

**Ergebnisse  
der Membranforschung und -technik  
1992–1994**

**Herausgeber:**

***D. Paul***

***(Institut für Chemie)***

Als Manuskript vervielfältigt.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH · Telefon (04152)87-0  
Max-Planck-Straße · D-21502 Geesthacht / Postfach 11 60 · D-21494 Geesthacht

**GKSS 95/E/25**

## **Ergebnisse der Membranforschung und -technik – 1992–1994**

**D. Paul (Herausgeber)**

*72 Seiten mit 37 Abbildungen*

### Zusammenfassung

Der Bericht informiert über die Forschungsaktivitäten der GKSS auf dem Gebiet der Membranentwicklung und -technik. Die Liste der Publikationen, Vorträge, Poster, Patente, Dissertationen und Diplomarbeiten wird durch die Darstellung ausgewählter Resultate der Grundlagenforschung, der Polymersynthese, Biomaterialentwicklung, Membranentwicklung und -anwendung und der Verfahrenstechnik ergänzt.

### Abstract

This report informs about the GKSS membrane research and technology activities 1992–1994. The lists of publications, lectures, posters, patent applications, doctoral dissertations and theses for diploma are completed by selected results in basic research, biomaterials, polymer synthesis, development and application of membranes and technology.

*Manuskripteingang in der Redaktion: 15. Mai 1995*

## INHALTSVERZEICHNIS

1	EINFÜHRUNG	7
2	VERÖFFENTLICHUNGEN	8
3	VORTRÄGE und POSTER (P)	14
4	SCHUTZRECHTSANMELDUNGEN/PATENTE	28
5	DISSERTATIONEN und DIPLOMARBEITEN	30
6	ERGEBNISSE DER FuE-ARBEITEN 1992 BIS 1994	32
6.1	Grundlagen/Biomaterialien	32
6.1.1	Molecular Modelling	32
6.1.2	Experimentelle Untersuchung von Ordnungszuständen und Grenzflächenphänomenen	34
6.1.3	Grundlagenuntersuchungen zur Membranformierung	37
6.1.4	Biomaterialien	38
6.1.5	Elektrokinetische Untersuchungen	39
6.2	Polymerchemie/Membranwerkstoffe	40
6.2.1	Copolymersynthes	41
6.2.2	Polymeranaloge Funktionalisierung	45
6.2.3	Polykondensation	46
6.2.4	Polymercharakterisierung	48
6.3	Membranentwicklung/Membranherstellung	50
6.3.1	Membranen auf der Basis von Polyelektrolyten	50
6.3.2	Modifizierte Polyacrylnitrilmembranen für die Ultrafiltration	52
6.3.3	Membranen für die Niederdruck-Umkehrosmose (Nd-UO) und die Nanofiltration	54
6.3.4	Membranen für die Membranbioreaktoren	55
6.3.5	Bioabbaubare Filme	56
6.3.6	Mehrschichtmembranen	57
6.3.7	Hohlfadenmembranen	57
6.3.8	Membranen für die Gas-/Dämpfeseparation	59
6.3.9	Katalytische Membranen	60
6.4	Membrantechnik/Prozeßtechnik	60
6.4.1	Modulentwicklung	61
6.4.2	Pervaporation	62
6.4.3	Gas- und Dämpfeseparation	65
6.4.4	Gaskonditionierung	68
6.4.5	Spezielle Anwendungen	70

## 1 EINFÜHRUNG

Die Entwicklung von Membranen und einer angepaßten Verfahrenstechnik für deren Einsatz zur Stofftrennung sind die Hauptaufgabe im Forschungsschwerpunkt „Trenn- und Umwelttechnik“ der GKSS. Ausgehend vom gegenwärtigen Wissens- und Forschungsstand, dem darauf basierenden FuE-Programm und der Strategie GKSS 2001 geht das Forschungskonzept von einer Betrachtung der Membranforschung und Membrantechnik als Einheit aus. Dabei weist diese Forschungsrichtung der GKSS zwei Besonderheiten auf:

- Es gibt zwei Forschungsstandorte: mehr grundlagenorientierte Arbeiten am Standort Teltow und mehr verfahrenstechnisch-anwendungsorientierte am Standort Geesthacht.
- Im Gegensatz zur sonst punktuellen Membranforschung in Deutschland wird bei GKSS die ganze Linie von theoretischen Betrachtungen bis zu verfahrenstechnischen Problemlösungen verfolgt.

Das Konzept der Membranforschung und -technik geht von einem komplexen, mehrstufigen Forschungsansatz aus, der in den folgenden Arbeitsschwerpunkten umgesetzt wurde:

- Grundlagen/Biomaterialien;
- Polymerchemie/Werkstoffe;
- Membranentwicklung/Membranherstellung;
- Membrantechnik/Prozeßtechnik.

Die Forschungsarbeiten in den Abteilungen werden von 72 Mitarbeitern Stammpersonal sowie zahlreichen Diplomanden und Doktoranden geleistet. Für die Forschung steht ein beachtlicher Gerätepark zur Verfügung. Beispiele für die Ausstattung sind:

- Mitnutzung einer Cray C 916 für die Computermodellierung;
- Rasterkraftfeldmikroskop sowie Rasterelektronenmikroskop zur Morphologieabbildung;
- Kernresonanzspektrometer zur Strukturaufklärung;
- Vakuumdünnschichtverdampfer zur Polymerreinigung;
- verschiedene klein- bis halbtechnische Anlagen zur Herstellung von Hohlmembranen und Flachmembranen;
- zahlreiche Apparaturen zur Charakterisierung der Trennleistung von Membranen;
- verfahrenstechnische Ausrüstungen der Membrantrenntechnik von Labor- bis Pilotanlagen in Containern;
- Hybridanlagen in der Gas- und Flüssigkeitstrennung.

Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten waren vom Ansatz so angelegt, daß durch Verbindung von Grundlagenforschung zur Entwicklung von Membranen bis zur ingenieurtechnischen Lösung eines Trennproblems prozeßspezifische Trennsysteme entwickelt werden. Zur Umsetzung dieses Konzeptes der Membranforschung wurde angestrebt, die Forschungsansätze und -ziele der Arbeitsschwerpunkte von vornherein miteinander zu verflechten. Damit ergab sich z.B., daß im Arbeitsschwerpunkt Grundlagen/Biomaterialien physikalisch-chemische Vorgänge der Grenzflächen im Mittelpunkt stehen, die sowohl das

Transportverhalten einer Trennmembran als auch die Wechselwirkung zwischen Membran (Biomaterial) und biologischem System beeinflussen. Der langfristige Forschungsansatz geht davon aus, Ergebnisse der Grundlagenforschung zur molekularen und übermolekularen Struktur in chemische Synthesen zur Werkstoffentwicklung einmünden zu lassen, diese Stoffe zu Membranen zu verformen und dann in Trennprozessen einzusetzen.

Nachfolgend sind die Veröffentlichungen, Vorträge, Patente, Diplomarbeiten, Dissertationen sowie wesentliche Ergebnisse der Membranforschung und-technik der GKSS des Zeitraumes 1992 bis 1994 zusammengefaßt. Allen Mitarbeitern des Institutes für Chemie sei an dieser Stelle für ihr Engagement bei der Erarbeitung der dargestellten Ergebnisse gedankt.

## 2 VERÖFFENTLICHUNGEN

### 1992

Abel, Chr.; Lehmann, I.; Fritzsche, P.: Effect of Sodiumallylsulfonate on Radical Acrylonitrile Copolymerization. 4th Dresden Polymer Discussion, Gaussig, 21.– 25.9.1992. Proceedings, Vol. 1, 1992, S. 349–356

Albrecht, W.; Malsch, G.; Weigel, T.; Klug, P.; Makschin, W.; Gröbe, V.: Besonderheiten der Strukturbildung bei der Koagulation von Polymermischlösungen. Acta Polymerica 43 (1992), S. 119–123.

Albrecht, W.; Klug, P.; Makschin, W.; Weigel, T.; Gensrich, H.-J.; Gröbe, V.; Paul, D.: Besonderheiten der Strukturbildung bei der Koagulation von Polymermischungslösungen. Acta Polymerica 43 (1992), S. 165–172.

Bauer, A.; Hofmann, D.; Schulz, D.: Zum Kaltreckverhalten von gelgesponnenen PE-Fasern. Acta Polymerica 43 (1992), S. 27–29.

Bengtson, G.; Böddeker, K. W.; Brockmann, V.; Hanssen, H. P.; Bakish, R.: Pervaporation of a high boiling lactone from a life fermenter. In: Bakish, R. (Ed.): Proceedings of the Sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Ottawa, Canada, September 27–30, 1992. Englewood, NJ: Bakish Materials Corp., 1992. – ISBN 0-939997-13-4, S. 430–437. (GKSS 92/E/102).

Bengtson, G.; Böddeker, K. W.; Hanssen, H. P.; Urbasch, I.: Recovery of 6-pentyl-alpha-pyrone from *Trichoderma viride* culture medium by pervaporation. Biotechnology Techniques 6 (1992), H. 1, S. 23–26.

Blackwell, J.; Hofmann, D.: X-ray analysis and molecular modelling of the structure of wholly aromatic thermotropic copolyesters. San Francisco Meeting der ACS 1992. Polymer Preprints 33 (1992), S. 290–291.

Böddeker, K. W.; Pingel, H.; Dede, K.; Bakish, R.: Continuous pervaporation of aqueous phenol on a pilot plant scale. In: Bakish, R. (Ed.): Proceedings of the Sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Ottawa, Canada, Sept. 27–30, 1992. Englewood, NJ: Bakish Materials Corp., 1992. – ISBN 0-939997-13-4, S. 514–519.

- Fritsch, D.; Bengtson, G.; Bøddeker, K. W.: Pervaporation of aqueous-organic and organic-organic mixtures using elastomeric polymer membranes. In: J. Kahovec (Ed.): *Macromolecules*. Utrecht, The Netherlands, 1992, S. 485–497.
- Fritzsche, P.; Makschin, W.; Hartig, S.; Abel, Chr.; Lehmann, I.; Leonhardt, H.-W.: Einfluß der Scherbedingungen auf das Koagulationsverhalten von Lösungen aus Polyacrylnitril unterschiedlicher Molmasse. *Acta Polymerica* 43 (1992), S. 241–244.
- Grasnick, G.; Kamusewitz, H.; Zimmermann, H.; Paul, D.: Dynamische Kontaktwinkelhysterese an Oberflächen von Siliconcopolyestern. *Angew. Makromol. Chemie* 199 (1992), S. 119–127.
- Hofmann, D.; Leonhardt, R.; Weigel, P.: X-ray Investigations on Annealed Fibres of Poly-(p-phenylene-1,3,4-oxadiazole). *Journal Applied Polymer Science* 46 (1992), S. 1025–1032.
- Jia, M. D.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.: Preparation and characterization of thin-film Zeolite-PDMS composite membranes. *J. Membrane Sci.* 73 (1992), S. 119–128. (GKSS 92/E/77).
- Kamusewitz, H.; Possart, W.; Paul, D.: Advancing and receding water contact angle measurements with drops, bubbles and plates. In: W. Lemm (Ed.): *The Reference Materials of the European Communities*, Kluwer Academic Publishers (1992), S. 95–106.
- Kneifel, K.; Peinemann, K.-V.: Preparation of hollow fiber membranes from polyetherimide for gas separation. *Journal of Membrane Science* 65 (1992), S. 295–307. (GKSS 92/E/9).
- Krämer, S.; Burger, R.; Weiss, P.; Malsch, G.: Photometric enzyme immunoassay for the quantitative determination of C3a-des Arg in human-plasma incubated with polymeric biomaterials. 31.1.–2.2.1992, Kopenhagen. In: Lemm, W., Ed.: *The reference materials of the European Communities: Results of hemocompatibility tests*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992, S. 127–138.
- Krämer, S.; Dietel, R.; Haupold, G.; Lukas, J.; Malsch, G.; Paul, D. Characterization of Chloroacetylated/sulfonated Cellulose Membranes for Hemodialysis by Spectroscopical Methods. *Acta Polymerica* 43 (1992), S. 58–60.
- Kricheldorf, H. R.; Jahnke, P.; Scharnagl, N.: New polymer syntheses 58., Alkylation of aromatic Poly(pyridine ether)s and their application as membranes. *Macromolecules* 25 (1992), S. 1382–1386.
- Kudela, V.; Richau, K.; Schwarz, H.-H.; Paul, D.: Electrochemical Behaviour of Polyelectrolyte Complex Membranes. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 57 (1992), S. 2145–2150.
- Ohlrogge, K.; Behling, R.-D.: Membranverfahren in der Abgasreinigung von Tanklägern. UTECH Berlin: Umwelttechnologieforum 1992; Seminar 05 Abgasreinigungsverfahren. Berlin, 17.–18.02.1992, S. 143–154.
- Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.; Behling, R.-D.: Betriebserfahrungen mit Membranverfahren zur Abtrennung organischer Dämpfe. *Filtrieren & Separieren* 6 (1992), H. 2, S. 67–75. (GKSS 92/E/76).
- Pereira Nunes, S.; Peinemann, K.-V.: Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends. *Journal of Membrane Science* 73 (1992), S. 25–35. (GKSS 92/E/76).

Paul, D.; Kamusewitz, H.; Hicke, H.-G.; Buschatz, H.: Separation Properties and Surface Morphology of Polyacrylonitrile Membranes. *Acta Polymerica* 43 (1992), S. 353–355.

Peinemann, K.-V.; Ohlrogge, K.: Kunststoffmembranen als Abluftfilter. In: Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen (Hrsg.): AGF-Jahresheft 1992. Bonn: AGF, 1992, S. 37–39.

Possart, W.; Kamusewitz, H.: Some Thermodynamic Considerations Concerning the usual Interpretation of Wetting on Solids. *Int. J. Adhesion and Adhesives* 12 (1992), No. 1, S. 49–54.

Possart, W.; Kamusewitz, H.; Schindel-Bidinelli, E.: Leistungsfähigkeit und Grenzen der Randwinkelmessung zur Bewertung der thermodynamischen Adhäsion. Tagungsband zum 6. Fachseminar Leistungsfähigkeit der modernen Klebtechnik, Basel, 19.–21. Mai 1992. Print Service Mülheim, 1992, S. 22–48.

Possart, W.; Kamusewitz, H.: Some thermodynamic considerations concerning the usual interpretation of wetting on solids. *Int. J. of Adhesion and Adhesives* 12 (1992), No. 1, S. 49–54.

Sandner, B.; Ziegler, H. J.: Kinetics of polymer analogous reaction of poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) with epichlorhydrin. *Angew. Makromol. Chemie* 192 (1992), S. 767–777.

Schwarz, H.-H.; Apostel, R.; Richau, K.; Paul, D.: Separation of Water-Alcohol Mixtures through High Flux Polyelectrolyte Complex Membranes. 6th International Conference on Pervaporation Process in Chemical Industry, Ottawa, 27.9.–1.10.1992, Bakish, Mat. Corp. (Ed.), 1992, S. 233–241.

Schwarz, H.-H.; Scharnagl, N.; Paul, D.; Behling, R.-D.: Symplekxkompositmembran zur Stofftrennung. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH (Hrsg.): GKSS-Jahresbericht 1992, S. 17–26.

Shukla, S. K.; Peinemann, K.-V.: A fixed-site carrier composite membrane for  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ -separation. *Gas Separation and Purification* 6 (1992), S. 79–81.

### 1993

Blicke, C.; Peinemann, K.-V.; Pereira Nunes, S.: Ultrafiltration membranes from poly(ether sulfonamide)/poly(ether imide) blends. *J. Membrane Sci.* 79 (1993) S. 83–91. (GKSS 93/E/38).

Böddeker, K. W.; Bengtson, G.; Pingel, H.; Dozel, S.: Pervaporation of High Boilers Using Heated Membranes. *Desalination* 90 (1993), S. 249–257.

Eisold, Chr.; Paul, D.: Zur Beeinflussung der Trennleistung von Umkehrosiose-Membranen. *Filtrieren & Separieren* 7 (1993), H. 3, S. 148–152.

Fink, H. P.; Hofmann, D.; Purz, H. J.; Kennedy, J. F.; Phillips, G. O.; Williams, P. A.: Lateral order in microfibrils of native and regenerated cellulose. *Cellulosics; Pulp, fibre and environmental aspects*. New-Orleans. December 1991. Ellis Horwood, 1993, S. 165–170.

Fritsch, D.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.: Silicone/Non-silicone Grafted Blend Composite Membranes for Air/Vapor Separation. *Desalination* 90 (1993), S. 235–248. (GKSS 93/E/11).

Gehrke, K.; Kosmella, H.-J.; Schröder, S.: Untersuchungen zur Butadienpolymerisation mit dem Katalysatorsystem Nickelnaphthenat/ $\text{AlEt}_{3-n}\text{F}_n$ . *Plaste und Kautschuk* 6 (1993), S. 181–184.

Gensrich, H.-J.; Paul, D.: New types of hollow fibres. In: J. F. Kennedy; G. O. Philipps; P. A. Williams (Eds.): *Cellulosics: Materials for Selective Separations and Other Technologies*. New York, London: E. Horwood, 1993, S. 120–126.

Hicke, H.-G.; Paul, D.: Manufacturing and performance of membranes from cellulose and celluloseesters. In: J. F. Kennedy; G. O. Philipps; P. A. Williams (Ed.): *Cellulosics: Materials for Selective Separations and Other Technologies*. New York, London: E. Horwood, 1993, S. 113–118.

Hofmann, D.; Leibnitz, E.; Schmolke, R.; Schulz, B.: Possibilities for the formation and characterization of solid-state-structures in aromatic polyoxadiazoles. *Angew. Makromol. Chemie* 204 (1993), S. 111–118.

Jia, M. D.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.: Ceramic zeolitic membranes – Preparation, characterization and gas permeation. *J. Membrane Science* 82 (1993), S. 15–26. GKSS 93/E/64.

Kamusewitz, H.; Possart, W.; Paul, D.: Measurements of solid-water contact angles in the presence of different vapours. *Int. J. Adhesion and Adhesives* 13 (1993), S. 243–244.

Kosmella, H.-J.; Kamusewitz, H.; Paul, D.: Membrane separation with liquid crystal systems. Third International Symposium on Separation Technology, Antwerp, Belgium, 22.–27.08. 1993, E.F. Vansant, Elsevier Science Publishers B.V., Proceedings, S. 24–32.

Leibnitz, E.; Eisold, Ch.; Paul, D.: Membranen aus Polyphenylen-1,3,4-Oxadiazol. *Angew. Makromol. Chemie* 210 (1993), S. 197–205.

Malsch, G.; Paul, D.: Chemische Modifizierung von Cellulosemembranen. *Das Papier* 47 (1993), H. 12, S. 710–719.

Ohlrogge, K.; Wind, J.; Behling, R.-D.: Industrial Applications of Membrane Systems to Separate Hydrocarbon Vapors from Gas Streams. 3rd International Conference on Effective Membrane Processes – New Perspectives. Bath, UK, 12–14 May 1993, Mechanical Engineering Publications Limited, 1993, S. 331–339.

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Kohlenwasserstoffe aus Gasströmen abtrennen – Membranen haben sich in der chemischen und petrochemischen Industrie bewährt. *Energie, Magazin für Wirtschaft, Forschung, Technik, Umwelt* 45 (1993), H. 6, S. 29–35. (GKSS 94/E/16).

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Abtrennung und Rückgewinnung von organischen Dämpfen mit Hilfe von Membranen. Grundlagen über Membranen, Module und Verfahrensauslegung. *Vakuum in der Praxis* 5 (1993), S. 111–115.

Ohlrogge, K.; Wind, J.; Behling, R.-D.: Membranverfahren in der chemischen und petrochemischen Industrie. *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie* 9 (1993), S. 326–332.

Ohlrogge, K.; Wind, J.; Roßhart, O.; Schlicht, B.: Membranverfahren in der chemischen und petrochemischen Industrie zur Abtrennung organischer Dämpfe. Aachener Membran-Kolloquium 9.–11.3.1993, (Hrsg): GVC-VDI. Preprints, S. 317–332.

- Ohlrogge, K.; Wind, J.: Small scale applications to separate organic vapors by means of membranes. 3rd Int. Symposium on Separation Technology, Antwerpen, 22.–27.08. 1993, Elsevier Science Publishers B.V. (Ed.): E. F. Vasant, 1993, S. 331–339.
- Paul, D.; Gensrich, H.-J.; Malsch, G.: Cellulose hollow fiber membranes for blood purification. In: J. F. Kennedy; G. O. Philipps; P. A. Williams (Eds.): Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects. Part 1. New York, London: E. Horwood, 1993, S. 427–432.
- Paul, D.; Gensrich, H.-J.; Quintela, O.; Ramirez, E.: Textile fibers from bagasse pulp. In: J. F. Kennedy; G. O. Philipps; P. A. Williams (Eds.): Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects. Part 2. New York, London: E. Horwood, 1993, S. 123–128.
- Peinemann, K.-V.: Preparation and properties of composite membranes. In: Membranes – Processes and Applications, European Society of Membrane Science and Technology (EMST), 10th Summer School of Membranes, Sept. 20 to 24, 1993, Valladolid, Spain. ISBN 84-7762-359-7.
- Peinemann, K.-V.; Ohlrogge, K.; Wind, J.: Industrial applications of membranes to control VOC emissions. Proceedings of the Second International Symposium on Characterization and Control of ODOURS and VOC in the Process Industries. Louvain-la-Neuve, Belgique, 3–5 November 1993. (Eds.): J. Hermia, S. Vigneron and S. Verstraete. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1993, S. 375–385.
- Possart, W.; Kamusewitz, H.: The thermodynamics and wetting of real surfaces and their relationship to adhesion. *Int. J. of Adhesion and Adhesives* 13 (1993), No. 2, S. 77–84.
- Prange, A.; Bøddeker, H.; Kramer, K.: Determination of trace elements in river water using total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta* 48B (1993), No. 2, S. 207–215.
- Schauer, J.; Schwarz, H.-H.; Eisold, Chr.: Pervaporation and membrane distillation through membranes made of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *Angew. Makromol. Chemie* 206 (1993), S. 193–198.
- Schwarz, H. H.; Kahovec, J.: Pervaporation properties of symplex membranes. *Macromolecules* 1992: invited lectures of the 34th IUPAC Int. Symposium on Macromolecules. Prague. July 13, 1992. VSP International Science Publisher (1993), S. 463–471.
- Schwarz, H.-H.; Paul, D.; Apostel, R.: Pervaporation mit Symplexmembranen. *Filtrieren und Separieren* 6 (1993), S. 309–311.
- Sell, M.; Feist, H.-R.; Behling, R.-D.; Peinemann, K.-V.; Kneifel, K.; Ross, B.: Hydrogen transport into water via hollow fiber membranes for catalytic nitrate removal. Membrane Technology Conference, Aug. 1–4, 1993, Baltimore, MD, USA. American Water Works Association, 1993, Proceedings, S. 471–490.
- Stürken, K.; Wenzlaff, A.; Bøddeker, K. W.: Widerstandsmodell für die Pervaporation organischer Stoffe aus wässriger Lösung. *Chem. Ing. Tech.* 65 (1993), S. 956–959. (GKSS 93/E/32).

Ulbricht, M.; Böhme, P.; Hartmann, U.: Reactions of primary amines and alcohols with 4-Toluolyl Azide. *Monatshefte für Chemie* 125 (1993), S. 125–128.

Ulbricht, M.; Hicke, H.-G.: Photomodifizierung von Ultrafiltrationsmembranen, 1. Mitt., *Angew. Makromol. Chemie* 210 (1993), S. 69–95.

Ulbricht, M.; Hicke, H.-G.: Photomodifizierung von Ultrafiltrationsmembranen, 2. Mitt., *Angew. Makromol. Chemie* 210 (1993), S. 97–117.

Weigel, T.; Albrecht, W.; Paul, D.: Determination of the pore size distribution of membranes by gel permeation chromatography. *Acta Polymerica* 44 (1993), S. 87–91.

## 1994

Angelova, A.; Penacorada, F.; Stiller, B.; Zetsche, T.; Ionov, R.; Kamusewitz, H.; Brehmer, L.: Wettability, Surface Morphology and Stability of Long-Chain Ester Multilayers Obtained by Different Langmuir-Blodgett Deposition Types. *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), No. 27, S. 6790–6796.

Böddeker, K. W.: Recovery of Volatile Bioproducts by Pervaporation. In: Crespo, J.G.; Böddeker, K. W. (Eds.): *Membrane Processes in Separation and Purification*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994, S. 195–207. (GKSS 94/E/12).

Böddeker, K. W.: Meerwasserentsalzung – Trinkwasser aus dem Meer. *GSF-Magazin Mensch und Umwelt (Thema Wasser)* 9 (1994), S. 10.

Hofmann, D.; Schneider, A.I.; Blackwell, J.: Molecular modelling of the structure of a wholly aromatic thermotropic copolyester. *Polymer* 35 (1994), S. 5603–5610.

Janietz, D.; Hofmann, D.; Purz, H. J.: Molecular Organisation of Amphiphilic Disc-Shaped Penta-alkynes in LB-Mono- and Multilayers. *Thin Solid Films* 244 (1994), S. 794–798.

Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: SPM-Untersuchungen an porösen, gasdurchströmten Polymermembranen. *Spektrum* 56 (1994), H. 9, S. 14.

Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: Fehlstellenanalyse an Membranen mittels Raster-Kraft-Mikroskopie. *Filtrieren und Separieren* 8 (1994), H. 2, S. 61–62.

Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: Anwendung der Raster-Kraft-Mikroskopie zur Darstellung von Festkörperoberflächen. *Fachzeitschrift Labortechnik* 9 (1994), S. 28–31.

Kricheldorf, H.-R.; Lee, S.-R.; Scharnagl, N.: Polyactones 28. Syndiotactic Poly(b-D, L-hydroxybutyrate) by Ring-Opening Polymerization of b-D,L-Butyrolactone with Butyltin Methoxide, *Macromolecules* 27 (1994), S. 3139–3147.

Oechel, A.; Ulbricht, M.; Tomaschewski, G.; Hicke, H.-G.: Photochemisch induzierte Gasphasenpfropfung von Acrylmonomeren auf Ultrafiltrations-Membranen aus Polyacrylnitril. *Journal of Information Recording Materials* 21 (1994), S. 633–634.

