalisierung veränderten Löslichkeitsverhältnisse des hochgradig aminierten PEIs initiiert wird. Eine definitive Festlegung erfordert weitere experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von PEI mit entsprechendem Funktionalisierungsgrad im Behandlungsmedium. Hierzu sollte eine Aminmodifizierung des PEIs unter Verwendung einer funktionalisierenden, aber nicht abbauenden Diaminreagenz in homogener Phase durchgeführt werden, so dass ein möglicher Einfluss eines Kettenbruchs durch Abbaureaktionen begrenzt wird. Außerdem soll das einzusetzende Amin zumindest eine tertiäre Amingruppe besitzen, um Vernetzungsreaktionen zu vermeiden. Entsprechend den Resultaten dieser Arbeit sollte N,N-Dimethyl-1,4-phenylendiamin in hochreiner Form ein geeignetes Funktionalisierungsreagenz sein. Die synthetisierten Produkte unterschiedlichen Funktionalisierungsgrades sind anschließend hinsichtlich ihrer Löslichkeit in der DETA-Behandlungslösung zu bewerten. Zusammengefasst deuten die bisher gewonnenen experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass die Löslichkeitsverhältnisse des hoch funktionalisierten PEIs eine der signifikanten Ursachen für die Öffnung des Porensystems sein kann. Es sind jedoch weitere experimentelle Untersuchungen erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr realisiert werden konnten.

Der Porenöffnungsprozess kann ferner von einer Umamidierungsreaktion initiiert werden. Nach einem ersten Angriff des Aminmodifikators auf den Imidring werden zwei Amide gebildet, die einerseits die Aminfunktion tragen und andererseits das makromolekulare Rückgrat aufrechterhalten. Anschließend kann das überschüssige Amin mit der letzteren Amidgruppe via Umamidierung reagieren. Dabei wird die Hauptkette des PEIs gespalten und ein Polymerabbau hervorgerufen, der zu niedermolekularen Produkten mit erhöhter Löslichkeit im Behandlungsmedium führt. Als Folge dessen wird das Porensystem geöffnet.

In dieser Arbeit wurde zunächst anhand zwei Modellverbindungen untersucht, ob die Umamidierung bei einer Aminbehandlung tatsächlich stattfindet. Amine mit mindestens einer tertiären Amingruppe erwiesen sich bei der Modellreaktion als geeignete Reagenzien, da dadurch eine Vernetzungsreaktion vermieden werden konnte. Aus der Reaktion der ersten Modellsubstanz NPP mit unterschiedlichen Aminen konnten neben Spuren von Umamidierungsprodukten das 2-(2-Diethylaminoethyl)isoindol-1,3-dion **8**

als Hauptprodukt und 2-(2-Ethylaminoethyl)-isoindole-1,3-dion **9** als Nebenprodukt eindeutig identifiziert werden. Beide Verbindungen entstanden aus einer Zwei-Stufen-Reaktion des Amins. Im ersten Schritt wurde der Imidring von dem nukleophilen Amin angegriffen und ein Phthalamid gebildet. Im zweiten Schritt cyclisierte das Phthalamid unter Abspaltung von Anilin und das Imidisierungsprodukt wurde erhalten. Durch die Bildung von Anilin wird dieser Reaktionsweg deutlich begünstigt. Die Aminreaktion mit der zweiten Modellsubstanz MPEI lieferte ebenfalls ein Imidisierungsprodukt, das im Rohprodukt mittels spektroskopischer Analysen detektiert werden konnte. Entsprechend diesen Ergebnissen sollte bei einer Aminbehandlung von PEI die Imidisierungsreaktion eine signifikante Rolle spielen. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um eine Reimidisierung zum ursprünglich vorhandenen Polyimid, sondern um eine Imidisierung unter Einbindung des Aminmodifikators. Durch die Bildung von Imidisierungsprodukten wird die Polymerhauptkette gespalten und somit die Polymerdegradierung initiiert, was letztendlich die Öffnung des Porensystems bei der PEI-Membran zur Folge haben kann. Ferner gab es Anzeichen dafür, dass auch eine Umamidierungsreaktion stattfinden kann, obwohl sie eher untergeordnet ist, da die Umamidierungsprodukte bisher nur in Spuren detektiert werden konnten. Diese Interpretation des Porenöffnungsprozesses wurden schließlich durch die Reaktion des PEI-Polymers mit dem Amin DEAE bestätigt, bei der die Verbindungen **8** und **9** isoliert und nachgewiesen wurden. Zudem konnten anhand GC-Messungen Spuren von Umamidierungsprodukt bei dieser Reaktion detektiert werden.

Basierend auf den Resultaten der Untersuchungen zum Abbaumechanismus von PEI kann man darauf schließen, dass bei der PEI-Membranbehandlung mit aliphatischem Amin eine Hydrolysereaktion, die zum Polymerkettenbruch führt, als Ursache für die Porenöffnung ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz stellen sowohl das Löslichkeitsverhalten des recht hoch aminierten Polymers als auch die Imidisierungs- bzw. Umamidierungsreaktion die Hauptursachen für die Öffnung des Porensystems dar. Die Kombination beider möglichen Wege führt letztendlich über die veränderten Löslichkeitsverhältnisse des hoch aminierten bzw. kurzkettigen Polymers zur erhöhten Permeabilität bzw. größeren Porendurchmesser der Membran.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1. Material

#### 8.1.1. PEI-Flachmembranen

- Als PEI wurde das Polymer Ultem<sup>®</sup> 1000 der Firma General Electric, USA eingesetzt. Die PEI-Ausgangsmembranen sind asymmetrische PEI-Flachmembranen mit Ultrafiltrationseigenschaften, die von GMT, Deutschland bezogen wurden. Als textiler Träger wurde bei deren Herstellung ein Polyestervlies (Histar 100) verwendet. Wenn nicht anders beschrieben, wurde dieser Membrantyp als Standardmembran verwendet und als PEI 1 bezeichnet.
- Weitere PEI-Flachmembrantypen (PEI 2 und PEI 3) wurden mittels einer Bandgießmaschine und einem Phaseninversionsprozess durch Einwirkung von Wasser unter Verwendung des genannten PEIs und des Polyestervlieses als Labormuster hergestellt. Charakteristische Daten der Herstellung sind in Tabelle 8-1 zusammengestellt. Die Membranen wurden anschließend für 10 Minuten im Wasser bei 90°C nachbehandelt, um die Membranstruktur zu stabilisieren und verbliebene Reste an Lösemittel vor der Trocknung zu entfernen.

Tabelle 8-1: Herstellungsdaten der Membranen PEI 2 und PEI 3

PEI-Flachmembran	PEI 2	PEI 3
Polymerkonzentration	20 %	25 %
Lösemittel	DMF/NMP (95/5)	NMP
Bandgeschwindigkeit	6 m/Minute	1 m/Minute
Gießerspalt	300 $\mu$ m	200 $\mu$ m
Lösungstemperatur	Raumtemperatur	Raumtemperatur
Fällbad	Entionisiertes H <sub>2</sub> O	Entionisiertes H <sub>2</sub> O
Fällbadtemperatur	Raumtemperatur	Raumtemperatur

### 8.1.2. PEI-Filme

Zur Herstellung der dichten PEI-Eindunstfilme wurde eine 20 Gew.-%-ige Lösung des oben genannten PEIs in Dichlormethan eingesetzt und auf einer Glasplatte ausgestrichen (Schlitzdicke: 300  $\mu\text{m}$ ). Das Lösemittel wurde verdunstet (ca. 1 - 2h) und der Polymerlösungsfilm mit Glasplatte in ein Ethanolbad gegeben, bis sich der Film selbständig von der Glasplatte löst. Der ethanolfleuchte Film wurde anschließend mit entionisiertem Wasser intensiv gewaschen und in diesem feuchten Zustand zur Modifizierung eingesetzt.

### 8.2. Reagenzien und Lösemittel

Die verwendeten Modifikatoren wurden von Aldrich, Fluka bzw. Merck als analysenreine Substanzen bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Acid Orange II war ein Produkt von Sigma-Aldrich, Deutschland.

Für die Modelreaktion wurden N-Phenylphthalimid (98% Reinheitsgrad) sowie 4,4'-(4,4'-Isopropylidendiphenoxy)bis(N-methyl-phthalimid) (MPEI) (90% Reinheitsgrad) von Aldrich, Deutschland bezogen. Das Amin DETA (Reinheitsgrad > 98%) wurde von Merck bezogen. Weitere Amine, (TAEA und DEAE, beide Reinheitsgrade 99%) wurden von Aldrich bezogen.

DMF, NMP, 2-Propanol, Dichlormethan, DMAc, Chloroform, und Methanol (zur Synthese) wurden von Merck, Deutschland bezogen. Zur Flash-Chromatographie wurden LiChrosolv<sup>®</sup> Methanol und Chloroform (beide Reinheitsgrade  $\geq 99.8\%$ ) von Merck verwendet.

### 8.3. Methoden

#### 8.3.1. Membranmodifikation

Die trockene PEI-Flachmembran wurde zunächst in einer Wasser/2-Propanol-Mischung (1:1) für 30 Minuten eingetaucht und danach gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die auf dieser Weise benetzte Membran wurde an einen Edelstahlzylinder (Durchmesser: 130 mm) angebracht und mit zwei Einspannrings (oben und unten) befestigt. Die Vorrichtung wurde in ein Thermostatbad, das die jeweiligen Behandlungslösungen enthielt, eingebracht. Alle Reaktionen wurden bei einer Temperatur von 90°C und einer Umdrehungsfrequenz von 40 U/Minute durchgeführt.

Nach vorgegebener Behandlungszeit wurde die Membran in einem Bad mit kühlem, destilliertem Wasser eingetaucht, vom Zylinder abgenommen, und mit entionisiertem Wasser gründlich gewaschen, um die adsorbierten Reagenzmoleküle zu entfernen. Bis zur Charakterisierung wurde die Membran im feuchten Zustand bei 4°C aufbewahrt.

In allen Fällen wurde die PEI-Membran an der aktiven Seite mit dem Behandlungsbad direkt kontaktiert, was dennoch nicht ausschließt, dass bei der verwendeten Behandlungstechnik auch Modifikatorlösung an die Rückseite der Membran gelangt. Aktive Unterstützung der Porenöffnung wie Scherung zwischen Behandlungsbad und Trommel-fixierter Membran an der Aktivschichtseite ist jedoch an der Membranrückseite auszuschließen.

### **8.3.2. Charakterisierung der Trenneigenschaften**

Die Membranen wurden je nach zu erwartenden Trennbereich mit unterschiedlichen Charakterisierungstechniken hinsichtlich Trenneigenschaften getestet. Im Allgemeinen wurde die Wasserpermeabilität der benetzten Membranen mit einer kommerziellen Ultrafiltrationsmesszelle Typ GN-10 der Firma Berghoff, Deutschland mit einem Rührer (500 U/Minute) und entionisiertem Wasser bei einem Druck von 50 kPa ermittelt. Die aktive Membranfläche betrug 36.3 cm<sup>2</sup>.

