Neue Membrangeneration durch nanostrukturierte Polymere

Bei GKSS werden seit vielen Jahren Membranen aus Polymeren für die Trennung von Gasen und Flüssigkeiten entwickelt. Diese Membranen sind weltweit etabliert. Zu den neuesten Entwicklungen zählen Membranen mit maßgeschneiderten Trenneigenschaften.

Polymere sind Substanzen, die aus vielen identischen Einheiten, so genannten Monomeren, aufgebaut sind. Die meisten kommerziellen Polymere sind aus chemisch verbundenen, identischen Einheiten zusammengesetzt; sie werden deshalb auch als Homopolymere bezeichnet. So besteht der Kunststoff Polyethylen, aus dem beispielsweise Plastiktüten oder Shampooflaschen hergestellt werden, aus langen Ketten, die ihrerseits aus identischen Ethylen-Monomeren aufgebaut sind. Bisher wurden die meisten der bei GKSS entwickelten Membranen aus mehreren Schichten solcher Homopolymere zusammengesetzt.

Die beiden neuen Membrantypen bestehen hingegen aus Polymeren, die aus unterschiedlichen Wiederholungseinheiten (zum Beispiel A und B) aufgebaut sind. Treten entlang einer Kette diese Einheiten in statistischer Reihenfolge (...ABABBABAABBAB...) auf, so spricht man von statistischen Copolymeren. Handelt es sich um zusammengesetzte Blöcke verschiedener Wiederholungseinheiten (zum Beispiel AAAAABBBBBAAAAA) so spricht man von Blockcopolymeren. Blockcopolymere aus zwei Blöcken werden Diblockcopolymere genannt. Bestehen sie aus einer noch höheren Zahl von Blöcken, so spricht man allgemein von Multiblockcopolymeren. Häufig sind die verschiedenen Blöcke eines Blockcopolymers miteinander unverträglich und deshalb nicht mischbar. Aus diesem Grund versuchen sie einander auszuweichen und die Berührungsfläche so gering wie möglich zu halten. Hieraus ergeben sich vielfältige dreidimensional geordnete Strukturen, die sich spontan durch Selbstorganisation (Self-Assembly) ausbilden und beispielsweise mit Hilfe elektronenmikroskopischer Methoden oder Röntgen- beziehungsweise Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht werden können.

ABBILDUNG 1: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME (REM) DER OBERFLÄCHE EINER MULTIBLOCKCOPOLYMER-MEMBRAN ZUR SELEKTIVEN CO_2-ABTRENNUNG
SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM) IMAGE OF THE SURFACE OF A MULTIBLOCK COPOLYMER-BASED MEMBRANE FOR CO_2 SEPARATION.

Diese Strukturbildung wird von den Membranforschern ausgenutzt, um Membranen mit maßgeschneiderten Trenneigenschaften zu entwickeln. Auch bei den beiden neu entwickelten Membranstrukturen ist das der Fall.
Membran 1 (Abbildung 1) wird im Rahmen des HGF-Allianz-Projektes „MemBrain“ (Gasseparationsmembranen für emissionsfreie fossile Kraftwerke) entwickelt. Ziel ist die Herstellung einer Membran, die Kohlendioxid möglichst schnell hindurch lässt, aber wenig durchlässig für Stickstoff und Wasserstoff ist. Hierfür wird bei GKSS ein Multiblockcopolymer verwendet, das aus alternierenden Blöcken aus Polyethylenglykol (PEG) und Polyamid (PA) besteht. Das PEG weist neben der hohen Wasserdampfdurchlässigkeit auch eine hohe Permeabilität für Kohlendioxid auf. Durch Zusatz einer niedermolekularen Komponente gelingt es, die Oberfläche der kohlendioxid-selektiven Membran durch Ausbildung einer faserähnlichen Struktur stark zu vergrößern. Hierdurch wird ein Material mit bisher unerreichter Kohlendioxid-Durchlässigkeit und Selektivität geschaffen. Das nächste Ziel ist die Herstellung dieser Nanokompositmembran im m^2-Maßstab.

Der Membrantyp 2, der hier vorgestellt werden soll, wurde aus einem bei GKSS synthetisierten Diblockcopolymer aus Polystyrol (PS) und Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) entwickelt und ist speziell zur Abtrennung von biologischen Materialen