Ohlrogge, K.; Wind, J.; Behling, R.-D.: Off-Gas Purification by Means of Membrane Vapor Separation Systems. Eighth Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, Tennessee, October 24–28, 1993, Proceedings, Vol. 30, 1994, S. 7–9. (GKSS 94/E/14).

Paul, D.; Albrecht, W.; Weigel, Th.: Polyacrylonitrile membranes for ultrafiltration. *Water Treatment, J. of Desal. and Waterre-use Soc.* 9 (1994), S. 257–264.

Peinemann, K.-V.; Ohlrogge, K.; Wind, J.: Industrial applications of membranes to control VOC emissions. In: Vigneron, Hermia, Chaouki (Eds.): *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*. Elsevier Science B.V., 1994, S. 375–385.

Peinemann, K.-V.; Ohlrogge, K.: Separation of organic vapors from air with membranes. In: *Membrane Processes in Separation and Purification.*, Eds.: J. Crespo, K. W. Böddeker, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994, S. 357–372.

Reiche, J.; Baberka, T.; Janietz, D.; Hofmann, D.; Pietsch, U.; Brehmer, L.: X-Ray Structure Investigation and Computer Modelling on Langmuir Blodgett Films formed form Disc-shaped Pentaalkines. *Jahresbericht 1994 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY*, S. 409–410.

Stürken, K.: Pervaporation – Ein Membranverfahren zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen. *Vakuum in der Praxis* 2 (1994), S. 133–137. (GKSS 94/E/46).

Mitarbeiter sind außerdem beteiligt an der Herausgeberschaft des *Journal of Membrane Science* (K. W. Böddeker für Europa) und wirken in Redaktionsbeiräten (*Acta Polymerica*, *Desalination*, *Filtrieren & Separieren*) mit.

### 3 VORTRÄGE UND POSTER (P)

#### 1992

Albrecht, W.; Klug, P.; Weigel, T.; Paul, D.; Makschin, W.; Holz, M.; Brown, G. S.; Thomaneck, U.: Hollow Fiber Membranes from Polyacrylonitrile for the Plasma Separation. 4. *World Biomaterials Congress*, 24.–28.4.1992 Berlin, Proceedings, S. 471.

Albrecht, W.; Weigel, T.; Paul, D.: Beeinflussung der Blutverträglichkeit von Plasma-separationsmembranen. 7. *Treffpunkt Medizintechnik*, Berlin, 17.–18.9.1992.

Albrecht, W.; Paul, D.: PAN – Hollow Fibre Membranes. *ESAO '92*, Rhodos/Griechenland 14.–17.10.1992. *J. Artif. Organs* 15 (1992), No. 9, S. 558.

Burchard, W.; Gernat, C.; Herrmann, B.; Klingler, R.; Neszmelyi, A.; Radosta, S.; Vorweg, W.: Ermittlung der Korrelation zwischen Zusammensetzung und Struktur von Stärkepoly-sacchariden und den Filmeigenschaften: 1. Bericht zum BMFT-Projekt Nr. 0319549 B. : BMFT; 1992. Note: Vortrag über den Stand der Arbeiten gehalten an der TU Berlin am 15. Februar 1993.

Buschatz, H.; Eisold, Chr.; Bloeck, U.; Hicke, H.-G.: Preparation of Membranes from Reactive Polymers. 34th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Prag, 13.–18.7.1992. *Book of Abstracts* 7, S. P–32.

Eisold, C.; Hicke, H.-G.; Paul, D.: Effect of Hydrodynamic Flow on the Separation Properties of PAN Membranes. Engineering of Membrane Processes, 13.–15.5.1992, Garmisch-Partenkirchen. Conf. Progr. Porous Membranes. Oxford: Elsevier Science Publ., 1992, S. P–19,

Fritsch, D.: Catalytically active membranes from new poly(amide imide) polymers incorporating nano-sized noble metal or semiconductor particles. 4th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, 1992.

Gensrich, H.-J.; Paul, D.: New Types of Hollow Fibres. Cellucon '92, Wrexham, 27.–30.7.1992. Proceedings 59, Cellucon Trust (Ed.).

Hicke, H.-G.; Böhme, P.; Becker, M.; Ulbricht, M.: Immobilization of Enzymes onto Polyacrylonitrile Membranes. 34th IUPAC Internat. Symposium on Macromolecules, Prague, 13.–18.7.1992. Book of Abstracts 7, S. P–38.

Hicke, H.-G.; Paul, D.: Manufacturing and Performance of Membranes from Cellulose and Cellulose Esters. Cellucon '92 Conference, Wrexham/UK, 27.–30.7.1992. Proceedings 60, Cellucon Trust (Ed.).

Hofmann, D.; Seidel, C.: Molecular dynamics simulation of PAA and PAANa in aqueous solutions. Int. Polymer Modelling Conference Reading, 2.–4.9.1992.

Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: Erzeugung dünner Schichten und ihre Charakterisierung mittels WILHELMY-Technik. 1. Brandenburgische Forschungs- und Technologie-Tage, Universität Potsdam, 24.–26.6.1992.

Kamusewitz, H.; Paul, D.: Membrane Characterization by Contact Angle Technique. Euromembrane '92, Paris, 5.–9.10.1992.

Nitsche, V.: Direkte und indirekte Kondensation zur Lösemittelrückgewinnung. Fachveranstaltung im Haus der Technik, Essen, 1992; auch: Fachveranstaltung vom Haus der Technik, Essen, im Europäischen Patentamt München und Fachveranstaltung an der Technischen Akademie in Wuppertal am 30.–31.1.1992. Veröffentlichung in den Veranstaltungsunterlagen.

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.V.; Wind, J.: Operating experience with Membrane Systems in Gasoline Tank Farms. Proceedings of the CEE-Brazil Workshop on Membrane Separation Processes, Rio de Janeiro, Brazil, May 3–8, 1992.

Paul, D.: Herstellung und Anwendung von Polymermembranen. Kolloquium, 6.1.1992, Institut für Technische Chemie Berlin.

Paul, D.; Malsch, G.; Kamusewitz, H.; Krämer, S.; Thomaneck, U.; Brown, G.S.: Modified Cellulose Membranes as Biomaterial. 4. World Biomaterials Congress, 24.–28.4.1992 Berlin. Proceedings, S. 364.

Paul, D.: Membranforschung in der Außenstelle Teltow der GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH. Präsentation des Berliner Verbandes für Polymerforschung, TU Berlin, 21.5.1992.

Paul, D.: Membranforschung in Teltow. Treffpunkt Forschungszentrum Geesthacht, 22.5.1992, Geesthacht.

- Paul, D.: Polysaccharides and Derivates. Cellulose: Structure, properties, derivates and application. 2nd European Training Course on Carbohydrates, Kerkrade, The Netherlands, 10.–14. 11. 1992.
- Peinemann, K.-V.; Pereira Nunes, S.: Nonporous composite membranes for ultrafiltration, IMSTEC '92, International Membrane Science and Technology Conference, Nov. 10–12, 1992, Sydney, Australia. Proceedings, S. 128–130.
- Reiche, J.; Janietz, D.; Hofmann, D.; Lemmetyinen, H.; Dietel, R.: LB deposition and structure investigation of discotic multiyne mesogens. EOCF 92 Conference, 1992.
- Richau, K.; Schwarz, H.-H.; Paul, D.: Influence of various polycations on the properties of polyelectrolyte complex membranes. epf 92 – 4th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, Baden-Baden, 27. 09. – 02. 10. 1992. Symposium Abstract Book, S. 124.
- Schauer, J.; Schwarz, H.-H.; Eisold, Chr.: Pervaporation and Membrane Distillation through membranes made of Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). 34th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Prague, 13.–18.7.1992. Book of Abstracts 7, S. P-46.
- Schulz, B.; Hofmann, D.; Leibnitz, E.; Schmolke, R.: Possibilities for the formation and characterization of solid-state structures in aromatic polyoxadiazoles. 4th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials (EPF 92), 1992.
- Schwarz, H.-H.; Apostel, R.; Paul, D.: Water Transport through Dense Membranes from Polyelectrolyte Complexes Engineering of Membrane Processes, 13.–15.5.1992, Garmisch-Partenkirchen. Conf. Progr. Food and Water Treatment. Oxford: Elsevier Science Publ., S. P-31.
- Schwarz, H.-H.: Pervaporation properties of symplex membranes. 34th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Prague, 13.–18.7.1992. Book of Abstracts, 7, S. SL-6.
- Ulbricht, M.; Oechel, A.; Lehmann, C.; Hicke, H. G.; Tomaschewski, G.: Chemische Modifizierungen von Ultrafiltrations-Membranen aus Polyacrylnitril zur Enzym-Immobilisierung. Chemie in Berlin, 1992.
- Ulbricht, M.; Weh, L.; Buschatz, H.; Hicke, H.-G.: Influence of a Tenside on Structure and Properties of PAN-Membranes made by Phase Inversion. 34th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Prague, 13.–18.7.1992, Book of Abstracts, 7, S. P-23.
- Zierke, M.; Fritzsche, P.: The Influence of Various Catalysts on the Kinetics of the Acrylonitrile Polymerization in Dimethylformamide. 34th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Prague, 13.–18.7.1992, Book of Abstracts, 1, S. P-38.

### 1993

- Abel, Chr.; Malsch, G.; Lehmann, I.; Hicke, H.-G.; Becker, M.: Reactive membrane polymers for enzyme immobilization (P). The Polymer Conference, Cambridge, UK, 20.–22. 06. 1993. Proceedings, S. 40.
- Abel, Chr.; Lehmann, I.; Ziegler, H.-J.; Hicke, H.-G.; Becker, M.; Malsch, G.: Reactive Polymers as Membrane Materials (P). International Conference on Advanced Polymer Materials, Dresden, 06.–09. 09. 1993. Proceedings, S. 69.

Albrecht, W.; Weigel, Th.; Paul, D.: Gel/Sol/Gel-Behandlung gelfeuchter Hohlmembranen – ein Weg zur Formierung von Hochleistungsmembranen (P). Aachener Membran-Kolloquium '93, Aachen, 09.–11.03.1993, Tagungsband, S. 537–540.

Albrecht, W.; Weigel, Th.; Paul, D.: Hollow fiber membranes for plasmapheresis. 7th International Conference on Polymers in Medicine and Surgery, Noordwijkerhout, The Netherlands, 01.–03. 09. 1993, Proceedings, S. 221–229.

Becker, M.; Buschatz, H.; Eisold, Chr.; Hicke, H.-G.: Transportvorgänge in Membranen: 1. Untersuchung der Transportvorgänge bei der Niederdruckumkehrosmose mit chemisch modifizierten PAN-Membranen. Unveröffentlichtes Manuskript, 1993.

Becker, M.; Eisold, Chr.; Hicke, H.-G.; Buschatz, H.: Nanofiltration with Modified Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes (P). The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 30.08.– 03.09.1993, Proceedings, S. 4.25.

Becker, M.; Hicke, H.-G.; Albrecht, W.; Paul, D.: Formation of Poly(acrylonitrile) membranes (P). X. Summerschool on Membranes, Valladolid, Spain, 20.–24.09. 1993, Proceedings, S. 259.

Behling, R.-D.; Kneifel, K.; Peinemann, K. V.; Roß, B.: Hydrogen transport into water via hollow fiber membranes for catalytic nitrate removal. IWSA/AWWA Membrane Technology for the drinking water industry – Specialty Conference and Exhibition, 14.–17.03.1993, Norfolk, Virginia, USA.

Bengtson, G.; Böddeker, K. W.; Fritsch, D.: Recovery of aroma substances from dilute aqueous solution using an GKSS envelope type pervaporation module. ICOM '93, The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg 30.8.– 3.9.1993, Proceedings, S. 5.47.

Böddeker, K. W.: Recovery of Natural Aroma Species by Pervaporation. Gordon Research Conference "Membranes: Materials & Processes". Plymouth, NH, 1993.

Eisold, C.; Paul, D.: Ultrafiltrationsmembranen aus Polyacrylnitril (P). Dechema-Jahrestagung 1993, Nürnberg, 26.–28. 05. 1993, Tagungsband, S. 176.

Eisold, C.: The Influence on Membrane Performance in Reverse Osmosis (P). The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 30.08.– 03. 09.1993, Proceedings, S. 1.7.

Fritsch, D.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.: Membranes from poly(amide imide) polymers with nano-sized catalytically active particles. Abstracts Oral Presentations. ICOM '93, The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes. Heidelberg 30.8.– 3.9.93, Proceedings, S. 12.3.

Fritsch, D.; Peinemann, K.-V.: Poly(amide imide)s tailored for membrane applications. 3rd European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Polymers, June 1–3, 1993, Montpellier, France, S. III–10.

Herrmann, B.: Ermittlung der Korrelation zwischen Zusammensetzung und Struktur von Polysacchariden und ihre Filmeigenschaften. Institut für Technische Chemie der TU Berlin, 15.2.1993.

- Herrmann, B.; Paul, D.: Herstellung von Stärkefilmen und Charakterisierung der Eigenschaften, Teil 1. 2.Treffen des Amyloseverbundes, Kleinmachnow, 22.03.1993.
- Herrmann, B.; Paul, D.; Vorweg, W.: Filme aus dem Biopolymer Stärke und deren Eigenschaften (P). 24. GDCh-Hauptversammlung, Hamburg, 05.–11.09. 1993.
- Herrmann, B.. Herstellung von Stärkefilmen und Charakterisierung der Eigenschaften, Teil 2. 3.Treffen des Amyloseverbundes, Braunschweig, 22.10.1993.
- Hicke, H.-G.; Becker, M.: Influence of Accessibility and Reactivity on the Enzyme Coupling Capacity in PAN-Membranes and the Resulting Catalytic Effect. 6. Europ. Congress on Biotechnology, 13.–17.06. 1993, Florenz, Proceedings, S.. WE 271.
- Hicke, H.-G.; Böhme, P.; Becker, M.; Buschatz, H.; Malsch, G.: Polyacrylonitrile Membranes with a Reactive Surface for Coupling of Various Components (P). The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 30.08.–03.09.1993, Proceedings, S. 12.4.
- Hicke, H. G.; Eisold, C.: Membranforschung Teltow/Transportvorgänge. Tag der offenen Tür: GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH; 1993.
- Hicke, H.-G.; Paul, D.: Membranen in der Biotechnologie. Potsdamer Innovationstage „potsdam-tech '93“, Potsdam 05./06.11.1993.
- Hicke, H. G.; Paul, D.: Technische Anwendungen von Membranen. Vortrag IHK Potsdam; 1993.
- Hilgendorff, W.; Behling, R.-D.: Austrag von radioaktiven Komponenten mittels Membrantechnologie. III Stilllegungskolloquium Hannover/Greifswald, 23. und 24. September 1993 in Greifswald. Tagungsband, S. 225–232.
- Hofmann, D.; Paul, D.: Einige Anwendungen von Molecular Modelling in der Membranforschung. ETH Zürich, Sektion für Physikalische Chemie, Zürich, Schweiz, 23.11.1993.
- Janietz, D.; Reiche, J.; Hofmann, D.; Langmuir blodgett mono- and multilayers from amphiphilic disc-shaped pentaalkynes. Tagungsband der 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle. Freiburg. 31.03.–02.04.1993. Abstracts, S. 29–32, 1993.
- Kamusewitz, H.; Keller, M.: Rastersondenmikroskopie – Möglichkeiten und Grenzen für die Untersuchung von Membranen. Humboldt-Universität zu Berlin, Fachbereich Chemie, 10.05.1993.
- Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: Charakterisierung von Festkörper-Gas- und Festkörper-Flüssigkeit-Grenzflächen mittels Raster-Kraftfeld-Mikroskopie. 7. Tagung Festkörperanalytik, Chemnitz, 22.–25.06.1993.
- Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: Membrane Interfaces Characterization by Contact Angle Measurements and Scanning-Force-Microscopy (P). The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 30.08.–03.09.1993. Proceedings, S. 5.51.

Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: SFM-Untersuchung an porösen, gasdurchströmten Polymermembranen – eine neue methodische Entwicklung. Raster – Sonden – Mikroskopien und Organische Materialien II, Diskussionstagung, Mainz, 11.–13.10.1993, Tagungsband, S. 13.

Kamusewitz, H.; Paul, D.: Die Charakterisierung von Membrangrenzflächen mittels Benetzungsuntersuchungen und Raster-Kraft-Mikroskopie. Vortrag vor der Arbeitsgruppe Angewandte Physik der Hoechst AG, Frankfurt am Main, 02.12.1993.

Kneifel, K.; Sell, M.; Peinemann, K.V.; Behling, R.-D.; Bonse, D.: Improved hydrogen transport into water by means of hollow fibre composite membranes for the process of catalytic nitrate removal. Membrane Conference Baltimore, 01.–04.08.1993, Baltimore, USA.

Kneifel, K.; Sell, M.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.; Bonse, D.: Improved hydrogen transport into water by means of hollow fiber composite membranes for the process of catalytic nitrate removal (P). ICOM '93, The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes. Heidelberg 30.8.–3.9.93, Proceedings, S. 11.5.

Malsch, G.: Reaktivpolymere zur Modifizierung von Polymeroberflächen. Berliner Polymeren-Kolloquium, Berlin, 04.02.1993.

Malsch, G.; Paul, D.: Chemische Modifizierung von Cellulosemembranen. Zellcheming, 88. Hauptversammlung, Hamburg, 28.06.–01.07.1993.

Malsch, G.; Swoboda, R.; Paul, D.: Chemical Modified Cellulose Membranes (P). The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 30.08.–03.09.1993, Proceedings, S. 13.9.

Malsch, G.: Modification of Membrane Surfaces. Int. Workshop on Membrane Formation, Geesthacht, 06.–07.09.1993.

Nitsche, V.; Eggers, R.; Behling, R.-D.: Gaspermeation mit direkter Kondensation als Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung organischer Dämpfe aus Luft. GVC-Jahrestagung 1993. Prozeß- und Umwelttechnik, 29.9.-1.10.93 in Nürnberg. Chem. Ing. Tech. 9 (1993), S. 1107–1108.

Ohlrogge, Ke.: Nitratentfernung aus Trinkwasser: Biochemische und chemische Verfahren. Vortrag im Biotechnologischen Seminar, Technische Universität Hamburg-Harburg, 11.01.1993.

Ohlrogge, Ke.; Wind, J.; Behling, R.-D.: New developments for the removal of hydrocarbon vapors from air. ICOM '93, The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes. Heidelberg 30.8.–3.9.93, Proceedings, S. 2.11.

Ohlrogge, K.; Kyburz, E.; Schlicht, B.: Membranverfahren mit integrierter Druckwechseladsorption. Eine neue Generation der Kohlenwasserstoffrückgewinnungsanlagen. DGMK Fachtagung: Betriebserfahrungen mit Kohlenwasserstoffrückgewinnungsanlagen bei der Verladung von Ottokraftstoffen, 21.–22.9.93, Reinbek bei Hamburg. Tagungsbericht 9303, S. 31–40.

Ohlrogge, K.: Volatile organic compound control technology by means of membranes. The 11th Annual Membrane Technology/Separations Planning Conference, 11.–13. October 1993, Newton, MA, USA. Proceedings, S. VII-2.

- Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Membranen zur Lösemittelrückgewinnung. Technische Akademie Wuppertal, 1993. Tagungsband, Seminar 511865223.
- Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Membranen zur Lösemittelrückgewinnung. Haus der Technik, Essen, 07.–08.06.1993.
- Paul, D.: Polymere für die Medizin. Kolloquium, GKSS, Geesthacht, 05.02.1993.
- Paul, D.: Manufacturing and Properties of Membranes. Course on "Artificial Organs: State of the Art 1993", Erice, Sicily, 01.–05.03.1993.
- Paul, D.; Albrecht, W.; Weigel, Th.: Hollow Fibre Membranes from Polyacrylonitrile for Blood Purification. Artificial Organs 17 (1993), 6, 503. IX. World Congress of Int. Soc. Artif. Organs, Amsterdam, The Netherlands, 05.–08.08.1993.
- Paul, D.: Introduction in Membrane Technology. Intensive Course on Blood Material Interaction, Science Academy of Lower Austria, Krems, Austria, 16.– 23.10.1993.
- Paul, D.: Polymermembranen – Herstellung, Morphologie und Eigenschaften. Graduiertenkolleg „Polymerwerkstoffe“, TU Berlin, 03.12.1993.
- Peinemann, K.-V.: Membranen für die Umwelt, Kolloquium, GKSS, Geesthacht, 12.03.1993.
- Peinemann, K.-V.: Preparation and characterization of gas separation membranes; Membrane transport mechanism with special reference to composite membranes; Membrane and module types with special reference to gas separation; Industrial applications of membranes for gas and vapor separations, Vorträge beim "Advanced Course on Membrane Technology", Comett, University of Bath, June 14–17, 1993.
- Penacorada, F.; Angelora, A.; Kamusewitz, H.; Reiche, J.: Surface modification of polymer membranes by means of Langmuir-Blodgett deposition. X. Summerschool on membranes, Valladolid, Spain, 20.– 24. 09.1993. Proceedings, S. 277.
- Petersen, J.; Jia, M.-D.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.: Ceramic composite membranes for gas separation. ICOM '93, The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes. Heidelberg, 30.8.–3.9.93. Proceedings, S. 3.9.
- Richau, K.; Kudela, V.; Schwarz, H.-H.; Paul, D.: Electrochemical Properties of Polyelectrolyte Complex Membranes (P). The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 30.08. – 03.09.1993. Proceedings, S. 10.10.
- Richau, K.; Schwarz, H.-H.: Transportvorgänge in Membranen: 2. Stand der quantitativen Beschreibung von Transportvorgängen bei der Pervaporation mit Symplexmembranen. Unveröffentlichtes Manuskript, 1993.
- Richau, K.; Schwarz, H.-H.; Paul, D.: Polyelectrolyte Complex Membranes for Enzyme Immobilization. 44th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Berlin, 05.– 10.09.1993, Proceedings, S. 590.
- Richau, K.; Kudela, V.; Schwarz, H.-H.; Paul, D.: Electrochemical Characterization of Polyelectrolyte Complex Membranes. Elektrokinetik Phenomena '93 "Theory and Applications", Granada, Spain, 13.–16. 09. 1993. Proceedings, S. 52.

Richau, K.; Schwarz, H.-H.: Dehydration of Organic Solvents by Pervaporation with Polyelectrolyte Complex Membranes: New Results Concerning the Separation Mechanism. International Symposium – Discussion on Synthetic Membrane Fundamentals, Kiev, Ukrain, 28.09.–01.10.1993.

Richau, K.; Schwarz, H.-H.; Paul, D.: Elektrokinetic Charakterization of Polyelectrolyte Complex Membranes. International Symposium – Discussion on Synthetic Membrane Fundamentals, Kiev, Ukrain, 28.09.–01.10.1993.

Scharnagl, N.; Peinemann, K.V.: Poly(vinylidene-fluoride)-membranes for ultrafiltration and gas separation. ICOM '93, The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes. Heidelberg 30.8.–3.9.93. Proceedings, S. 3.32.

Schossig-Tiedemann, M.; Peinemann, K.V.; Scharnagl, N.: Permeability-determination of binary gas mixtures by pressure increase measurements (P). ICOM '93, The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes. Heidelberg, 30.8.–3.9.93, Proceedings, S. 3.33.

Schwarz, H.-H.: Membranen aus Polyelektrolytkomplexen. Kolloquium im Institut für Polymerforschung e.V., Dresden, 23.06.1993.

Schwarz, H.-H.: Membranes from Water soluble Polyelectrolytes Preparation and Properties. The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 30.08.–03.09.1993. Proceedings, S. 3.34.

Schwarz, H. H.: Entwässerung organischer Medien durch Pervaporation mit Membranen aus Polysacchariden (P). 24. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 1993.

Schwarz, H.-H.; Scharnagl, N.: Symplex-Kompositmembranen: Herstellung und Eigenschaften (P). Aachener Membrankolloquium, Aachen, 09.–11.03.1993. Tagungsband, S. 533.

Schwarz, H.-H.; Wenzlaff, A.: Entwässerung organischer Lösungsgemische durch Pervaporation mittels Symplexmembranen (P). Dechema-Jahrestagung 1993, Nürnberg, 26.–28.05.1993. Tagungsband, S. 177.

Stürken, K.; Wenzlaff, A.; Böddeker, K.W.: Transport resistances in organophilic pervaporation (P). ICOM '93, The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes. Heidelberg 30.8.–3.9.93. Proceedings, S. 5.37.

Tahl, U.: Charakterisierung von Membranoberflächen (P). Workshop des Graduiertenkollegs Heterogene Polymere, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1993.

Ulbricht, M.; Oechel, A.; Schulze, H.; Lehmann, H.; Hicke, H.-G.; Tomaschewski, G.: Chemical Modification of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes for Enzyme Immobilization. The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 30.08.–03.09.1993. Proceedings, S. 3.39.

Weigel, Th., Albrecht, W.; Paul, D.: Influencing of Pore Structure in Multicomponent Membranes (P). The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Heidelberg, 30.08.–03.09.1993, Proceedings, S. 12.12.

Ziegler, H.-J.; Lehmann, I.; Abel, Chr.: Bestimmung von funktionellen Gruppen in MSA-Copolymeren mit Hilfe der Potentiometrie (P). Präsentationsveranstaltung des Berliner Verbandes für Polymerforschung e.V., Berlin, 06.05.1993.

Zierke, M.: The Kinetics Behaviour of Various Functionalized Azo-Initiators in the Solution Polymerization of Acrylonitrile (P). 2. International Symposium – PAT '93, Oxford, United Kingdom, 07.–11.09.1993. Proceedings, S. 95.

## 1994

Abel, Ch.; Malsch, G.; Lehmann, I.; Hicke, H.-G.; Becker, M.: Reactive membrane polymers for fixation of biocatalytic agents (P). 5th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, 09.–12.10.1994, Basel, Switzerland. Abstract Book, S. 2.33.

Abel, Ch.; Malsch, G.; Lehmann, I.; Ziegler, H.-J.; Hicke, H.-G.; Becker, M.: Reactive membrane polymers (P). 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam, Tagungsband, S. 108.

Albrecht, W.; Weigel, Th.; Kneifel, K.; Paul, D.: Hohlmembranen aus Polyacrylnitril als Träger von Composite-Membranen (P). 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 117.