Die Porengröße und die Trennkurven von den Ultrafiltrationsmembranen (Ausgangsmembran und den mit niedriger Behandlungsintensität modifizierten Membranen) wurden durch Analyse des Feed/Retentats und des Permeats mittels einer GPC-Apparatur der Firma Shimadzu Deutschland GmbH ermittelt (Markermolekültechnik). Diese besteht aus einer HPLC-Pumpe LC-9A, einem Refraktometer RID-6A, einem Säulenofen CTO-6A, der mit zwei Ultrahydrogel Trennsäulen (Nucleogel GFC300-8 für den unteren und GFC4000-8 für den oberen Bereich) sowie einer Vorsäule (Nucleogel GFC8P) der Firma Macherey-Nagel (Düren, Deutschland) bestückt war. Als Markermoleküle wurden Dextran- bzw. PEG-Lösungen verwendet. Ein 1:1 Gemisch aus Feed und Retentat sowie das Permeat der jeweiligen Lösungen wurden nacheinander in den Eluatstrom (doppelt entionisiertes und abgekochtes Wasser) der GPC-Anlage eingespritzt und die Elutionsprofile refraktometrisch detektiert. Mit einem an die GPC angeschlossenen Rechner wurden die Messwerte des Refraktometers und einer in den Auslauf integrierten Waage Typ BP

310 P (Sartorius, Deutschland) erfasst und mittels einer von GKSS entwickelten Auswertesoftware ausgewertet (siehe Kap. 3.2.2). Die Integration dieser Präzisionswaage diente zur Bewertung der Förderleistung der HPLC-Pumpe.

Als weitere Methode wurden hochdruckporometrische Messungen mit einem Porometer Typ 500 PSI (Porous Material Inc., USA) und einem perfluorierten Kohlenwasserstoff „Porewick“ als Benetzungsflüssigkeit durchgeführt, um die Trenncharakteristik von Membranen im Porenbereich von 20 bis 80 nm bewerten zu können, die weder von der Markermolekültechnik noch von der Niederdruckporometrie sicher bewertet werden können. Darüber hinaus wurden die Porengrößenverteilungen und die Trennkurven der mit hoher Behandlungsintensität modifizierten Membranen (Mikrofiltrationsmembranen) unter Verwendung von Coulter Porometer II der Firma Beckman & Coulter (Großbritannien) und Porofil als Benetzungsflüssigkeit ermittelt (Niederdruckporometrie). Vor der Messung wurden die an der Luft getrockneten Proben in die benetzende Flüssigkeit getaucht und anschließend unter Vakuum gesetzt, damit gewährleistet wird, dass die Poren vollständig mit Flüssigkeit benetzt sind. Danach wurden die benetzten Membranen in die Messzelle eingelegt. Stickstoff diente als Gasquelle. Die Messung wurde so gestartet, dass Stickstoff mit schrittweise erhöhtem Druck auf die Membran geleitet wurde. Aus einer Übersichtmessung wurde der optimale Messbereich festgelegt und die Messung dann als Doppelbestimmung ausgeführt. Die Porengrößenverteilung und Trennkurven wurden mit der oben beschriebenen Software ausgewertet, die den Bedingungen der Porometermessung angepasst war.

### **8.3.3. Kontaktwinkelmessung**

Bei der Kontaktwinkelmessung wurden die zu untersuchenden, gequollenen Membranen auf einen ebenen Probenhalter horizontal eingespannt und in entionisiertes Wasser gehängt. Die Methode „Hängende Blase“ (captive bubble-Technik) wurde verwendet, wobei eine Luftblase mittels einer Edelstahlnadel von der Spritze an die Membranoberfläche injiziert wurde. Der Durchmesser der Luftblasen waren stets größer 3 mm. Die Vorrück- (advancing) und Rückzugswinkel (receding) wurden mit einem Goniometer (Carl Zeiss, Deutschland) durch schrittweise Ziehung und Einspritzung der Luft in oder aus der Blase gemessen. Mindestens 10 Messungen von unterschiedlichen

Blasen an wenigstens drei unterschiedlichen Stellen der Membranoberfläche wurden vermessen und daraus den Mittelwert sowie dessen Standardabweichungswert berechnet.

#### **8.3.4. Amingruppenbestimmung (Farbstoffassay)**

Der Gehalt an Amingruppen in den modifizierten Membranen wurde mittels Farbstoffmarkierung unter Verwendung von Acid Orange II ermittelt. Die Membranprobe mit einer Fläche von  $1.33 \text{ cm}^2$  wurde in einer Lösung von  $500 \text{ } \mu\text{mol/l}$  Acid Orange II in verdünntem HCl bei pH 3 eingelegt und für 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wurde die Probe gründlich mit verdünnter HCl bei pH 3 gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farbstofffrei war. Das Ablösen des Farbstoffes erfolgte mit verdünnter Natronlauge bei pH 12. Nach 15 Minuten Schütteln bei Raumtemperatur wurde die Lösung spektroskopisch bei 492 nm mittels Spectra Fluor Plus Spektrometer (Tecan, Deutschland) vermessen. Die Konzentration der Amingruppen wurde mit Hilfe einer Eichkurve quantifiziert unter der Annahme, dass eine Amingruppe mit einem Acid Orange II-Molekül komplexiert wird. Es wurden jeweils 5 Einzelmessungen an einer Membranprobe durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt.

#### **8.3.5. Bestimmung der Membrandicke**

Die Schichtdicken der Ausgangsmembran und der behandelten Membranen wurden mittels eines Mikrometermessgerätes ermittelt. Um einen Mittelwert zu bilden, wurde die Dicke an mindestens 5 unterschiedlichen Stellen der Membranoberfläche gemessen. Vor der Messung wurden die Membranen an der Luft getrocknet.

#### **8.3.6. Bestimmung der Polymermasse**

Um die Polymermasse pro Membranoberfläche zu bestimmen, wurde die jeweilige Membranprobe als Ronde mit einem Durchmesser von 25 mm in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) für 2 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, um das Polymer abzulösen. Das Polyester-Vlies wird unter dieser Bedingung nicht gelöst. Anschließend wurde der Vlies nach kurzem Abspülen mit DMAc und intensivem Abspülen mit Wasser an der Luft getrocknet und ausgewogen, bis ein konstantes Gewicht resultiert. Die Polymermasse bildet sich aus der Gewichts Differenz der Membranprobe und des Vlieses.

### 8.3.7. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Oberflächen- und Querschnittmorphologien der Membranen wurden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zur Probenvorbereitung wurden die mit Wasser benetzten Membranen durch schrittweise Waschen im wässrigen Ethanol mit steigendem Ethanolgehalt dehydriert, an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet das Porensystem mit Propanol gefüllt, unmittelbar danach im flüssigen Stickstoff eingefroren und gebrochen sowie auf dem Probenträger befestigt. Die anschließende Beschichtung mit Gold/Palladium (80/20) erfolgte mit einem Penning Sputter Coater EPA 101 (Gatan, USA) bei Raumtemperatur oder bei  $-160^{\circ}\text{C}$  (Kryo-PSC). Die vorbereiteten Membranen wurden mittels der Feldemissions-Rasterelektronenmikroskope JSM 6400 F (Joel, Japan) oder LEO Gemini, Typ 1550 VP (Zeiss, Deutschland) bei einer Beschleunigungsspannung von 3 bzw. 5 kV durch Aufnahme des Sekundärelektronenbildes analysiert.

### 8.3.8. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen wurden mit einem NanoScope IIIA AFM der Firma Digital Instruments (Santa Barbara, USA) mit Siliziumnitrid-Spitzen (Ablenkungskonstante  $0.12\text{ N/m}$ ) durchgeführt. Gearbeitet wurde im Tapping-Modus in Luft mit einem  $200\text{ }\mu\text{m}$  Scanner.

### 8.3.9. IR-Spektroskopie

In dieser Arbeit wurde ein FTIR-Spektrometer Magna-IR<sup>TM</sup> 550 der Firma Nicolet Analytical Instruments GmbH (Offenbach, Deutschland) mit dem Detektor MCT/B (nominale Auflösung:  $4\text{ cm}^{-1}$ ) und der Gerätesoftware OMNIC 3.0 verwendet. Die Spektren wurden im ATR-Modus mit einem ATR-Probenhalter der Firma Spectra Tech (Solingen, Deutschland) aufgenommen, ausgestattet mit einem KRS-5 Kristall. Die Proben (trockene Polymermembranen und synthetisierte Substanzen) wurden mit der Einstrahlmethode gemessen. Die Spektrenaufnahme erfolgte mit jeweils 50 Durchläufen nach 5 Minuten Spülen mit trockenem Stickstoff, um die Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid aus der Probenkammer zu entfernen.

### 8.3.10. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die feuchten Membranproben wurden vorher an der Luft getrocknet. Die Messungen wurden am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung in Golm mit einem XPS-Spektrometer Kratos Axis 165 der Firma Kratos Analytical (Wharfside, Manchester, Großbritannien) vorgenommen. Als energiedispersives System dient ein Kugelkondensator mit einem Elektronenvervielfacher am Ausgang. Mit elektrostatischen Linsen und einer Magnetlinse zur Verbesserung der Messempfindlichkeit werden die Elektronen in den Kugelkondensator fokussiert. Zur Anregung der Photoemission wurde die monochromatisierte Al-K<sub>α</sub> Linie (1486.6 eV) im Hybridmodus verwendet. Eine Messung mittelt über eine Spotgröße von 0.3 mm x 0.7 mm. Die Emission wurde bei verschiedenen „take-off“-Winkel analysiert, um die Analysentiefe zu variieren.

### 8.3.11. NMR-Spektrometrie

#### 8.3.11.1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometrie

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer der Firma Bruker Typ DCX-300 aufgenommen. Die Messfrequenz betrug 300.13 MHz. Bei einer spektralen Breite von 7500 Hz und einer Datensatzgröße von 32K Datenpunkten betrug die digitale Auflösung 0,28 Hz/Datenpunkt. Gemessen wurde in einem 5mm-Wilmad-Probenröhrchen gegen Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard.

#### 8.3.11.2. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrometrie

Die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde bei einer Messfrequenz von 75.47 MHz mit einem NMR-Spektrometer der Firma Bruker, Typ DCX-300, durchgeführt. Die Protonenentkopplung erfolgte mittels einer Waltz-16-Sequenz für das Composite-Pulse-Decoupling. Die spektrale Breite der <sup>13</sup>C-Spektren betrug 19000 Hz bei einer Datensatzgröße von 64K Datenpunkten. Die Pulslängen entsprachen für die Standardmessungen einem Pulswinkel von 45° bei einer Relaxationszeit von zwei Sekunden. Gemessen wurde in 5- bzw. 10-mm Wilmad-Röhrchen (bei 10mm mit Wotex-Plug). Als interner Standard wurde TMS verwendet.



Charakteristische Signale gegenüber Edukten:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.7-2.9 (m), 3.3-3.6 (m), 7.4-7.7 (m).

IR :  $\nu$  = 3352, 3292 (N-H), 2937 (C-H), 2864 (N- $\text{CH}_2$ ), 1581( $\text{NH}_2$ ),  
1373, 738 (Ar-H)  $\text{cm}^{-1}$

#### 8.4.2. Reaktion von MPEI mit DETA in Wasser

In einem Zweihalskolben, mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen, wurden 0.5 g (0.82 mmol) MPEI und 11.5 g entionisiertes Wasser vorgelegt und auf  $92^\circ\text{C}$  erwärmt. 0.47 g (4.57 mmol) DETA wurde zugetropft. Die Reaktionsmischung ließ man für 24 h bei der Temperatur rühren. Die Reaktionslösung bildete während der Reaktion große Agglomerate, die an der Wand zusammenklumpten. Die zähe Masse konnte durch standardchromatographische Methoden nicht weiter aufgetrennt werden. Diese ist in Wasser, Methanol und DMF unlöslich, was auf eine Vernetzungsreaktion hindeutet. Das Produkt wurde daher nicht weiter charakterisiert.

