

# 1

## Polymermembranen

*Klaus-Viktor Peinemann und Suzana P. Nunes*

### 1.1

#### Einführung

Polymermembranen können als Flach- oder Hohlfadenmembranen gefertigt werden; sie können porös oder dicht sein, es gibt symmetrische und asymmetrische Membranstrukturen.

Abb. 1.1 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Membrantypen und ihre Anwendungen.

Die am häufigsten verwendeten Membranpolymere sind: Polysulfone/Polyethersulfone, Cellulose und Cellulosederivate, Polyvinylidenfluorid, Polyamide und Polyacrylnitril. Für die Auswahl von Membranmaterialien für die Anwendung in flüssigen Medien sind unter anderem folgende Gesichtspunkte von Bedeutung: pH-Wert der zu behandelnden Flüssigkeit, wässrige oder organische Lösung, Beständigkeit gegenüber organischen Lösemitteln in der zu behandelnden Flüssigkeit (z. B. Aceton), Beständigkeit gegenüber Reinigungsmitteln, hier insbesondere Chlor, Temperaturbeständigkeit, hydrophiler/hydrophober Charakter des Membranpolymers. Tabelle 1.1 zeigt den pH-Bereich, in welchem häufig verwendete Membranpolymere eingesetzt werden können:

Tabelle 1.2 zeigt die Beständigkeit von wichtigen Membranmaterialien gegenüber Säuren und Basen und häufig verwendeten Lösemitteln.

Die größte Bedeutung für die Herstellung von Polymermembranen haben Polysulfone. Polysulfone können im gesamten pH-Bereich eingesetzt werden, die Einstellung von Porengrößen in einem weiten Bereich ist relativ einfach, Polysulfone haben ausgezeichnete thermische und mechanische Eigenschaften ( $T_g$  Polysulfon  $188^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  Polyethersulfon  $230^\circ\text{C}$ ), sie sind chlorbeständig, poröse Polysulfonmembranen sind druckstabil; daher können sie als Träger für Kompositmembranen für Umkehr-Osmose und Gastrennung eingesetzt werden. Einziger Schwachpunkt der Polysulfone ist ihre eingeschränkte Beständigkeit gegenüber organischen Lösemitteln.

Tabelle 1.3 zeigt die wichtigsten wasser-mischbaren Lösemittel, die für die Membranherstellung eingesetzt werden.

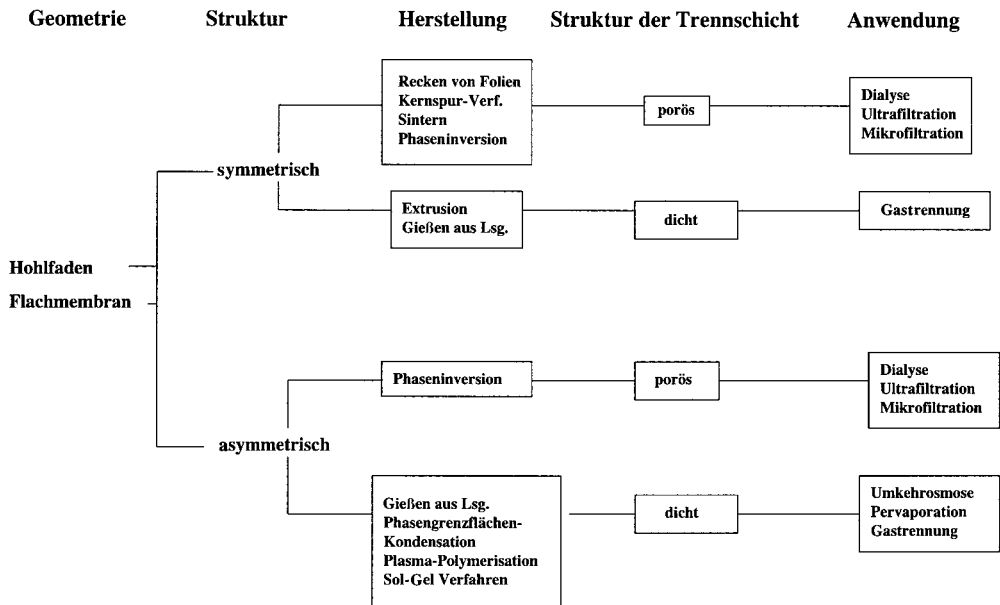


Abb. 1.1 Übersicht über die verschiedenen Membrantypen und ihre Anwendungen.

Tabelle 1.1 Vergleich der chemischen Beständigkeit von Membran-Polymeren<sup>a)</sup>.

Medium	CTA	PSf	PVDF	PAN
conc. HCL	-	++	++	+
3 M NaOH	-	++	++	-
Ethylenglykol	+	++	++	++
Methanol	+	++	++	++
Isopropanol	++	++	++	++
THF	-	-	++	+
Tetrachlorkohlenstoff	-	+	++	++
Aromaten (BTX)	++	-	++	++
Aceton	-	-	-	+

a) ++ beständig, + begrenzt beständig, - unbeständig, CTA - Cellulosetriacetat.

Tabelle 1.2 Vergleich der pH-Beständigkeit von Membran-Polymeren.

Polymer	pH-Bereich
CA	3-6
PAN	2-10
PES/PSf	1-12 oder höher
PVDF	1-10,5

**Tabelle 1.3** Wassermischbare Lösemittel für Membran-Polymer.

<b>Polysulfone</b>	<b>Poly(vinylidenfluorid)</b>
Dimethylacetamid (DMAC)	Dimethylformamid (DMF)
Dimethylformamid (DMF)	Dimethylacetamid (DMAC)
N-Methylpyrrolidon (NMP)	N-Methylpyrrolidon (NMP)
Tetrahydrofuran (THF)	
<b>Polyacrylnitril:</b>	<b>Polyacrylnitril–Methylacrylat-Copolymer (94:6)</b>
Dimethylacetamid (DMAC)	Dimethylacetamid (DMAC)
Dimethylformamid (DMF)	Dimethylformamid (DMF)
Ethylencarbonat	Dimethylformamid (DMF)
$\gamma$ -Butyrolacton (GBL)	Ethylencarbonat
N-Methylpyrrolidon (NMP)	$\gamma$ -Butyrolacton (GBL)

Erste kommerzielle Polymermembranen wurden ab 1920 in Deutschland von Satorius hergestellt und vertrieben. Diese Membranen fanden aber wegen ihrer vergleichsweise geringen Flüsse nur einen kleinen Einsatzbereich. Der Durchbruch der Membran-Technologie erfolgte in den 60iger Jahren mit der Entwicklung asymmetrischer Membranen für die Wasser-Entscheidung von Lob und Sourirajan [1]. Diese asymmetrischen Membranen haben einen hohen Fluss dank ihrer sehr dünnen selektiven Trennschicht; zugleich sind sie druckstabil dank ihrer porösen Stützstruktur. Die bei weitem am häufigsten verwendete Methode zur Herstellung asymmetrischer Membranen ist der so genannte „Phaseninversions-Prozess“.

## 1.2

### Phaseninversions-Prozess zur Herstellung von Membranen

Der Phaseninversions-Prozess besteht in der Herbeiführung einer Phasentrennung in einer ursprünglich homogenen Polymerlösung durch Temperaturwechsel oder durch Kontaktierung mit einem Nichtlösemittel in flüssiger oder Dampfphase.

In dem thermischen Prozess (TIPS: thermisch induzierte Phasenseparation) wirkt üblicherweise eine niedermolekulare organische Verbindung als Lösemittel bei hoher Temperatur und als Nichtlösemittel bei niedriger Temperatur [2, 3]. Nach Phasentrennung und Bildung der porösen Struktur wird diese Verbindung herausgelöst. Der TIPS-Prozess kann für viele Polymere angewendet werden, er ist jedoch besonders interessant für schwer lösliche Polymere wie z. B. Polypropylen. Normalerweise führt der TIPS-Prozess zu isotropen Membranstrukturen.