Albrecht, W.; Weigel, Th.; Paul, D.; Kneifel, K.: Hollow fibre membranes from Polyacrylonitrile (PAN). Int. Symposium on Fiber Science and Technology, 26.–28.10.1994, Yokohama, Japan. Proceedings, S. 128.

Becker, M.; Hicke, H.-G.; Böhme, P.; Eisold, Ch.; Malsch, G.; Abel, Ch.: Manufacturing and application of reactive polymer membranes. Progress in Membrane Science and Technology '94, 27.06.–01.07.1994, Twente, The Netherlands. Proceedings, S. 12–13.

Behnisch, J.; Schwarz, H.-H.: Plasmachemical modification of pervaporation membranes (P). 7th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, 29.08.–01.09.1994, Tübingen. Proceedings, S. 105–108.

Böddeker, K. W.: Organophilic Pevaporation. First Russian Seminar on Pevaporation, Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, Russia, April 5–6, 1994.

Böhme, P.: Reaktionen in und an dünnen Polymerfilmen. Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Organische und Bioorganische Chemie, 04.05.1994.

Böhme, P.; Hicke, H.-G.; Fuhrhop, J.-H.: Langmuir-Blodgett Monolayers of Amphiphile and Bolaamphiphilic Aroylazides on Polyacrylonitrile Surfaces (P). 5th Int. Conference on Composite Interfaces (ICCI-V), 20.–23.06.1994, Göteborg, Sweden. Proceedings, S. P26-2.

Böhme, P.: Photochemisch induzierte Oberflächenmodifizierungen mit amphiphilen Verbindungen an Filmen und Flachmembranen aus PAN. 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 32.

Buschatz, H.; Becker, M.; Eisold, C.; Hicke, H.-G.: Application of polyacrylonitrile membranes in environmental engineering, Engineering of Membrane Processes II, 26.–28.04.1994, Il Ciocco, Italy. Proceedings, S. 10.04.

Buschatz, H.; Hilmer, R.; Peters, G.: Der Einfluß des Fällungsprozesses auf die Eigenschaften von UF-Membranen aus Polyacrylnitril (P). 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 116.

Diamantoglou, M.; Kamusewitz, H.; Paul, D.; Vienken, J.: Water Contact Angles as a Characteristic for Bloodcompatibility of Cellulosic Membranes. XXIth Congress of ESAO, 20.–22.10.1994, Barcelona, Spain, Proceedings The Int. Journal of Artif. Organs 17 (1994), No. 8, S. 432.

Fink, H.-P.; Hofmann, D.; Philipp, B.: Some Aspects of Lateral Chain Order in Cellulosics from X-ray Scattering. ACS Symposium "Order in Cellulosics", 14.–19.03.1994, San Diego, USA, 207.

Fritsch, D.; Peinemann, K.-V.: Catalysis with Homogeneous Membranes loaded with Nano-sized Metallic Particles and their Preparation. First International Workshop on Catalytic Membranes, Lyon-Villeurbanne, France, Sept. 26–28, 1994. Abstracts, S. C 20.

Fritsch, D.; Peinemann, K.-V.: Novel highly permselective 6F-Poly(amide imide)s suitable as membrane host for nano-sized catalytically active particles (P). 6th Annual Meeting North Amer. Membr. Soc., 21. – 25.4.94, Beaver Run, USA. Proceedings VI, S. 7.

Fritsch, D.: Entwicklung von Poly(amidimid) mit hoher Gaspermeabilität und Gas-selektivität durch gezielte Strukturänderung. 5. Berliner Polymeren-Tage, 5.–7.10.94, Potsdam. Tagungsband, S. 35.

Fritz, L.; Springer, J.: Streulichtmessungen (RKWS, LS) an Lösungen von flüssigkristallinen Polymethacrylaten (P). 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 140.

Herrmann, B.: Herstellung und Charakterisierung von Stärkefilmen. Technische Universität Berlin, Institut für Technische Chemie, 11.04.1994.

Herrmann, B.: Herstellung und Charakterisierung von Gießfilmen aus Stärke. 45. Stärke-Tagung, 20.–22.04.1994, Detmold.

Herrmann, B.; Paul, D.: Herstellung und Charakterisierung von Gießfilmen aus Stärke (P). 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 185.

Hicke, H.-G.: Membranen in der Bioprozeßtechnik. Technische Universität Berlin, Institut für Biotechnologie, Vortragsreihe in Vorbereitung des Verbundprojektes "Immobilisierung biologisch aktiver Substanzen", 29.04.1994, Berlin.

Hicke, H.-G.: Künstliche Polymermembranen; Stofftrennung und Biokatalyse. Technische Universität Hamburg-Harburg, AB Biotechnologie, Biotransformation und Biosensorik, 09.05.1994.

Hicke, H.-G.; Paul, D.: Membranverfahren in der Biotechnologie. BMFT-Workshop „Perspektiven der Biotechnologie-Mittelständische Unternehmen am Standort Deutschland“, 23./24.06.1994, Martinsried bei München.

Hofmann, D.; Paul, D.: Some Applications of Molecular Modelling in Membrane Science. Workshop “Membranes: Theory, Simulation, Experiment”, 12.–16.04.1994, Ascona, Switzerland.

Hofmann, D.: Anwendungen von Molecular Modelling in der Membranforschung. Institut für Technische Chemie der TU Berlin, 14.07.1994.

Hofmann, D.; Paul, D.: Einige Anwendungen von Molecular Modelling in der Membranforschung. 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 34.

Kamusewitz, H.: Zur Charakterisierung von Grenzflächen an polymeren Festkörpern. Technische Universität Berlin, Institut für Technische Chemie, 10.02.1994, Berlin.

Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: SFM an unterschiedlichen LB-Schichten auf porösen Substraten. Diskussionstagung – Raster-Sonden Methoden und organische Materialien, 10.–12.10.1994, Heidelberg. Tagungsband, S. 33.

Kamusewitz, H.; Keller, M.; Paul, D.: Membrancharakterisierung mittels Raster-Kraft-Mikroskopie. SXM 1 – Workshop über methodische Entwicklungen und Anwendungen der Nahfeld-Rastersondentechniken, 04.–06.10.1994, Münster.

Kamusewitz, H.; Malsch, G.; Tahl, U.; Jung, G.; Paul, D.: Surface modification of PAN-membranes and characterization by contact angle technique and scanning force microscopy. 7th Internat. Symp. on Synthetic Membranes in Science and Industry, 29.08.–01.09.1994, Tübingen. Proceedings, S. 18–21.

Klug, P.; Malsch, G.; Schwarz, H.-H.: Synthese von sulfonierten Polysulfonen für ausgewählte Membrantrennprozesse. 20. Vortragstagung der GDCh, 21.–22.03.1994, Bad Nauheim. Tagungsband, S. P6.

Kneifel, K.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.; Sell, M.: Hollow fibre for gas transfer into and out of aqueous solutions (P). 7th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, Tübingen, Germany, 29.8.–2.9.1994. Proceedings, S. 339–342.

Malsch, G.; Abel, Ch.; Lehmann, I.; Swoboda, R.; Becker, M.; Hicke, H.-G.: Reactive Polymers as Membrane Materials. 35th IUPAC International Symposium on Macromolecules, 11.–15.07.1994, Akron, Ohio, USA . P-7.1-14. Proceedings, S. 966.

Nitsche, V.: Direkte und indirekte Kondensation zur Lösungsmittelrückgewinnung. Haus der Technik Essen: Abluftreinigung und Rückgewinnung von organischen Lösungsmitteln, Essen, 17.–18.10.1994.

Ohlrogge, Ke.: Nitratentfernung aus Trinkwasser: Biotechnische und chemische Verfahren. Vortrag im biotechnologischen Seminar der Technischen Universität Hamburg-Harburg, 11.01. 1993.

Ohlrogge, Ke.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.: Nitrate removal from drinking water with catalytically active membranes. 7th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, Tübingen, Germany, 29.8.–2.9.1994. Proceedings, S. 431–433.

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.: Nitrate removal from drinking water with catalytically active membranes (P). First international workshop on catalytic membranes, Lyon-Villeurbanne, Frankreich, September 26–28, 1994, S. P13.

Ohlrogge, K.: Vermeidung und Minimierung von Umweltbelastungen durch Membranen im industriellen Einsatz. Membranen in der Natur – Übertragungsmöglichkeiten in der Technik. Schleswig-Holsteinischer Landtag, Landeshaus, Kiel, 06.07.1994.

Ohlrogge, K.: VOC (volatile organic compounds) Removal by Vapor Separation. Membrane Separation – New Separation and Application Possibilities of Membrane Technology, in DIF, Copenhagen, Denmark, 29.11.1994.

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Membranen zur Lösungsmittelrückgewinnung. Seminar Technische Akademie Wuppertal: Lösungsmittelrückgewinnung und Abluftreinigung. Wuppertal, 23.–24.2.1994.

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Membrane applications to separate volatile hydrocarbon vapors from off-gas streams. AIChE Spring National Meeting, Atlanta, Georgia, USA, April 17–21, 1994.

Ohlrogge, K.: Processes Projects and Modules Design, First Latin American School on Membrane Processes – I ELAM, Rio de Janeiro, Brazil, August 3–6, 1994.

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Industrial applications to separate volatile hydrocarbon vapors from off-gas streams by means of membrane. Second Ibero American Congress on Membrane Science and Technology – II CITEM 94, Rio de Janeiro, Brazil, August 8–10, 1994.

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Lösungsmittelrückgewinnung mittels Membranen. Haus der Technik Essen: Abluftreinigung und Rückgewinnung von organischen Lösungsmitteln, Essen, 17.–18.10.1994.

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Membranen für die Gastrennung. Seminar Technische Akademie Wuppertal: Membranverfahren in Chemie, Pharmazie, Lebensmittelindustrie, Umweltschutz, Wuppertal, 27.–28.10.1994.

Ohlrogge, K.; Peinemann, K.-V.; Wind, J.: Membrane Applications for the Removal of Organics from Gas Streams. AIChE 1994 Annual Meeting, San Francisco, California, USA, November 13–18, 1994. Ext. Abstracts, S. 392.

Ohlrogge, K.; Wind, J.: Möglichkeiten der Anwendung von Membrantrennanlagen an Tankstellen. 2. Gaspendingel-Praxis-Seminar – Emissionsminderung bei Lagerung, Transport und Betankung mit Ottokraftstoffen –, Offenbach, 8./9. Dezember 1994.

Paul, D.; Albrecht, W.; Weigel, Th.: Membranes from Polyacrylonitrile for Ultrafiltration. International Symposium of Membranes and Membrane Processes, 05.–10.04.1994, Hangzhou, China. Proceedings, S. 54.

Penacorada, F.; Kamusewitz, H.; Brehmer, L.; Reiche, J.; Scharnagl, N.: Stability of LB-Films on Polymeric Membranes with Applied Gas Stream. Supramolecular Chemistry: Molecular Recognition from Biology to Materials, 11.–16.08.1994, Mainz.

- Peinemann, K.-V.: Preparation of polymeric composite Membranes, COMETT-couse – Advanced Course on Membrane Technology, Twente, The Netherlands, 28.–31.3.1994.
- Peinemann, K.-V.: Hollow Fiber Membranes, Composite Membranes and Post-Treatment Techniques, Workshop on Membrane Formation (NAMS), Breckenridge, USA, 21.5.1994.
- Peinemann, K.-V.; Scharnagl, N.; Shukla, S.: Alkene/Alkane Separation using Ag<sup>+</sup>-containing membranes, PMST Symposium, June 27–July 1, 1994, Enschede, The Netherlands.
- Peinemann, K.-V.; Schossig-Tiedemann, M.; Deppe, M.: New polymeric membranes for gas dehydration. 1994 Spring Meeting Material Research Society, San Francisco, April 4–8. Proceedings, S. 349.
- Peinemann, K.-V.; Schossig-Tiedemann, M.; Deppe, M.: Novel thin-film composite membranes for gas dehydration, PMST Symposium, June 27–July 1, 1994, Enschede, The Netherlands. Proceedings, S. 19.
- Peinemann, K.-V.; Wind, J.; Aderhold, M.: Ultrathin polyetherimide membranes for gas separation, 7th International Symposium on Membranes in Science and Industry, August 29 –September 1, 1994, Tübingen. Proceedings, S. 11–13.
- Reiche, J.; Janietz, D.; Pietsch, U.; Hofmann, D.; Brehmer, L.: Comprehensive investigation of Langmuir-Blodgett films of disc-shaped molecules. Synchrotron Radiation in Mat. Sc., 03.–08.07.1994, Chester, England. Proceedings, S. P.7.6.
- Richau, K.; Schwarz, H.-H.: Charakterisierung der Eigenschaften von Polyelektrolyt-komplexschichten. Dechema/DGO-Symposium „Elektrochemische Oberflächentechnik – Von der Prozeßentwicklung zur Qualitätssicherung“, 19.–21.01.1994, Lahnstein. Tagungsband, S. P2.
- Richau, K.; Schwarz, H.-H.: On the Pervaporation Mechanism of Polyelectrolyte Complex Membranes During Dehydration. 7th Internat. Symp. on Synthetic Membranes in Science and Industry, 29.08.–01.09.1994, Tübingen. Proceedings, S. 163–166.
- Richau, K.; Eisold, Ch.; Kudela, V.; Schwarz, H.-H.: Electrochemical Characterization of Charged Membranes and Membrane Systems (P). 7th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, 29.08.–01.09.1994, Tübingen. Proceedings, S. 76–79.
- Scharnagl, N.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.: Dehydration of organic compounds with SYMPLEX composite membranes (P). 7th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, Tübingen, Germany, 29.8.–2.9.1994. Proceedings, S. 335.
- Schlothauer, R.-C.; Scheidat, B.; Kasche, V.; Albrecht, W.; Becker, M.; Hicke, H.-G.: Comparison of mass transfer rates in systems with enzymes immobilized in membranes, hollow fibers and porous particles. 7th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, 29.08.–01.09.1994, Tübingen. Proceedings, S. 523–526.
- Schossig-Tiedemann, M.: Präparationsverfahren und Untersuchung von synthetischen Membranen an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop. 27. Kolloquium EDO + EMAS + Fachverband MIKROSONDEN, 4.–7.10.1994, Saarbrücken. BEDO-Band 27.

Schmidt, M.; Peinemann, K.-V.: Entwicklung einer in verschiedenen organischen Modellösungen resistenten strahlenchemisch modifizierten Nanofiltrationsmembran. Nr. 09, 1994; GVC-Jahrestagung vom 28.-30.9.1994 in Aachen. Chem. Ing. Techn. 66 (1994), S. 1244.

Schultz, J.: Entwicklung und Charakterisierung von Membranen zur Erdgasaufbereitung. Technische Universität Hamburg-Harburg. Seminarvortrag, 14.11.1994.

Schultz, J.; Peinemann, K.-V.: Membranes for Separation of higher hydrocarbons from methan, 7th International Symposium on Membranes in Science and Industry, August 29 – September 1, 1994, Tübingen. Proceedings, S. 274–277.

Schwarz, H.-H.: Polyelektrolyte und Polyelektrolytkomplexe in der Membrantrenntechnik. Vortrag auf dem Berliner Polymeren-Kolloquium, Technische Universität Berlin, 13.01.1994.

Schwarz, H.-H.; Richau, K.; Paul, D.: Polyelectrolyte Membranes in Pervaporation. 6th Annual Meeting of the North American Society, 21.–25.05.1994, Breckenridge, Colorado, USA. Proceedings, Session VI.

Schwarz, H.-H.; Frigge, G.; Apostel, R.: Polyelektrolytmembranen auf Polysaccharidbasis (P). 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.09.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 114.

Schwarz, H.-H.; Balfanz, F.; Richau, K.: Orientation of purple membrane in an ionotropic gel. 5th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials (epf 94), 9.–12.9.1994, Basel, Switzerland. Proceedings, S. 2.54.

Stange, J.; Mitzner, S.; Weigel, Th.; Paul, D.: Cell attachment and activity on different polymer membranes. 5. Int. ITV Conf. on Biomaterials, 08.–10.06.1994, Denkendorf.

Stürken, K.; Paul, D.; Böddeker, K.W.; Peinemann, K.-V.: Membrane technology in processing of tropical agriculture products. ASEAN-EU workshop on membrane technology in agro-based industry, 26.–30.07.1994 in Kuala Lumpur, Malaysia.

Tahl, U.; Jung, G.; Kamusewitz, H.: Charakterisierung von Membranoberflächen (P). 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 142.

Tiersch, B.; Hicke, H.-G.; Becker, M.; Paul, D., Buschatz, H.: Elektronenmikroskopische Charakterisierung von chemisch aktivierten PAN-Membranen (P). 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam, Tagungsband, S. 113.

Ulbricht, M.; Oechel, A.; Tomaschewski, G.; Hicke, H.-G.: Photoinduzierte Oberflächenmodifizierung von Ultrafiltrationsmembranen. Hannover-Messe, Präsentation der Berliner Forschungseinrichtungen April 1994.

Ulbricht, M.; Matuschewski, H.; Oechel, A.; Tomaschewski, G.; Hicke, H.-G.: Photochemically induced surface modifications of UF membranes for reduces protein foulig. Progress in Membrane Science and Technology '94, 27.06.–01.07.1994, Twente, The Netherlands. Proceedings, S. 92.

Ulbricht, M.; Oechel, A.; Matuschewski, H.; Thomaschewski, G.; Hicke, H.-G.: Photo-Pfropfpolymerisationen zur Oberflächenmodifizierung von Membranen. 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 76.

Weigel, Th.; Albrecht, W.; Paul, D.: Investigation of diffusion process at the coagulation of multilayered membranes. Progress in Membrane Science and Technology '94, 27.06.–01.07.1994, Twente, The Netherlands. Proceedings, S. 24–25.

Wind, J.: Verfahren zur Abscheidung und Rückgewinnung von Ottokraftstoffen. Fortbildungsveranstaltung des MfURL/NRW: „Emissionsminderung beim Umfüllen und Lagern von Ottokraftstoffen sowie bei der Betankung von Kraftfahrzeugen“, Kronenburg, 18.–20.4.1994.

Windmüller, D.; Pereira Nunes, S.; Böddeker, K. W.: Pertraction of Carboxylic Acids Through Ion Exchange Polymeric Membranes. 4<sup>o</sup> Simposio Latino Americano de Polimeros. Gramado (Rio Grande de Sul, Brazil), Sept. 4–8, 1994.

Ziegler, H.-J.: Methodenvergleich zur Bestimmung des Maleinsäurehydridgehaltes in Acrylnitril-Copolymeren durch Potentiometrie. Int. Symposium on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology (InCom '94), 14.–18.03.1994, Düsseldorf. Proceedings, S. 204.

Ziegler, H.-J.; Lehmann, I.; Abel, C.; Becker, M.: Potentiometric and spectroscopic characterization of reactive acrylonitrile copolymer membranes. 7th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC - 7), 24.–26.07.1994, Les Diablerets, Switzerland. Proceedings, S. III.12.

Zierke, M.: Funktionalisierte Azo-Initiatoren und deren Einfluß auf die Kinetik der Lösungspolymerisation von Acrylnitril (P). 5. Berliner Polymeren-Tage, 05.–07.10.1994, Potsdam. Tagungsband, S. 103.

#### 4 SCHUTZRECHTSANMELDUNGEN/PATENTE

Zwischen 1992 und 1994 wurden 9 Lizenzverträge und Nutzungsvereinbarungen für gemeinschaftliche Schutzrechte mit Unternehmen abgeschlossen.

##### 1992

Aderhold, M.; Apostel, R.; Behling, R.-D.; Frigge, G.; Paul, D.; Peinemann, K.-V.; Richau, K.; Scharnagl, N.; Schwarz, H.-H.: Polyelectrolyt-Komposit-Membranen. P 4 2 29 530.0.

Albrecht, W.; Gröbe, V.; Klug, P.; Makschin, W.; Paul, D.; Weigel, T.; Holtz, M.; Müller, K.: Grobporige hochasymmetrische Hohlmembranen, mit innerer trennaktiver Schicht aus Acrylnitrilpolymeren sowie Verfahren und Vorrichtung zu ihrer Herstellung. DE-PS 40 21 (29.06.90/23.01.92).

Albrecht, W.; Klug, P.; Rettschlag, M.; Gensrich, H.-J.; Gröbe, V.; Makschin, W.; Weigel, T.; Müller, K.; Nestler, L.: Verfahren und Vorrichtung zur Nachbehandlung von Hohlmembranen aus synthetischen Polymeren oder deren Gemischen. DE-PS 40 21 051 (29.06.90/02.01.92).

Fritsch, D.; Peinemann, K.-V.; Behling, R.-D.: Poly(amidimide) und daraus gefertigte Membranen. Deutsche Patentanmeldung P 42 32 496.

Ohlrogge, K.; Wind, J.; Burmeister, M.: Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von über Flüssigkeiten entstehenden Gasgemischen. Gemeinschaftsanmeldung GKSS/SIHI Anlagentechnik P 42 14 551.1-43 und G 92 05 925.2 (Gebrauchsmusteranmeldung).

### 1993

Böddeker, K. W.; Bengtson, G.: Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von flüchtigen Aromastoffen. P 43 20 837.1.

Schwarz, H.-H.; Richau, K.; Paul, D.; Behnisch, J.; Zimmermann, H.: Herstellung von Pervaporationsmembranen durch Plasmamodifizierung. P 43 43 114.3.

Richau, K.; Schwarz, H.-H.; Balfanz, Th.: Strahlungsempfindliche Biomoleküle enthaltendes Material und dessen Herstellung. P 43 00 649.3-44.

### 1994

Albrecht, W.; Paul, D.; Weigel, Th.: Vorrichtung zur Trennung flüssiger Medien mittels Hohlfadenmembranen. P 44 17 308.3-41 vom 18.05.1994.

Böddeker, K.W.: Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von flüchtigen Aromastoffen. P 44 23 671.9 vom 23.06.1994.

Gohlke, U.; Hicke, H.-G.; Becker, M.; Paul, D.; Eisold, C.; Buschatz, H.; Pfeiffer, A.; Peters, G.: Schwermetallabtrennung mit Membranen hoher Durchflußrate. P 44 27 736.9 vom 05.08.1994.

Hicke, H.-G.; Böhme, P.; Paul, D.; Fuhrhop: Modifizierte Membran auf Basis einer Polymermembran aus einem beliebigen Polymer, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung. P 44 20 086.2 vom 09.06.1994.

Hicke, H.-G.; Becker, M.; Paul, D.; Eisold, C.; Gohlke, U.: Modifizierte PAN-Membranen. P 44 27 736.9 vom 05.08.1994.

Ohlrogge, K.; Wind, J.: Verfahren und Vorrichtung zur Emissionsminderung an Atemungsleitungen von Lagertanks. P 44 10 597.5 vom 26.03.1994.

Ohlrogge, K.; Hasler, C.; Wind, J.; Waldemann, R.; Steffens, J.F.; Cegla, D.: Verfahren und Vorrichtung zum Messen der Konzentration von gelösten Gasen in einer Flüssigkeit. Gemeinschaftsanmeldung mit Fisher-Rosemount GmbH & Co. P 44 39 715.1 vom 09.11.1994.

Schwarz, H.-H.; Richau, K.: Membran mit medialer trennaktiver Schicht. P 44 09 997 vom 23.04.1994.

Schwarz, H.-H.; Richau, K.; Apostel, R.; Frigge, G.: Tensidhaltige Membranen für die Pervaporation. P 44 37 869.0 vom 22.10.1994.

Wagenknecht, W.; Schwarz, H.-H.: Verfahren zur Herstellung teilsubstituierter, löslicher Cellulosesulfate und deren Anwendung. P 44 35 180.2 vom 30.09.1994.

## 5 DISSERTATIONEN UND DIPLOMARBEITEN

### 1992

Dede, K.: Betriebseigenschaften einer Pilotanlage zur Pervaporation von Hochsiedern. Hamburg: Fachhochschule, Fachbereich Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit, November 1992.

Dozel, S.: Untersuchungen zur Pervaporation von Hochsiedern mit elektrisch beheizten Membranen. Hamburg: Fachhochschule, Fachbereich Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit, Juni 1992.

Ennenbach, F.: Hydrodynamische Untersuchungen an einem Plattenmodul. Aachen: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Institut für Verfahrenstechnik, Diplomarbeit.

Kalinna, N.: Elektrochemisches Regenerieren von Ionenaustauschern. Hamburg: Fachhochschule, Fachbereich Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit, April 1992.

Möller, M.: Abtrennung von Lösemitteln aus der Abluft der Membranproduktion. Lübeck: Fachhochschule, Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften, Diplomarbeit.

Petersen, J.: Synthese und Untersuchung neuer grenzflächenpolymerisierter Polyamidkompositmembranen für die Gasseparation. Hamburg: Universität, Fachbereich Chemie, Dissertation. (GKSS 92/E/106).

Schwieter, B.: Reinigung von Abwässern aus der Tierhäuteverwertung mit Hilfe von Membranfiltration. Lübeck: Fachhochschule, Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften, Diplomarbeit.

Simon, A.: Pervaporation von flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen durch Elastomer-membranen. Hamburg, Fachhochschule, Fachbereich Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit, Mai 1992.

Stroining, C.: Einsatz der Gaspermeationstechnik bei der Abluftreinigung von Vakuumpumpen. Hamburg: Fachhochschule, Fachbereich Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit.

### 1993

Crämer, O.: Herstellung von Gastrennmembranen aus Polyhydantoin. Hamburg: Fachhochschule, Fachbereich Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit, Mai 1993.

Hilmer, R.: Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den Formierungsbedingungen von Flachmembranen aus Polyacrylnitril und den daraus resultierenden Trenneigenschaften. Berlin: Technische Fachhochschule, Fachbereich Umwelt- und Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, September 1993.

Koll, J.: Experimentelle Untersuchungen zur Permeabilität von Gas-Dampf-Gemischen durch Elastomermembranen. Hamburg: Fachhochschule, Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit, November 1993.

Schünemeyer, F.: Herstellung von Mehrschichtmembranen mit Hilfe einer Breitschlitzdüse und deren Charakterisierung. Berlin: Technische Fachhochschule, Fachbereich Umwelt- und Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, Sept. 1993.