#### 8.4.3. Reaktion von NPP mit TAEA in Wasser

In einem Rundkolben, mit Rückflusskühler versehen, wurden 0.24 g (1.05 mmol) NPP, 0.10 g (0.95 mmol) TAEA und 5 g entionisiertes Wasser vorgelegt und auf  $92^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur aufgeheizt. Nach ca. 60 h wurde die Reaktionslösung abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abgezogen. Als Rohprodukt bekam man ein farbloses, klebriges Öl, das mittels  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie GC/MS analysiert wurde. Neben den unreaktierten NPP und TAEA konnten Spuren von verschiedenen Produkten (**4** – **7**) detektiert werden

Charakteristische Signale im Rohprodukt :

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.53 (s), 2.85 (s), 3.06 (s), 3.14 (s), 3.25 (t), 3.51 (t), 7.31-7.89 (m, arom. H)

IR :  $\nu$  = 3403 (N-H Amin), 3032 (N-H Imid), 2959 ( $-\text{CH}_3$ ), 2838 (N- $\text{CH}_2$ ), 2721 (O-H Carbonsäure), 1750 (symm. C=O Imid I),

1708 (asymm. C=O Imid II), 1560 (N-H Amid), 1368 (C-N Imid), 746 (Ar-H)  $\text{cm}^{-1}$

#### N,N,N'-Trimethylaminoethylamin (TAEA)

GC/MS:  $m/z$  (%) = 102 (2)  $[\text{M}]^+$ , 85 (1)  $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$ , 72 (1)  $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 58 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$ , 44 (15)  $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$

#### N-Phenylphthalimid (NPP) 1

GC/MS:  $m/z$  (%) = 224 (16)  $[\text{M}+1]^+$ , 223 (100)  $[\text{M}]^+$ , 179 (73)  $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$ , 104 (27)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 76 (80)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$

#### N,N'-Bis-(2-dimethylamino-ethyl)-N,N'-dimethyl-phthalamid 4

GC/MS:  $m/z$  (%) = 333 (3)  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 264 (10)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 233 (5)  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}]^+$ , 104 (7)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 76 (8)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$ , 72 (15)  $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 58 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$

#### 2-(2-Dimethylamino-ethyl)-isoindol-1,3-dion 5

GC/MS:  $m/z$  (%) = 218 (4)  $[\text{M}]^+$ , 174 (6)  $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$ , 160 (5)  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2]^+$ , 104 (8)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 76 (15)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$ , 58 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$

#### N-(2-Dimethylamino-ethyl)-N-methyl-phthalamidsäure 6

GC/MS:  $m/z$  (%) = 205 (3)  $[\text{M}-\text{COOH}]^+$ , 148 (8)  $[\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2]^+$ , 104 (32)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 76 (28)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$ , 58 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$

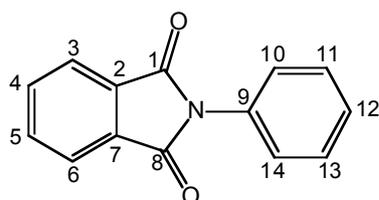
#### Isoindol-1,3-dion 7

GC/MS:  $m/z$  (%) = 148 (34)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 104 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 76 (76)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$

### 8.4.4. Reaktion von NPP mit TAEA in Chloroform

0.5 g (2.20 mmol) NPP wurden in ca. 20 g Chloroform gelöst und in einem 50 ml Zweihalskolben, versehen mit Rückflusskühler und Tropftrichter, vorgelegt. Die Lösung

wurde auf 62°C erwärmt und 0.23 g (2.20 mmol) TAEA wurden tropfenweise dazugegeben. Nach dem Zutropfen ließ man die Reaktionsmischung für 24 h bei 62°C unter Rückfluss und über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurde die gelbe Lösung im Rotationsverdampfer abrotiert. Das Rohprodukt wurde mittels Flashsäulenchromatographie (FC) gereinigt. Das Laufmittel bestand zu Beginn aus reinem Chloroform, später aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH-Gemisch (10:1, 5:1, 1:1) und zum Schluss aus reinem Methanol. Nach der Chromatographie wurden mehrere Fraktionen isoliert, die mittels NMR-Spektrometrie und GC/MS analysiert wurden. Jede dieser Fraktionen enthielt hauptsächlich NPP (Gesamtausbeute 0.46 g bzw. 92%) und das Imidisierungsprodukt **5** in einer geringen Menge. Nach der Elution der letzten Fraktion blieb noch Substanz auf dem verwendeten Silicagel, die auch durch Ausschütteln mit reinem Methanol für 6 Tage nicht abgetrennt werden konnte.



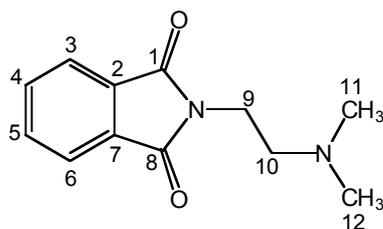
### N-Phenylphthalimid (NPP) **1**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.50-7.66 (m, 5H, Phenyl), 7.90-8.10 (m, 4H, arom. 3-H bis 6-H)

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 123.77 (10- und 14-C), 126.59 (12-C), 128.05 (3- und 6-C), 129.11 (11- und 13-C), 131.71 und 131.80 (2-, 4-, 5- und 7-C), 134.40 (9-C), 167.29 (1- und 8-C)

IR :  $\nu$  = 1779 (symm. C=O Imid I), 1693 (asymm. C=O Imid II), 1375 (C-N Imid), 751 (Ar-H) cm<sup>-1</sup>

GC/MS: m/z (%) = 224 (15) [M+1]<sup>+</sup>, 223 (100) [M]<sup>+</sup>, 179 (81) [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 104 (21) [C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O]<sup>+</sup>, 76 (60) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>



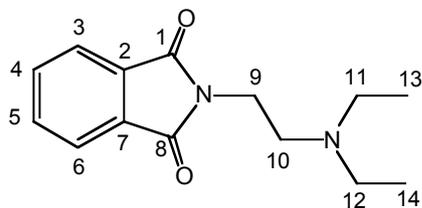
### 2-(2-Dimethylamino-ethyl)-isoindol-1,3-dion 5

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.31 (s, 6H, 11- und 12-Me), 2.65 (t, 2H, 10- $\text{CH}_2$ ), 3.81 (t, 2H, 9- $\text{CH}_2$ ), 7.68-7.83 (m, 4 arom. H)

GC/MS:  $m/z$  (%) = 218 (3)  $[\text{M}]^+$ , 174 (2)  $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$ , 160 (2)  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2]^+$ , 104 (5)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 76 (7)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$ , 58 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$

#### 8.4.5. Reaktion von NPP mit DEAE in Chloroform

Ein 50 ml Zweihalskolben wurde mit 0.5 g (2.20 mmol) NPP und ca. 25 g Chloroform gefüllt und auf 62°C (Ölbadtemperatur) gebracht. Dabei löste sich das Edukt vollständig. Zu der homogenen Lösung wurde 0.26 g (2.21 mmol) DEAE tropfenweise hinzu gegeben. Danach ließ man die Reaktionsmischung unter Rückfluss 5 Tage rühren. Anschließend wurde die braune Lösung im Rotationsverdampfer eingedunstet. Nach FC ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  1:0, 10:1, 8:1) erhielt man 0,45 g (90%) **8** als Hauptprodukt sowie die Verbindung **9** als Nebenprodukt, das laut GC im Verhältnis von 1:35 zu der Verbindung **8** vorlag. Nach der Elution der letzten Fraktion war noch hellbraune Substanz, die auf dem verwendeten Säulenmaterial verblieb. Der Versuch, die Substanz mit reinem Methanol für 7 Tage auszuschütteln, gelang allerdings nicht.



### 2-(2-Diethylaminoethyl)isoindol-1,3-dion 8

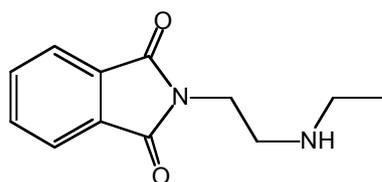
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.00 (t, 6H, 13- und 14-Me), 2.58 (q, 4H, 11- und 12- $\text{CH}_2$ ), 2.72 (t, 2H, 10- $\text{CH}_2$ ), 3.77 (t, 2H, 9- $\text{CH}_2$ ), 7.67-7.86 (m, 4 arom. H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.01 (13- und 14-C), 36.06 (9-C), 47.23 (11- und 12-C), 50.28 (10-C), 123.14 (3- und 6-C), 132.26 (4- und 5-C), 133.80 (2- und 7-C), 168.39 (1- und 8-C)

IR :  $\nu$  = 2926 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2813 (N- $\text{CH}_2$ ), 1766 (symm. C=O Imid I), 1706 (asymm. C=O Imid II), 1381 (- $\text{CH}_3$ ), 1360 (C-N Imid), 753 (Ar-H)  $\text{cm}^{-1}$

GC/MS:  $m/z$  (%) = 246 (5)  $[\text{M}]^+$ , 231 (2)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 217 (1)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ , 174 (18)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 160 (7)  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2]^+$ , 130 (20)  $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$ , 104 (12)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 86 (100)  $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 76 (10)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 68.27; H, 7.37; N, 11.37; gefunden C, 69.10; H, 7.35; N, 11.25



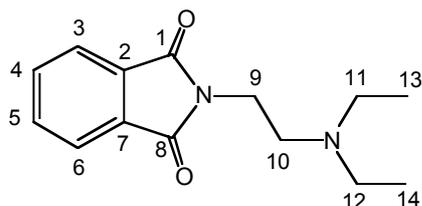
2-(2-Ethylaminoethyl)isoindole-1,3-dion 9

IR :  $\nu$  = 3470 (N-H), 3092 (Ar-H), 2926 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2813 (N- $\text{CH}_2$ ), 1766 (asymm. C=O Imid I), 1706 (symm. C=O Imid II), 1381 (- $\text{CH}_3$ ), 1360 (C-N Imid), 753 (Ar-H)  $\text{cm}^{-1}$

GC/MS  $m/z$  (%) = 218 (2)  $[\text{M}]^+$ , 203 (1)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 174 (3)  $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$ , 160 (2)  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2]^+$ , 147 (1)  $[\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2]^+$ , 130 (3)  $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$ , 104 (4)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 76 (7)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$ , 58 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$

### 8.4.6. Reaktion von NPP mit DEAE in Wasser

0.5 g (2.20 mmol) NPP, 0.26 g (2.21 mmol) DEAE und ca. 25 g entionisiertes Wasser wurden in einem 50 ml Rundkolben vorgelegt und langsam auf 92°C erwärmt. Die Reaktionsmischung ließ man für 7 Tage unter Rückfluss rühren und anschließend wurde sie abfiltriert. Das Lösungsmittel von diesem gelben Filtrat wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert und anschließend im Trockenschrank bei 50°C unter vermindertem Druck ( $p = 20$  mbar) getrocknet. Dabei sublimierte aus dem Rohprodukt ein hellbrauner Feststoff, der mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS als das Imidisierungsprodukt **8** charakterisiert und in einer Ausbeute von 0.47 g (94%) erhalten wurde. Außerdem konnte das Nebenprodukt **9** detektiert werden. Es wurde aufgrund der gleichen Retentionszeit im GC-Chromatogramm wie in der vorigen Reaktion sowie dessen NMR-Signalen identifiziert. Es ist hier zu beachten, dass die NMR-Spektren im deuterierten Methanol aufgenommen wurden.