Die isotherme Phaseninversion ist wirtschaftlich der wichtigere Prozess. Die Polymerlösung wird zu einem Film ausgestrichen – entweder freistehend oder auf einem porösen Vlies – und dann in ein Bad mit einem Nichtlösemittel getaucht (Nass-Prozess). Dieses geschieht normalerweise in einem kontinuier-

lichen Prozess mit Produktionsgeschwindigkeiten zwischen 2 und 50 m/min. Als Nichtlösemittel wird bei industrieller Fertigung bevorzugt Wasser verwendet, daher sind die in Tabelle 1.3 genannten wassermischbaren Lösemittel für Membranpolymere von großer Wichtigkeit. Der Austausch von Lösemittel durch Nichtlösemittel führt zur Phasentrennung. Die polymerreiche Phase bildet die poröse Matrix, die polymerarme Phase bildet die Poren. Fast immer werden asymmetrische Strukturen gebildet mit der selektiven Schicht an der Oberfläche, wie in Abb. 1.2 gezeigt.

Die Porenstruktur entsteht durch Phasentrennung, die in den meisten Fällen eine flüssig/flüssig Trennung ist. Fest/flüssige Entmischung kann eine zusätzliche Rolle spielen bei Lösungen, die ein teilkristallines Polymer wie Cellulose oder Polyvinylidenfluorid enthalten. Nach dem Eintauchen in das Nichtlösemittelbad wird das ursprünglich thermodynamisch stabile System durch den Lösemittel/Nichtlösemittel-Austausch in einen Zustand gebracht, in dem die minimale Freie Gibbs'sche Energie durch Trennung in zwei Phasen erreicht werden kann. Der genaue Mechanismus, der zur Porenbildung führt, und die dazugehörige Thermodynamik ist umfangreich und manchmal kontrovers in der Literatur diskutiert worden [4–21]. Ein vereinfachtes Phasendiagramm ist in Abb. 1.3 gezeigt.

Grundsätzlich ist der Mechanismus der Phasentrennung maßgeblich von dem Übergangspunkt in den instabilen Bereich abhängig. Wenn der Lösemittel/Nichtlösemittel-Austausch das System zunächst in einen metastabilen Bereich führt (Weg A), wird der Keimbildungs- und -wachstummechanismus favorisiert (KW). Eine dispergierte Phase bestehend aus Tropfen einer polymerarmen Lösung wird in einer polymerreichen Matrix gebildet. Mit der Zeit wächst die Größe der dispergierten Tropfen. Wenn andererseits der Lösemittel/Nichtlösemittel-Austausch direkt in den instabilen Bereich führt (Weg B), wird die spinodale Entmischung favorisiert (SE). In dem ursprünglich homogenen System kommt es zu einer Konzentrationsschwankung mit zunehmender Am-

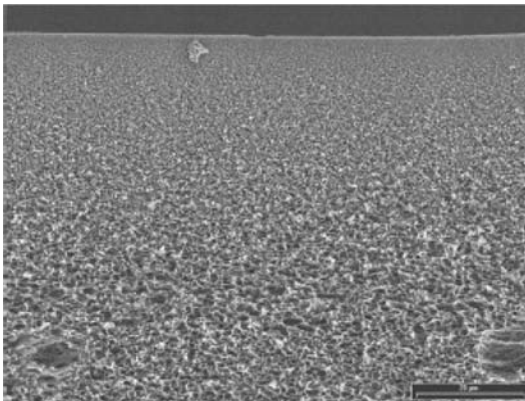
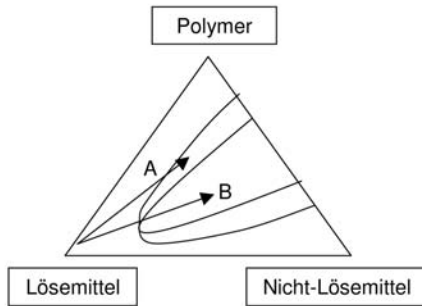
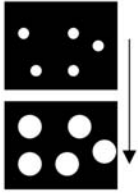


Abb. 1.2 Asymmetrische poröse Membran.

Weg A



Weg B



Abb. 1.3 Mechanismus der Phasentrennung während der Membranbildung.

plitude, was zu einer Trennung in zwei co-kontinuierliche Phasen führt. Wieder bildet die polymerarme Phase die Porenstruktur. Die anfänglichen Schritte der Phasentrennung sowohl durch KW oder durch SE kann relativ gut theoretisch beschrieben werden. Die Beschreibung des vollständigen Prozesses ist jedoch schwierig, und die endgültigen Membranstrukturen können nur mit großen Schwierigkeiten vorhergesagt werden. Ebenso wichtig wie der Beginn der Phasenseparation ist der Punkt, an dem die sich entwickelnde Struktur fixiert wird. Parallel zu der Entmischung ändert sich die Konzentration der Polymerlösung und die Beweglichkeit in dem System wird herabgesetzt. Gründe dafür können in einer schlechten Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkung liegen, die zu einer Verfestigung oder Gelierung der polymerreichen Phase führen kann. Wenn das System unmittelbar nach den ersten Schritten der Phasentrennung geliert, wird die Membran eine feine Porenstruktur haben, welche durch den anfänglichen Entmischungsvorgang vorgegeben ist. Wenn die KW Entmischung während der Anfangsphase stoppt, wird eine Morphologie mit geschlossenen Zellen bevorzugt werden.

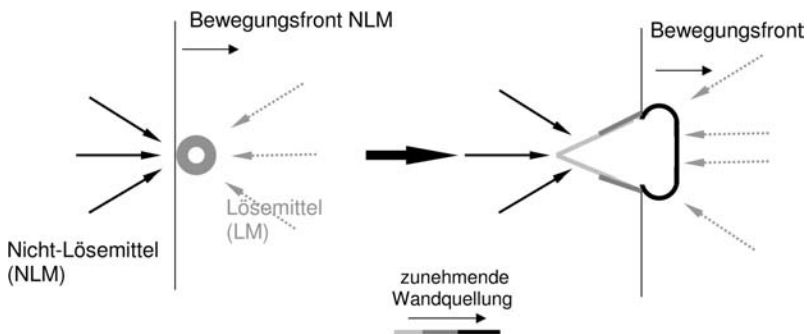
Eine asymmetrische Struktur wird normalerweise gebildet, weil der Lösungsmittel/Nichtlösungsmittel-Austausch zu unterschiedlichen Startbedingungen für die Phasentrennung in weit von der Oberfläche entfernten Schichten führen kann. Neben der Entmischung durch „Keimbildung und Wachstum“ und der spinodalen Entmischung können auch andere Faktoren die Morphologie beeinflussen. Die gesamte Membranstruktur kann häufig als schwamm- oder fingerartig beschrieben werden. Fingerartige Hohlräume bilden sich oft, wenn das Nichtlösungsmittel in die Polymerlösung eindringt. Diese großen Hohlräume können zu einer geringen mechanischen Stabilität der Membran führen, wodurch der Einsatz bei hohen Drücken eingeschränkt wird. Ein Zusammenspiel verschiedener Faktoren kann zur Bildung von makroskopischen Hohlräumen führen [22, 23]. Praktische Erfahrung zeigt, dass eine schwammartige Struktur durch folgende Maßnahmen gefördert werden kann

1. Erhöhung der Polymerkonzentration in der Gießlösung.
2. Erhöhung der Viskosität der Gießlösung durch Vernetzung oder durch Wahl eines besseren Lösemittels.
3. Zugabe von Lösemittel zum Fällbad.

Der Einfluss unterschiedlicher Lösemittel auf die Morphologie von Hohlfadenmembranen wurde ausführlich beschrieben von Albrecht et al. [24].

Zum Verständnis der Bildung von Makrohohlräumen (Fingerstrukturen) wurde von Koros eine interessante Erklärung gegeben (siehe Abb. 1.4) [22]. Danach muss die Kombination des Entmischungsprozesses („Keimbildung und Wachstum“ oder spinodale Entmischung) und der sich schnell bewegenden Front des Nichtlösemittels betrachtet werden. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit des Nichtlösemittels in die sich bildende polymerarme Phase die Diffusionsgeschwindigkeit des nach außen diffundierenden Lösemittels übersteigt, wird die Bildung von Makrohohlräumen begünstigt. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser kann 1 bis 2 Größenordnungen höher sein als die Diffusion der größeren organischen Lösemittel. Die Haupttriebkraft für das Eindiffundieren des Nichtlösemittels (normalerweise Wasser) ist der lokal erzeugte osmotische Druck. Dieser kann in der Größenordnung von 100 bar liegen, wenn die Differenz der Lösemittelkonzentration zwischen dem sich gebildeten polymerarmen Nukleus und der Nichtlösemittel-Front nur 5 mol% beträgt. Wenn Wasser in den polymerarmen Nukleus strömt, wird dessen Wand deformiert und sie dehnt sich tropfenförmig aus. Wenn die Nukleuswand dünn ist, kann sie platzen und ein Makrohohlraum ohne Wand entsteht. Im Falle einer stabilen Nukleuswand, etwa weil die Polymerkonzentration höher ist, wird die Deformierung eingeschränkt oder sogar völlig verhindert, und es entsteht eine Struktur, die frei von Makrohohlräumen ist.