Zierke, M.: Kinetische Untersuchungen der Acrylnitrillösungspolymerisation in Dimethylformamid mit verschiedenen Initiatoren/Initiatorsystemen bis zu hohen Umsätzen. Dresden: Technischen Universität, Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik, Dissertation.

#### 1994

Bellingen, E.-M.: Einsatz von Polymermembranen zur Aufbereitung von Methangas. Hannover: Technische Universität, Fakultät für Maschinenwesen, Dissertation, 1994. (GKSS 94/E/31).

Cornehl, C.: Versuche zur Herstellung einer integralasymmetrischen Hohlfadenmembran mit beschichtbarer Außenhaut. Hamburg: Fachhochschule, Fachbereich Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit.

Drochner, J.-P.: Ermittlung von Verfahrensparametern zur Druckluftentfeuchtung mittels Membranverfahren. Lübeck: Fachhochschule, Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften, Diplomarbeit.

Hilke, R.: Entfeuchtung von Raumluft mit Membranverfahren. Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität, Institut für thermische Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, Sept. 1994.

Nieweg, A.: Proteinrückgewinnung durch Ultrafiltration – Untersuchung von Membranen in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht. Berlin: Technische Universität, Institut für Wirtschaftsingenieurwesen, Diplomarbeit.

Nitsche, V.: Verfahrenskombination aus Gaspermeation und Kondensation zur Abtrennung und Rückgewinnung organischer Dämpfe aus Abgasströmen. Hamburg-Harburg: Technische Universität, Dissertation, 1994. (GKSS 94/E/48).

Peiker, D.: Entwicklung einer Ultrafiltrationsmembran aus Poly(amidimid) mit katalytischen Eigenschaften. Hamburg: Fachhochschule, Fachbereich Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit.

Pfullmann, H.: Untersuchungen zur organophilen Pervaporation an einem Membranreaktor. Hamburg: Fachhochschule, Fachbereich Maschinenbau und Chemieingenieurwesen, Diplomarbeit.

Schmidt, M.: Entwicklung einer hydrophoben Nanofiltrationsmembran. Köthen: Universität Magdeburg, Außenstelle Köthen, Fachbereich Verfahrenstechnik, Diplomarbeit.

Stürken, K.: Organophile Pervaporation: Ein Membranverfahren zur Aufarbeitung verdünnter wässrig-organischer Lösungen. Hamburg-Harburg: Technische Universität, Dissertation. (GKSS 94/E/36).

## 6 ERGEBNISSE DER FuE-ARBEITEN 1992 BIS 1994

Die nachfolgende Darstellung konzentriert sich auf die wesentlichen Ergebnisse der Arbeitsschwerpunkte.

### 6.1 Grundlagen/Biomaterialien

Zu einem großen Teil wurden erst im Berichtszeitraum die methodischen Voraussetzungen zur Erreichung der gestellten Ziele geschaffen. Die durchgeführten Arbeiten trugen zu einem vertieften Verständnis ausgewählter Membranbildungs- und Transportprozesse bei. Durch die Weiterentwicklung der Vorstellungen zur molekularen und übermolekularen Struktur trennaktiver Schichten und Grenzflächen sowie zum Einfluß des Formierungsprozesses auf diese Struktur wurden grenzflächendeterminierte Transportvorgänge und Wechselwirkungsprozesse aufgeklärt. Darüber hinaus konnten bisher unbekannte Korrelationen zwischen der molekularen bzw. übermolekularen Struktur und ausgewählten Membraneigenschaften aufgezeigt werden. Die in den Gliederungspunkten aufgeführten Ergebnisse – Molecular Modelling, Ordnungszustände/Grenzflächenphänomene, Membranformierung und Biomaterialien – wurden in enger Kooperation der involvierten Wissenschaftler und Kooperationspartner erhalten. Sie wurden in kompetenten Gremien diskutiert und in international anerkannten Journalen publiziert.

#### 6.1.1 Molecular Modelling

Nach Schaffung der erforderlichen Hard- und Softwarevoraussetzungen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Für die Vorhersage möglicher Trenneigenschaften von Langmuir-Blodgett-(LB)-Muschichten ist die genaue Kenntnis der molekularen Packungsordnung eine unabdingbare Voraussetzung. Bei LB-Schichten ist es aber wegen der geringen Dicke dieser Materialien in der Regel nicht möglich, diese Informationen allein aus experimentellen Daten zu ermitteln. Daher wurde mittels Molecular Modelling die molekulare Packungsstruktur für einige Typen diskotischer Penta-Alkyne aufgeklärt. Bild 6.1.1-1 zeigt die untersuchte molekulare Architektur.

Durch molekular-dynamische Simulationen wurden die Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in einem amorphen Polyamidimid und von Stickstoff und Sauerstoff in einem Polyimid ermittelt. Hierbei konnten erstmals, jeweils in einer vielstufigen Prozedur, würfelförmige Volumenelemente mit einer Kantenlänge von ca. 3 nm so mit einem Polymerkettensegment aus ca. 3000 Atomen gefüllt werden, wie es näherungsweise in der Realität zu erwarten ist. Qualitätskriterien waren dabei die Einhaltung einer gemessenen Dichte, die Realisierung der natürlichen Verteilung flexibler Konformationswinkel in einem

Amorphpolymer und die Vermeidung unzulässiger gegenseitiger Durchdringung benachbarter Kettenabschnitte. Bild 6.1.1-2 zeigt ein solches Volumenelement für das untersuchte Polyimid.

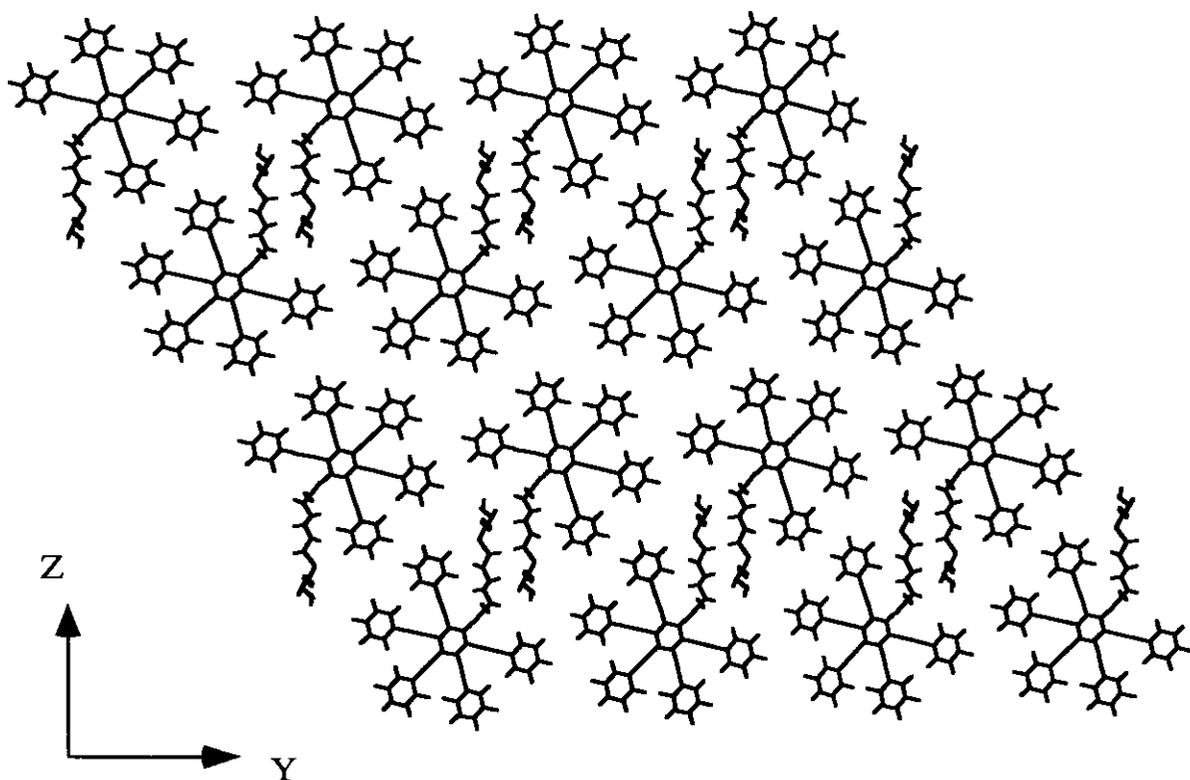
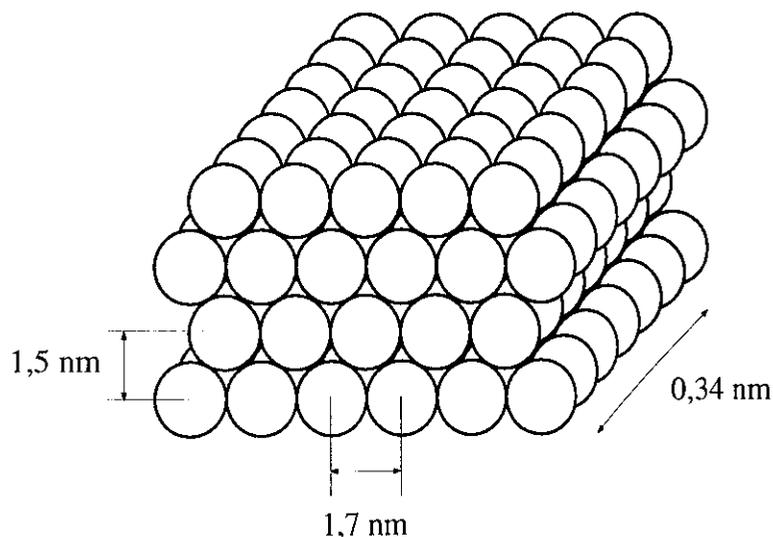


Bild 6.1.1-1: Modellierter Struktur der LB-Schicht aus einem Penta-Alkyne

In einem zweiten Schritt konnten Gasmoleküle in das so gepackte Volumenelement eingelagert und deren Bewegung durch die thermisch vibrierende Polymermatrix für einen Zeitraum von 1,5–2 ns simuliert werden. Aus den erhaltenen Daten wurden in beiden Fällen akzeptabel mit den Meßwerten übereinstimmende Diffusionskonstanten ermittelt.

(So betrug die gemessene Diffusionskonstante für Sauerstoff in Polyimid  $D_{\text{exp}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , Wert für  $D$  nach Simulation  $D_{\text{th}} = 3.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Dagegen stimmten die mit Hilfe der Widom-Particle-Insertion-Methode errechneten Löslichkeiten nur im Fall des Polyamidimidides ausreichend mit der Realität überein. Die Diskrepanz beim untersuchten Polyimid kann allerdings mit einer experimentell beobachteten starken Abweichung des Löslichkeitsverhaltens dieses Materials vom reinen Henry-Verhalten gut erklärt werden. Die genauere Untersuchung der Simulationsdaten hinsichtlich der auf atomistischem Niveau ablaufenden Transportmechanismen führten zu Erkenntnissen über die Art der Bewegung der Gaspartikel durch das zugängliche freie Volumen. Der Transportvorgang ähnelt stark den bei flexibelkettigen Amorphpolymeren beobachteten Verhältnissen. Deutliche Unterschiede zu diesem Verhalten treten dagegen beim Polyamidimid auf. Reproduzierbarkeits-Untersuchungen sind in diesem Fall noch erforderlich.

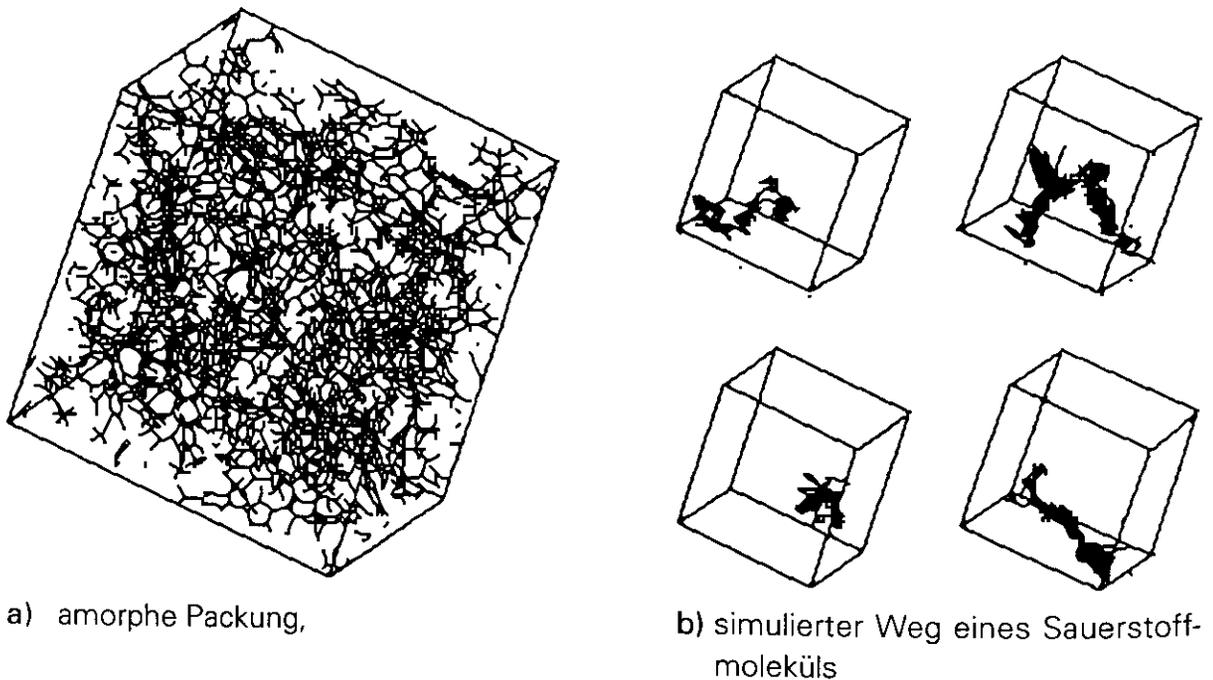


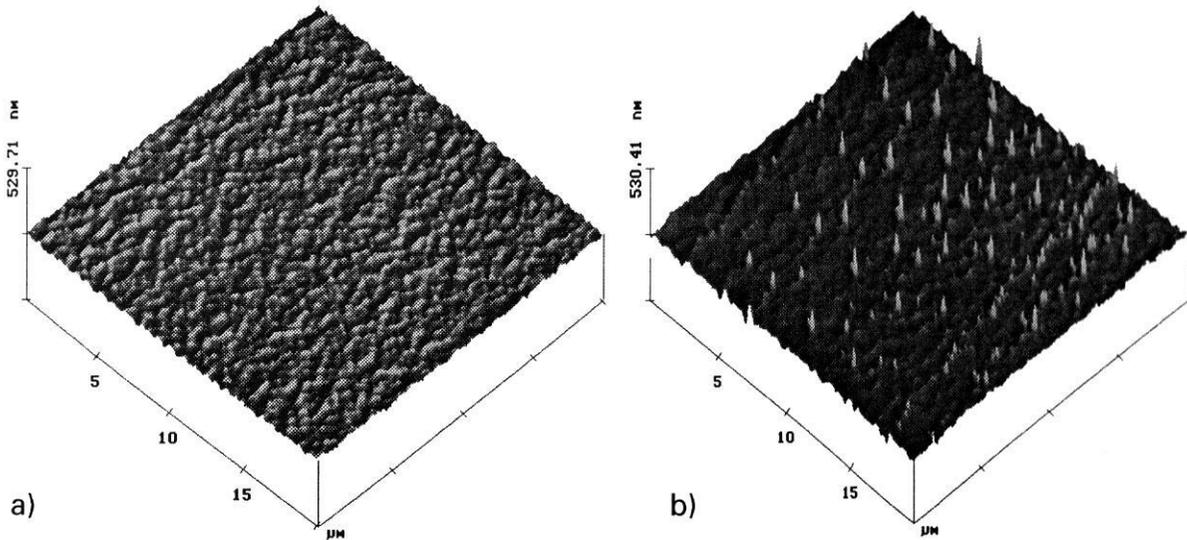
Bild 6.1.1-2: Modelliertes Volumenelement des Polyimid

Erste Ergebnisse zur molekular-dynamischen Simulation des Transportes von Ethanol und Wasser in amorphem Polydimethylsiloxan wurden realisiert. Damit begann die Modellierung bestimmter Teilaspekte von Membranpervaporationsvorgängen.

### 6.1.2 Experimentelle Untersuchung von Ordnungszuständen und Grenzflächenphänomenen

Nach Aufbau der Raster-Kraft-Mikroskopie (RKM) und einer Vielzahl methodischer Studien wurden Bewertungen der Ordnung einzelner Moleküle in trennaktiven Schichten und

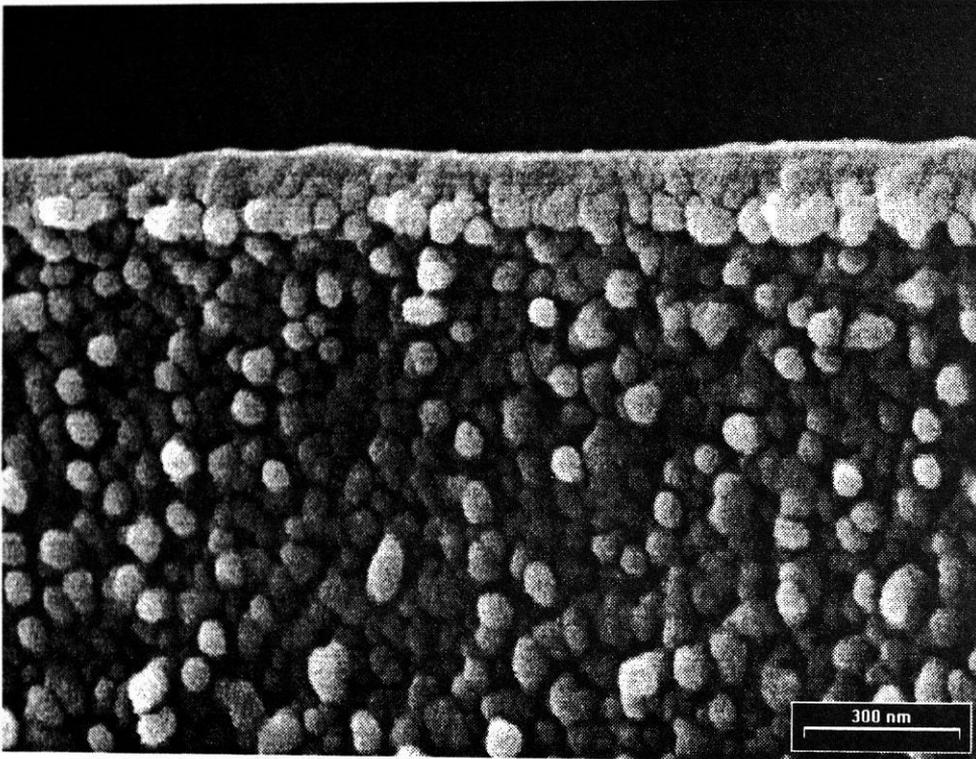
Abbildungen der Realstruktur von Membranen unter atmosphärischen Bedingungen (Bild 6.1.2-1 a) sowie in transparenten Flüssigkeiten vorgenommen.



**Bild 6.1.2-1:** (a) RKM-Abbildung einer Polyvinylidenfluorid-Membran unter normalen Bedingungen und (b) während der Stickstoffdurchströmung bei einer Druckdifferenz von 0,5 bar

Darüber hinaus wurden die Möglichkeiten der RKM erweitert und speziell für poröse Materialien zugeschnitten. Mit der entwickelten pneumatischen RKM wurden erstmals Strömungsunterschiede eines Gases in Membranporen bildlich dargestellt (Bild 6.1.2-1 b), das Stabilitätsverhalten von LB-Schichten auf porösen Substraten bewertet und die Schichtreorganisation nach einer Gasdurchströmung analysiert.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM) wurde durch ein neues Kryobruchverfahren ergänzt. Querschnittsproben werden hierüber hergestellt und erstmals komplexe, asymmetrische Strukturen von Kompositmembranen mit höchster Auflösung (s.a. Bild 6.1.2-2) und unter Minimierung von Artefakten erhalten. Im Sekundärelektronenbild wurde es möglich, mit einer Auflösung von wenigen Nanometern den für die Trenneigenschaften der Membranen relevanten Bereich als Querschnitt und als Oberflächenaufnahme darzustellen. Im Rückstreuerelektronenbild ließ sich durch Materialkontrastabbildungen die Verteilung von auf Kohle oder Keramikmaterialien aufgetragenen Edelmetallkatalysatoren in der Membran zeigen. Zur Bestimmung der Zusammensetzung einer im REM gefundenen Struktur wurde ein energiedispersiver Röntgendetektor genutzt, der die lokale chemische Analyse der Probe qualitativ und begrenzt quantitativ ermöglicht. So wurde an einer mechanisch beschädigten Membran die Schadensursache durch Analyse der auf der Oberfläche abgelagerten Teilchen ermittelt. Vergleichende Untersuchungen zwischen atmosphärischer RKM und hochauflösender Elektronenmikroskopie (REM) ergänzten wechselseitig die Aussagen und erleichterten die Interpretationen von Ergebnissen.



**Bild 6.1.2-2:** Wasserdampfpermeable Kompositmembran mit einer Schichtdicke von 150 nm (Cellulosederivat auf PEI)

Zur Ermittlung des Einflusses von Ordnungszuständen auf den Gastransport wurden niedermolekulare, flüssigkristalline, thermotrope Substanzen [4-Butoxycarboxybenzoesäure-4-hexoxyphenylester (BCBHP), 4-Hexylbenzoesäure-4-butoxyphenylester (HBBP) und 4-Ethoxybenzyliden-4-butylanilin (EBBA)] in polymerdispersierter Form innerhalb einer PVC-Matrix im kristallinen, nematischen bzw. isotropen Zustand untersucht. Die Phasenübergänge kristallin/nematisch und nematisch/kristallin wurden mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Differentialkalorimetrie (DSC) und polarisationsmikroskopisch bestimmt. Die Gaspermeationsmessungen erfolgten nach der automatisierten Druckanstiegsmethode, wobei nach jeweils fünf bzw. zehn Grad Temperaturänderung eine Permeationsmessung unter isothermen Bedingungen erfolgte. Dabei wurden für den nematischen (EBBA, BCBHP) bzw. isotropen Zustand (HBBP) stets Permeabilitäten, die um den Faktor 100 über denen der jeweiligen kristallinen Phase lagen, erhalten. Die Permeation von iso- und n-Butan führt zu einer Drift der Phasenumwandlung zu höheren (BCBHP) bzw. niederen Temperaturen (EBBA, HBBP) (als Ergebnis von nicht näher untersuchten Wechselwirkungen der sich gegenseitig lösenden Stoffe). Demgegenüber bewirken Stickstoff und Sauerstoff keine vergleichbaren Effekte. Die Selektivität für n- und iso-Butan liegt für alle LC-Materialien gleichermaßen im Bereich von 3:1. Polymerdispersiertes isotropes, d.h. nicht geordnetes HBBP erweist sich für alle gemessenen Gase unter der Sicht der Permeabilitäten und berechneten Selektivitäten als die geeignetste Transportphase.

Zur Bestimmung des Einflusses der Luftfeuchte sowie ihrer Einwirkzeit auf den Gießfilm aus PAN wurden unter konstanten Prozeßbedingungen (0,5 mm Filmdicke, 125 mm/s

Auszieh- und Eintauchgeschwindigkeit, 18 °C Fällbadtemperatur) Modellmembranen gefertigt. Die Membranen unterscheiden sich deutlich in ihrer Struktur (niedrige Luftfeuchte, kurze Einwirkzeit: Fingerstruktur; hohe Luftfeuchte, lange Einwirkzeit: Schwammstruktur), den grenzflächenenergetischen Eigenschaften (hydrophob und total hydrophil), der Wasserdurchlässigkeit (6:1), der Selektivität, der Mikrorauhigkeit (1:20) sowie der Komplettaktivierung, bestimmt durch C5a (1:6). Zur weiteren Aufklärung der oberflächennahen Struktur dieser Membranen wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstofforschung Neutronenstreuexperimente begonnen.

Modellmembranen mit diesen unterschiedlichen Eigenschaften wurden auch aus Poly-(AN-co-HEA) mit geringem HEA-Anteil erhalten. An beiden Membranoberflächen wurden durch chemische Modifizierung (Oligo-Maleinsäureanhydrid-Pfropfung) gezielt Funktionalitäten geschaffen. An die modifizierte Membrangrenzfläche wurden in einem weiteren Schritt monodisperse Latices angekoppelt, die als universeller Träger von Biomolekülen und zur Vergrößerung der reaktiven Oberfläche in biokatalytischen Prozessen dienen (Aktivitäten der am Latex immobilisierten Amyloglukosidase sind nachgewiesen). Mittels RKM wurde eine spezifische Struktur der Latices bei vollständiger Bedeckung für zwei unterschiedlich große Durchmesser aufgefunden.

An hydrophilen und hydrophoben PAN- und Poly(AN-co-HEA)-Membranen sowie an einer Polypropylen-Membran wurden Adsorptionsuntersuchungen mit Amyloglukosidase vorgenommen. Aus adsorptionskinetischen Untersuchungen ist zu schließen, daß der Aufbau der Multischichten innerhalb von 10 min einen Gleichgewichtszustand erreicht.