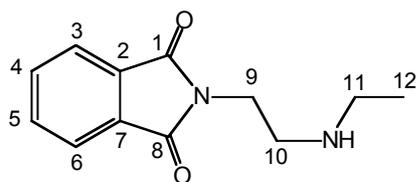


#### 2-(2-Diethylaminoethyl)isoindol-1,3-dion **8**

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.35 (t, 6H, 13- und 14-Me), 3.38 (q, 4H, 11- und 12- $\text{CH}_2$ ), 3.47 (t, 2H, 10- $\text{CH}_2$ ), 4.09 (t, 2H, 9- $\text{CH}_2$ ), 7.82-7.92 (m, 4 arom. H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.92 (13- und 14-C), 33.65 (9-C), 50.60 (10-C), 124.50 (3- und 6-C), 133.40 (4- und 5-C), 135.73 (2- und 7-C), 169.62 (1- und 8-C)

GC/MS:  $m/z$  (%) = 246 (3)  $[\text{M}]^+$ , 231 (1)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 217 (1)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ , 174 (10)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 160 (4)  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2]^+$ , 130 (12)  $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$ , 104 (7)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 86 (100)  $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 76 (12)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$

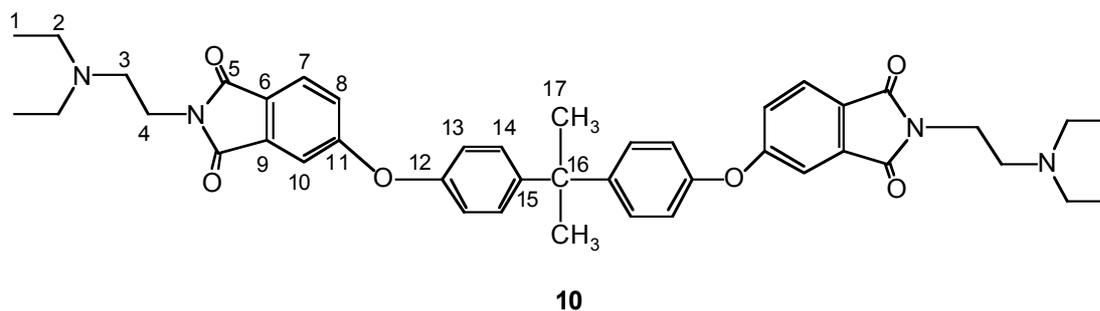


### 2-(2-Ethylaminoethyl)isoindole-1,3-dion 9

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.40 (t, 3H, 12-Me), 3.04 (q, 2H, 11- $\text{CH}_2$ ), 3.22 (t, 2H, 10- $\text{CH}_2$ ), 3.78 (t, 2H, 9- $\text{CH}_2$ ), 7.82-7.92 (m, 4 arom. H)

#### 8.4.7. Reaktion von MPEI mit DEAE in Wasser

In einem Zweihalskolben, mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen, wurden 0.61 g (1.00 mmol) MPEI und ca. 25 g entionisiertes Wasser vorgelegt und auf  $92^\circ\text{C}$  erwärmt. 0.23 g (2.00 mmol) DEAE wurde hinzu getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss erwärmt. Nach 5 Tagen erhielt man eine trübe, weiße Lösung, aus der der Feststoff durch Filtration nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Das Wasser wurde deshalb anschließend im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abrotiert. Glänzender, gelber Feststoff konnte isoliert werden, der allerdings in Wasser, Methanol, Chloroform, THF, Pyridin, Aceton und DMF unlöslich war. Das Rohprodukt wurde daher nicht weiter gereinigt, sondern anhand spektroskopischer Analysen charakterisiert.



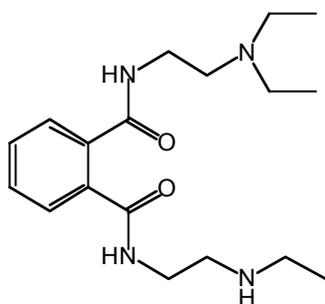
### 4,4'-(4,4'-Isopropylidendiphenoxy)bis(N-(2-diethylaminoethyl)phthalimid) 10

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.89 (t, 12H, 1- $\text{CH}_3$ ), 1,71 (s, 6H, 17- $\text{CH}_3$ ), 2.49 (q, 8H, 2- $\text{CH}_2$ ), 2.52 (t, 4H, 3- $\text{CH}_2$ ), 3.77 (t, 4H, 4- $\text{CH}_2$ ), 7.09 (d, 4H, 13-CH), 7.26-7.39 (m, 8H, 8-, 10- und 14-CH), 7.87 (d, 2H, 7-CH)

$^{13}\text{C}$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.83 (1-C), 30.46 (17-C), 35.80 (4-C), 42.05 (16-C), 46.42 (2-C), 49.43 (3-C), 111.08 (10-C), 119.66 (13-C), 122.22 (8-C), 125.25 (6-C), 128.06 (7-C), 128.46 (14-C), 134.16 (9-C), 147.02 (15-C), 152.23 (12-C), 162.49 (11-C), 167.16 (5-C)

#### 8.4.8. Reaktion von PEI mit DEAE in Wasser

0.5 g PEI-Flocken und ca. 25 g entionisiertes Wasser wurden in einem 50 ml Rundkolben vorgelegt und langsam auf 92°C erwärmt. Danach gab man 0.5 g (4.26 mmol) DEAE hinzu. Die Reaktionsmischung wurde 5 Tage unter Rückfluss gerührt und anschließend abfiltriert. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abgezogen und man erhielt dunkelbraunen Rückstand, der in DMAc gelöst und mittels FC (Laufmittel: MeOH) aufgetrennt wurde. Die einzelnen Fraktionen wurden anhand spektroskopischen und GC/MS-Analysen charakterisiert. Neben den Imiden **8** und **9** konnte die Verbindung **11** im GC/MS-Spektrum jedoch nur in Spuren identifiziert werden.



#### N-(2-Diethylaminoethyl)-N'-(2-ethylaminoethyl)phthalamid **11**

IR :  $\nu$  = 3417 (N-H), 3100 (Ar-H), 2933 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2780 (N- $\text{CH}_2$ ), 1660 (C=O Amid I), 1567 (N-H Amid II), 738 (Ar-H)  $\text{cm}^{-1}$

GC/MS:  $m/z$  (%) = 334 (51)  $[\text{M}]^+$ , 174 (74)  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2]^+$ , 161 (100)  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2]^+$ , 160 (91)  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2]^+$ , 130 (40)  $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}]^+$ , 104 (55)  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$ , 77 (55)  $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 76 (67)  $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$

## 9. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Th. Melin, R. Rautenbach, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer, Berlin, 2002
- <sup>2</sup> J. Unger, Dissertation, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 1997
- <sup>3</sup> D. Paul, Polymermembranen für die Stofftrennung, Chemie in Unserer Zeit, 32, 1998, 197-205
- <sup>4</sup> R.W. Baker, J.G. Wijmans, I. Blume, J. Membr. Sci., 49, 1990, 253-286
- <sup>5</sup> G.v. Sengbusch, S. Bowry, J. Viencken, Artif. Organs 17, 1993, 244-253
- <sup>6</sup> J. Caldwell, R.M. Gendreau, D. Furst, J. Rheumatol., 26, 1999, 1657-1662
- <sup>7</sup> K. Suzuki, M. Hara, M Harigai, T- Ishizuka, T. Hirose, Y. Kawaguchi, A. Kitani, M. Kawagoe, H. Nakamura, Arthritis Rheum., 34, 1991, 1546-155
- <sup>8</sup> M. Glaubitz, M. Seidel, S. Kummer, H. Schotte, A. Perniok, W. Domschke, M. Schneider, J. Autoimmun., 11, 1998, 495-501
- <sup>9</sup> Ch. J. Olbricht, Artif. Organs, 20, 1996, 332-335
- <sup>10</sup> S.M.A. Bueno, C. Legallais, K. Haupt, M.A. Vijayalakshmi, J. Membr. Sci., 117, 1996, 45-56
- <sup>11</sup> M.E. Avramescu, W.F.C. Sager, M.H.V. Mulder, M. Wessling, J. Membr. Sci., 210, 2002, 155-173
- <sup>12</sup> S. Brandt, R.A. Goffe, S.B. Kessler, J.L. O'Connor, S.E. Zale, Bio/Technology, 6, 1998, m 779-782
- <sup>13</sup> M. Kim, K. Saito, S. Furusaki, T. Sato, T. Sugo, I. Ishigaki, J. Chromatogr. A, 585, 1991, 45
- <sup>14</sup> M. Nachman, A.R.M. Azad, P. Bailon, Biotechnol. Bioeng., 40, 1992, 564
- <sup>15</sup> Y. Sakurada, A. Sueoka, K. Masaru, Polym. J., 19, 1987, 501-513
- <sup>16</sup> K. Kugel, A. Moseley, G.B. Harding, E. Klein, J. Membr. Sci., 74, 1992, 115-129
- <sup>17</sup> P.J. Soltys. M.R. Etzel, Blood Purif. 16, 1998, 123-134
- <sup>18</sup> W. Guo, E. Ruckenstein, J. Membr. Sci., 182, 2001, 227-234
- <sup>19</sup> E. Ruckenstein, W. Guo, J. Membr. Sci., 187, 2001, 277-286
- <sup>20</sup> H.K. Lonsdale, J. Membr. Sci., 10, 1982, 81
- <sup>21</sup> H. Strathmann, J. Membr. Sci., 9, 1981, 121
- <sup>22</sup> W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen: Studien zur Zellmechanik, Verlag W. Engelmann, Leipzig, 1877

- 
- <sup>23</sup> S. Loeb, S. Sourirajan, ACS Advances in Chemistry, Series 38, Washington D.C., 1963, 117
- <sup>24</sup> H.L. Fleming, BCC Membrane Conference, Cambridge, Massachusetts, Oktober 1987
- <sup>25</sup> R. Bertera, H. Steven, M. Metcalfe, The Chemical Engineer, 1984, 10
- <sup>26</sup> R.E. Kesting, A.K. Fritzsche, M.K. Murphy, C.A. Cruse, A.C. Handermann, R.F. Malon, M.D. Moore J. Appl. Polym. Sci., 40, 1990, 1557
- <sup>27</sup> D.M. Koenhen. M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, J. Appl. Polym. Sci., 21, 1977, 119
- <sup>28</sup> L. Broens, D.M. Koenhen, C.A. Smolders, Desalination, 22, 1977, 205
- <sup>29</sup> L. Broens, F.W. Altena. C.A. Smolders, D.M. Koenhen, Desalination, 32, 1980, 33
- <sup>30</sup> L.P. Cheng, A.H. Dwan, C.C. Gryte, J. Polym. Sci. Polym. Phys. B, 33, 1995, 211
- <sup>31</sup> J.D. Ferry, Chem. Rev., 18, 1936, 373
- <sup>32</sup> K. Maier, E. Scheuermann, Kolloid Z., 171, 1960, 122
- <sup>33</sup> R.E. Kesting, J. Appl. Polym. Sci., 17, 1973, 171
- <sup>34</sup> D.R. Lloyd, J.W. Barlow, AIChE. Symp. Ser., 84, 1998, 28
- <sup>35</sup> R. Zsigmondy, W. Bachman, Z. Anorg. Allgem. Chem., 103, 1918, 119
- <sup>36</sup> P. Menut, C. Pochat-Bohatier, A. Deratani, C. Dupuy, S. Guilbert, Desalination, 145, 2002, 11-16
- <sup>37</sup> N. Scharnagl, H. Buschatz, Desalination, 139, 2001, 191-198
- <sup>38</sup> I. Cabasso, E. Klein, J.K. Smith, J. Appl. Polym. Sci., 20, 1977, 2377
- <sup>39</sup> M. Mulder, Principles of Membrane Technology, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1991
- <sup>40</sup> C. Charcosset, J. Chem. Technol. Biotechnol., 71, 1998, 95
- <sup>41</sup> D.K. Roper, E.N. Lightfoot, J. Chromatogr. A, 702, 1995, 3
- <sup>42</sup> H. Hirasawa, T. Sugai, S. Oda, H. Shiga, K. Matsuda, H. Ueno, T. Sadahiro, Ther. Apher., 1, 1997, 223-228
- <sup>43</sup> T.B. Tennikova, M. Bleha, F. Svec, T.V. Almazova, B.G. Belenkii, J. Chromatogr., 555, 1991, 97
- <sup>44</sup> X. Zeng, E. Rueckenstein, Biotechnol. Progr., 15, 1999, 1003
- <sup>45</sup> J. Thommes, M.R. Kula, Biotechnol. Prog., 11, 1995, 357
- <sup>46</sup> H. Zou, Q. Luo, D. Zhou, J. Biochem. Biophys. Methods, 49, 2001, 199
- <sup>47</sup> M. Ulbricht, Habilitationsschrift, Humboldt-Universität zu Berlin, 1997
- <sup>48</sup> H. Ma, R.H. Davis, C.N. Bowman, Polymer, 42, 2001, 8333-8338