Dass eine Erhöhung der Polymerkonzentration in der Gießlösung die Bildung von Makrohohlräumen unterdrückt, wurde für ein weites Spektrum von Polymeren beschrieben, wie z. B. für Celluloseacetat [25], aromatisches Polyamid [26] und Polyetherimid [27]. Andere Faktoren wie etwa die Zugabe eines Vernet-

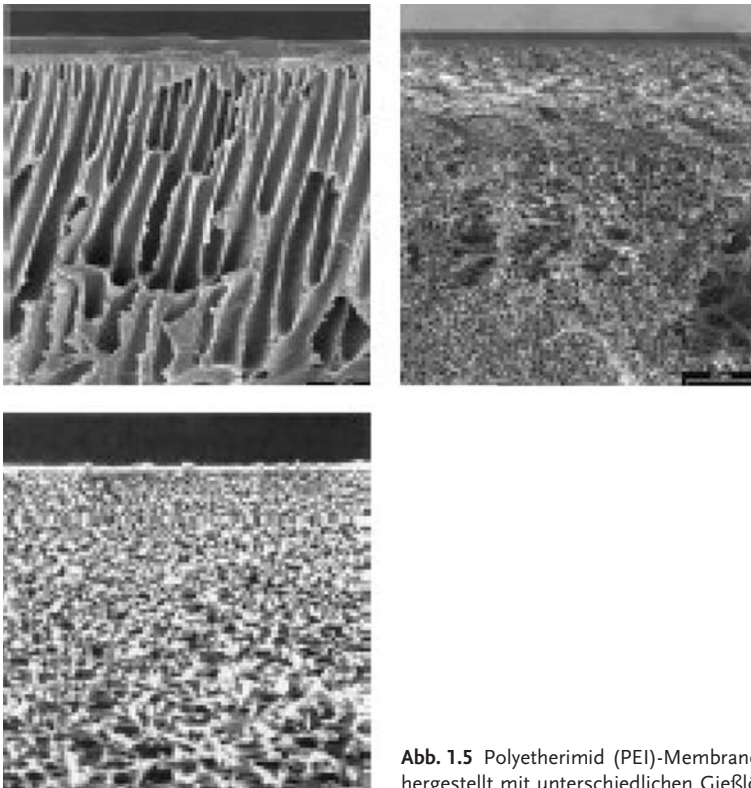


**Abb. 1.4** Anisotropisches Nukleuswachstum während der Bildung von Makrohohlräumen während der Membranfällung (nach [22]).

zers zur Gießlösung, der die Stärke der Nukleuswand erhöhen kann, tragen ebenfalls zu einer Struktur bei, die frei von Makrohohlräumen ist. Ein Beispiel ist die Zugabe von Aminen zu Gießlösungen von Polyetherimid [28].

Weiteres Mittel zur Unterdrückung von Makrohohlräumen ist die Verringerung des osmotischen Druckes zwischen der eindringenden Nichtlösemittel-Front und der polymerarmen Phase in den gebildeten Nuklei. Das kann einfach erreicht werden durch Zugabe von Lösemittel in das Nichtlösemittel-Fällbad oder durch Zugabe von Nichtlösemittel in die Membrangießlösung. Ein Beispiel ist die Zugabe von Dioxan zu einem Wasser-Fällbad für eine Celluloseacetat/Dioxan-Gießlösung.

Auch unterschiedliche Lösemittel können großen Einfluss auf die Bildung von Makrohohlräumen haben. Lösemittel mit höherer Diffusionsgeschwindigkeit durch die Nukleuswand können den Nukleus schneller verlassen, wenn Nichtlösemittel eindiffundiert. Noch effektiver zur Unterdrückung von Makrohohlräumen sind Lösemittel, die die Viskosität der Gießlösung heraufsetzen oder zu einer schnellen Gelierung führen. Einige Beispiele für den Einfluss der Lösemittel auf die Membranmorphologie sind in der Literatur beschrieben, z. B. für Polyetherimid [27] (Abb. 1.5) und Celluloseacetat [29].



**Abb. 1.5** Polyetherimid (PEI)-Membranen, hergestellt mit unterschiedlichen Gießlösungen.

### 1.3

#### Membranen für die Umkehrosmose

Bei weitem die wichtigsten Membranmaterialien für die Umkehrosmose sind Celluloseacetat und aromatische Polyamide. Celluloseacetat wird in Form integral-asymmetrischer Membranen und aromatische Polyamide werden insbesondere in Form von Dünnschicht-Kompositmembranen hergestellt durch Phasengrenzflächen-Kondensation. Celluloseacetat war eines der ersten Membranmaterialien; es wird noch immer erfolgreich für die Wasserentsalzung eingesetzt. Fluss und Salzzurückhaltung sind geringer als die der Polyamid-Kompositmembranen, Vorteil der Cellulosemembran ist ihre Chlorbeständigkeit und die einfachere und billigere Herstellung. Außerdem ist die Celluloseacetatmembran wegen ihrer neutralen Oberfläche weniger anfällig gegenüber Fouling. Celluloseacetatmembranen sind jedoch deutlich weniger stabil gegenüber organischen Lösemitteln als Polyamidmembranen; der empfohlene pH-Bereich liegt zwischen 3 und 7, CA-Membranen sind weniger stabil gegen Mikroorganismen, sie sollten nicht längere Zeit über 50 °C eingesetzt werden. Ihre Hydrolyse-Empfindlichkeit steigt mit zunehmender Temperatur und sinkt mit zunehmendem Acetylierungsgrad. Aromatische Polyamide sind erheblich beständiger gegenüber organischen Lösemitteln, und sie können in einem größeren pH-Bereich eingesetzt werden (pH 4–11). Hauptanwendung ist die Entsalzung von Brack- und Meerwasser.

Integral-asymmetrische Membranen haben vergleichsweise niedrige Produktionskosten. Daher haben Celluloseacetatmembranen immer noch einen großen Marktanteil im Bereich der Wasseraufbereitung. Jedoch erst die Entwicklung von Dünnschicht-Kompositmembranen (TFC-Membranen=Thin Film Composite) hat der Umkehrosmose neue Anwendungsfelder erschlossen. Diese Kompositmembranen bestehen aus einer sehr dünnen (ca. 0,1 µm) Polyamidschicht auf einem asymmetrischen porösen Träger, der in den meisten Fällen aus Polysulfon besteht. Die Polyamidschicht wird in situ auf dem porösen Träger durch Phasengrenzflächen-Polymerisation hergestellt. Die TFC-Membranen weisen einen höheren Fluss auf als Celluloseacetatmembranen und können daher bei geringeren Drücken betrieben werden. Die chemische Stabilität ist gut, allerdings ist die Chlorstabilität gering. Die TFC-Membranen sind beständig gegen biologischen Abbau und können im pH-Bereich 2 bis 11 betrieben werden. Die TFC-Membranen werden folgendermaßen hergestellt: die wassernasse poröse Trägermembran wird zunächst in eine wässrige Lösung eines Monomers (z. B. ein multifunktionelles Amin) getaucht. Dann wird die Membranoberfläche von Tröpfchen befreit und mit der Lösung des zweiten Monomers in einem unpolaren nicht wasser-mischbaren Lösemittel beschichtet (z. B. ein multifunktionelles Säurechlorid in einem Kohlenwasserstoff). Die Monomere reagieren durch Kondensation an der Grenzfläche zwischen Wasser und Kohlenwasserstoff zu einem dünnen Polymerfilm an der Oberfläche der porösen Trägermembran. Sobald der Polymerfilm gebildet ist, stellt er eine Barriere für die Monomere dar, sodass die Polykondensation nicht fortschreiten kann. Die erfolgreichste TFC-