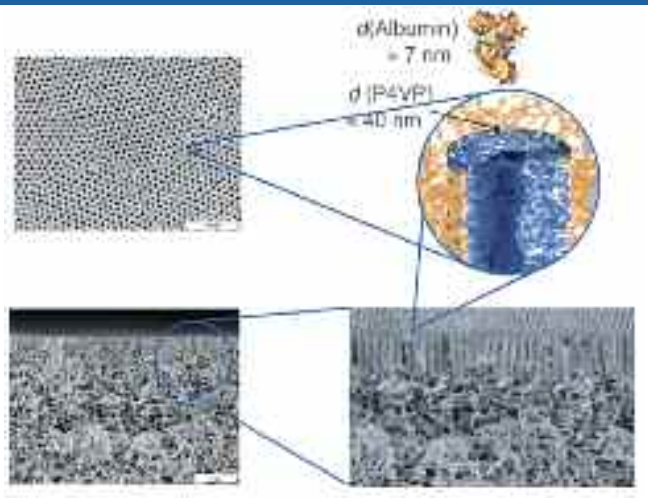

ABBILDUNG 2: UNTEN: REM DES QUERSCHNITTS DER MEMBRAN TYP 2 BEI GERINGER (LINKS) UND BEI GROßER VERGRÖßERUNG (RECHTS). OBEN: REM DER MEMBRANOBERFLÄCHE (LINKS) UND IDEALISIERTER AUFBAU DER ZYLINDER DER MEMBRAN. DIE ZYLINDER SIND NICHT VOLLSTÄNDIG MIT POLYMER (P4VP) AUSGEFÜLLT; ES VERBLEIBT EIN FREIRAUM MIT EINEM PORENDURCHMESSER VON ETWA 8 NM. DIESER ENTSPRICHT ETWA DEM DURCHMESSER DES PROTEINS ALBUMIN, WELCHES DURCH DIESE MEMBRAN ZU 80 % ZURÜCKGEHALTEN WIRD. LOWER PART: SEM PICTURE OF THE CROSS-SECTIONAL MORPHOLOGY OF A TYPE 2 MEMBRANE AT LOW (LEFT) AND HIGH MAGNIFICATION (RIGHT). UPPER PART: SEM IMAGE OF THE SURFACE AND IDEALIZED SKETCH OF THE MEMBRANE'S STRUCTURE. THE CYLINDERS ARE LINED WITH POLYMER (P4VP) RESULTING IN A PORE DIAMETER OF 8 NM. THESE DIMENSIONS CORRELATE WELL WITH THE DIAMETER OF THE PROTEIN ALBUMIN, WHICH IS REJECTED UP TO 80 %.

interessant. Durch Kombination eines klassischen Membran-Herstellungsverfahrens mit der molekularen Selbstorganisation des Blockcopolymers konnte erstmals in einem Schritt eine im Nanometerbereich geordnete zylindrische Struktur auf eine Membran übertragen werden. Die elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts dieser spektakulären neuen Membranstruktur zeigt Abbildung 2 im unteren Teil. Deutlich ist im oberen Teil der Membran eine weit reichende parallele Anordnung der Zylinder zu erkennen, die bisher nur durch aufwendiges Aufbringen der Polymere auf hochreine Trägermaterialien erzeugt werden konnte.

Obwohl diese Membran aus zwei unterschiedlich strukturierten Bestandteilen (geordnete Trennschicht oben, schwammartige Stützstruktur unten) zusammengesetzt ist, wird sie in nur einem Arbeitschritt erzeugt. Die Lösung des Blockcopolymers wird auf einen Träger dünn aufgetragen, für kurze Zeit an der Luft getrocknet und schließlich in ein Wasserbad gegeben. Während der Trocknung organisiert sich die oberste Membranschicht (circa 200 nm) von selbst zu einer hoch geordneten Struktur (Mikrophasentrennung). Nach Eintauchen in das Wasserbad bildet sich im unteren Teil die schwammartige Stützstruktur aus (Makrophasentrennung). Gegenüber dem bisherigen Verfahren, bei dem die geordnete Membranschicht vom Trägermaterial zuerst abgelöst und anschließend auf das Stützmaterial aufgebracht werden musste, zeichnet sich dieses neue Verfahren durch seine Einfachheit und die Möglichkeit aus, es zur Erzeugung größerer Membranflächen anzuwenden.

An der Oberfläche des Films beträgt der Durchmesser der Zylinder etwa 40 nm. Die Zylinder sind nicht völlig mit Polymer ausgefüllt. Es verbleibt in der Mitte ein Freiraum von etwa 8 nm Porendurchmesser (Abbildung 2, oben). Während Wassermoleküle aufgrund ihres kleineren Durchmessers durch diese Poren ungehindert durchströmen können, werden Moleküle oder Partikel mit vergleichbaren Abmessungen fast komplett zurückgehalten (beispielsweise Albumin zu 80 %). Eine mögliche Anwendung einer solchen Membran, die über ihre gesamte Fläche einen konstanten Porendurchmesser von wenigen Nanometern besitzt, ist beispielsweise die Abtrennung von biologischen Makromolekülen wie Proteinen oder Nukleinsäuren in wässrigen Systemen.

Dr. Peter F. W. Simon
peter.simon@gkss.de

A new generation of membranes based on nanostructured polymers

Block copolymers are a fascinating type of macromolecules consisting of different repeating units. In most cases these different blocks are incompatible with each other resulting in self-assembly processes in the nanometre range. Using these well-ordered three-dimensional structures membranes with tailor-made separation properties can be created.
Here, we highlight two recent developments based on the use of block copolymers in the field of membrane science.

The first type of membrane is dedicated for CO_2 separation purposes. An alternating block-copolymer consisting of poly (ethylene glycol) and polyamide blocks is used as membrane material. Combination with a low-molar mass compound leads to a fibre-like surface structure and in consequence in an increase of surface area. The resulting membrane exhibits a significant increase in CO_2 permeability and selectivity.

The second type of membrane features an integral-asymmetric superstructure of a block copolymer resulting in a highly ordered and isoporous layer of 200 nm thickness on top of a non-ordered sponge-like support structure. This pattern was achieved by combination of the self-assembly of block copolymers by solvent evaporation and the non-solvent induced phase separation process, often referred to as phase inversion process. The ordered layer consists of well ordered cylinders perpendicular to the film surface. These cylinders exhibit an average diameter of 40 nm, however, the effective pore diameter is smaller, because the pores are lined with polymer. Potential applications of this novel membrane exhibiting small pore sizes with a narrow distribution are separation of biological macromolecules like proteins and nucleic acids in aqueous solvents.