- 
- <sup>49</sup> I.K. Metha, S. Kumar, G.S. Chauhan,, B.N. Misra, J. Appl. Polym. Sci., 41, 1990, 1171-1180
- <sup>50</sup> A. Tripathy, A. Mischra, M.S. Lenka, P.L. Nayak, J. Appl. Polym. Sci., 26, 1981, 2109-2111
- <sup>51</sup> B.G. Reuben, O. Perl, N.L. Morgan, P. Stratford, L.Y. Dudley, C. Hawes, J. Chem. Technol. Biotechnol., 63, 1995, 85
- <sup>52</sup> M.A.S. Cohen, G.J. Fleer, J. Lyklema, W. Norde, J.M.H. Scheutjens, Adv. Coll. Interface Sci., 34, 1991, 477
- <sup>53</sup> H.-H. Schwarz, K. Richau, D. Paul, Polym. Bull., 25, 1991, 95-100
- <sup>54</sup> S.N. Dimitiriev, L.I. Kravetz, N.V. Simakina, V.V. Sleptsov, Rad. Measurm., 25, 1995, 723
- <sup>55</sup> H.F. Mark, N.N. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges J.I. Kroschwitz, Encyclophedia of Polymer Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Edition, Supplement, John Wiley & Sons, 1990, 674
- <sup>56</sup> P. Hamerli, Th. Weigel, Th. Groth, D. Paul, G. Marton, Hungarian J. Industr. Chem., 30, 2002, 275
- <sup>57</sup> P. Hamerli, Th. Weigel, Th. Groth, D. Paul, Biomater., 24, 2003, 3989
- <sup>58</sup> M. Takayanagi, S. Ueta, W.Y. Lei, K. Koga, Polym. J., 19, 1987, 467
- <sup>59</sup> R.R. Thomas, S.L. Buchwalter, L.P. Buchwalter, T.H. Chao, Macromol., 25, 1992, 4559-4568
- <sup>60</sup> J. Kohn, M. Wilchek, Biochem. Biophys. Res. Commun., 84, 1978, 7-14
- <sup>61</sup> G. Kay, E.M. Crook, Nature, 216, 1967, 514
- <sup>62</sup> G.S. Bethell, J.S. Ayers, W.S. Hancock, M.T.W. Hearn, J. Biol. Chem. 253, 1979, 2572
- <sup>63</sup> T.M. Bogart, R.R. Renshaw, J. Am. Chem. Soc. 94, 1908, 1135
- <sup>64</sup> W.M. Edwards, I.M. Robinson, U.S. Patent 2,710,853, 1955
- <sup>65</sup> C.E. Sroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Edwards, K.L. Olivier, J. Polym. Sci., 3, 1965, 1373
- <sup>66</sup> H. Ohya, V.V. Kudryavtsev, S.I. Semenova, Polyimide Membranes – Applications, Fabrications and Properties, Kodansha, Tokyo, 1996, 243-267
- <sup>67</sup> S.W. Case, G.P. Carman, J.J. Lesko, A.B. Fajardo, K.L. Reifsnider, J. Compos. Mater., 29, 1995, 208
- <sup>68</sup> M. Kochi, R. Yokota, T. Iizuka, I. Mita, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 28, 1990, 2463

- 
- <sup>69</sup> J.R. Pratt, T.L. Clair, *SAMPE Journal*, 26, 1990, 29
- <sup>70</sup> Y. Imai, A. Watanabe, E. Masuhara, *J. Biomed. Mater. Res.*, 17, 1983, 905-912
- <sup>71</sup> R.R. Richardson Jr., J.A. Miller, W.M. Reichert. *Biomater.*, 14, 1993, 627-635
- <sup>72</sup> G. Peluso, O. Petillo, L. Ambrosio, L. Nicolais, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 4, 1994, 738-742
- <sup>73</sup> N. Krasteva, U. Harms, W. Albrecht, B. Seifert, M. Hopp, G. Altankov, Th. Groth, *Biomater.*, 23, 2002, 2467-2478
- <sup>74</sup> B. Seifert, G. Mihanetzis, Th. Groth, W. Albrecht, K. Richau, Y. Missirlis, D. Paul, G. v. Sengbusch, *Artif. Organs*, 26, 2002, 189-199
- <sup>75</sup> R. Tzoneva, M. Heuchel, Th. Groth, G. Altankov, W. Albrecht, D. Paul, *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.*, 19, 2002, 1033-1050
- <sup>76</sup> H. Kawakami, Y. Mori, J. Takagi, S. Nagaoka, T. Kanamori, T. Shinbo, S. Kubota, *ASAIO J.*, 43, 1997, M490-494
- <sup>77</sup> T. Stieglitz, J.U. Meyer, *Med. Device Technol.*, 10, 1999, 28-30
- <sup>78</sup> C. Le Dû, *Medical Device Technology Conference*, London, UK, 2.-3. März 1999
- <sup>79</sup> K. Kneifel, K.V. Peinemann, *J. Membr. Sci.*, 65, 1992, 295-307
- <sup>80</sup> K.V. Peinemann, J.F. Maggioni, S.P. Nunes, *Polymer*, 39, 1998, 3411-3416
- <sup>81</sup> D.Y. Shih, N. Klymko, R. Flitsch, J. Paraszczak, S. Nunes, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9, 1991, 2963
- <sup>82</sup> D.L. Pappas, J.J. Cuomo, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9, 1991, 2704
- <sup>83</sup> L.H. Lee, *J. Adhes.*, 46, 1994, 15
- <sup>84</sup> G.C. Eastmond, M. Gibas, W.F. Pacynko, J. Paprotny, *J. Membr. Sci.*, 207, 2002, 29-41
- <sup>85</sup> H. Bourne, G.C. Eastmond, M. Gibas, W.F. Pacynko, J. Paprotny, *J. Membr. Sci.*, 207, 2002, 17-27
- <sup>86</sup> C. Blicke, K.V. Peinemann, S.P. Nunes, *J. Membr. Sci.*, 79, 1993, 83-91
- <sup>87</sup> C. Hying, E. Staude, *J. Membr. Sci.*, 144, 1998, 251-257
- <sup>88</sup> R.J. Cranford, H. Darmstadt, J. Yang, C. Roy, *J. Membr. Sci.*, 155, 1999, 231-240
- <sup>89</sup> P. Musto, F.E. Karasz, J. MacKnight, *Polymer*, 30, 1989, 1012
- <sup>90</sup> D.L. VanderHart, G.C. Campbell, R.M. Brider, *Macromolecules* 25, 1992, 4734
- <sup>91</sup> B. Seifert, K. Fischer, W. Albrecht, *Evaluation of Polyetherimide Blends As Scaffolds For Biomedical Applications*, Proceedings in International Symposium Interface Biology of Implants, Rostock, Mai 2003

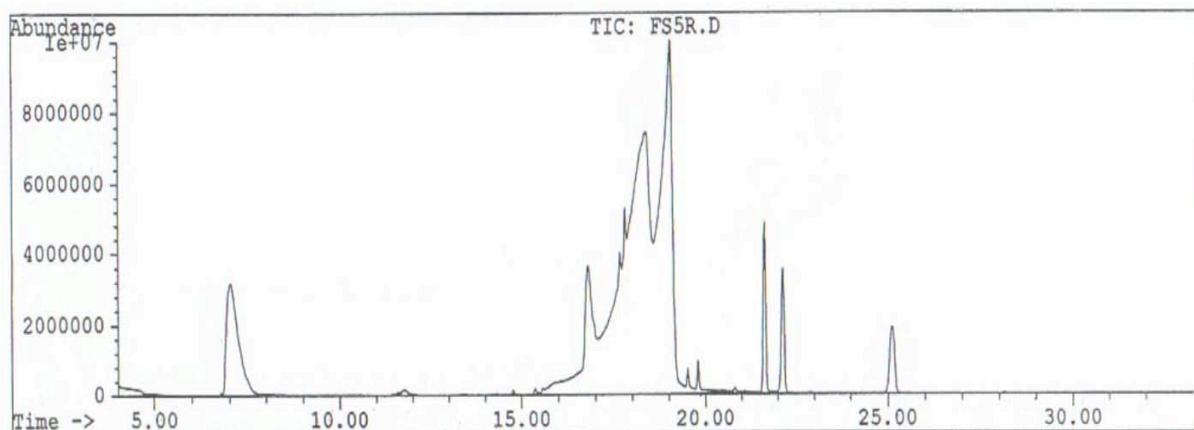
- 
- <sup>92</sup> G. Altankov, W. Albrecht, K. Richau, Th. Groth, A. Lendlein, J. Biomat. Sci., Polym. Ed., im Druck
- <sup>93</sup> N. Inagaki, S. Tasaka, K. Hibi, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 30, 1992, 1425-1431
- <sup>94</sup> K. Asfardjani, Y. Segui, Y. Aurelle, N. Abidine, J. Appl. Polym. Sci., 43, 1991, 271-281
- <sup>95</sup> G.H. Lu, M. Li, J. Yin, Z.K. Zhu, Z.G. Wang, J. Appl. Polym. Sci., 82, 2001, 2739-2743
- <sup>96</sup> M. Ulbricht, G. Belfort, J. Membr. Sci., 111, 1996, 193
- <sup>97</sup> J. Mueller, R.H. Davis, J. Membr. Sci., 116, 1996, 47
- <sup>98</sup> Y. Wang, J.H. Kim, H.K. Choo, Y.S. Lee, C.H. Lee, J. Membr. Sci., 169, 2000, 269
- <sup>99</sup> S. Edge, W.J. Feast, W.F. Pacynko, L. Preston, S. Walker, Polym. Bull., 27, 1992, 441-445
- <sup>100</sup> F.C. Loh, C.B. Lau, K.L. Tan, E.T. Kang, J. Appl. Polym. Sci., 56, 1995, 1707-1713
- <sup>101</sup> B. Zhu, H. Iwata, I. Hirata, Y. Ikada, J. Adhesion Sci. Technol., 14, 2000, 351-361
- <sup>102</sup> B. Zhu, H. Iwata, Y. Ikada, J. Appl. Polym. Sci., 75, 2000, 576-582
- <sup>103</sup> K.W. Lee, T.J. McCarthy, Macromolecules, 21, 1988, 309
- <sup>104</sup> R.C. Bening, T.J. McCarthy, Macromolecules, 23, 1990, 2648
- <sup>105</sup> E.M. Cross, T.J. McCarthy, Macromolecules, 23, 1990, 3916
- <sup>106</sup> K.W. Lee, A. Viehbeck, Plast. Eng., 36, 1996, 505-532
- <sup>107</sup> R.D. Goldblatt, L.M. Ferreira, S.L. Nunes, R.R. Thomas, N.J. Choum, L.P. Buchwalter, J.E. Heidenreich, T.H. Chao, J. Appl. Polym. Sci., 46, 1992, 2189
- <sup>108</sup> S.R. Holmes-Farley, R.G. Nuzzo, T.J. McCarthy, G.M. Whitesides, Langmuir, 3, 1987, 799
- <sup>109</sup> R.C. Chatelier, X. Xie, T.R. Gengenbach, H.J. Griesser, Langmuir, 11, 1995, 2576-2584
- <sup>110</sup> J.D. Andrade, W.Y. Chen, Surf. Interf. Anal., 8, 1986, 253-256
- <sup>111</sup> K.W. Lee, S.P. Kowalczyk, J.M. Shaw, Macromolecules, 23, 1990, 2097-2100
- <sup>112</sup> K.W. Lee, S.P. Kowalczyk, Metallization of Polymers, ACS Symposium Series No. 440, Washington, D.C., 13, 1990, 179-195
- <sup>113</sup> K.W. Lee, S.P. Kowalczyk, J.M. Shaw, Langmuir, 7, 1991, 2450-2453
- <sup>114</sup> J. Jang, S. Shin, Polymer, 36, 1995, 1199-1207
- <sup>115</sup> H. Ing, R. Manske, J. Chem. Soc., 1926, 2348