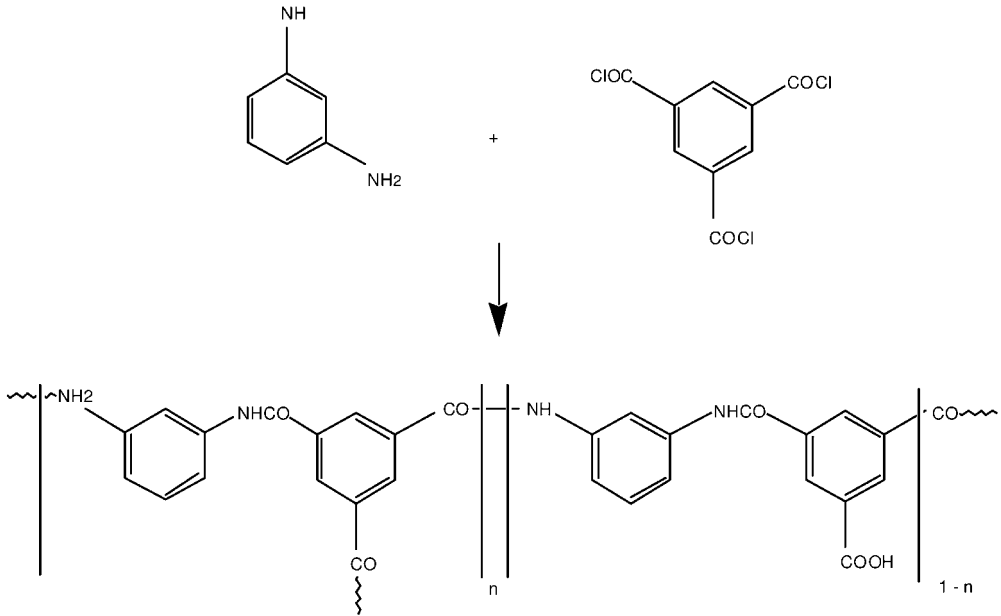


Abb. 1.6 Reaktionsschema FT30.

Membran ist die FT30, die von Cadotte [30] in den North Star Laboren entwickelt wurde und die jetzt in verschiedenen Varianten von General Electric/Dow vermarktet wird. Das Reaktionsschema für die FT30 Membran ist in Abb. 1.6 wiedergegeben.

Die Polyamidschicht wird auf einem asymmetrischen mikroporösen Polysulfonträger auf einem Polyestervlies gebildet. Das Polyestervlies sorgt für die mechanische Stabilität der Membran und der Polysulfonträger ist mit Oberflächenporen mit Durchmessern im Bereich 15 nm die geeignete Stützstruktur für die nur 100–200 nm dünne Polyamidschicht (Abb. 1.7).

Die FT30 Membran wurde für verschiedene Anwendungen optimiert und wird als Filmtec TW-30 (Haushaltsanwendungen, Leitungswasser), BW-30 (Brackwasser) und SW-30 (Meerwasser) von General Electric vermarktet. Salzurückhaltungen über 99,7% bei Flüssen von  $0,76 \text{ m}^3/\text{m}^2$  Tag können erreicht werden (Druck 55 bar, 3,2% NaCl). Brackwassermembranen haben Flüsse von  $1 \text{ m}^3$  pro  $\text{m}^2$  und Tag bei einer Salzurückhaltung von 99% (0,2% NaCl, 10 bar Druck). Die Rückhaltung der FT30 Membran für andere gelöste Stoffe zeigt Tabelle 1.4.

Der maximale Betriebsdruck für Spiralwickel-Module mit FT30-Membranen beträgt 80 bar.

Eine andere sehr erfolgreiche Entwicklung von Dünnschicht-Kompositmembranen für die Umkehrosmose sind die Hochflussmembranen der ES-Serie von Nitto Denko. Die selektive Trennschicht ist ebenfalls ein aromatisches Poly-

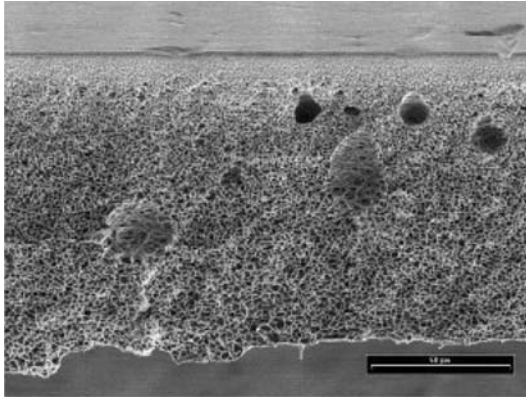


Abb. 1.7 FilmTec FT30 Membran.

Tabelle 1.4 Rückhaltung von gelösten Substanzen mit der Membran FT30<sup>a)</sup>.

Substanz	Molekulargewicht (g/mol)	Rückhaltung (%)
Calciumchlorid	111	99
Ethanol	46	70
Formaldehyd	30	35
Harnstoff	60	70
Isopropanol	60	90
Kupfersulfat	160	>90
Magnesiumsulfat	120	>99
Methanol	32	25
Milchsäure (pH 2)	90	94
Milchsäure (pH 5)	90	99
Natriumchlorid	58	99
Saccharose	342	99

a) 2000 ppm Lösung, 1,6 MPa, 25 °C, pH 7 (wenn nicht anders notiert).

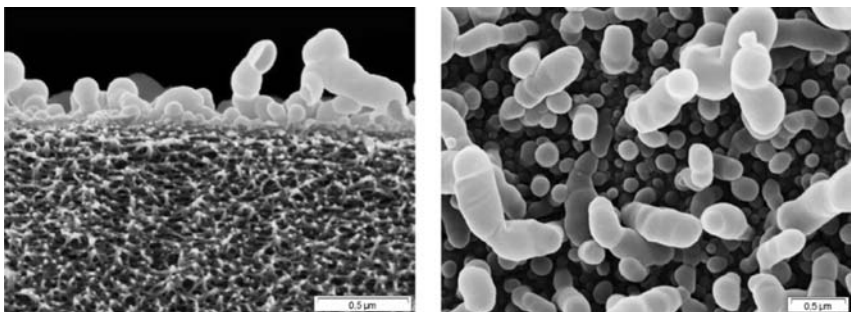


Abb. 1.8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer aromatischen Polyamidschicht auf der inneren Oberfläche eines Polyetherimid-Hohlfadens (links: Querschnitt, rechts: Oberfläche).

amid. Die besonders raue Oberfläche führt zu einer erhöhten effektiven Membranoberfläche und damit zu höheren Flüssen.

Kürzlich wurde ein modifiziertes Verfahren zur Phasengrenzflächen-Kondensation in Hohlfaden-Membranen beschrieben [31]. Dieses Verfahren führt zu einer extrem strukturierten Oberfläche (Abb. 1.8) und zu Membranen mit sehr hoher Salzurückhaltung.

## 1.4

### Membranen für die Ultrafiltration

Ultrafiltrationsmembranen werden üblicherweise durch Phaseninversion hergestellt. Die meist verwendeten Polymere sind Polysulfon, Polyethersulfon, Polyvinylidenfluorid, Cellulose, Polyamide, Polyacrylnitril und Polyimide. Im Folgenden werden Besonderheiten dieser Materialien erläutert.