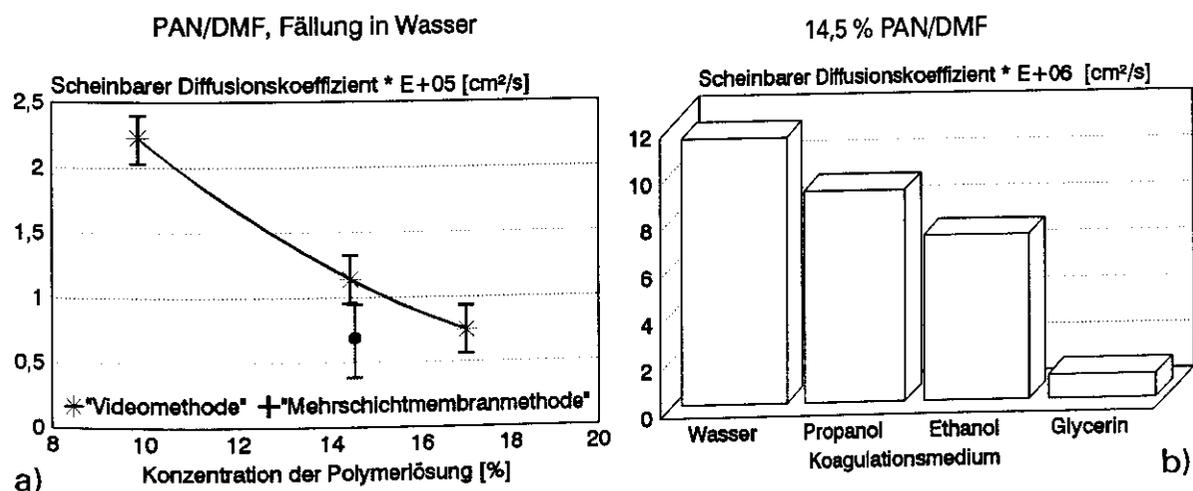


Bild 6.1.3-1: Fällgeschwindigkeiten unterschiedlich konzentrierter Polyacrylnitrillösungen in Dimethylformamid (a) und in Abhängigkeit vom Fällmedium (b)

### 6.1.3 Grundlagenuntersuchungen zur Membranformierung

Der Phaseninversionsprozeß zur Herstellung von Membranen wird von einer Vielzahl wechselwirkender Parameter und Prozesse bestimmt. Es existiert bisher noch kein

umfassendes mathematisches Modell zur Beschreibung des Formierungsprozesses. Im Rahmen von Modelluntersuchungen wurden die scheinbaren Diffusionskoeffizienten, die direkt mit der Fällgeschwindigkeit korrelieren, bestimmt und geprüft, inwieweit sie den Formierungsprozeß beschreiben. Dabei wurden zwei unabhängige Verfahren (Mehrschichtmodell bzw. im Video beobachtetes Phasenmodell) zur Bestimmung von Fällgeschwindigkeiten in unterschiedlichen Fällmedien verglichen (Bild 6.1.3-1 a und b). Die ermittelten Fällgeschwindigkeiten stimmen gut überein (vergleiche in Bild 6.1.3-1).

#### 6.1.4 Biomaterialien

Für die exakte Bewertung grenzflächenenergetischer Eigenschaften von Phasengrenzen, wie z. B. der Blutverträglichkeit, sowie für die theoretische Beschreibung dieser Phänomene sind derzeit Modellannahmen unverzichtbar. So wurde bisher angenommen, daß die allgemein in Benetzungsuntersuchungen eingesetzte Testflüssigkeit Octan keine adsorptiven Wechselwirkungen mit polymeren Festkörpern eingeht. Mit zwei unabhängigen Experimenten konnten Adsorptionen an unterschiedlichen Polymermembranen nachgewiesen und damit die bisherigen theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Grenzflächen und darauf basierende Kompatibilitätshypothesen in Frage gestellt werden. Mit allgemeineren theoretischen Ansätzen gelang es, alternative Möglichkeiten zu eröffnen und in der Praxis zu überprüfen. Für cellulosische Dialysemembranen (Celluloseacetate, -propionate, -butyrate, -stearate sowie -carbamate) konnten so Korrelationen zwischen biomedizinischen Tests (C5a, TAT) und Benetzungsuntersuchungen (Wasserkontaktwinkelhysterese) aufgezeigt werden, die erstmals zeigten, daß ein Optimum der hydrophilen/lyophoben Balance gegeben sein muß, um ein hohes Maß an Blutverträglichkeit zu realisieren. Die an den Celluloseestern gefundenen Zusammenhänge zwischen den biomedizinischen und den grenzflächenenergetischen Daten wurden auch an synthetischen, unterschiedlich hydrophilen/lyophoben PAN-Membranen gefunden, was auf eine allgemeine Gültigkeit hindeutet.

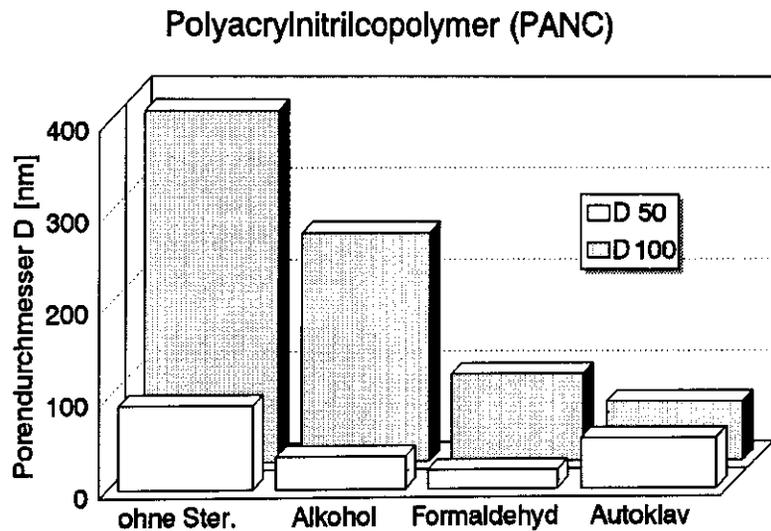
Für die Entwicklung von Hybridorganen – Kombination lebender Zellen mit synthetischem Biomaterial – sind bioverträgliche Membranen unverzichtbare Voraussetzung. Mit Hilfe eines speziellen Membranherstellungsverfahrens, dem sogenannten Mehrschichtmembranprinzip, war es durch Variation bestimmter Herstellungsparameter möglich, die natürliche morphologische Umgebung von Leberzellen weitestgehend nachzubilden. Derartige Membranen besitzen Strukturen, die in der trennaktiven Schicht einen cut-off von 70000 bis 100000 Dalton aufweisen, wobei die gegenüberliegende Begrenzungsschicht durch Öffnungen von bis zu 50 µm (Trichterporen) gekennzeichnet ist. Der Einfluß verschiedener Sterilisationstechniken – einer notwendigen Voraussetzung für die Anwendbarkeit – auf die Veränderung der Morphologie derartiger Membranen ist am Beispiel einer Acrylnitrilcopolymermembran in Bild 6.1.4-1 dargestellt.

Alle drei angewandten Sterilisationsmethoden führen gegenüber den unsterilisierten Membranen zu einer Abnahme der Durchlässigkeit bzw. einer Verringerung des mittleren

Porendurchmessers oder des cut-off der Membranen, wobei eine für die Zellversorgung ausreichende Permeabilität gewährleistet werden kann. Hingegen konnten trotz starker Variation der eingesetzten Membranmaterialien bezüglich des Oberflächenpotentials keine Unterschiede im Anwachsverhalten der untersuchten Hepatocyten-Zelllinie beobachtet werden.

Bild 6.1.4-1:

Abhängigkeit der Porengröße einer Polyacrylnitrilcopolymermembran von der Sterilisationsmethode.



Die derzeitig verfügbaren Membranen für die Blutplasmaseparation führen bei einer On-line-Entgiftung und Reinjektion des abgetrennten Plasmas relativ unabhängig vom Membranpolymer zu einer hohen Aktivierung des Komplementsystems. Als Ursache für diese unzureichende Blutverträglichkeit von Blutplasmaseparationsmembranen konnte die extrem hohe Kontaktfläche zwischen Blutplasma und Membranen aufgedeckt werden. Auf Basis eines entwickelten Modells wurden für diesen Anwendungsfall Möglichkeiten zur Verminderung der Plasma/Polymer-Kontaktfläche aufgezeigt und experimentell bestätigt. Membranen mit veränderter Kontaktfläche wurden nach einem Phaseninversionsprozeß mit anschließender Gel/Sol/Gel-Behandlung hergestellt, wobei die Trenneigenschaften aufrechterhalten wurden. Untersuchungen zum Nachweis der verbesserten Bioverträglichkeit sind in Vorbereitung.

### 6.1.5 Elektrokinetische Untersuchungen

Es wurden die Voraussetzungen geschaffen, um das Oberflächen- oder Zetapotential von ebenflächigen Membranen zu erfassen. Davon ausgehend gelingt es nun, zwischen den Beiträgen dissoziationsfähiger Gruppen und denen polarer Gruppen zur Wechselwirkung der Polymeroberfläche mit den Ionen der angrenzenden wäßrigen Elektrolytlösung zu differenzieren. So konnte z.B. für Polyelektrolytkomplexmembranen gezeigt werden, daß bei deren Herstellung unter Verwendung von Polykationen überwiegend Coulomb'sche,

dagegen bei Verwendung kationischer Tenside ausschließlich von der Waals'sche Wechselwirkungen die Oberflächeneigenschaften bestimmen. In analoger Weise wurde festgestellt, daß die mittels elektrochemischer Methoden nachgewiesene negative Oberflächenladung von Cellulosemembranen nicht – wie in der Literatur oft diskutiert – auf Spuren dissoziationsfähiger Gruppen, sondern auf die Adsorption von Anionen aus der angrenzenden Elektrolytlösung zurückzuführen ist.

## 6.2 Polymerchemie/Membranwerkstoffe

Maßgeschneiderte Polymerwerkstoffe mit definiert eingeführten Funktional-, Ionogen- und Reaktivgruppen bilden die Innovationsbasis für die Entwicklung von Pervaporations-, Bipolar- und Enzymmembranen (s.a. 6.3.4) bzw. Biomaterialien.

Dementsprechend orientierten sich die Zielstellungen der polymersynthetischen Arbeiten zur Einstellung von Funktionalitäten (Dichte, Grad bzw. strukturelle Anordnung), von Molmasse und Molmassenverteilung an den speziellen Anforderungen für diese Membranen. Als Basismaterialien kamen die unterschiedlichsten Monomere und Polymere zum Einsatz, wobei sich aufgrund seiner Eigenschaften (Copolymerisationsverhalten, mechanische Stabilität, Membranformierbarkeit, Modifizierbarkeit, Medienresistenz, Herstellungskosten etc.) das AN bzw. PAN neben anderen Acrylsystemen für die meisten Anwendungsfälle empfahl. Die polymerisationsseitig veranlaßten Molmassen- und Funktionalitätsveränderungen werden durch eine leistungsfähige Polymeranalytik erfaßt und die gewonnenen analytischen und kinetischen Daten zur Qualitätssicherung, Syntheseoptimierung bzw. Pilotmengenbereitstellung im Kleintechnikumsbetrieb genutzt.

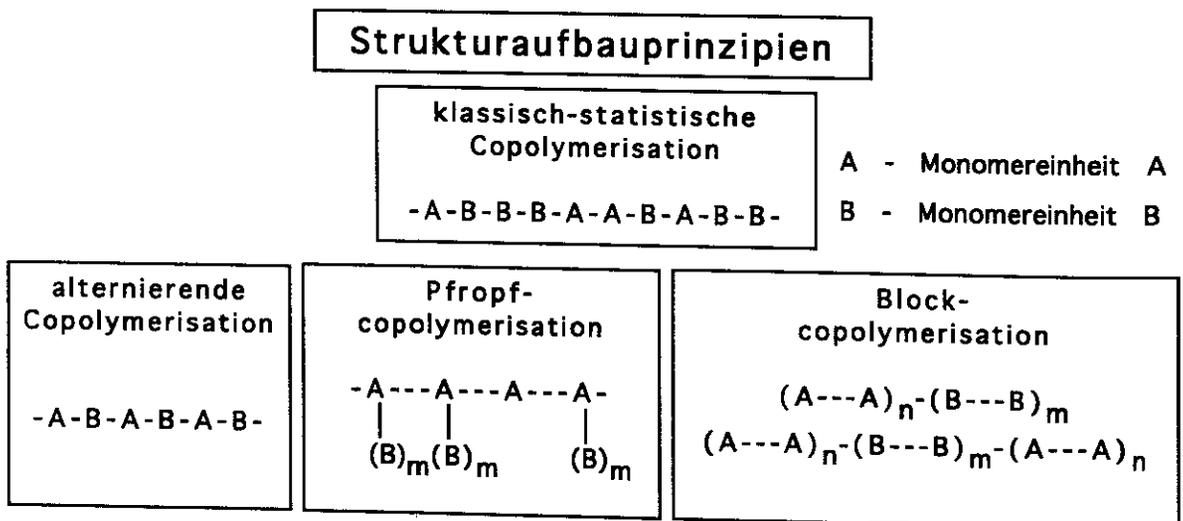


Bild 6.2.1-1: Auswahl spezieller Synthesetechniken

### 6.2.1 Copolymersynthese

Während das Basispolymer die Grundformation an Eigenschaften wie Membranbildungsverhalten, Umfeldresistenz etc. definiert, lassen sich durch die Einführung funktioneller, ionogener oder reaktiver Comonomereinheiten mittels spezieller Strukturaufbauprinzipien (Bild 6.2.1-1) selektive Eigenschaftsveredlungen erreichen.

#### Funktionelle Polymere

Durch die copolymerisationsseitig steuerbare Einbauraten funktioneller Cosequenzen konnten an diversen Polyacrylsystemen abgestufte Hydrophilierungen erhalten werden. Die formierten Membranen wurden in folgende Anwendungserprobungen einbezogen:

##### - Pervaporation/Entwässerung

Das hydroxylgruppenhaltige **Poly-(DADMAC-co-HEMA)-Copolymer** wurde als vernetzungsfähige kationische Komponente (23 Mol.-%) für eine nachträgliche Stabilisierung der mit Cellulosesulfat formierten Symplexmembraan bereitgestellt und bei Pervaporationsuntersuchungen Ethanol/Wasser erfolgreich getestet. Mit Symplexmembraan vergleichbare Entwässerungseigenschaften besitzen auch die aus einem wasserlöslichen **Poly-(Stärke-co-Aam)-Pfpfropfcopolymer** durch nachträgliche Vernetzung hergestellten wasser- und salzstabilen Abdunstfilme.

##### - Pervaporation/Organika-Organika-Trennung; Organikatrennung aus Wasser

Durch radikalische Lösungspolymerisation wurden silanhaltige Acrylcopolymere **Poly-(MMA-co-TEOVS)**, **Poly-(BMA-co-TEOVS)**, **Poly-(CHMA-co-TEOVS)**, **Poly-(DDMA-co-TEOVS)**, **Poly-(ODMA-co-TEOVS)** und **Poly-(AN-co-TEOVS)** bereitgestellt. Diese Polymere zeigen wegen der leichten Abspaltbarkeit der Alkoxygruppe eine ungewöhnlich hohe Vernetzungsbereitschaft für nachträgliche Membranstabilisierungen und sollten sich potentiell auch für Hybridverbunde mit keramischen Oberflächen eignen.

Entsprechend der Auswahl des Alkylrestes des Methacrylsäureestermonomers ist eine deutlich abgestufte Hydrophobie der trennaktiven Schicht zu erreichen. Damit wurde die Voraussetzung geschaffen, diverse Organikaabtrennungen von unterschiedlich polaren Gemischen vornehmen zu können.

##### - Biomaterial/Bioverträglichkeit

PAN-Dialysemembraan bewirken aufgrund ionogen eingebauter Sulfonatcosequenzen eine deutlich abgeschwächte Wechselwirkung des Blutes mit der Membrankontaktfläche. Der daraus resultierenden Verbesserung der Blutverträglichkeit (erniedrigte Komplementaktivierung, erhöhte Athrombogenität) steht jedoch eine beobachtete Bradykininemission nachteilig gegenüber, deren Ursache ungeklärt ist.

Deshalb wurden zum Zwecke einer Ionogensubstitution wasserlösliche Comonomere in jeweils zwei Zusammensetzungsvarianten (5 bzw. 30 Mol.-%) für die AN-Copolymerisation eingesetzt. Unter den formierten Membranmustern konnte ein Copolymerstyp selektiert werden, welcher einen ionogenanalogen Hydrophiliegewinn nachweist.

#### – Trägermembran/Enzymkopplung

**Poly-(AN-co-HEA)-Membrancopolymere** mit definierten HEA-Einbauraten von 1, 5 und 25 Mol.-% sind geeignete Trägermaterialien für Membranbioreaktoren. Das dazu entwickelte Syntheseverfahren konnte unter hoher Reproduzierbarkeit in den 1-kg-Maßstab überführt werden. Aus der Comonomerzusammensetzung resultiert ein variiertes Eigenschaftsspektrum (Formierungsverhalten, Hydrophilie), woraus sich am Beispiel systematischer Untersuchungen zur Enzymbindung eine anwendungsorientierte Membranauswahl ableitete. Darüber hinaus kann die hydroxylgruppenhaltige Trägermembran für Pfropfmodifizierungen genutzt werden, um oberflächenlokalisierte Reaktivgruppenfixierungen durchzuführen.

### **Ionogene Polymere**

Polymere mit eingebauten ionogenen, dissoziationsfähigen Cosequenzen sind wegen ihres durchgreifenden Hydrophilierungseffektes und der damit begünstigten Solvatationsneigung bei der Entwicklung bioverträglicher Materialien favorisiert. Sie minimieren bei Blutkontaktierung die Wechselwirkung mit den Festbestandteilen infolge Ausbildung einer „wäßrigen Gleitschicht“. Auch für die Zellbesiedlung zur Gewebeverträglichkeit von Implantaten erweisen sich schwach kationisch ausgerüstete Oberflächen oftmals stimulierend.

Die Anwendungserprobung solcher Polymere umfaßt:

#### – Entwässerung/Biomaterial (Zellbesiedlung)

Für die Herstellung von statistischen **Poly-(AN-co-DADMAC)** und **Poly-(AN-co-MAETMAC)-Copolymeren** sowie für ein statistisches **Poly-[Stärke-g-(AN-co-DADMAC)]-Pfropfcopolymer** wurden Synthesevorschriften ausgearbeitet. Diese Polymere dienen als kationische Zusätze bei der Herstellung einer PAN-Hohlfadenmembran mit Entwässerungseigenschaften (1 und 5 Mol.-% DADMAC bzw. MAETMAC im Blend mit PAN). Entsprechende Abdunstfilme von diesen kationischen PAN-Blends aus DMF-Lösung weisen eine gute mechanische Stabilität auf. Aufgrund ihrer positiven Oberflächenladung befinden sich diese Materialien in der Eignungserprobung für Leberassistenzsysteme.

**Kationische Blockcopolymere** auf Basis DADMAC – betreffend **Poly-(Oxyoctyl-b-DADMAC)**, **Poly-(DADMAC-b-AN)** und **Poly-(DADMAC-b-Styren)** – wurden in unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt und als Symplekxkomponenten für Membranen mit Entwässerungseigenschaften bereitgestellt.

Die Synthese der nichtstatistischen Pfropf- und Blockcopolymere erfolgt radikalinitiiert. Ein dem angesäuerten wäßrigen Reaktionsmedium zugesetztes  $\text{Ce}^{4+}$ -Salz bildet dabei in

Gegenwart hydroxylgruppenhaltiger Spezies (Stärke, Octanol, OH-terminiertes Poly-DADMAC) ein Redoxsystem aus, das die Radikalbelieferung zur Anpolymerisation des vorliegenden Monomers veranlaßt.

- **Bipolare Membran**

Bei Untersuchungen zur Polymerstabilität unter Bedingungen der Chloralkalielektrolyse weist die Methacrylatesterbindung die geforderte hohe pH-Belastbarkeit auf. Da andererseits Oxirane die Voraussetzungen einer sowohl anionen- als auch kationenselektiven Funktionalisierung für die Erreichung hoher Fest-ionenkonzentrationen bieten, stellen **Poly-(MMA-co-GMA)-Copolymere** ein geeignetes Basismaterial dar. Es wurden die Voraussetzungen geschaffen, über das einstellbare Angebot an Oxirangruppen den Grad der Ionogenisierung maßgeblich zu beeinflussen (s.a. Bild 6.2.1-2). Vorlaufuntersuchungen zur polymeranalogen Sulfonierung eines GMA-Homopolymers weisen die Möglichkeiten einer deutlich variierbaren Festionenkonzentration von 0,5 bis 4 mVal/g Polymerfeststoff auf. Diesbezüglich wurde die Reaktionsführung der erforderlichen Phasentransferkatalyse derart modifiziert, daß produktseitig sowohl eine extrem hohe Ladungsdichte (wasserlöslich/organofällbar) aber auch eine gemäßigte Löslichkeit (DMF-löslich/wasserfällbar) fallweise zu realisieren sind.

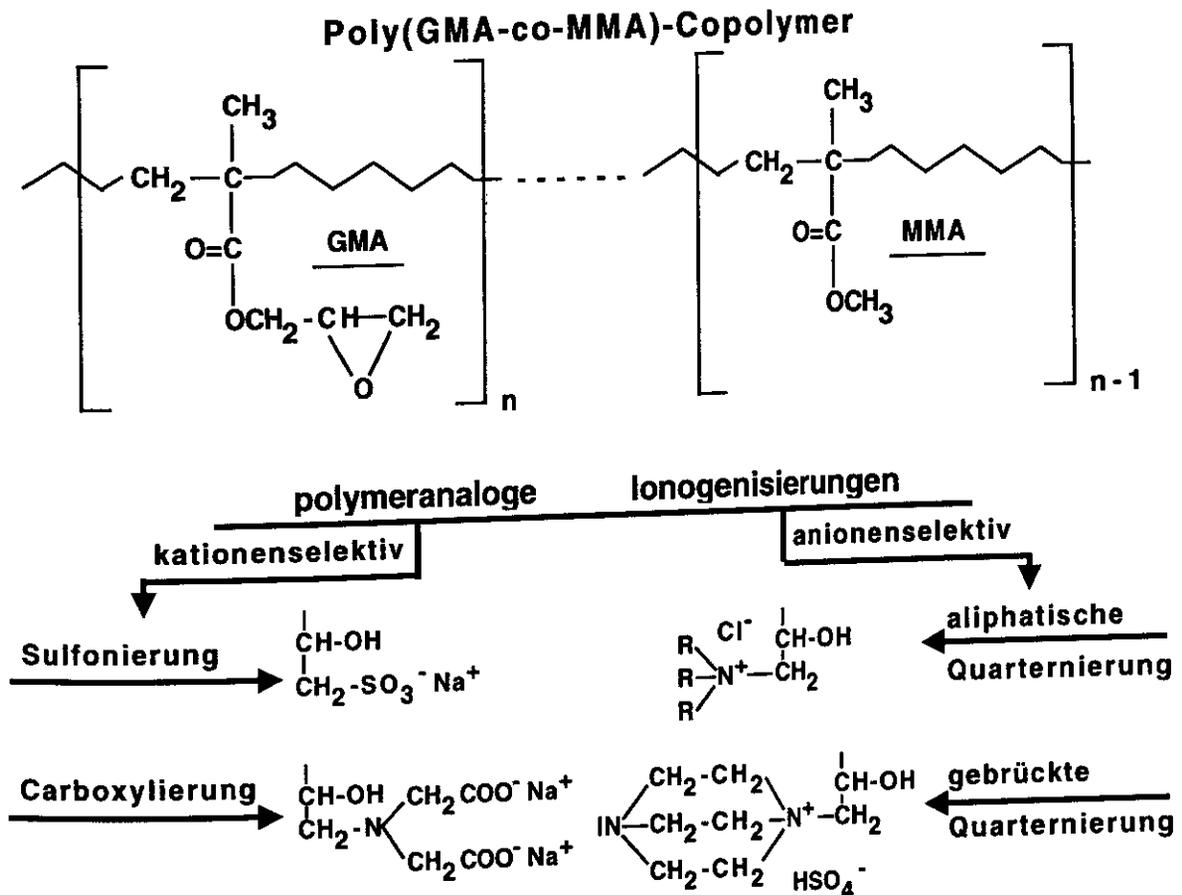


Bild 6.2.1-2: Ionenselektive Poly-(GMA)-Modifizierungen

### - Biomaterial/Bioverträglichkeit

Acrylcopolymere mit unterschiedlichen ionogenen Spezies (Sulfonat-, Carboxylgruppen) in verschiedenen Anteilen (max. 6 Mol.-%) wurden einer medizinischen Prüfung hinsichtlich Hämolyse, Aktivierung des C3a-Komplementsystems, Fibrinogenadsorption und Kallikreinbildung unterzogen.

Während die in Poly-(AN-co-AA)-Copolymer vorliegende Carboxylgruppe eine unerwünscht hohe Aktivierung des Gerinnungssystems veranlaßt, ist durch die dem Poly-(AN-co-NaAS) eigene Sulfonatgruppe eine gegenüber dem PAN-Referenzmuster verbesserte Athrombogenität erreicht worden.

### Reaktive Polymere

Durch Einbau von Reaktivcosequenzen (z.B. MSA, GMA) in die Polymermatrix wurden hochwertige Trägermaterialien für Immobilisierungen von Wirkstoffen, insbesondere Biokatalysatoren, erhalten. Infolge der kovalenten Fixierung ist eine Wirkstoffaustragung auszuschließen, woraus sich gegenüber diffusen adsorptiven Bindungen deutlich erhöhte Standzeiten der Membran ableiten. Solche Membranen weisen neben ihrer immanenten Funktion als stofftrennendes Medium gleichzeitig eine stoffwandelnde Funktion auf. Die enzymimmobilisierte Membran stellt den Prototyp eines miniaturisierten Bioreaktors dar. Während sich die auf Acrylbasis hergestellten Reaktivcopolymere bereits als Trägermembran für systematische Untersuchungen zur Enzymimmobilisierung etablieren konnten, befinden sich die an reaktiven Polystyrenträgern ausgeführten Mesogenkopplungen noch in der Erprobung.

### - Enzymmembran

Poly-(AN-co-MSA)- und Poly-(AN-co-GMA)-Reaktivcopolymere haben sich für Enzymimmobilisierungen an durch Phaseninversion formierten Membranen bewährt (Bild 6.2.1-3) (s.a. 6.3.4).