- 
- <sup>116</sup> S.H. Kim, D.W. Lee, K.H. Chung, J.K. Park, J.Y. Jaung, S.H. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2002, 812-820
- <sup>117</sup> B.R. Karas, D.F. Foust, W.V. Dumas, E.J. Lamby, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 1992, 815-828
- <sup>118</sup> B.R. Karas, D.F. Foust, W.V. Dumas, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 1992, 1205-1219
- <sup>119</sup> D.F. Foust, W.V. Dumas, *Metallization of Polymers*, ACS Symposium Series No. 440, Washington, D.C., **35**, 1990, 485-499
- <sup>120</sup> E. Ranucci, Å. Sandgren, N. Andronova, A.C. Albertsson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2001, 1971-1985
- <sup>121</sup> H.K. Yun, K. Cho, J.K. Kim, C.E. Park, S.M. Sim, S.Y. Oh, J.M. Park, *Polymer*, **38**, 1997, 827
- <sup>122</sup> S. Shin, J. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1997, 2237-2246
- <sup>123</sup> Y. Liu, R. Wang, T.S. Chung, *J. Membr. Sci.*, **189**, 2001, 231
- <sup>124</sup> US Patent 4981497, 1989, E. I. DuPont de Nemours, R.A. Hayes
- <sup>125</sup> German Patent 4117501, 1992, GKSS Research Center, K.V. Peinemann, M. Aderhold
- <sup>126</sup> W. Albrecht, B. Seifert, Th. Weigel, M. Schossig, A. Holländer, Th. Groth, R. Hilke, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 2003, 510-521
- <sup>127</sup> D.R. Scheuing, *ACS Symposium Series*, Am. Chem. Soc., Washington, 1991, Vol. 447
- <sup>128</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 4. Auflage, 1991, 37
- <sup>129</sup> K.K. Chittur, *Biomater.* **19**, 1998, 357-369
- <sup>130</sup> P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Surface Analysis in Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, 1983
- <sup>131</sup> S. Hoffmann, *Surf. Interface Anal.*, **9**, 1986, 3-20
- <sup>132</sup> D. Briggs, *Polymer*, **25**, 1984, 1379-1391
- <sup>133</sup> D. Clark, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1982, 415-438
- <sup>134</sup> M. Grasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel, *Angewandte Oberflächenanalyse*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1986, 221-294
- <sup>135</sup> J.C. Berg, *Wettability*, Marcel Dekker, New York, 1993
- <sup>136</sup> M.E.R. Shanahan, *Macromol. Symp.*, **101**, 1996, 463-468
- <sup>137</sup> K.J. Kim, A.G. Fane, *J. Membr. Sci.*, **88**, 1994, 103-114

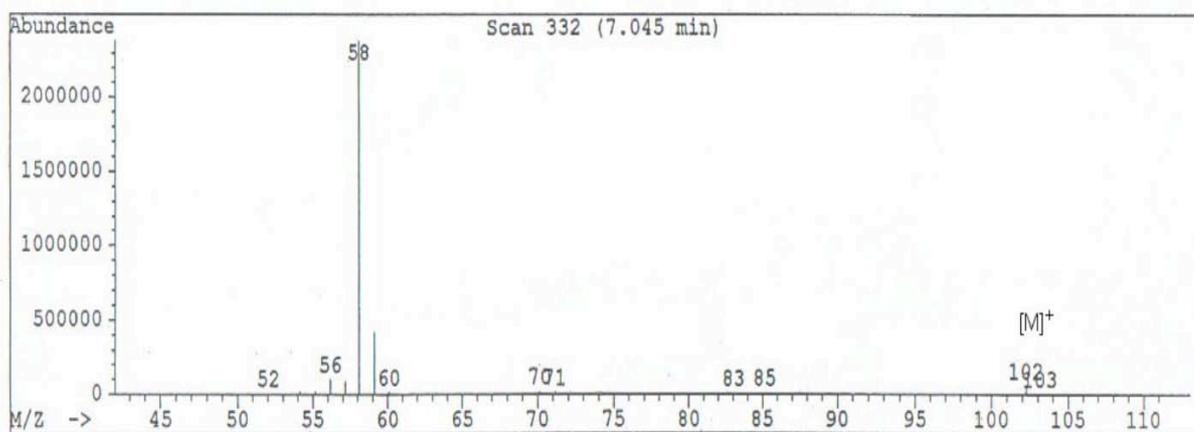
- 
- <sup>138</sup> H. Takano, J.R. Kenseth, S.S. Wong, J.C. O'Brien, M.D. Porter, *Chem. Rev.*, 99 (10), 1999, 2845-2890
- <sup>139</sup> S.N. Magonov, M.H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH Weinheim, 1996
- <sup>140</sup> C.A. Siedlecki, R.E. Marchand, *Biomat.*, 19, 1998, 441-454
- <sup>141</sup> J. Marchand-Brynaert, *Encyclopedia of Surface and Colloid Sci.*, Marcel Dekker, 2002, 4199-4219
- <sup>142</sup> N.N., *Bedienungsanleitung zum NanoScope*, Digital Instruments, Inc., Santa Barbara, USA, 1997
- <sup>143</sup> G. Schock, A. Miquel, R. Birkenberger, *J. Membr. Sci.*, 41, 1989, 55-67
- <sup>144</sup> R. Nobrega, H. de Balman, P. Aimar, V. Sanchez, *J. Membr. Sci.*, 45, 1989, 17-36
- <sup>145</sup> Th. Weigel, W. Albrecht, D. Paul, *Acta Polym.* 44, 1993, 87-91
- <sup>146</sup> A.R. Cooper, D.S. van Derveer, *Sep. Sci. Technol.*, 14, 1979, 551-556
- <sup>147</sup> A. Hernández, J.I. Calvo, P. Prádanos, F. Tejerina, *J. Membr. Sci.*, 112, 1996, 1-12
- <sup>148</sup> J. I. Calvo, *J. Colloid and Interface Sci.*, 176, 1995, 467-478
- <sup>149</sup> V. B. Ivanov, J. Behnisch, A. Holländer, F. Mehdorn, H. Zimmermann, *Surf. Interf. Anal.*, 24, 1996, 257-262
- <sup>150</sup> L.I. Dahms, *Dissertation, Fachbereich Chemie, Biologie und Pharmazie der Freien Universität Berlin*, 2001, S. 113
- <sup>151</sup> E. Uchida, Y. Uyama, Y. Ikada, *Langmuir*, 9, 1993, 1121-1124
- <sup>152</sup> C. Girardeaux, N. Zammateo, M. Art, B. Gillon, J. J. Pireaux, R. Caudano, *Plasmas Polym.*, 1, 1996, 327
- <sup>153</sup> *Datenblatt PEI, Werkstoffdatenbank RIWETA 4.0*
- <sup>154</sup> V.W. Stone, A.M. Jonas, B. Nysten, R. Legras, *Phys. Rev. B*, 60, 1999, 5883-5894
- <sup>155</sup> C.J. Lee, *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 29, 1989, 431
- <sup>156</sup> H. Ohya, V.V. Kudryavtsev, S.I. Semenova, *Polyimide Membranes. Applications, Fabrications, and Properties*, Kodansha, Gordon and Breach, Tokyo, 1996,
- <sup>157</sup> M.I. Bessonov, V.A. Zubkov, *Polyamic Acids and Polyimides. Synthesis, Transformations, and Structure*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1993
- <sup>158</sup> R.E. Johnson, Jr., R.H. Dettre, *Advan. Chem. Ser.*, 43, 1964, 112-135
- <sup>159</sup> V. Gekas, K.M. Persson, M. Wahlgren, B. Sivik, *J. Membr. Sci.*, 72, 1992, 293-302
- <sup>160</sup> D.T. Clark, *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Ed. D. Briggs, Heyden, London, 1987, S. 18-55
- <sup>161</sup> Th. Buchlow, *Diplomarbeit, Institut für Chemie, Technische Universität Berlin*, 2004

## 10. Anhang

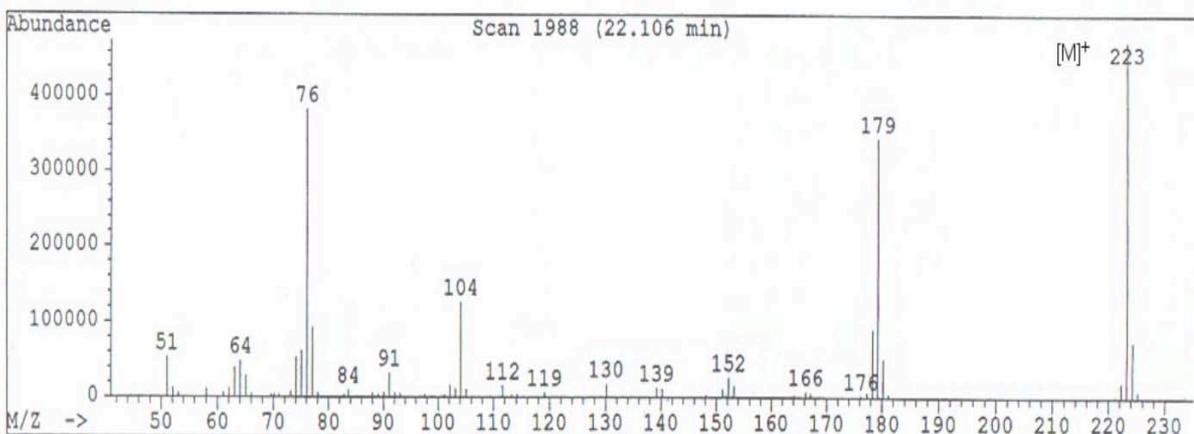
- ❖ GC-Chromatogramm des Rohprodukts aus der Reaktion NPP mit TAEA in Wasser