#### 1.4.1

##### Polysulfone und Polyethersulfone

Die ersten Polysulfonmembranen wurden in den 1960er Jahren als Alternative zu cellulosischen Membranen entwickelt. Seitdem gibt es umfangreiche Literatur zur Herstellung von PSU-Membranen. Zwei grundlegende US-Patente erläutern Details der Herstellung [32, 33]. In vielen Fällen wird das hochmolekulare PSU Udel P-3500 verwendet (Solvay Advanced Polymers); wenn erhöhte Lösemittelbeständigkeit erforderlich ist, ist Polyethersulfon (z.B. Radel A von Solvay) oder Polyphenylsulfon (Radel R, Solvay) vorzuziehen. Ein wesentlicher Vorteil verglichen mit cellulosischen Membranmaterialien ist die hohe pH-Stabilität von Polysulfonen; auch thermisch sind die Polysulfone sehr stabil. Polysulfon hat ein  $T_g$  von  $195^\circ\text{C}$  und der  $T_g$  von Polyphenylsulfon liegt bei  $230^\circ\text{C}$ . Polysulfon und Polyethersulfon sind in wassermischbaren Lösemitteln wie Dimethylformamid löslich, poröse Membranen können mit einem breiten Porenspektrum durch Phaseninversion hergestellt werden. Die Löslichkeit in vielen organischen Lösemitteln ist ein Nachteil der Polysulfone, wodurch der Einsatz von Polysulfonmembranen in lösemittelhaltigen Gemischen eingeschränkt ist. Am beständigsten gegenüber organischen Lösemitteln ist Polyphenylsulfon, das zum Beispiel eine gute Beständigkeit gegenüber Tetrachlorkohlenstoff aufweist. Ein weiterer Nachteil der Polysulfone ist ihr hydrophober Charakter, durch den eine spontane Benetzung mit Wasser verhindert wird. Außerdem weisen hydrophobe Materialien oft eine hohe Tendenz zur unspezifischen Adsorption von Substanzen auf. Hierdurch kommt es zum so genannten „Fouling“ der Ultrafiltrationsmembranen, das zu einem starken Abfall des Flusses durch die Membran führen kann. Eine wirksame Methode zur Erzeugung hydrophiler Polysulfonmembranen besteht in der Verwendung von Blends aus Polysulfon und sulfoniertem Polysulfon [34, 35]. Dabei ist der Sulfonierungsgrad entscheidend, da hochsulfonierte Polysulfone wasserlöslich werden. Eine Alternative zur Sulfonie-

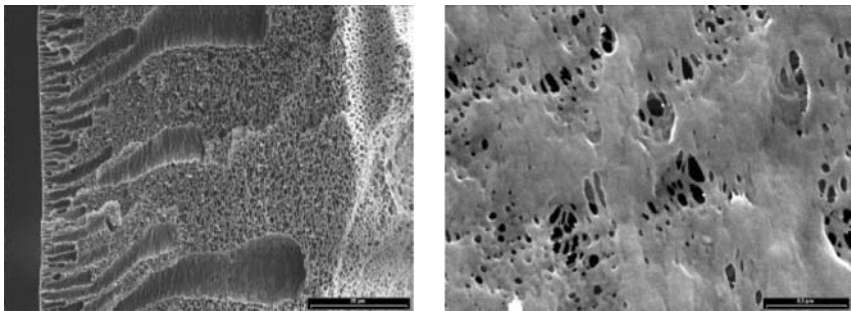
rung ist die Beimischung anderer hydrophiler Polymere [33, 36]. Das meistverwendete Polymer für diesen Zweck ist Polyvinylpyrrolidon, welches mit vielen anderen Polymeren kompatibel ist.

#### 1.4.2

#### **Polyvinylidenfluorid (PVDF)**

Wegen seiner hohen chemischen Beständigkeit ist PVDF ein interessantes Polymer zur Fertigung von Ultrafiltrationsmembranen. PVDF ist gegenüber den meisten anorganischen und organischen Flüssigkeiten beständig und kann in einem weiten pH-Bereich verwendet werden, insbesondere bei sehr niedrigen pH-Werten. PVDF ist ebenfalls stabil in aromatischen und chlorierten Lösemitteln sowie in Tetrahydrofuran. Es ist weiterhin beständig gegenüber Oxidationsmitteln wie Ozon, das für Wasserentkeimung verwendet wird. PVDF ist teilkristallin mit einem sehr niedrigen  $T_g$  ( $-40^\circ\text{C}$ ). Obwohl beständig in den meisten organischen Lösemitteln ist PVDF löslich in Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc) und N-Methylpyrrolidon (NMP), wodurch eine Fertigung mittels Phaseninversion möglich ist. In einem frühen Patent [37] wurden Gießlösungen mit etwa 20% PVDF in DMAc hergestellt, zu einem Film ausgezogen und in Methanol gefällt. Ein späteres Patent [38] beschreibt Gießlösungen in DMAc mit ca. 17% Isopropanol, als Fällbad wurde eine Mischung aus DMAc mit 40% Wasser und 7% Isopropanol verwendet. Ein weiteres interessantes Lösemittel ist das basische Triethylphosphat (TEP), das Komplexe mit dem sauren PVDF bildet [39]. Die Morphologie einer aus einer DMAc-Lösung erhaltenen PVDF-Membran zeigt Abb. 1.9.

Genau wie Polysulfon ist auch PVDF hydrophob, und es gibt in der Literatur viele Vorschriften zur Hydrophilisierung. Ein Verfahren besteht in der Behandlung mit einer starken Base, entweder in Gegenwart eines Oxidationsmittels [40] oder eines Polymerisationsinitiators und eines Monomers wie Acrylsäure [41]. Eine andere Möglichkeit, Eigenschaften von PVDF-Membranen zu verbessern, besteht in der Verwendung von Polymerblends. Mischungen aus PVDF/PVP [42, 43], PVDF/Polyethylenglykol (PEG) [44], PVDF/sulfoniertes Polystyrol



**Abb. 1.9** PVDF-Membran: Querschnitt (links) und Oberfläche (rechts).

[45], PVDF/Polyvinylacetat [46] und PVDF/Polymethylmethacrylat [47] wurden zur Herstellung von mikroporösen PVDF-Membranen verwendet.

### 1.4.3

#### Polyetherimid

Polyetherimid (PEI) ist ein amorphes Polymer mit einem  $T_g$  von 215 °C. Es ist mechanisch sehr belastbar und hat eine Dauergebrauchstemperatur von 180 °C. Die chemische Stabilität ist geringer als die von PVDF, so löst sich PEI in den meisten chlorierten Lösemitteln. Die Beständigkeit bei hohen pH-Werten ist geringer als die von PVDF, Polysulfon und Polyacrylonitril. Die Herstellung von PEI-Membranen durch Phaseninversion führt zu einer großen Bandbreite von asymmetrischen porösen Membranen. Für die Membranherstellung wird gewöhnlich der Typ Ultem 1000 (General Electric) eingesetzt. Integral-asymmetrische Membranen wurden bereits Ende der 1980er Jahre für die Gastrennung eingesetzt, hier besonders für die Reinigung von Helium [48]. Offener PEI-Membranen werden für die Ultrafiltration eingesetzt und sie dienen als Träger zur Herstellung von Kompositmembranen. Üblicherweise können höhere Porositäten erzielt werden als bei PVDF und die mittlere Porengröße ist kleiner (Abb. 1.11).

Poröse PEI-Membranen mit einer dünnen porenfreien Deckschicht wurden mit einer Gießlösung aus Dichlormethan, 1,1,2-Trichlorethan, Xylol und Essigsäure und Aceton als Fällmittel erhalten [49]. Später war durch eine veränderte Gießlösung die Verwendung von Wasser als Fällmittel möglich. Hierzu wurde eine Mischung aus Tetrahydrofuran (THF) und gamma-Butyrolacton (GBL) verwendet. Reines THF und reines GBL sind Nichtlösemittel für PEI, im Gemisch sind jedoch stabile Gießlösungen zu erhalten. Membranen mit sehr dünnen Deckschichten werden besonders bei hohen GBL-Gehalten gebildet [19]. Die Herstellung von Hohlfäden aus PEI wurde von Kneifel und Peinemann [27] beschrieben. In diesem Fall erhöht der Zusatz des Nichtlösemittels GBL die Viskosität der Gießlösung und begünstigt die Bildung einer Schwammstruktur. Blends von PEI mit anderen Polymeren wurden beschrieben, um verbesserte

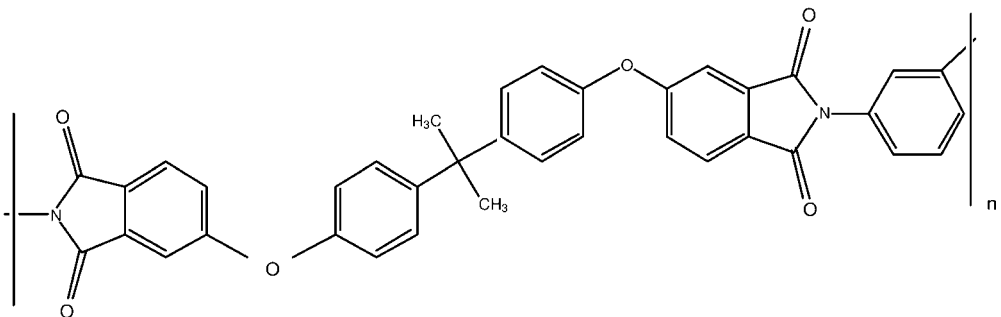


Abb. 1.10 Strukturformel von Polyetherimid.