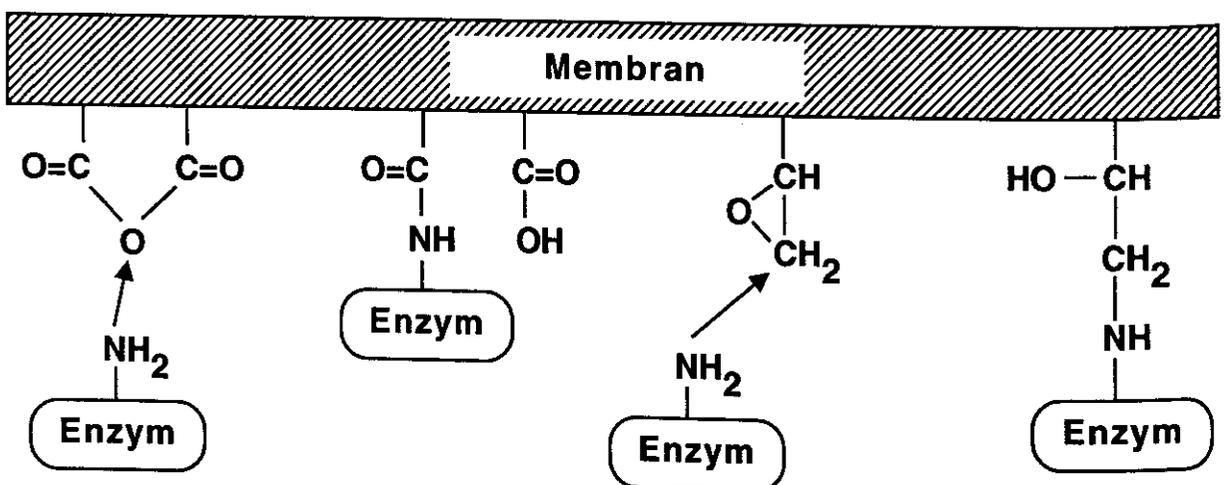


Bild 6.2.1-3: Möglichkeiten kovalenter Enzymimmobilisierungen

Durch Optimierung des Molmassen- und Zusammensetzungsprofils der Reaktivcopolymeren konnte eine deutliche Verbesserung der enzymatischen Wirkung der an integralasymmetrischen Ultrafiltrationsmembranen kovalent fixierten Amyloglycosidase und Penicillinamidase erreicht werden. Während sich jedoch das Reaktivgruppenangebot bei der Glycidylvariante problemlos über das zugrunde liegende Comonomersystem steuern lässt, macht die Anhydridvariante zur Erhöhung des Reaktivanteils eine Terpolymerisation unter Einbeziehung eines Donatormonomers unumgänglich.

Eine weitere interessante Möglichkeit zur Modifizierung von Polymeren bzw. Membranoberflächen eröffnet die Synthese von Bolaamphiphilen mit Aroylazidkopfgruppen. Das besondere molekulare Design dieser Substanzen realisiert die Ausbildung von hochgeordneten Monoschichten durch selbstorganisierende Effekte. Dabei entsteht eine völlig neue, z.B. photoreaktivierbare Oberfläche, die potentiell gut zur Immobilisierung von Enzymen sowie zur Kopplung biologisch und medizinisch aktiver Wirkstoffe geeignet ist.

## 6.2.2 Polymeranaloge Funktionalisierung

Das Ziel bestand in einer spezifischen Anwendungserweiterung durch heterogene Oberflächenveredlungen (membrananaloge Funktionalisierung). Heterogene Polymer-Polymer-Pfropfmodifizierungen schaffen Voraussetzungen eines definierten Eigenschaftstransfers auf vorgebildete polymere Grenzflächen. Reaktivcopolymeren wurden als besonders geeignete Pfropfspezies für makromolekulare Träger gewählt. Wegen der molmassenkontrollierten Diffusionshemmung sind streng oberflächenlokalisierte Funktionalisierungen möglich.

### – Cellulosemodifizierung/Bioverträglichkeit

Es wurden spezielle membrananaloge Modifizierungstechniken entwickelt, die hinsichtlich Derivatisierungen sowie Polyacylierungen auch auf weitere nukleophile Trägermembranen übertragbar sind.

Die kovalente Einführung ionogener Gruppen führt in jedem Fall zu einer deutlich verbesserten Blutverträglichkeit. Infolge des Vordringens der Reaktionsfront in den Membranquerschnitt tritt eine Verminderung der Trennleistung insbesondere bei Derivatisierungen ein, weshalb polymere Pfropfspezies vorzuziehen sind.

### – Trägerfixierte Enzymkopplung

Die Übertragung der Polyacylierung auf hydroxylgruppenhaltige Trägermembranen vom Typ Poly-(AN-co-HEA) stellt eine parallele Entwicklung eigener Enzymfixierungen dar. So verfügen wir neben membranbildenden Acylcopolymeren mit volumenintegrierter Reaktivfixierung (6.2.1) gleichzeitig über acylierende Pfropfspezies für die Fixierung von Reaktivzentren an die Membranoberfläche. Letztere Variante bietet den Vorteil, die bei Formierung der Membran gegen Wasser als Regelfall (Phaseninversion) eintretenden Verluste an Reaktivzentren zu umgehen. Am Beispiel der mit Oligo-MSA gepfropften Träger konnte mittels Unterwasser-

kontaktwinkelmessungen bewiesen werden, daß die Oberflächenbeschaffenheit durch das oligomere Modifizierungsmittel reflektiert wird und damit eine flächendeckende Grenzphasenveredelung erreicht werden konnte.

Die chemisch aktivierten Membranoberflächen bieten neben der direkten Enzymfixierung darüber hinaus auch die Möglichkeit, durch Andockung von oxiranaminierten Latices die Enzymfunktion zu vermitteln.

### 6.2.3 Polykondensation

Die Synthese einer neuen Generation von Poly(amidimid)en (PAI) und Polyimiden liefert thermisch und mechanisch stabile Membranmaterialien, die sich durch eine hohe Lösemittelbeständigkeit auszeichnen. Unter Einbeziehung von Molecular-Modelling-Techniken konnte die Auswahl an favorisierten Reaktionspartnern (Dicarbonsäuren/Diamine) durch Prognose mechanischer Eigenschaften und Gaspermeabilitäten unterstützt werden.

Die Synthese neuer PAI war erforderlich, da bisher bekannte PAI nur unzureichende Gaspermeabilitäten aufweisen. Es wurde eine von Yamazaki zur Polykondensation von Polyamiden entwickelte Methode zur Synthese der PAI verwendet. Hierzu ist die Synthese von Dicarbonsäuren erforderlich, die die Imidstruktur enthalten. Die direkte Umsetzung dieser Dicarbonsäuren mit geeigneten Diaminen führt zum PAI (s. Bild 6.2.3-1).

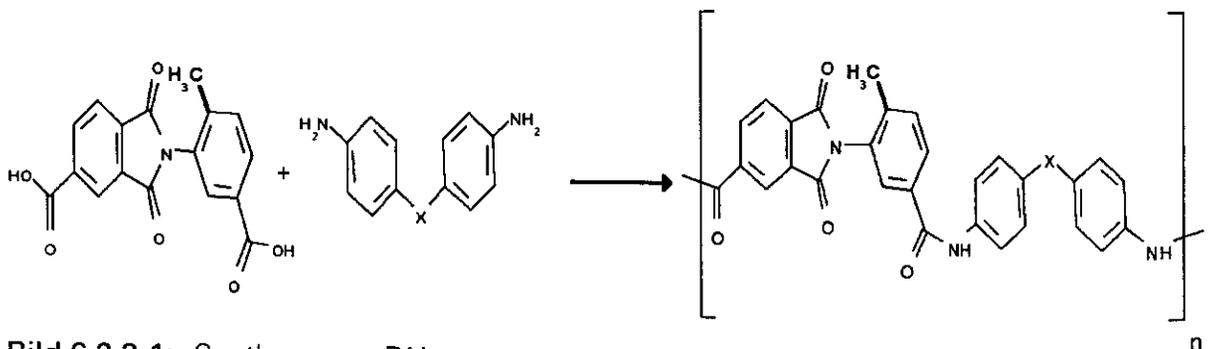


Bild 6.2.3-1: Synthese von PAI

Mehr als 30 Dicarbonsäuren wurden mit verschiedenen Diaminen umgesetzt. Gezielte Änderungen in der Struktur, z.B. die Einführung von Methylgruppen in  $\alpha$ -Position zur Imidgruppe oder die Verwendung von Monomeren mit Hexafluor-isopropyliden-Gruppen, führten zur Erhöhung der Gaspermeabilität um 1 bis 2 Größenordnungen. Membranen aus diesen Polymeren (Bild 6.2.3-2) haben somit gut ausreichende Permeabilitäten.

Die Polymere sind amorph und bilden sehr gute, flexible Filme. Sie wurden durch die wichtigsten Standardmethoden charakterisiert. Die Strukturen wurden durch IR- und NMR-Spektroskopie abgesichert. Die Messung der Viskosität, der Glasübergangstemperatur und des thermischen

Abbauverhaltens bestätigen die Verwendbarkeit als Membranmaterialien. Gebrauchstemperaturen bis 200 °C bei sehr guten mechanischen Eigenschaften wurden erzielt.

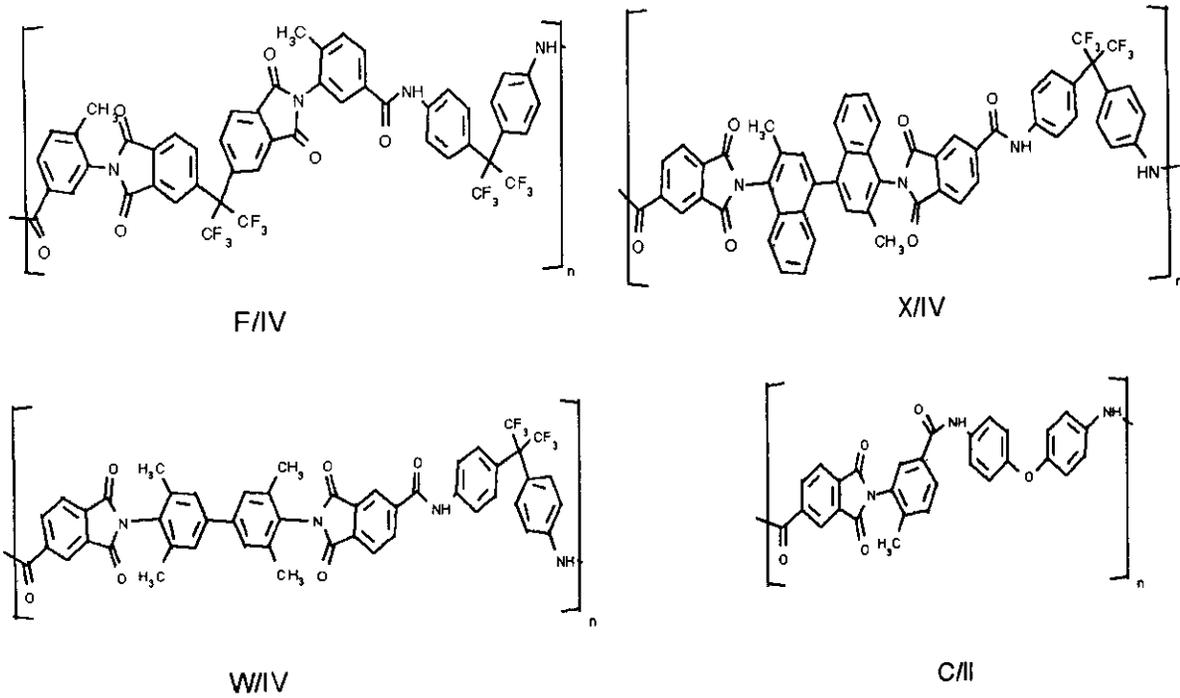


Bild 6.2.3-2: PAI für die Gastrennung

### - Katalytische Membranen

Es wurde eine Methode entwickelt, um katalytisch aktive Edelmetallcluster in nichtporösen PAI-Membranen zu erzeugen. Die Cluster liegen in Nanometergröße, homogen verteilt in der trennaktiven Schicht vor. Die Clusterstruktur wurde durch röntgenspektroskopische Methoden in Verbindung mit Elektronenmikroskopie (TEM, REM) geklärt. Die katalytische Aktivität der katalysatorhaltigen Membran wurde modellhaft durch die Reduktion von Lachgas mit Wasserstoff nachgewiesen. Es fand vollständiger Umsatz statt; im Permeat wurden nur die Reaktionsprodukte Stickstoff und Wasser neben überschüssigem Wasserstoff gefunden.

Aus lösemittelbeständigen (halogenierte KW, Aromaten, etc.) PAI wurden Pd-haltige Ultrafiltrationsmembranen hergestellt, deren Eignung durch die Modellreaktion der Transferhydrierung von Z-L-Lysin bestätigt wurde.

### - Gastrennmembranen

Durch systematisches Variieren der Struktur wurden PAI mit guten Permselectivitäten für Gastrennmembranen gefunden. Die intrinsischen Permeabilitäten der Gase CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und He wurden gemessen, die Diffusionskoeffizienten und Löslichkeitskoeffizienten der wichtigsten PAI bestimmt. Die Einflüsse der Struktur auf die O<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Diffusion

und Permeabilität konnten mittels Molecular-Modelling-Techniken bestätigt werden. Durch die Einführung des 3,3'-Dimethylnaphthidin-Strukturelements wurde eine signifikant erhöhte  $H_2$ - und  $CO_2$ -Permeabilität erreicht (s.a. 6.3.8).

#### 6.2.4 Polymercharakterisierung

Die Herstellung maßgeschneiderter Membranpolymere erfordert eine leistungsfähige Polymercharakterisierung, um aus zuverlässigen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen die Membrananwendung zu qualifizieren. Die dafür installierten Methoden zur Molmassen- und Funktionalgruppenanalytik liefern neben der Qualitätskontrolle des Polymerwerkstoffs zunehmend grundlagenorientierte Beiträge zur kinetischen und mechanistischen Reaktionsaufklärung von Syntheseprozessen, die rückwirkend zur Syntheseoptimierung dienen. Da Nachbargruppeneffekte von anderen Comonomereinheiten einen erheblichen Einfluß auf die Zugänglichkeit, Reaktivität und Vollständigkeit bei der Umsetzung von polymerfixierten Reaktivgruppen ausüben, gleichzeitig aber auch die Gegenwart weiterer funktioneller Gruppen die Analytik zusätzlich komplizieren, war die parallele Verwendung von unabhängigen Analysemethoden notwendig. Dazu wurden Meßplätze der Osmometrie (Dampfdruck- bzw. Membranosmometer), Viskosimetrie, für potentiometrische Titrationsverfahren, FTIR-Spektroskopie und Dilatometrie aufgebaut.

Die herkömmliche Dilatometrie konnte zur quecksilberfreien computergestützten Dilatometrie (Bild 6.2.4-1) weiterentwickelt werden, so daß neben einem stark vereinfachten kostengünstigen Aufbau, einer besseren Handhabbarkeit bzw. dem quecksilberfreien Arbeiten, das gleichzeitige und unbeaufsichtigte Betreiben von bis zu 15 Dilatometern über lange Zeiträume ermöglicht wird. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, auch heterogene Reaktionen verfolgen zu können.

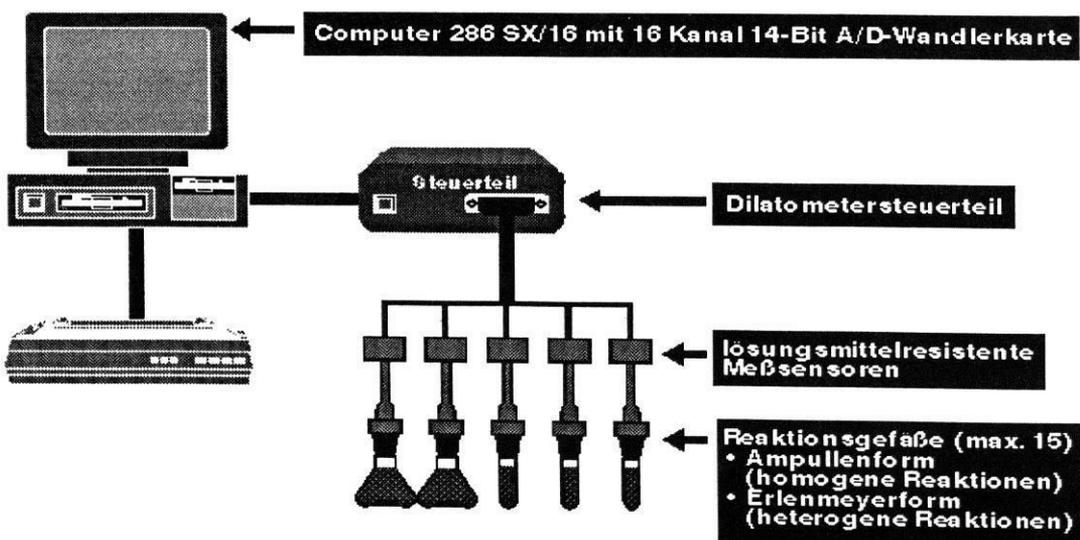


Bild 6.2.4-1: Prinzipaufbau quecksilberfreier Dilatometrie

Für die Konzentrationsbestimmungen von reaktiven Gruppen wurden analytische Methoden modifiziert und neuentwickelt. Hervorzuheben sind die Arbeiten zur Bestimmung polymerfixierter Anhydridgruppen (AG) in Gegenwart von initialen Säuregruppen (SG). Diese Untersuchungen dienen der Syntheseoptimierung zur Herstellung von AN/MSA-Copolymeren für die Enzymkopplung an Membranen. Durch Kombination von Potentiometrie und IR-Spektroskopie konnten Korrelationen zur vereinfachten Bestimmung des Reaktivgruppengehaltes gefunden werden (Bild 6.2.4-2). Da die Membranformierung mittels Phaseninversion und die Wirkstoffkopplung bevorzugt im wässrigen Milieu erfolgt, wurde der Einfluß der Fällbedingungen (Zeit, Temperatur, pH-Wert) auf die Stabilität der polymerfixierten AG und Epoxidgruppen (EG) bei der Membranbildung und -lagerung in Wasser untersucht und auf einige Alkohole (alternatives Fällmedium) erweitert. Die Immersion von reaktiven AN-Copolymermembranen in Wasser und verschiedenen Alkoholen (T: 25 °C) führte in allen Fällen zu einer Verringerung der AG-Konzentration bei den AN/MSA-Copolymeren, wobei die Abnahme in Methanol am größten ist. Im Gegensatz dazu wurde bei den AN/GMA-Copolymeren keine Veränderung der Epoxidkonzentration innerhalb von 4 Wochen unter analogen Lagerungsbedingungen nachgewiesen. Orientierende Untersuchungen zur Reaktivität der polymerfixierten AG gegenüber Aminverbindungen in wässrigem Milieu zeigten deren prinzipielle Kopplungsmöglichkeit. Dabei wurde eine deutliche Abnahme des initialen Anhydridgehalts von ca. 60 % nach einer fünfminütigen Membranformierung festgestellt, die sich unter Enzymbehandlung mit Amyloglukosidase fortsetzt (Bild 6.2.4) und als Beweis einer kovalenten Immobilisierung des Enzyms zu werten ist.

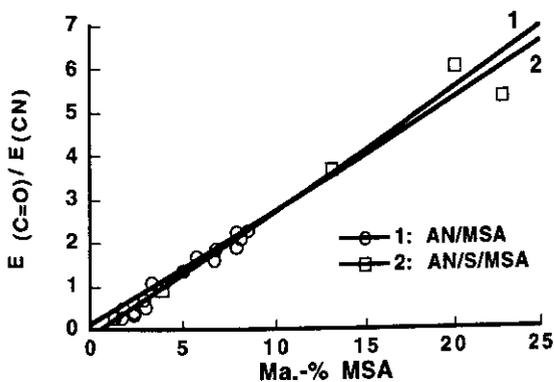


Bild 6.2.4-2: Abhängigkeit des Extinktionsverhältnisses  $E_{1780}/E_{2244}$  vom MSA-Gehalt

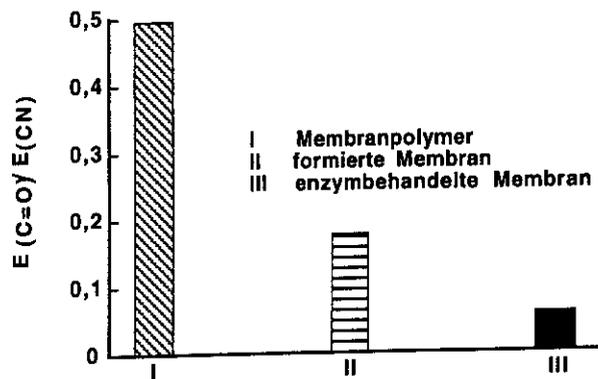


Bild 6.2.4-3: Reaktivgruppenabnahme eines AN/MSA-Copolymers

Untersuchungen zur pH-Stabilität (5n Säure- und Laugenbehandlung, T: 40 °C) von potentiellen bipolaren Membranpolymeren bestätigen Methacrylatesterpolymeren eine hervorragende Medienbeständigkeit, womit deren epoxygruppenhaltigen Copolymere einen geeigneten Ausgangspunkt für den Einbau von sowohl anionischen als auch kationischen Ladungsträgern eröffnen.

### 6.3 Membranentwicklung/Membranherstellung

Gemäß den Zielstellungen (s. Pkt. 5) konzentrierten sich die Arbeiten auf die Entwicklung von Membranen aus Polyelektrolyten, die chemische Modifizierung von Polyacrylnitrilmembranen, die Immobilisierung von Enzymen zur Anwendung im Bioreaktor, die Entwicklung von Mehrschichtmembranen, die Entwicklung von Hohlfadenmembranen sowie die Membranherstellung für technische Anwendungen (s.a. 6.4). Dabei ist die Entwicklungskette vom Membranwerkstoff über die Membranformierung bis zur kleintechnischen Herstellung von Membranen für eine gezielte Anwendung am Beispiel der Polyelektrolytkomplexmembran besonders gut sichtbar.

Technologisch-technische Arbeit mußte insbesondere bei der Maßstabsvergrößerung der Verfahren zur Herstellung von Flachmembranen geleistet werden. Dazu wurden Verfahrensparameter erarbeitet, die eine Herstellung von Membranen, z.B. aus PVDF, PAI, PEBA (Vergabe einer Produktionslizenz), PEI, PESu mit reproduzierbaren Trenneigenschaften ermöglichen. In Einzelfällen mußten die Parameter zur Herstellung von Kompositmembranen nach dem Beschichtungsverfahren unmittelbar auf die Herstellungsbedingungen der Trägermembran abgestimmt werden.

#### 6.3.1 Membranen auf der Basis von Polyelektrolyten

Die Eigenschaft von unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten, in wäßriger Phase unlösliche Polyelektrolytkomplexe auszubilden, wurde ausgenutzt, um sogenannte Symplexmembranen zu formieren. Diese Membranen entstehen bei Überschichtung von Lösungen eines Polyanions mit einem Polykation. Unmittelbar an der Kontaktfläche beider Lösungen bildet sich die Symplexmembran. Die Dicke dieser Schicht liegt deutlich unter 10 µm. Zur Stabilisierung solcher Membranen ist es erforderlich, diese auf einem porösen Support zu verankern, um damit ein handhabbares Compositesystem zu erhalten.

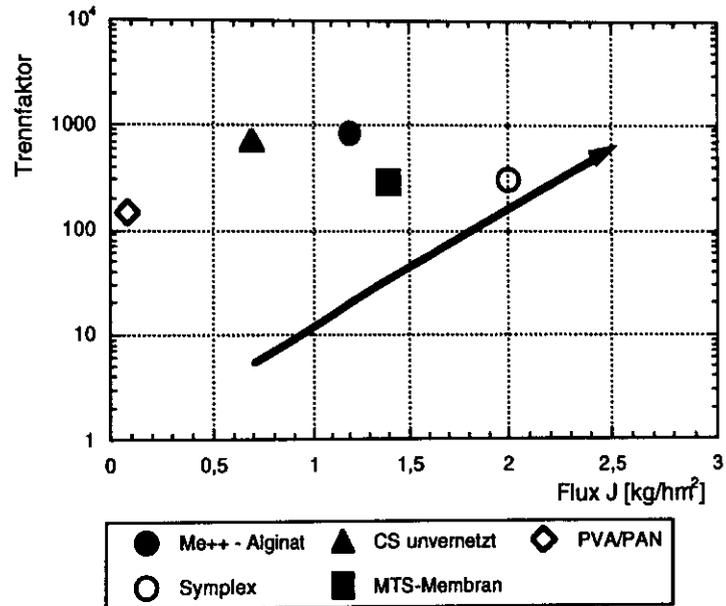
Die entwickelten Symplexmembranen aus Cellulosesulfat als Polyanion und unterschiedlichen Polykationen, z.B. Poly-dimethyldiallylammoniumchlorid, Poly-ethylenimin oder Poly-piperidiniumchlorid, sind besonders geeignet, aufgrund ihres hydrophilen Charakters organische Lösungsmittel mittels Pervaporation zu entwässern. Diese Membranen sind beständig gegenüber Alkoholen, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, Pyridin u.a. Organika.

In Bild 6.3.1-1 ist die Leistungsfähigkeit im Pervaporationsprozeß einer typischen Symplexmembran mit denen anderer Membranmuster (Alginatmembran, unvernetzter Cellulosesulfat-Film, Membran mit medialer trennaktiver Schicht (MTS) und Polyvinylalkoholmembran (PVA)) verglichen.

Die Symplexmembran zeigt einen höheren Fluß bei etwa vergleichbarer Trennselektivität als eine bereits kommerziell eingeführte Membran auf der Basis von Polyvinylalkohol (PVA/PAN). Auch die anderen Membranen auf Polyelektrolytbasis besitzen für das Beispiel der Ethanol/Wasser-Trennung gute Trennfaktoren.

Bild 6.3.1-1:

Leistung von Polyelektrolytmembranen im Pervaporationsprozeß (Ethanol/Wasser = 80/20; T = 50 °C)



Aus Polyelektrolytkomplexen wurden Symplexkompositmembranen mit PVDF als Trägermaterial formiert. Als weitere Trägerpolymere wurden erfolgreich PAN, PEI, Polyhydantoin bzw. Polysulfon erprobt. Technikumsversuche mit realen Lösungsgemischen haben gezeigt, daß auch diese Kompositmembranen in Abhängigkeit vom Charakter der Rohlösung für Entwässerungsaufgaben bis zu einem Restgehalt von ungefähr 0,5 % Wasser technisch einsetzbar sind.

Das Verfahren zur Herstellung von Symplexmembranen wurde als Lizenz vergeben.