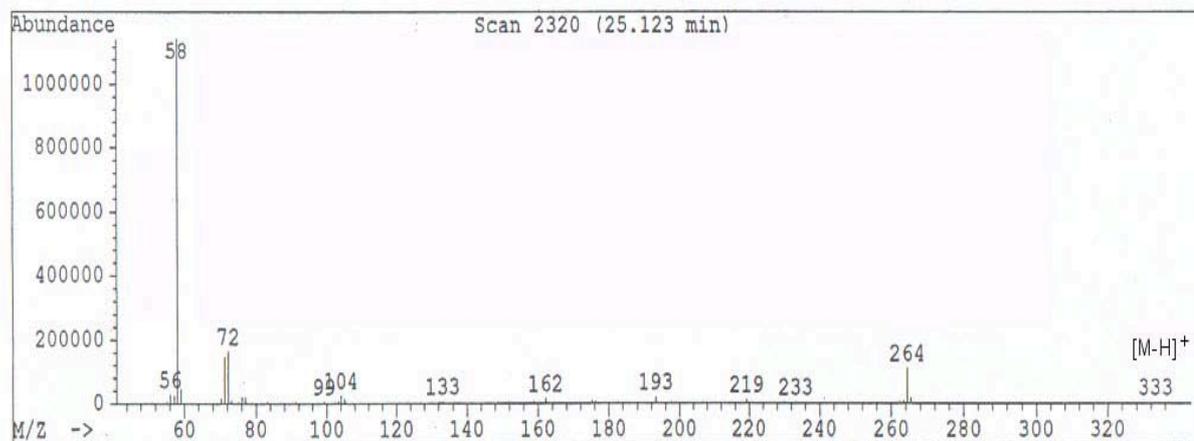
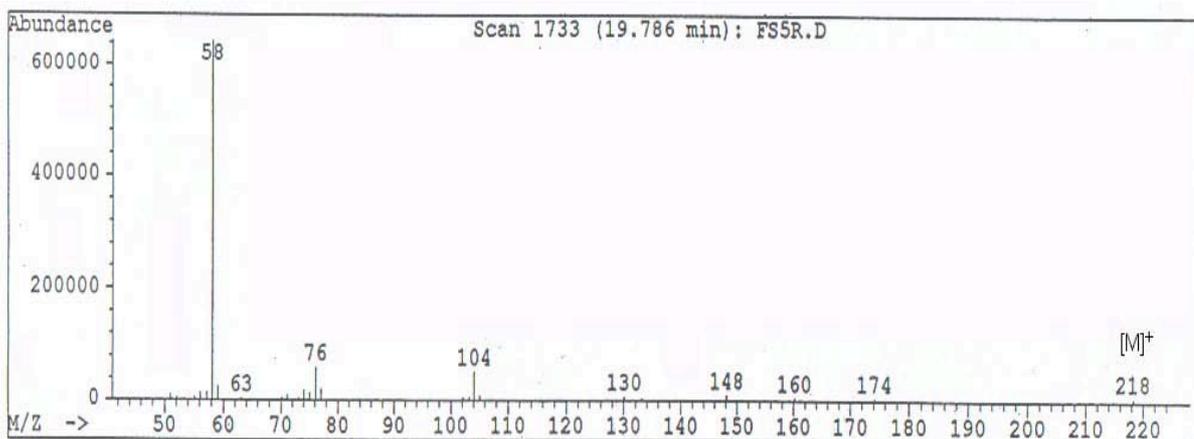
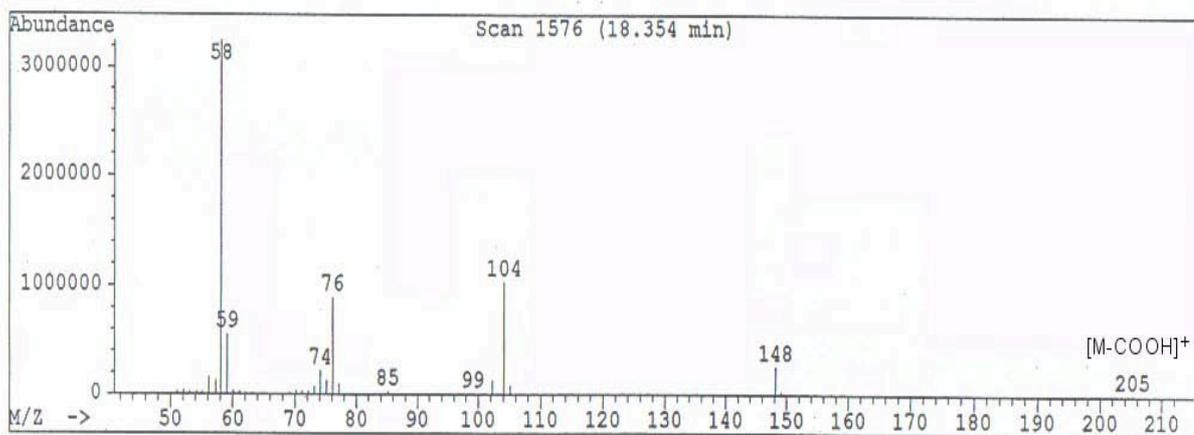


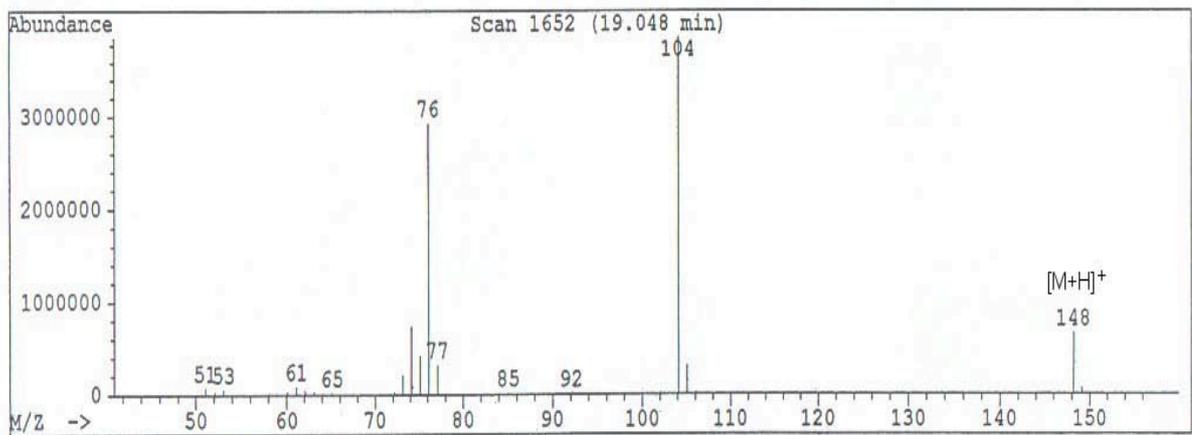
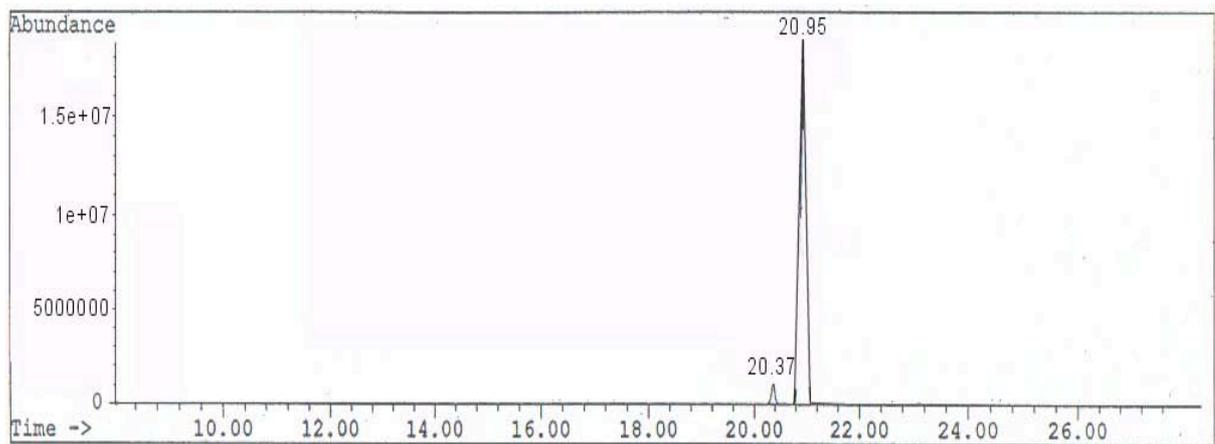
- ❖ MS-Spektrum vom N,N,N'-Trimethylaminoethylamin (TAEA)



- ❖ MS-Spektrum vom N-Phenylphthalimid (NPP) 1



❖ MS-Spektrum vom N,N'-Bis-(2-dimethylamino-ethyl)-N,N'-dimethyl-phthalamid **4**❖ MS-Spektrum vom 2-(2-Dimethylamino-ethyl)-isoindol-1,3-dion **5**❖ MS-Spektrum vom N-(2-Dimethylamino-ethyl)-N-methyl-phthalamidsäure **6**

❖ MS-Spektrum vom Isoindol-1,3-dion **7**❖ GC-Chromatogramm der Hauptfraktion aus der Reaktion NPP mit DEAE in CHCl<sub>3</sub>

❖ 2-(2-Diethylaminoethyl)isoindol-1,3-dion **8**

■ <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

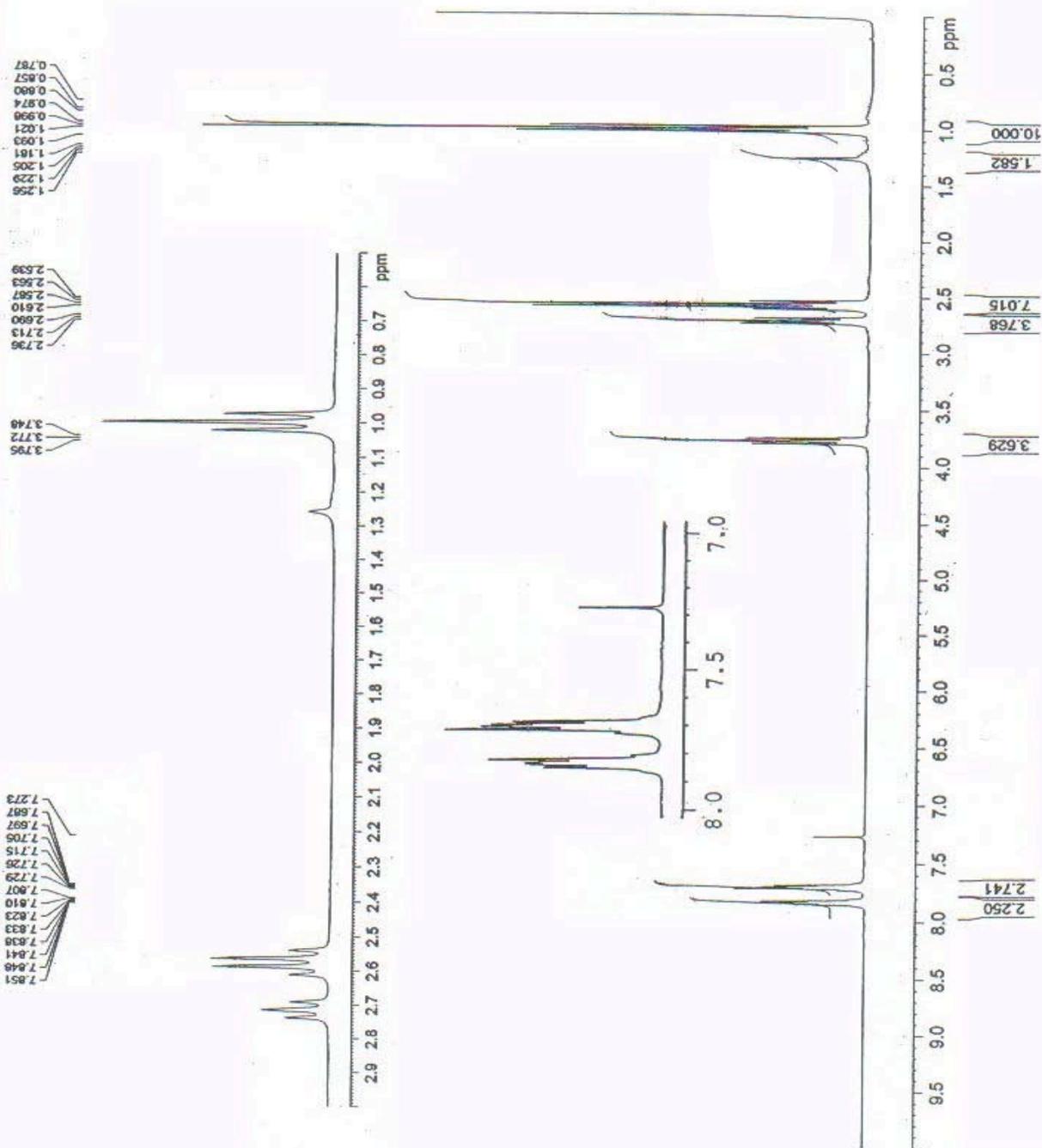


Current Data Parameters  
NAME Santoso\_LH  
EXPNO 31  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20030325  
Time 14.32  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm TXI LH-13  
PULPROG zg  
TD 32768  
SOLVENT CDC13  
NS 32  
DS 0  
SWH 7507.507 Hz  
FIDRES 0.229111 Hz  
AQ 2.1824653 sec  
RG 57  
DM 66.600 usec  
DE 30.00 usec  
TE 278.2 K  
D1 1.00000000 sec