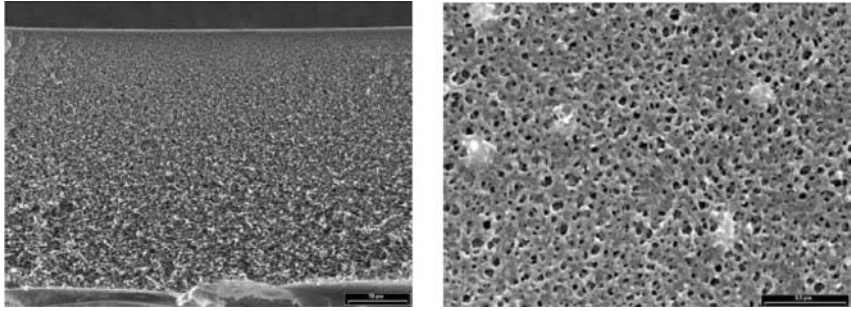


Abb. 1.11 Polyetherimidmembran: Querschnitt (links) und Oberfläche (rechts).

Membraneigenschaften zu erhalten [28]. So wurden Blends aus PEI und Polyethersulfonamid (PESA) verwendet, um hydrophilere Membranen zu erhalten. Um eine homogene Polymermischung zu erhalten, wurde in diesem Fall Diaminopropanol (DAP) zur Gießlösung hinzugefügt. DAP reagiert unter Vernetzung mit PEI und erhöht die Viskosität der Gießlösung. Auf diese Weise macht das DAP die PEI/PESA-Mischung nicht nur kompatibel, sondern es induziert eine feine schwammartige Struktur und beseitigt die großen fingerartigen Hohlräume, die üblicherweise in PEI- und PESA-Membranen zu finden sind, die aus einer Lösung in DMAc hergestellt wurden. PEI wurde erfolgreich als Träger zur Fertigung von Kompositmembranen eingesetzt. Um die Membranen beständig gegen Kompaktierung bei hohen Drücken zu machen, wurde in der Gießlösung ein anorganisches Polymer durch Hydrolyse von Alkoxysilanen erzeugt [50]. Um eine homogene Gießlösung zu erhalten, war der Zusatz von Aminosilanen erforderlich.

#### 1.4.4

##### Polyacrylnitril

Polyacrylnitril (PAN) wird seit langem zur Herstellung von UF-Membranen verwendet [51, 52], da es hydrolyse- und lösemittelbeständig ist. PAN ist ein kristallines Polymer mit einer relativ hohen Hydrophilie. Geeignete Lösemittel zur Herstellung von PAN-Ultrafiltrationsmembranen sind DMAc, DMF und NMP, gute Ergebnisse wurden insbesondere mit DMF als Lösemittel erzielt [53]. Abb. 1.13 zeigt die Morphologie einer typischen PAN-Ultrafiltrationsmembran, wie sie z. B. von GMT Membrantechnik GmbH in Rheinfelden, Deutschland hergestellt wird. Ein frühes Sumitomo-Patent [54] beschreibt die Herstellung mikroporöser PAN-Membranen aus Copolymeren aus 89% Acrylnitril und 11% Ethylacrylat mit Formamid und DMF als Lösemittel und Wasser als Fällbad.

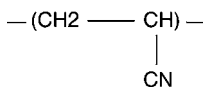


Abb. 1.12 Strukturformel von Polyacrylnitril.

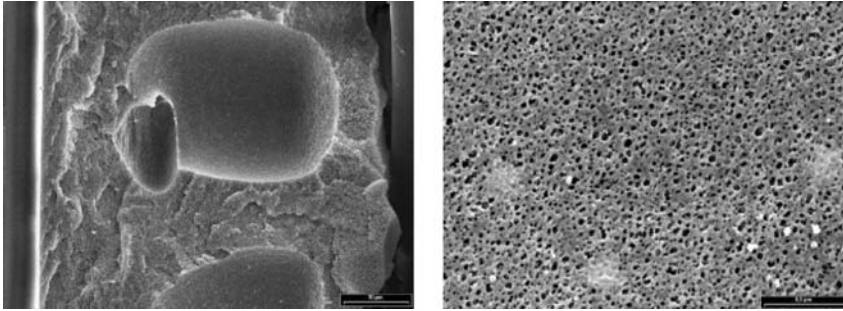


Abb. 1.13 Polyacrylnitrilmembran: Querschnitt (links) und Oberfläche (rechts).

Diese Membran konnte durch Plasmabehandlung in Gegenwart von 4-Vinylpyridin zu einer Umkehrosmose-Membran modifiziert werden.

#### 1.4.5

##### Cellulose

Cellulose-Ultrafiltrationsmembranen sind sehr hydrophil und neigen weniger zum Fouling als Membranen aus synthetischen Polymeren. Cellulose weist eine sehr regelmäßige Struktur auf mit Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den OH-Gruppen. Daher ist Cellulose in den meisten organischen Lösemitteln unlöslich. Eine Ausnahme sind verdünnte Lösungen in DMAc oder NMP mit Lithiumchlorid-Zusatz. Cellulosemembranen werden üblicherweise durch Ausfällen und Regeneration einer chemisch modifizierten Cellulose hergestellt. Zwei lang bekannte Verfahren zur Fertigung von Cellulosemembranen sind das Cellophan- und das Cuprophan-Verfahren. Beim Cellophan-Verfahren wird die Cellulose aus einer Cellulosexanthogenatlösung hergestellt. Erfinder dieses Verfahrens war der Schweizer Chemiker Brandenberger. Das Prinzip der Herstellung wird in den US-Patenten 981,386 und 991,267 beschrieben [55, 56]. Cuprophanmembranen werden auf ähnliche Weise gefertigt; in diesem Fall wird die Cellulose aus einer Lösung regeneriert, die auch das Reaktionsprodukt der Cellulose mit einer ammoniakalischen Kupfersulfat Lösung enthält. Dieser Prozess ist im US-Patent 2,067,522 beschrieben [57]. Heute werden die meisten Cellu-

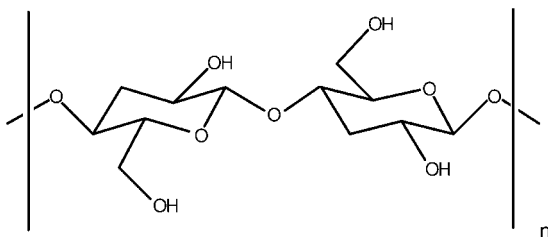


Abb. 1.14 Strukturformel von Cellulose.

losemembranen durch Hydrolyse von asymmetrischen Celluloseacetatmembranen in starker alkalischer Lösung hergestellt [58]. Eine neuere alternative Methode ist die saure Hydrolyse von Trimethylsilylcellulose [59].

## 1.5

### Membranen für die Mikrofiltration

Aus einigen der oben beschriebenen Polymere können auch Mikrofiltrationsmembranen mittels Nichtlösemittel-induzierter Phasentrennung hergestellt werden. Die meisten MF-Membranen werden aber mit anderen Verfahren hergestellt, die für den Porenbereich von MF-Membranen (0,1–5  $\mu\text{m}$ ) besser geeignet sind. Hierzu gehört die thermisch induzierte Phasentrennung (TIPS-Prozess) [2, 3] und das Recken von teilkristallinen Polymerfilmen aus Polypropylen und Polytetrafluorethylen. Das Kernspur-Verfahren führt zu mikroporösen Membranen mit sehr enger Porenverteilung.

#### 1.5.1

##### Polypropylen und Polytetrafluorethylen

Recken ist Teil des Herstellungsprozesses sowohl von Celgard<sup>®</sup> wie auch von Gore-Tex<sup>®</sup> Membranen. Kalt-Recken wurde schon 1969 [60] für die Membranherstellung aus kristallinen Polymeren beschrieben. Eine modifizierte Methode besteht im Recken des Polymerfilms in Gegenwart eines Lösemittels, welches den Polymerfilm quillt. Dieses Quellmittel wird entfernt, während der Film gereckt bleibt. Auf diese Weise entstehen Mikroporen. Andere Prozesse verwenden abwechselnde Reckung im kalten und heißen Zustand [61].