Begleitende Grundlagenuntersuchungen zum Transportmechanismus bei der Entwässerung von Organika mittels Symplexmembranen führten zu der Erkenntnis, daß deren polysaccharidische Komponente allein verantwortlich ist für die Selektivität und eine Polyelektrolytkomplexbildung nur der Stabilisierung der wasserlöslichen ionischen Polysaccharidkomponente unter Pervaporationsbedingungen dient. Als Konsequenz dieser Erkenntnis wurden Membranen nach dem Prinzip der medialen trennaktiven Schicht (MTS-Membran) entwickelt. In diesen Membranen liegt die trennwirksame Komponente als Sol vor. Damit gelingt es einerseits, z.B. Entwässerungsmembranen mit Selektivitäten und Flüssen zwischen den Grenzwerten der Symplexmembran und des unvernetzten Cellulosesulfats – je nach Anwendungsfall – bereitzustellen (Bild 6.3.1-1). Andererseits kann das dem Polymer inhärente Entwässerungspotential (z.B. Einfluß des Substitutionsgrades und -ortes) erstmals direkt bestimmt werden, ohne daß der sonst unvermeidliche Einfluß der Membranmorphologie die Interpretation der Ergebnisse u.U. unmöglich macht.

Die Anwendung des Konzeptes zur Formierung von Symplexmembranen für die Entwässerung auf die Reaktion von Polyelektrolyten mit ionischen Tensiden führte zur erfolgreichen Entwicklung von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexmembranen mit deutlich organophilen Eigenschaften. Mit ihnen können Alkohole aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlichster

Art ebenfalls mittels Pervaporation abgetrennt werden. Bei vergleichbaren Trennfaktoren sind die Stoffstromdichten bis zum 10fachen höher als bei Vergleichsmembranen (Bild 6.3.1-2).

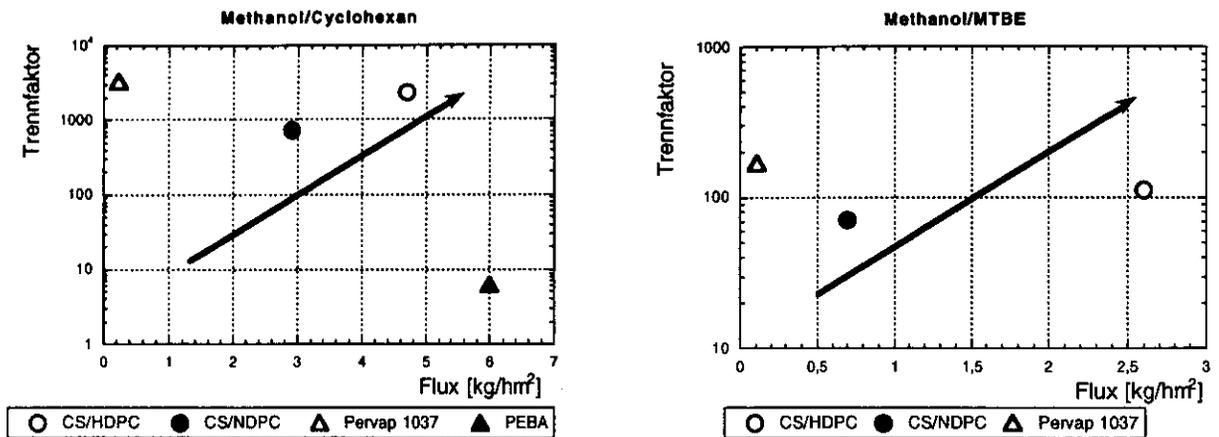


Bild 6.3.1-2: Leistung von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexmembranen bei der Trennung polarer von unpolaren organischen Flüssigkeiten (T = 50 °C)

Weiterhin gelang es, mittels ionotroper Gelbildung (d.h. Fixierung eines Sols durch Eindiffusion mehrwertiger Kationen) in wässriger Polyelektrolytlösung suspendierte biologische Objekte allein durch Ausnutzung der bei diesem Verfahren auftretenden Strukturbildungskräfte gleichsinnig orientiert und unter Erhaltung ihrer Aktivität in Formkörpern, z.B. in Membranform, zu fixieren. Für die lichtempfindliche Purpurmembran (Bacteriorhodopsin), einem Bestandteil der Zellmembran von *Halobacterium Halobium*, schafft diese patentierte Lösung die Voraussetzung für eine technische Anwendung als photoelektrischer Detektor.

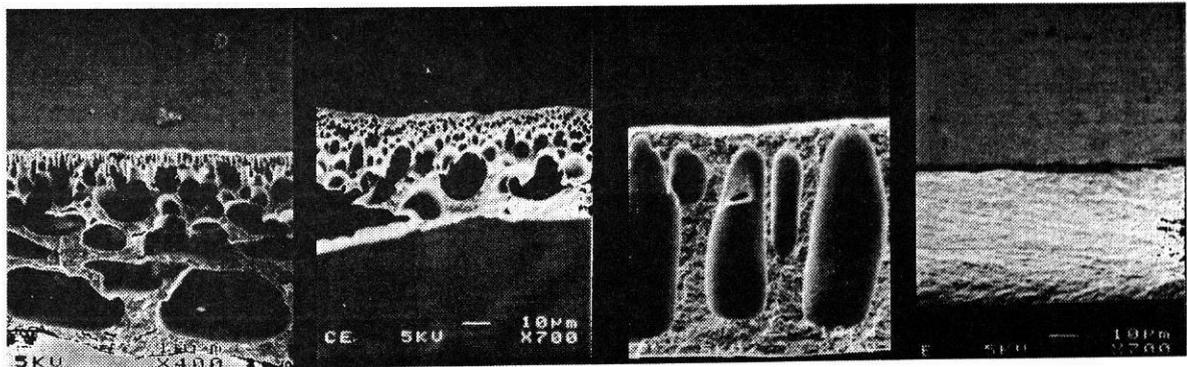
### 6.3.2 Modifizierte Polyacrylnitrilmembranen für die Ultrafiltration

Vorzüge von Polyacrylnitril (PAN) als Material für die Membranherstellung sind seine chemische, thermische und mechanische Stabilität sowie seine Beständigkeit gegen viele Lösungsmittel. Aufbauend auf den Kenntnissen und Erfahrungen, die von der Entwicklung und industriellen Anwendung des Verfahrens zur Herstellung von ebenflächigen UF-Membranen aus PAN vorlagen, wurden die Membranen sowohl an die Erfordernisse spezieller industrieller Trennprozesse angepasst als auch maßgeschneiderte Membranen als Grundmaterial für weitergehende Forschungsarbeiten erzeugt.

Bei der Herstellung von Flachmembranen aus verschiedenen Acrylnitril-Homopolymeren unterschiedlicher Molmasse, Copolymeren mit verschiedenen reaktiven Gruppen (Anhydrid-, Epoxid- und Hydroxylgruppen) und Mischungen von Homo- und Copolymeren wurden die Kenntnisse über das Zusammenwirken von Molmasse, Gießlösungskonzentration, Lösungsmittel und Zusatzstoffen in der Gießlösung, Fällbadzusammensetzung und

-temperatur sowie thermische Nachbehandlung bei der Bildung der Struktur und beim Zustandekommen der UF-Eigenschaften der Membranen vertieft.

Die Variation der Fällbadtemperatur bei Verwendung eines PAN mit höherer Molmasse verursacht drastische Strukturveränderungen sowohl in der trennaktiven Schicht als auch in der Stützschiicht. Mit steigender Molmasse, erhöhter Polymerkonzentration in der Gießlösung und erniedrigter Fällbadtemperatur wächst die Neigung zur Ausbildung makroporenfreier Membranquerschnitte, wie die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Bild 6.3.2-1 zeigen.



PAN-R  
20 °C

PAN-R  
4 °C

H-PAN  
20 °C

H-PAN  
4 °C

**Bild 6.3.2-1:** Einfluß der Fällbadtemperatur auf die Struktur der Membranen aus unterschiedlichem Polyacrylnitril

PAN-R: Molmasse  $M_h$ : 130 000 g/mol,

H-PAN: Molmasse  $M_h$ : 300 000 g/mol,

Gießlösung: 14 % Polymer in DMF, Fällung in  $H_2O$  bei 4 bzw. 20 °C

Dabei erwies sich das PAN mit der höheren Molmasse (H-PAN) insbesondere für die Herstellung hochdurchlässiger Membranen als vorteilhaft. Durch die längeren Polymerketten wird im Vergleich zum PAN mit niedrigerer Molmasse (PAN-R) auch bei geringeren Polymerkonzentrationen in der Gießlösung noch eine für den Gießprozeß ausreichend hohe Viskosität erreicht. Diese Membranen neigen wegen ihrer höheren mechanischen Stabilität weniger zur Kompaktion.

Die Trennleistungsparameter der PAN-Membranen sind im breiten Bereich variierbar, z.B. Typ TV 1/T mit  $J_w = 2000 \text{ l/hm}^2$  0,3 MPa, cut-off =  $4,8 \cdot 10^6$  Dalton; Typ TV 3/T mit  $J_w = 250 \text{ l/hm}^2$  0,3 MPa, cut-off =  $0,9 \cdot 10^6$  Dalton.

Für die industrielle Erprobung wurden vor allem hochdurchlässige PAN-UF-Membranen auf den Gießmaschinen in Geesthacht hergestellt. Solche Membranen wurden in 1 m<sup>2</sup>-Modulen zur Konzentrierung von Eiklar (Rückhaltung für Eiweiß 98 %, Permeatleistung

20 l/m<sup>2</sup>h), für die Reinigung bzw. Konzentrierung von Abwässern der Proteinproduktion, von Polyelektrolytdosieranlagen, Kühlschmieremulsionen, Deponiesickerwässern und Belebtschlämmen erprobt. Die PAN-Membranen zeigen eine geringere adsorptive Belegung als handelsübliche Polysulfonmembranen, so daß längere Standzeiten zu erwarten sind.

### 6.3.3 Membranen für die Niederdruck-Umkehrosmose (ND-UO) und die Nanofiltration

Die bei der chemischen Oberflächenfunktionalisierung von PAN-Membranen durch Umsetzung mit Hydroxylamin erhaltenen Zwischenprodukte sind wegen ihrer auf der Oberfläche vorhandenen positiven Ladungsträger von Interesse. Positive Ladungsträger unterbinden durch Abstoßung von gleichsinnig geladenen Ionen einen Ionentransport in den modifizierten Membranen. Mittels so erhaltener Niederdruck-Umkehrosmosemembranen lassen sich die für die Wasserhärte verantwortlichen Mg- und Ca-Ionen sowie toxische Schwermetallionen abtrennen. Weiterführung der Mehrschrittreaktion führt zu carboxylgruppenhaltigen negativ geladenen Membranen. Mit diesen läßt sich der Donnan-Ausschluß von mehrwertigen Anionen (z.B. Sulfat, Phosphat, Carbonat) erreichen. Zwei Typen von ND-UO-Membranen wurden hergestellt (Bild 6.3.3-1).

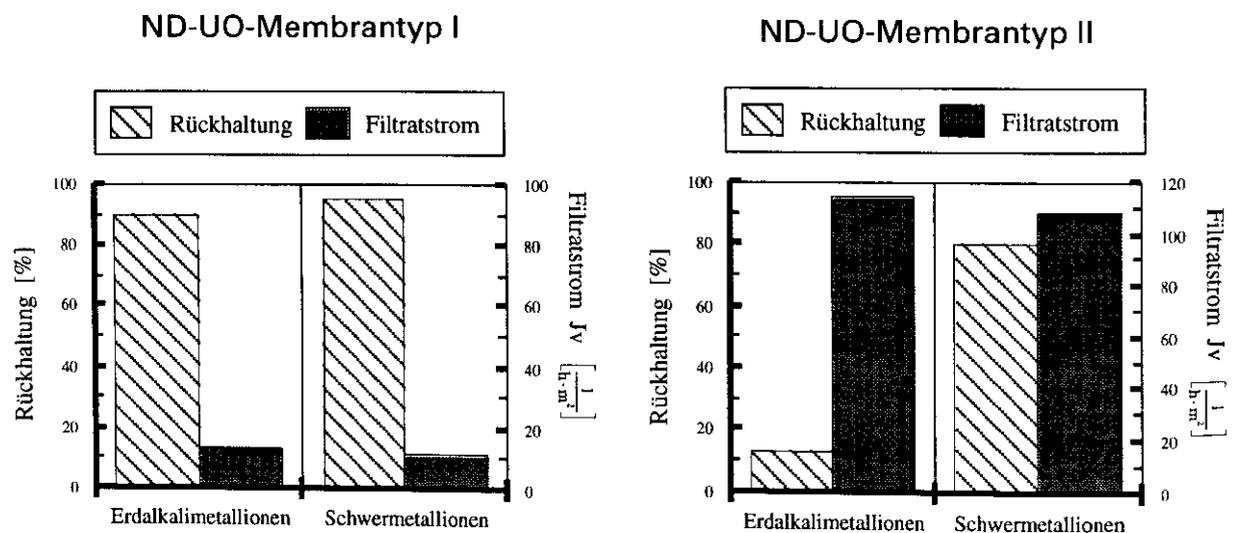


Bild 6.3.3-1: Vergleich zweier ND-UO-Membrantypen

**Typ I:** Hohes Rückhaltevermögen ( $j = 90\text{--}95\%$ ) sowohl für Schwermetallionen als auch für Erdalkalimetallionen; geringer Filtratfluß von  $J_v = 6\text{--}10\text{ l/hm}^2$  bei  $p = 0,3\text{ MPa}$ .

**Typ II:** Hoher Filtratfluß von  $J_v = 100\text{--}120\text{ l/hm}^2$  bei  $p = 0,3\text{ MPa}$ , sehr geringe Rückhaltung für Erdalkalimetallionen von ca. 10 %, aber hoher Rückhaltung von ca. 80 % für Schwermetallionen.

Für die Nanofiltration wurde eine weitgehend lösemittelbeständige Kompositmembran auf Basis PVDF/PDMS entwickelt, wobei die Stabilisierung der selektiven Trennschicht durch Elektronenstrahl-Vernetzung (IOM Leipzig) erfolgte. Dieser Membrantyp wird bei verschiedenen Industriepartnern auf seine technische Einsetzbarkeit überprüft. In Toluol gelöste Substanzen mit einer Molmasse von 800 g/Mol wurden zu 90 % zurückgehalten. Die Toluolflüsse betragen über 1 l/m<sup>2</sup> h bar.

#### 6.3.4 Membranen für Membranbioreaktoren

Bei Fortführung der chemischen Nachbehandlung bis zu den hochreaktiven Azidgruppen können Enzyme (z.B. AGd für Stärkeverzuckerung) an der Membranoberfläche und an den Porenwänden kovalent gekoppelt werden. In Abhängigkeit vom erzeugten Azidgruppengehalt wurde eine Aktivität der AGd-Membranen bis zu 0,6 µmol Glucose/min cm<sup>2</sup> erhalten.

Zur Enzymimmobilisierung wurden auch Membranen aus Copolymeren eingesetzt, die schon reaktive funktionelle Gruppen besitzen. Für jedes Membranpolymer war der Membranherstellungsprozeß unter Erhaltung der Reaktivität zu variieren. Es konnte gesichert werden, daß alle Membranen ein untereinander vergleichbares Porengefüge aufweisen, damit katalytische Wirkung und Membrantrenneigenschaften korreliert werden können.

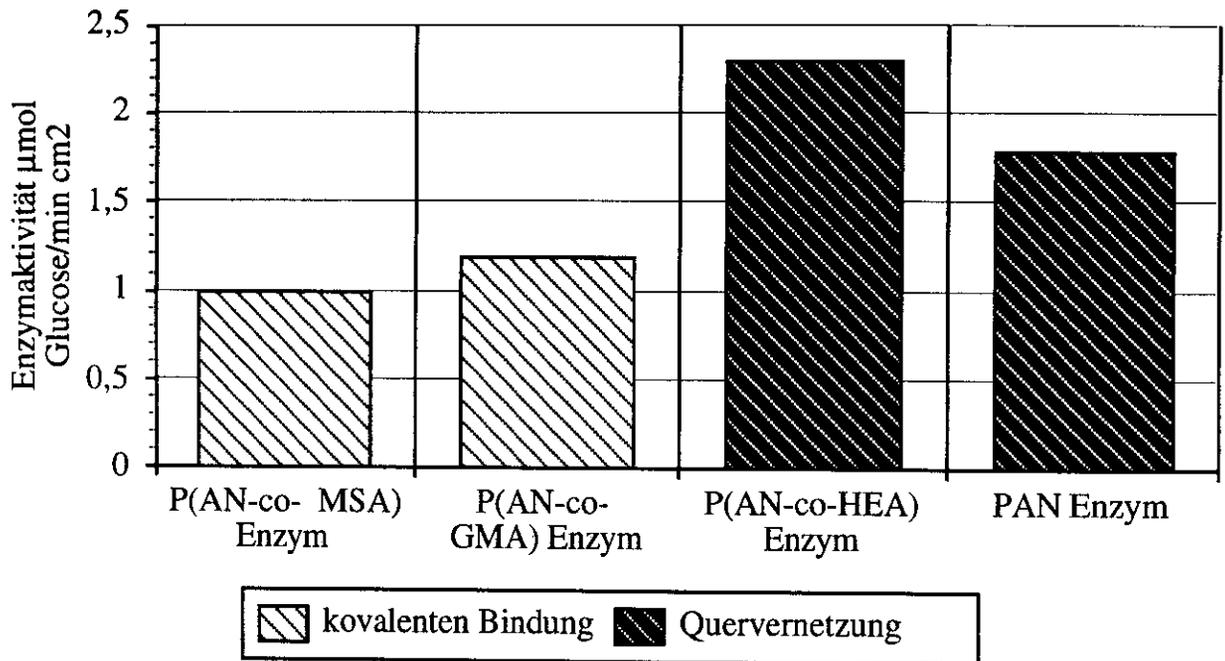
Enzym-Membranen mit max. Enzymaktivitäten (EA) von 0,8–1,0 µmol Glucose/min cm<sup>2</sup> wurden bei Verwendung von Poly(Acrylnitril-co-Maleinsäureanhydrid) (P(AN-co-MSA)) mit einem Gehalt von 0,5–2,0 Mol.-% MSA erhalten. Die erwartete MSA-Hydrolyse schon bei der Membranformierung führt vermutlich auch zur adsorptiven Enzymbindung und erklärt damit die vergleichsweise geringe Stabilität der EA. Diese chemischen Veränderungen sind schwer detektierbar, da bei den vorhandenen Analysenverfahren schon die Nachweisgrenze erreicht wurde.

Mit Poly(Acrylnitril-co-Glycidylmethacrylat) (P(AN-co-GMA))-Membranen wurden im Vergleich zu den P(AN-co-MSA)-Membranen auch über längere Zeit stabile AGd-Membranen mit einer max. EA von 1,2 µmol Glucose/min cm<sup>2</sup> bei einem GMA-Gehalt von 1,5–2,0 Mol.-% GMA hergestellt.

Zur Quervernetzung von Enzymen in Membranporen wurden Enzymmoleküle in das Porengefüge von UF-Membranen unterschiedlicher Porosität aus PAN und Poly(Acrylnitril-co-Hydroxyethylacrylat) (P(AN-co-HEA)) mit unterschiedlicher Hydrophilie eingetragen und mit Glutardialdehyd (GDA) fixiert.

Mit beiden Membrantypen konnten stabile Enzymmembranen maximaler EA von 1,8 bzw. 2,3 µmol Glucose/min cm<sup>2</sup> erhalten werden. Generell wurde festgestellt, daß die erreichbare EA bei sehr grobporösen Ausgangsmembranen (Wasserdurchlässigkeit  $J_w = 5000$  l/hm<sup>2</sup>)

bei  $p = 3$  bar) niedriger (0,8 bzw. 1,4  $\mu\text{mol Glucose}/\text{min cm}^2$ ) lag. In solch einem Fall können auch die quervernetzten Enzymmolekülverbände nicht mehr in der Membran hinreichend festgehalten werden.



**Bild 6.3.4-1:** Enzymaktivität verschiedener Enzym-Membranen mit vergleichbarer Porosität ( $J_w=150$  l/hm<sup>2</sup> bei 0,3 bar)

In einem Modellreaktor wurden darüber hinaus zusätzlich noch die Einflüsse verfahrenstechnischer Parameter wie Überströmgeschwindigkeit, Druck, Temperatur und pH-Wert auf den Substratumsatz und die Produktreinheit untersucht. Eine höhere Überströmgeschwindigkeit führt z.B. zur erheblichen Verbesserung dieser Werte.

In einem DFG-Projekt zur Oberflächenmodifizierung von Membranen wurden die Voraussetzungen geschaffen, bei Verwendung photoreaktiver Spacer (Bisazidamphiphile) eine vergleichsweise sehr viel höhere Funktionalitätsdichte ohne Veränderung der Permeationseigenschaften zu erreichen und Enzymmoleküle in einstellbarer Beladungsdichte zu fixieren, wobei sie gleichzeitig durch die Spacerung mit erhöhter Molekülbeweglichkeit ausgestattet sind.

### 6.3.5 Bioabbaubare Filme

Biologisch abbaubare Filme wurden aus nativen Stärken, einem nachwachsenden Rohstoff, hergestellt. Es wurde für verschiedene Stärken nachgewiesen, daß der Amylosegehalt bis zu 65,9 % kaum Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit: 40–50 N/mm<sup>2</sup>, Dehnung: 3–4 %) der Filme hat. Erst reine Amylosefilme besitzen eine um 60 % höhere Zugfestigkeit als vergleichbar hergestellte Stärkefilme.

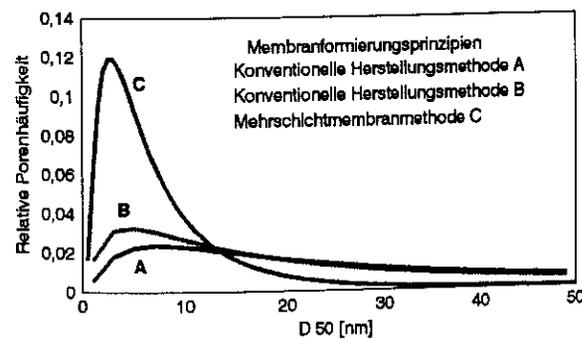
### 6.3.6 Mehrschichtmembranen

Zur Herstellung von Mehrschichtmembranen wurden mittels einer Breitschlitzdüse zwei unterschiedliche Polymerlösungen flächenförmig übereinander geschichtet und anschließend ohne Verwendung einer festen Stützschrift in einem flüssigen Medium koaguliert. Bei Verwendung von untereinander unverträglichen Polymerlösungen konnte der Membranverbund nach dem Koagulationsprozess in zwei Einzelmembranen aufgetrennt werden, die besondere Membraneigenschaften besitzen. Mit Hilfe dieses Formierungsprinzipes ist es möglich, Membranen mit einem sehr starken Strukturgradienten über den Querschnitt zu erhalten, was eine verbesserte Leistungsfähigkeit der so hergestellten PAN-Membranen zur Folge hatte (Bild 6.3.6-1).

Es zeigte sich, daß durch Anwendung des Mehrschichtmembranprinzips Membranen mit einem engeren Trennbereich entstehen und diese wesentlich mehr sowie kleinere Poren aufweisen als Membranen, die nach konventionellen Membranbildungsverfahren durch einfaches Gießen auf eine Unterlage (A) bzw. freie Filmbildung (B) hergestellt wurden.

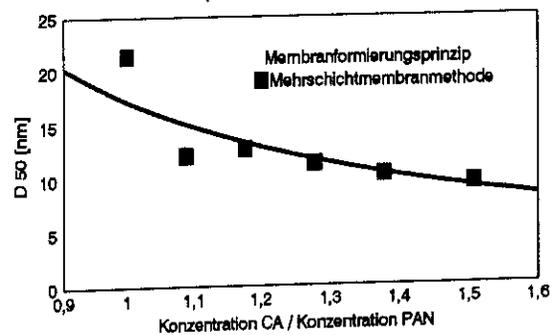
Durch Variation des Konzentrationsverhältnisses der bei der Mehrschichtmembranformierung eingesetzten beiden Polymerlösungen war es außerdem möglich, den mittleren Porendurchmesser gezielt einzustellen (Bild 6.3.6-2).

Durchlässigkeit:  $J_w = 27-30 \text{ l/hm}^2$ ;  $p = 0.05 \text{ MPa}$



**Bild 6.3.6-1:** Porengrößenverteilung von PAN-Membranen, die nach unterschiedlichen Formierungsprinzipien hergestellt wurden.

$C_{PAN} = \text{const.} = 14.8 \%$



**Bild 6.3.6-2:** Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers (D 50) von PAN-Membranen vom Konzentrationsverhältnis  $C_{CA}/C_{PAN}$  ( $C_{PAN} = \text{const.} = 14,8 \%$ ).

### 6.3.7 Hohlfadenmembranen

Für zahlreiche Polymere, z.B. Polyetherimide, Polyethersulfone, Polyamidimide, wurden die Verfahrensprinzipien zur Herstellung von Hohlmembranen nach dem Lösungsspinnverfahren (Trocken-Naß-Verfahren) erarbeitet. Diese Membranen wurden beschichtet (z.B. mit PDMS) bzw. direkt für verschiedene Membrantrennverfahren eingesetzt.

Bei der Herstellung von Hohlmembranen aus PAN und anderen Polymeren nach einem Naßspinnprozeß (direkte Extrusion der Spinnlösung ohne Luftspalt in ein Fällbad) entstehen Membranen mit Ultrafiltrationseigenschaften. Unter diesen Bedingungen gelingt es nicht, grobporige Hohlmembranen mit mittleren Porendurchmessern  $> 0,05 \mu\text{m}$  zu formieren. Hierzu wurde ein Phaseninversionsprozeß mit anschließender Gel/Sol/Gel-Behandlung (kurzzeitiges Kontaktieren einer gelfeuchten, außenschichtaktiven Phaseninversionshohlmembran mit einem Lösungsmittel und anschließend mit einem Fällmittel) entwickelt. Ein typisches Beispiel für die damit erzielbaren Veränderungen der Trenneigenschaften zeigt Bild 6.3.7-1.