CHANNEL f1  
NUC1 1H  
P1 9.00 usec  
PL1 6.00 dB  
SFO1 300.1322881 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 300.1300018 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.20 Hz  
GB 0  
PC 2.00



<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum



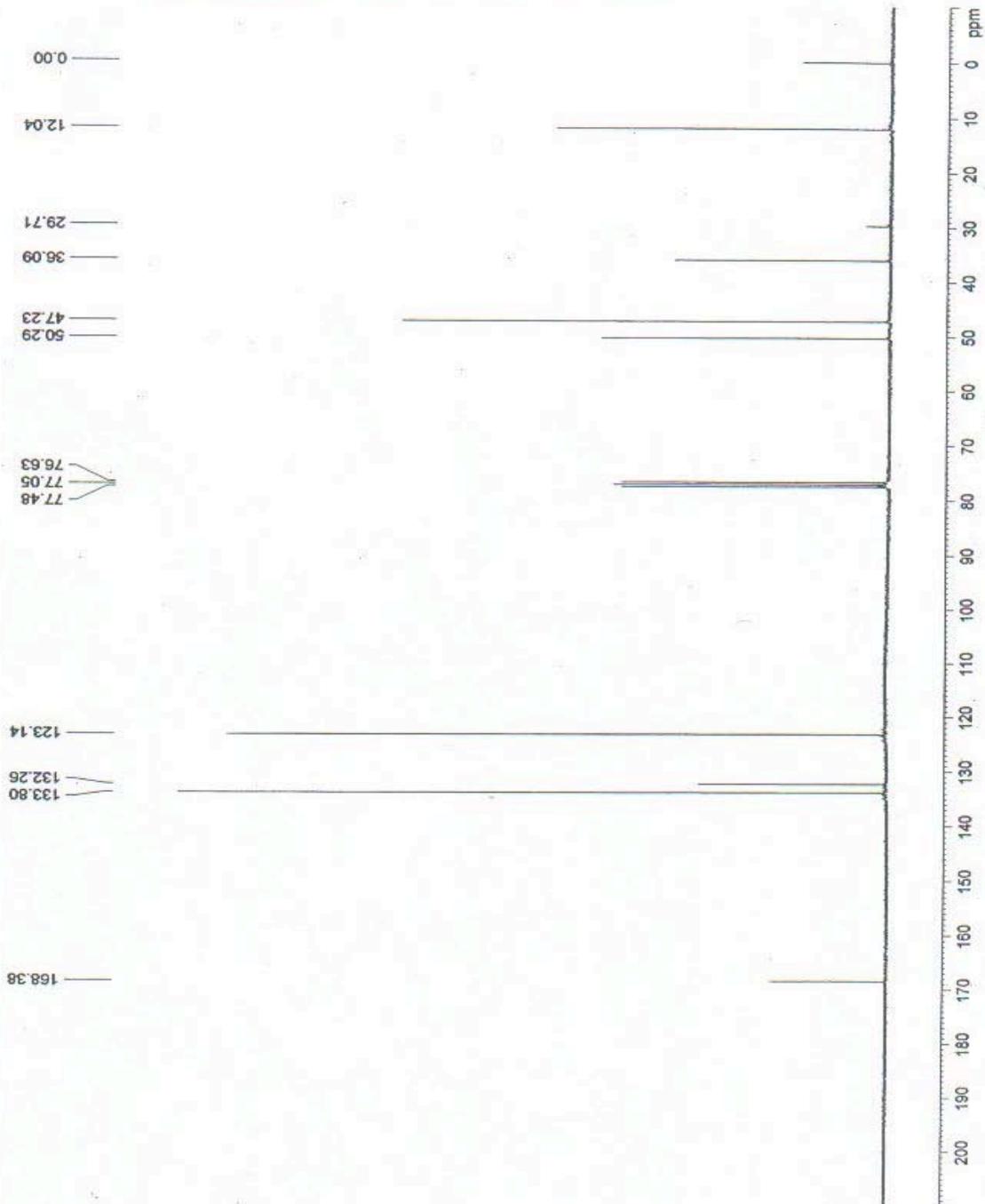
Current Data Parameters  
NAME Santoso\_13C  
EXPNO 27  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date 20030329  
Time 8.46  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm TXI 1H-13  
PULPROG zgpg30  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 16000  
DS 0  
SWH 18939.395 Hz  
FIDRES 0.288992 Hz  
AQ 1.7302268 sec  
RG 14596.5  
DW 26.400 usec  
DE 25.00 usec  
TE 300.0 K  
D1 2.00000000 sec  
D11 0.03000000 sec  
D12 0.00002000 sec

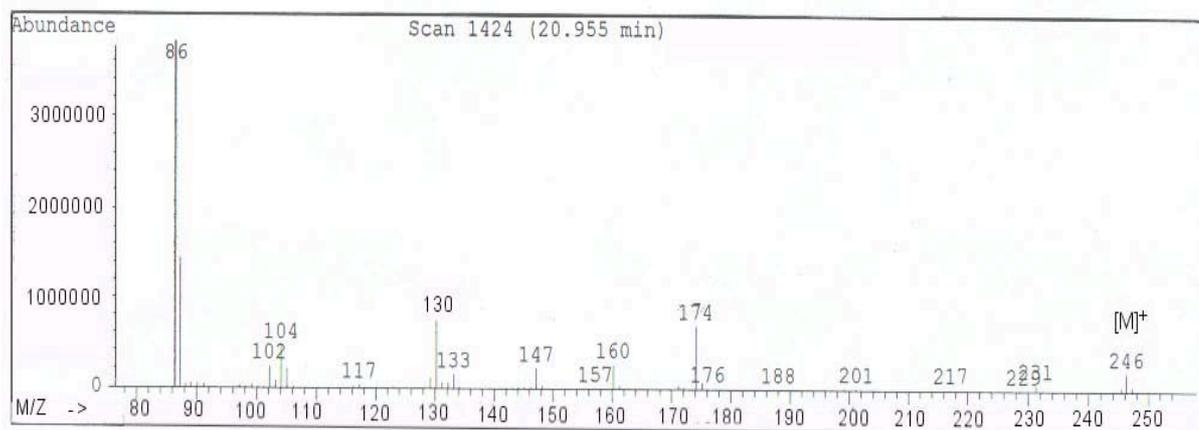
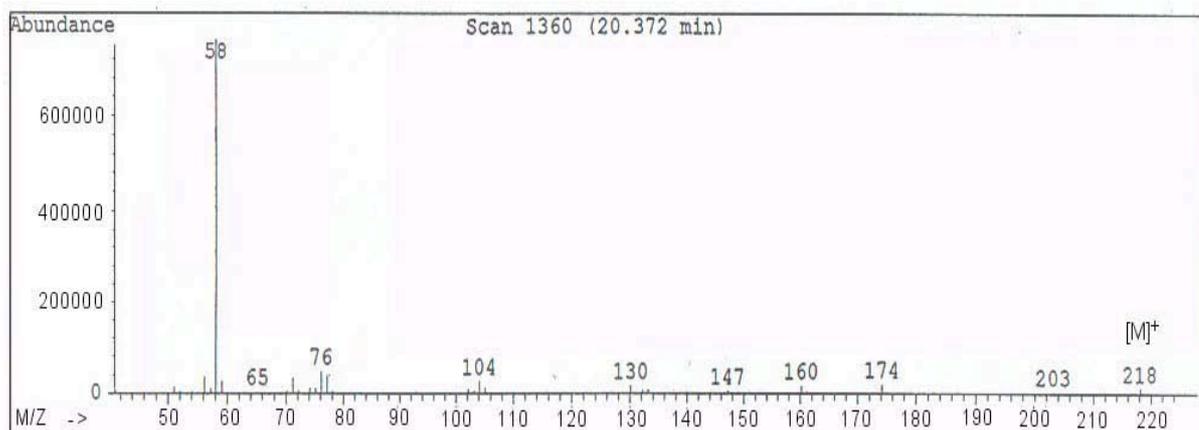
CHANNEL f1  
NUC1 13C  
P1 9.50 usec  
PL1 -3.00 dB  
SF01 75.4752658 MHz

CHANNEL f2  
CPDPRG2 waltz16  
NUC2 1H  
PCPD2 125.00 usec  
PL2 6.00 dB  
PL12 26.00 dB  
PL13 30.00 dB  
SF02 300.1322881 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 65536  
SF 75.4677463 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.40



## ■ MS-Spektrum

❖ 2-(2-Ethylaminoethyl)isoindole-1,3-dion **9**

### Publikation:

F. Santoso, W. Albrecht, M. Schroeter, Th. Weigel, D. Paul, R. Schomäcker: A novel technique for preparation of aminated polyimide membranes with microfiltration characteristics; J. Membr. Sci. 223, 2003, 171-185

### Patent:

W. Albrecht, R. Hilke, K. Lützow, M. Rettschlag, F. Santoso, Th. Weigel: Polyimid-Mikropartikel; DE Az 102 45 545.7, 30.09.2002

### Poster und Vorträge:

W. Albrecht, F. Santoso, Th. Weigel, Th. Groth, D. Paul: Entwicklung neuer Matrixmaterialien für Aphereseanwendungen; Arbeitstreffen des Kompetenzzentrums für Apheresetechnologien (C.A.T.), 25.04.2001, Berlin

F. Santoso, W. Albrecht, M. Schroeter, D. Paul, R. Schomäcker: Functionalization of poly(ether imide) membranes with amines; Polydays 2002, 30.09 – 02.10.2002, Berlin

W. Albrecht, O Brauns, R. Egener, Th. Groth, K. Lützow, W. Rönspeck, F. Santoso, D. Winkler: New adsorption beads for the elimination of antibodies from human plasma; Materials week 2002, 30.09. - 03.10.2002, München

T. Buchlow, F. Santoso, M. Schroeter, W. Albrecht, D. Hoffmann, C. van Wuelen, A. Lendlein: Polyetherimide ring opening reaction: experiments und simulation; Tag der Chemie, Humboldt Universität, 24.06.2003, Berlin