Die Celgard-Membran besteht aus Polypropylen (PP), einem preiswerten und inerten Material. Es ist auch unter extremen pH-Bedingungen stabil und ist bei Raumtemperatur in keinem Lösemittel löslich. PP quillt in unpolaren Lösemitteln wie Tetrachlorkohlenstoff. Für die Membranherstellung ist kein Lösemittel erforderlich. PP wird unter hohen Scherkräften extrudiert, die Polymerketten werden dabei ausgerichtet und während des Abkühlens entstehen lamellare mikrokristalline Bereiche. Dann wird der Film gerade unterhalb der Schmelztemperatur um 50 bis 300% gereckt. Unter Spannung deformieren die amorphen Bereiche, bis sie aufreißen und die schlitzartigen Poren der Celgard<sup>®</sup>-Membran bilden (Abb. 1.15). Der Film wird dann unter Spannung abgekühlt.

Eine weitere kommerziell sehr erfolgreiche Membran, die durch Reckung erzeugt wird, ist die Gore Tex-Membran (Abb. 1.16). Sie besteht aus Polytetrafluorethylen; daher ist diese Membran chemisch extrem widerstandsfähig. Die Verarbeitung von Polytetrafluorethylen ist nur durch Pasten-Extrusion möglich. Das Polymer wird hierzu mit einem „Schmiermittel“ wie Naphta gemischt und extrudiert. Das Schmiermittel wird durch Aufheizen bis zu 327 °C entfernt. Über dieser Temperatur würde das PTFE zu einem porenfreien Film zusammen sintern. Nach der Entfernung des Schmiermittels wird der PTFE-Film uni-



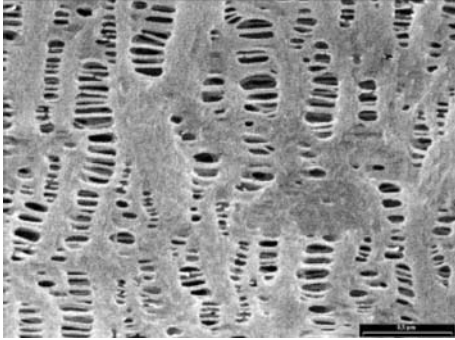


Abb. 1.15 Celgard-Membran.

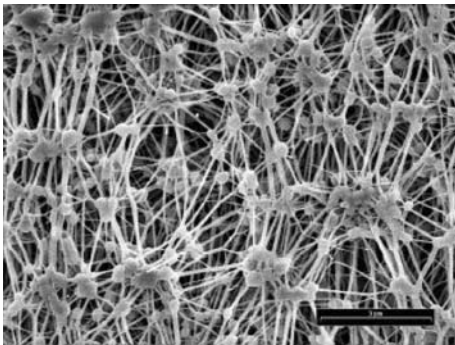


Abb. 1.16 Gore Tex-Membran.

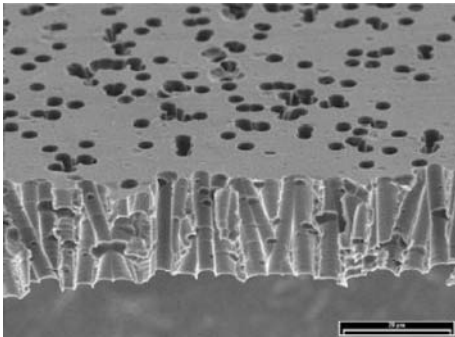


Abb. 1.17 Polyethylenterephthalatmembran.

oder biaxial gereckt, wodurch die hochporöse Struktur entsteht. Dieser Prozess wurde von Gore vorgeschlagen [62]. Das resultierende PTFE-Material wird sehr erfolgreich in der Textilindustrie und in der Membrantechnik eingesetzt. Eine Besonderheit der Gore Membran ist ihr hoher hydrophober Charakter. Flüssiges Wasser kann die Membran nicht benetzen, daher ist die Membran eine Barriere für flüssiges Wasser. Wasserdampf hingegen kann sehr gut permeieren. Aus

diesem Grund sind GoreTex-Membranen sehr attraktiv für die Textilindustrie (regendicht aber atmungsaktiv).

Mikroporöse PTFE-Membranen sind von großem Vorteil, wenn aggressive Medien vorhanden sind. Ein Beispiel sind Membrankontaktoren zur Kohlendioxidfernung, die als Absorptionsmittel Alkanolamine enthalten [63].

### 1.5.2

#### Polycarbonat und Polyethylenterephthalat

Dichte Filme aus Polycarbonat oder Polyethylenterephthalat können durch das Kernspur-Verfahren in poröse Mikrofiltrationsmembranen mit sehr enger Porenverteilung überführt werden. Dazu werden die Filme mit hochenergetischen Ionen beschossen. Es bildet sich hierbei entlang der Bahn des Ions ein Plasmaschlauch aus. Chemische Bindungen des Polymers werden aufgebrochen, freie chemische Bindungen entstehen. Diese geschwächten bestrahlten Bereiche werden in einem Ätzprozess aus der Folie herausgelöst und es entstehen gerade Kapillaren mit nahezu gleichen Durchmessern. Die Anzahl der Poren ist abhängig von der Bestrahlungszeit, der Porendurchmesser ist abhängig vom Ätzprozess. Die Form der Poren (zylindrisch oder konisch) ist abhängig von  $V$ , dem Verhältnis der Ätzrate des unbestrahlten Polymers und des bestrahlten Bereiches [64].

## 1.6

### Literatur

- 1 S. Loeb and S. Sourirajan, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *Advanced Chem. Ser.* **38** (1962), 117.
- 2 A. Castro (Akzona) Methods for making microporous products. US Pat 4247498, January 1981.
- 3 D. R. Lloyd, S. S. Kim and K. E. Kinzer, Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. II. Liquid-liquid phase separation. *Journal of Membrane Science* **64** (1991) 1.
- 4 S. P. Nunes, Recent advances in the controlled formation of pores in membranes. *Trends in Polymer Science* **5** (1997) 187.
- 5 W. J. Koros and I. Pinnau, in *Polymeric Gas Separation Membranes* (D. R. Paul and Y. Yampol'skii, eds.), pp. 209–271, CRC Press 1994.
- 6 A. J. Reuvers, C. A. Smolders, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II: The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water. *Journal of Membrane Science* **34** (1987) 45, 67.
- 7 A. M. W. Bulte, B. Folkers, M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, Membranes of semicrystalline aliphatic polyamide Nylon 4,6: Formation by diffusion-induced phase separation. *Journal of Applied Polymer Science* **50** (1993) 13.
- 8 G. E. Gaides and A. J. McHugh, Gelation in an amorphous polymer: a discussion of its relation to membrane formation. *Polymer* **30** (1989) 2118.
- 9 F. J. Tsai and J. M. Torkelson, Roles of phase separation mechanism and coarsening in the formation of poly(methyl methacrylate) asymmetric membranes, *Macromolecules* **23** (1990) 775.
- 10 S. P. Nunes and T. Inoue, Evidence for spinodal decomposition and nucleation

- and growth mechanisms during membrane formation. *Journal of Membrane Science* **111** (1996) 93.
- 11 R. M. Boom, T. van den Boomgaard, and C. A. Smolders, Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system. Evaluation with the system PES-PVP-NMP-water. *Journal of Membrane Science* **90** (1994) 231.
  - 12 J. G. Wijmans, J. P. B. Baaij, C. A. Smolders, The Mechanism of Formation of Microporous or Skinned Membranes Produced by Immersion Precipitation. *Journal of Membrane Science* **14** (1983) 263.
  - 13 L. Zeman and T. Fraser, Formation of air-cast cellulose acetate membranes. Part I: Study of macrovoid formation. *Journal of Membrane Science* **84** (1993) 93.
  - 14 I. Pinnau and J. Koros, A qualitative skin layer formation mechanism for membranes made by dry/wet phase inversion. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* **31** (1993) 419.
  - 15 M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic, 1991.
  - 16 K.-V. Peinemann, J. F. Maggioni and S. P. Nunes, Poly (ether imide) membranes obtained from solution in cosolvent mixtures. *Polymer* **39** (1998) 3411.
  - 17 J. Y. Kim, H. K. Lee, K. J. Baik, S. C. Kim, Liquid-liquid phase separation in polysulfone/solvent/water systems. *Journal of Applied Polymer Science* **65** (1997) 2643.
  - 18 J. Y. Kim, Y. D. Kim, T. Kanamori, H. K. Lee, K. J. Baik, S. C. Kim, Vitrification phenomena in polysulfone/NMP/water system. *Journal of Applied Polymer Science* **71** (1999) 431.
  - 19 K.-V. Peinemann, J. F. Maggioni and S. P. Nunes, Poly (ether imide) membranes obtained from solution in cosolvent mixtures. *Polymer* **39** (1998) 3411.
  - 20 J. Y. Kim, H. K. Lee, K. J. Baik, S. C. Kim, Liquid-liquid phase separation in polysulfone/solvent/water systems. *Journal of Applied Polymer Science* **65** (1997) 2643.
  - 21 J. Y. Kim, Y. D. Kim, T. Kanamori, H. K. Lee, K. J. Baik, S. C. Kim, Vitrification phenomena in polysulfone/NMP/water system. *Journal of Applied Polymer Science* **71** (1999) 431.
  - 22 S. A. McKelvey, W. Koros, Phase separation, vitrification and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science* **112** (1996) 29.
  - 23 C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom and I. M. Wienk, Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1: Formation of macrovoids. *Journal of Membrane Science* **73** (1992) 259.
  - 24 W. Albrecht, T. Weigel, M. Schossig, K. Kneifel, K.-V. Peinemann, D. Paul, Formation of hollow fiber membranes from poly(ether imide) at phase inversion using binary mixtures of solvents for the preparation of the dope. *Journal of Membrane Science* **192** (2001) 217.
  - 25 C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom and I. M. Wienk, Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1: Formation of macrovoids. *Journal of Membrane Science* **73** (1992) 259.
  - 26 H. Strathmann, K. Koch, P. Amar, R. W. Baker, The formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination* **16** (1975) 179.
  - 27 K. Kneifel, K. V. Peinemann, Preparation of hollow fiber membranes from polyetherimide for gas separation. *Journal of Membrane Science* **65** (1992) 295.
  - 28 C. Blicke, K. V. Peinemann and S. P. Nunes, Ultrafiltration membranes of PESA/PEI. *Journal of Membrane Science* **79** (1993) 83.
  - 29 S. P. Nunes, F. Galembeck and N. Barelili, Cellulose Acetate Membranes for Osmosedimentation: Performance and Morphological Dependence on Preparation Conditions. *Polymer* **27** (1986) 937–943.
  - 30 J. E. Cadotte, R. J. Petersen, R. E. Larson and E. E. Erickson, A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane. *Desalination* **32** (1980) 25.
  - 31 S. Verissimo, K.-V. Peinemann, J. Borda-do, Thin-Film Composite Hollow Fiber Membranes: An Optimized Manufacturing Method. *Journal of Membrane Science* **264** (2005) 48–55.
  - 32 W. J. Wrasidlo (Brunswick) Asymmetric membranes. US Pat 4,629,563, December 1986.
  - 33 M. Kraus, M. Heisler, I. Katsnelson, D. Velazques (Gelman) Filtration mem-

- branes and method of making the same US Pat 4,900,449, February 1990.
- 34 K. Ikeda, S. Yamamoto, H. Ito (Nitto) Sulfonated polysulfone composite semipermeable membranes and process for producing the same. US Pat 4,818,387, April 1989.
  - 35 W. Loffelmann, J. Passlack, H. Schmitt, H.D. Sluma, M. Schmitt (Akzo Nobel). Polysulfone membrane and method for its manufacture. US Pat 5,879,554, March 1999.
  - 36 H.D.W. Roesink, D.M. Koenhen, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders (X-Flow). Process for preparing a microporous membrane and such a membrane. US Pat 5,076,925, December, 1991.
  - 37 J.L. Bailey, R.F. McCune (Polaroid). Microporous vinylidene fluoride polymer and process of making same. US Pat 3642668, February 1972.
  - 38 P.J. Degen, I.P. Sipsas, G.C. Rapisarda, J. Gregg, Polyvinylidenfluorid-Membran. DE 4445973 A1, June 1995.
  - 39 R.E. Kesting, Synthetic polymeric membranes. A structural perspective. John Wiley & Sons, 1985.
  - 40 M. Onishi, Y. Seita, N. Koyama (Terumo) Hydrophilic, porous poly(vinylidene fluoride) membrane process for its preparation. EP 0344312 A1, December 1989.
  - 41 I.B. Joffee, P.J. Degen, F.A. Baltusis, Microporous membrane structure and method of making. EP 0245000A2, November 1987.
  - 42 J. Sasaki, K. Naruo, Kyoichi (Fuji Photo Film) Asymmetric microporous membrane containing a layer of minimum size pores below the surface thereof. US Pat 4933081, June 1990.
  - 43 I.F. Wang, J.F. Ditter, R. Zepf (USF Filtration and Separations) Highly porous polyvinylidene difluoride membranes. US Pat 5834107, November 1998.
  - 44 A. Bottino, in Drioli and Nagaki, Membranes and Membrane Processes, Plenum Press 1986, pp. 163.
  - 45 T. Uragami, M. Fujimoto, M. Sugikara, Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes. 28. Permeation Characteristics and Structure of Interpolymer Membranes from Poly (Vinylidene Fluoride) and Poly(Styrene Sulfonic Acid). *Desalination* 34 (1980) 311.
  - 46 M. Kasi, N. Koyama (Terumo) Method for production of porous membrane. US Pat 4,772,440, September 1988.
  - 47 S.P. Nunes, K.V. Peinemann, Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends. *Journal of Membrane Science* 73 (1992) 25.
  - 48 K.V. Peinemann, K. Fink, P. Witt. Asymmetric Polyetherimide Membranes for Helium Separation, *Journal of Membrane Science* 27 (1986) 215.
  - 49 K.-V. Peinemann, K. Ohlrogge, H.-D. Knauth, The Recovery of Helium from Diving Gases, in: Membranes in Gas Separation and Enrichment, Royal Society of Chemistry Special Publication No. 62, 1986.
  - 50 S.P. Nunes, K.V. Peinemann, K. Ohlrogge, A. Alpers, M. Keller and A.T.N. Pires, Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica. *Journal of Membrane Science*, 157 (1999) 219.
  - 51 A. Goetz, US Pat 2926104, February 1960.
  - 52 Y. Hashino, M. Yoshino, H. Sawabu, S. Kawashima (Asahi), Membranes of acrylonitrile polymers for ultrafilter and method for producing the same. US Pat 3933653, January 1976.
  - 53 N. Scharnagl, H. Buschatz, Polyacrylonitrile Membranes for Ultra- and Microfiltration. *Desalination* 139 (2001) 191–198.
  - 54 T. Sano, T. Shimomura, M. Sasaki, I. Murase, Ichiki (Sumitomo) Process for producing semipermeable membranes, US Pat 4107049, 1978.
  - 55 E. Brandenberger. Process for the continuous manufacture of cellulose films. US Pat 981368, January 1911.
  - 56 E. Brandenberger, Apparatus for the continuous manufacture of cellulose films. US Pat 991267, May 1911.
  - 57 R. Etzkorn, E. Knehe (I.P. Bemberg) Method of producing cellulosic films. US Pat 2067522, January 1937.
  - 58 R. Tuccelli, P.V. McGrath (Millipore) Cellulosic ultrafiltration membrane. US Pat 5522991, June 1996.

- 59 K.V. Peinemann, S.P. Nunes, J. Timmermann. Kompositmembran sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Patent Application DE 19821309 A1, November 1999.
- 60 H.S. Bierenbaum, R.B. Isaacson, P.R. Lantos. Breathable medical dressing. US Pat 3,426,754, February 1969.
- 61 H.M. Fisher, D.E. Leone (Hoechst Celanese) Microporous membranes having increased pore densities and process for making the same. EP Pat 0342026 B1, 1989.
- 62 R.W. Gore, W.L. Gore, Process for producing porous products. US Pat 3953566, April 1976.
- 63 K.A. Hoff, O. Juliussen, O. Falk-Pedersen, H.F. Svendsen, Modelling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Alkanolamine Solutions Using a Membrane Contactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 4908–4921.
- 64 B.V. Mchedlishvili, V.V. Beryozkin, V.A. Oleinikov, A.I. Vilensky and A.B. Vasilyev. Structure, physical and chemical properties and applications of nuclear filters as a new class of membranes. *Journal of Membrane Science* 79 (1993) 285.