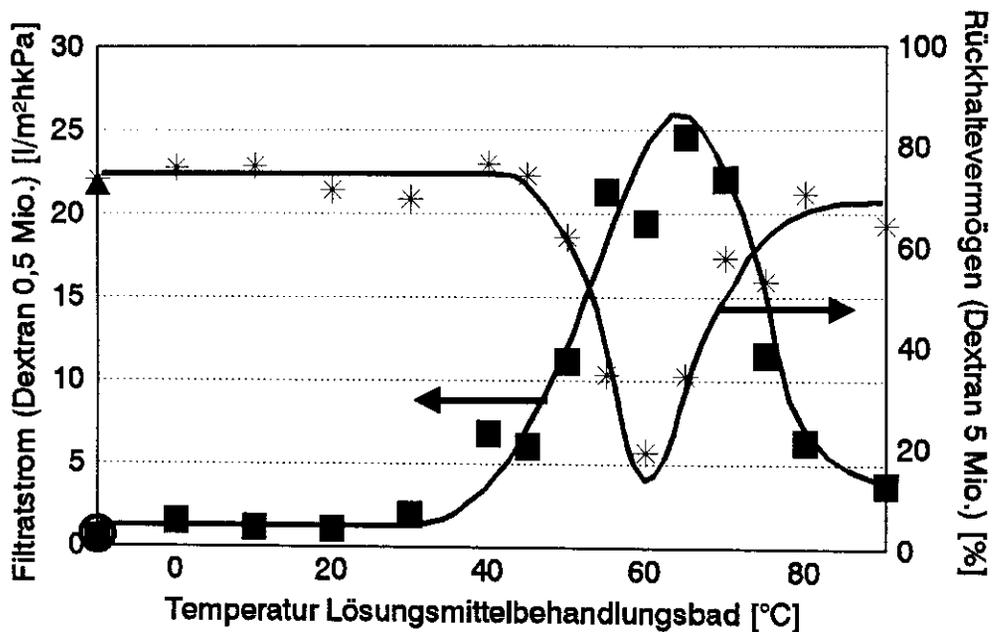


Bild 6.3.7-1: Einfluß einer Gel/Sol/Gel-Behandlung auf die Trenneigenschaften einer PAN-Hohlmembran

Vergleichbar mit dem Komposit-Prinzip zur Membranherstellung ermöglicht diese neue Formierungstechnik, neue Membranmorphologien unter optimalen Strukturbedingungen zu erzeugen. Derart hergestellte Membrantypen besitzen Mikrofiltrationseigenschaften. Erstmals gelang die Herstellung von Mikroemulsionen unter Verwendung dieser Hohlmembranen.

Auf Basis eines neuen Herstellungsverfahrens konnten mikroporöse, innenschichtaktive Hohlmembranen aus PAN mit mittleren Porendurchmessern von  $< 10 \text{ nm}$ , enger Porengrößenverteilung und hoher Porendichte ( $> 10^{10}$  Poren/cm<sup>2</sup>) formiert werden, die nach Beschichtung mit Polydimethylsiloxan für die Rückgewinnung organischer Dämpfe, z.B. aus Abluft, geeignet sind. Sowohl die PAN-Träger als auch die beschichtete Membran konnten erfolgreich als Osmosemembran in einem auf Hohlmembran basierenden Membranosmometer für organophile Lösungsmittel (Toluol) eingesetzt werden. Ein Prototyp dieses Kapillarosmometers befindet sich in der Erprobung.

### 6.3.8 Membranen für Gas-/Dämpfeseparation

Dünnschicht-Kompositmembranen aus PEI/PDMS und PVDF/PDMS konnten reproduzierbar hergestellt werden und fanden bei industriellen Anlagen zur Abtrennung organischer Dämpfe Anwendung. Für diese Membranen wurden die Fertigungstechniken bei der Herstellung von Membranen für Lizenznehmer verbessert. Ziel neuer Membranentwicklungen war die Verbesserung der Selektivität der organischen Dämpfe gegenüber Luft sowie auch die der Kohlenwasserstoff-Dämpfe untereinander. Hierfür wurden Graft-Copolymere mit 50 % Polymethyloctylsiloxan (POMS) getestet. Die auf dieser Basis entwickelte Membran wurde als Kompositmembran mit PEI-Unterstruktur hergestellt.

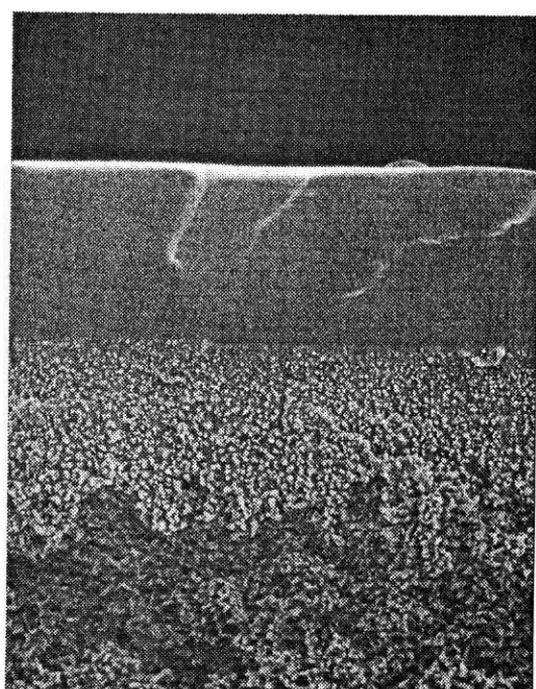


Bild 6.3.8-1: Standard-POMS-Membran

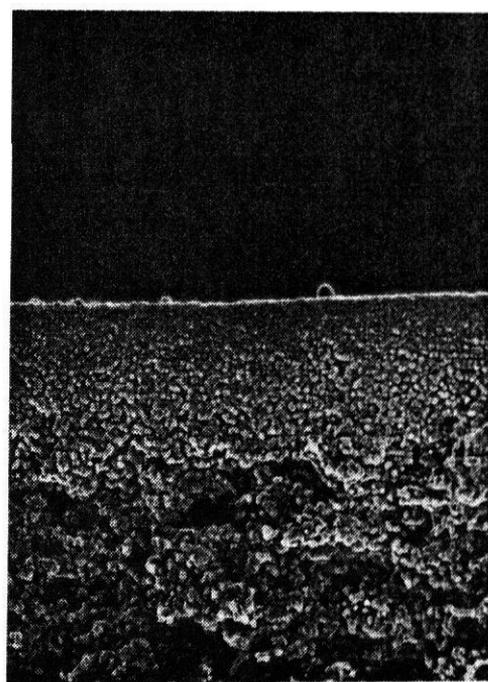


Bild 6.3.8-2: POMS-SSM-Membran

1  $\mu\text{m}$

Die POMS-SSM (Sub Surface Membrane) ist eine Weiterentwicklung der Standard-POMS-Membran (Bilder 6.3.8-1 und 6.3.8-2). Bei dieser Fertigungsmethode dringt das POMS in die Poren der Unterstruktur ein. Durch diesen Verbund der Materialien wird die Quellung der Membran durch Kohlenwasserstoffe vermindert. Die Methanpermeabilität entspricht der der Standard-POMS-Membran; die Selektivität gegenüber  $\text{C}_3+$  ist aber erhöht.

In Feldversuchen wurde die gegenüber PEI/PDMS-Membranen höhere Selektivität der Kohlenwasserstoffe untereinander nachgewiesen.

Bei Messungen in einem standardisierten Gemisch (2,5 % n-Butan in Methan bei 30 °C, 10 bar) wurden für die POMS/PEI-Membran n-Butan-Flüsse von 3,5  $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h bar}$  bei einer Selektivität  $\alpha$  für n-Butan/ $\text{CH}_4 = 12$  gemessen. Vergleichbare PMS/PEI-Membranen zeigten einen n-Butan-Fluß von 2,8  $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h bar}$  bei einer Selektivität n-Butan/ $\text{CH}_4 = 7$ .

Polyamidimide wurden zur Herstellung von Membranen mit guten Permselectivitäten und Permeabilitäten für O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> verwendet. Durch gezielte Änderung der Struktur konnten die Permeabilitäten im Vergleich zu kommerziellen PAI um fast 2 Größenordnungen gesteigert werden. Z.B. zeigte PAI X/IV Permeabilitäten P für O<sub>2</sub> = 15 Barrer, CO<sub>2</sub> = 109 Barrer, H<sub>2</sub> = 98 Barrer und Selektivitäten  $\alpha$  für O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 5.3, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 37, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 35; PAI F/IV: P für O<sub>2</sub> = 11 Barrer, CO<sub>2</sub> = 73 Barrer, H<sub>2</sub> = 86 Barrer;  $\alpha$  für O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 5.1, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 48, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 41.

### 6.3.9 Katalytische Membranen

Für katalytisch wirksame Membranen können 15–30 % Edelmetall (Pd, Ru, Ag etc.) oder Mischungen verschiedener Metalle in Filmen aus PAI in Clustern von Nanometergröße eingelagert werden. Die Filme sind fehlerstellenfrei, wobei sich die Gasflüsse auf etwa die Hälfte reduzieren. Die katalytische Aktivität wurde durch Reaktion von Lachgas mit Wasserstoff bei 30 °C und die Reaktivität der Metallcluster gegenüber H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> nachgewiesen.

Aufgrund der Vorläuferfahrungen bei der Herstellung mikroporöser Membranen konnte die reproduzierbare Fertigung von PAI-Trägermembranen kurzfristig erreicht werden. Mikroporöse Membranen aus PAI C/II, hergestellt aus DMF/GBL-Lösung, zeigen Flüsse von 180 l/m<sup>2</sup> h bar bei 80 % Rückhaltung von PEG 40 000. Bei Membranen, die zusätzlich 30 % Pd/C (10 % Pd) enthalten, verringert sich der Fluß auf ~ 5 l/m<sup>2</sup> h bar bei verbesserter Rückhaltung von PEG 40 000 auf 95 %.

Die Transferhydrierung von N<sub>α</sub>-Z-L-Lysin zu L-Lysin mit Hilfe Pd-haltiger PAI-Membranen gelang bis zu einem Umsatz von 83 % bei ~ 15 l/m<sup>2</sup> h (3 bar, 4,3 mmol/l in MeOH/0,13 M NH<sub>4</sub> HCOO).

Eine weitere katalytisch aktive Membran wurde unter Verwendung von PEI und Rhodium als Katalysator bzw. Palladium/Kupfer als Bimetallkatalysator hergestellt. Diese katalytisch wirksamen Membranen können mit Hilfe von Wasserstoff Nitrationen in wässrigen Lösungen in Stickstoff und Wasser umwandeln. Membranen mit einem Wasserfluß von 10 l/m<sup>2</sup> h bar können nach dem derzeitigen Stand den Nitratgehalt im Trinkwasser von 100 mg/l auf 75 mg/l reduzieren.

## 6.4 Membrantechnik/Prozeßtechnik

Die unter Pkt. 6.3 entwickelten Flach- bzw. Hohlmembranen wurden für zahlreiche technische Trennaufgaben eingesetzt (Beispiele der Trennung in flüssiger Phase s.u.a. 6.3.2 bzw. in Zusammenarbeit mit der Hauptabteilung Ingenieurwissenschaften der GKSS die Anwendung zur Aufbereitung niedrig-radioaktiver Wässer oder die Integration in Sanierungstechnologien). Neben der damit verbundenen Trennleistungscharakterisierung der Membranen (und der damit notwendigerweise verbundenen Installierung diverser Methoden, Kreisläufe u.ä.) wurden gleichzeitig Beiträge zur Weiterentwicklung der Membranmodule geleistet. Schwerpunkte der Anwendung sind die Pervaporation, Gas- bzw. Dämpfeseperation und Gaskonditionierung.

### 6.4.1 Modulentwicklung

Für Hochdruckanwendungen wurde der Standard-GS-Modul modifiziert, um Anwendungen im Druckbereich bis PN 100 zu ermöglichen.

Bild 6.4.1-1:  
Membranmodul  
Typ GS ab PN 25

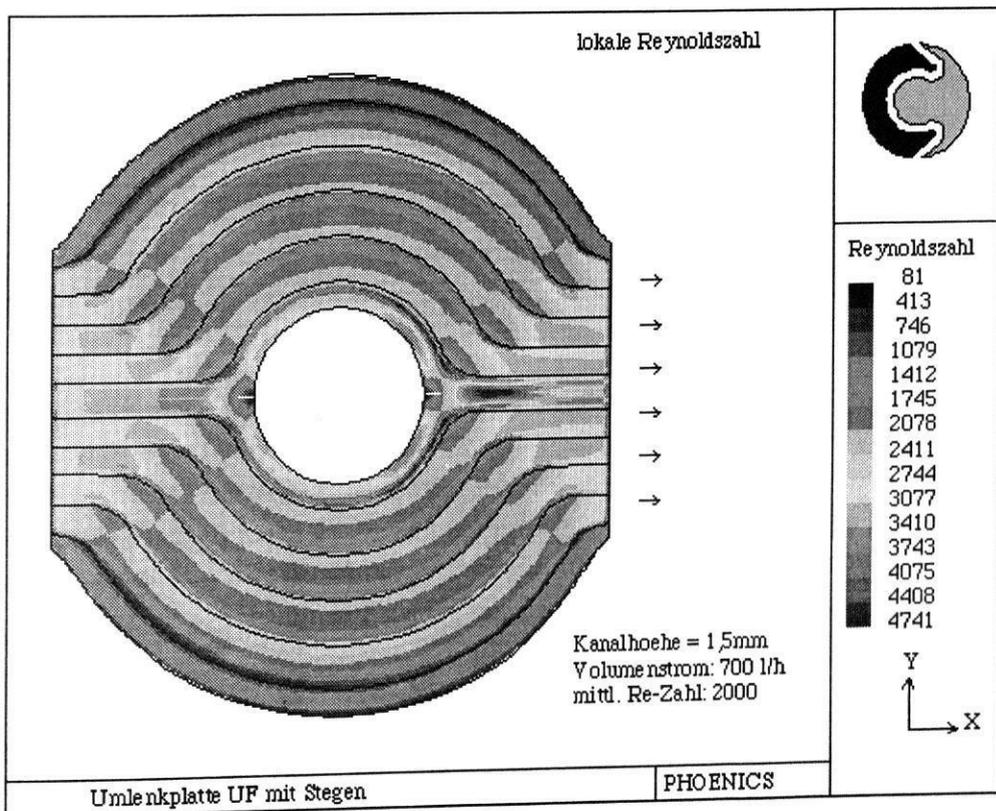
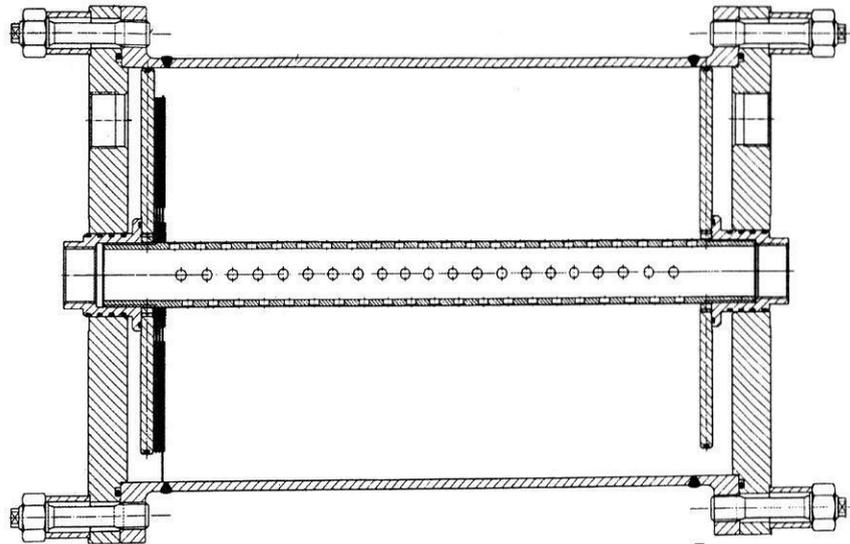


Bild 6.4.1-2: Örtliche Verteilung der Reynoldszahl über die Umlenkplatte eines Ultrafiltrationsmoduls

Der Membranmodul vom Typ GS wird für Gastrennung, Pervaporation, Ultra-, Mikro- und Nanofiltration sowie Umkehrosiose eingesetzt. Strömungskanäle im Modul, Aufbau der Membrantaschen und die Permeatabfuhr müssen den jeweiligen Membranleistungen und Verfahrensbedingungen angepaßt werden. Durch den Einsatz von numerischen Strömungssimulationsprogrammen können die Druckkontur und die lokale Reynoldszahl in Strömungskanälen vorab abgeschätzt werden. Änderungen an der Modulkonstruktion können damit im Vorfeld der Fertigung auf ihre Eignung überprüft werden.

Als Beispiel wird die örtliche Verteilung der Reynoldszahl über die Umlenkplatte eines Ultrafiltrationsmoduls dargestellt (Bild 6.4.1-2).

### 6.4.2 Pervaporation

Für Pervaporationsaufgaben wurden die entwickelten Membrantypen auf Basis PDMS, POMS, PEBA und PEL eingesetzt und für die besonderen Verfahrensbedingungen modifiziert. So wurden in homogene PEBA-Membranen elektrisch beheizbare Metallgaze eingebaut, die durch zusätzliche Heizleistung die durch den Prozeß entzogene Verdampfungswärme nachführt. Dies führte bei der Separation von Gamma-Decalacton (Fruchtaroma, Siedepunkt 281 °C) zu einer Verdopplung der Flußdichte der organischen Komponente von 0,9 g/m<sup>2</sup> h auf 1,8 g/m<sup>2</sup> h bei einer Heizleistung von 0,1 W/cm<sup>2</sup>. Damit wurde die Anreicherung von 280 auf 520 gesteigert. Dieser deutlich verbesserte Trenneffekt konnte mit Hilfe eines erweiterten Widerstandsmodells für den Stofftransport durch Membranen als Einfluß des Desorptionswiderstands gedeutet werden.

Die Untersuchungen zur Pervaporation wurden für

- wäßrig-organische Flüssiggemische in der Abwasserbehandlung,
- biotechnische Produktgewinnung,
- Entwässerung von organischen Lösungen,
- Nachreinigung von Polymerdispersionen und
- Dampfdruckeinstellung bei der Betriebsflüssigkeit von Flüssigkeitsringpumpen durchgeführt.

In der Abwasserbehandlung wurden die PEBA- und PVDF/PDMS-Membranen zur Rückgewinnung von Anilin aus einem Abwasser mit 88 % Wasser, 4 % Anilin und 8 % Methanol untersucht mit dem Ziel, einen Rest-Anilinanteil im Retentat auf < 1 % einzustellen. Im direkten Vergleich konnte mit der PEBA-Membran eine Permeatanreicherung auf 68 % Anilin und 7 % Methanol und mit der PVDF/PDMS-Membran auf 30 % Anilin und 18 % Methanol erzielt werden.

Erfolgreiche Pilotversuche liefen zur Abtrennung von Phenol aus Abwässern (Gehalt < 8 % Phenol), Nachreinigung von wäßrigen Polymerdispersionen und Aromastoffanreicherung.

Beispielhaft für die biotechnische Produktgewinnung ist die Vanillinisolierung (Siedepunkt 285 °C) aus Fermenterlösungen. Zur Pervaporation wird die PEBA-Membran eingesetzt. Die Zulaufkonzentration von 5000 ppm reichert sich bis zu 50 000 ppm an, wobei die Flußdichte für die organische Komponente 5 g/m<sup>2</sup> h beträgt. Durch fraktionierte Permeat-kondensation wird reines Vanillin erhalten.

Die technische Anwendung der Symplex-Membran wurde für die Entwässerung von 1-Butinol erprobt (s. Bild 6.4.2-1). 1-Butinol bildet mit Wasser ein Azeotrop bei 45 % (w) Wasseranteilen. Für den Einsatz in der chemischen Produktion wird Butinol mit einem maximalen Restwasseranteil von weniger als 10 % (w) benötigt. Die konventionelle Methode zur Butinol-Entwässerung ist die Schlepplmitteldestillation, was eine aufwendige Verfahrenstechnik erfordert. In Versuchen mit der bei GKSS vorhandenen Pilotanlage wurde nachgewiesen, daß die Pervaporation eine wirtschaftliche Alternative zu den etablierten Verfahren darstellt und mit Membranflächen  $< 100 \text{ m}^2/\text{t} \cdot \text{d}$  Rohlösung auskommt (Bild 6.4.2-2).

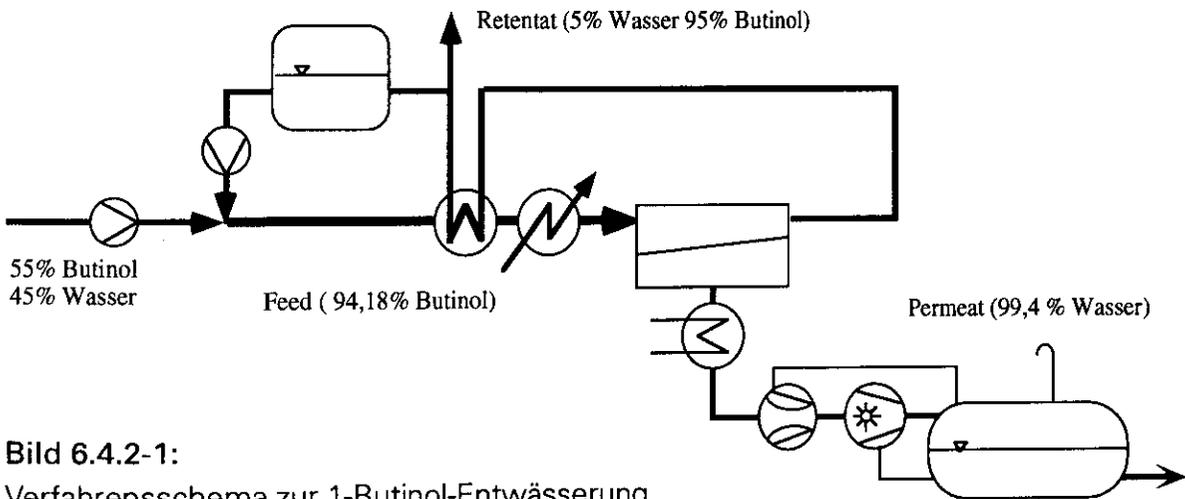


Bild 6.4.2-1:  
Verfahrensschema zur 1-Butinol-Entwässerung

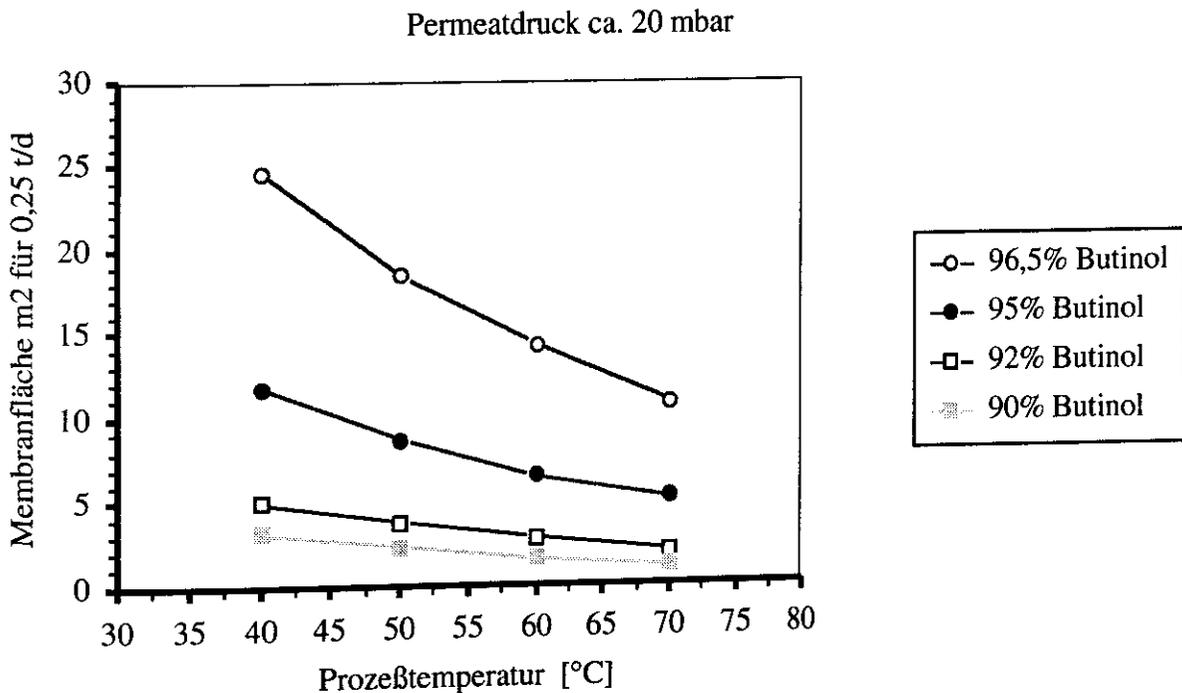


Bild 6.4.2-2: Membranflächenbedarf in Abhängigkeit von Prozeßtemperatur und Butinol-Anreicherung

Zur Nachreinigung von wäßrigen Polymerdispersionen wurden in Kooperation mit einem Industriepartner PV-Pilotversuche durchgeführt. Eine Dispersion mit 41,4 % polymeren Feststoffanteils und einer Indikator-Verunreinigung von 247 ppm Ethylpropionat wurde mit Hilfe der POMS-Membran auf 88 ppm abgereichert. Die Anreicherung im Permeat betrug 61 000 ppm Ethylpropionat. Wesentlich für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung war die Optimierung der Strömungsführung im Membranmodul, um Ablagerungen auf der Membranoberseite zu verhindern.

Flüssigkeitsringpumpen werden in der chemischen Industrie zur Absaugung von Lösemitteldämpfen eingesetzt. Als Ringflüssigkeit wird häufig Wasser verwendet. Ist das Wasser mit dem angesaugten Lösemittel mischbar, so ändert sich der Dampfdruck der Ringflüssigkeit und damit das Saugvermögen der Pumpe. Durch die Integration eines Pervaporationsmoduls in den Ringflüssigkeitskreislauf (s. Bild 6.4.2-3) kann ein Lösemittelanteil ständig ausgetragen und damit der Dampfdruck der Ringflüssigkeit stabil gehalten werden.

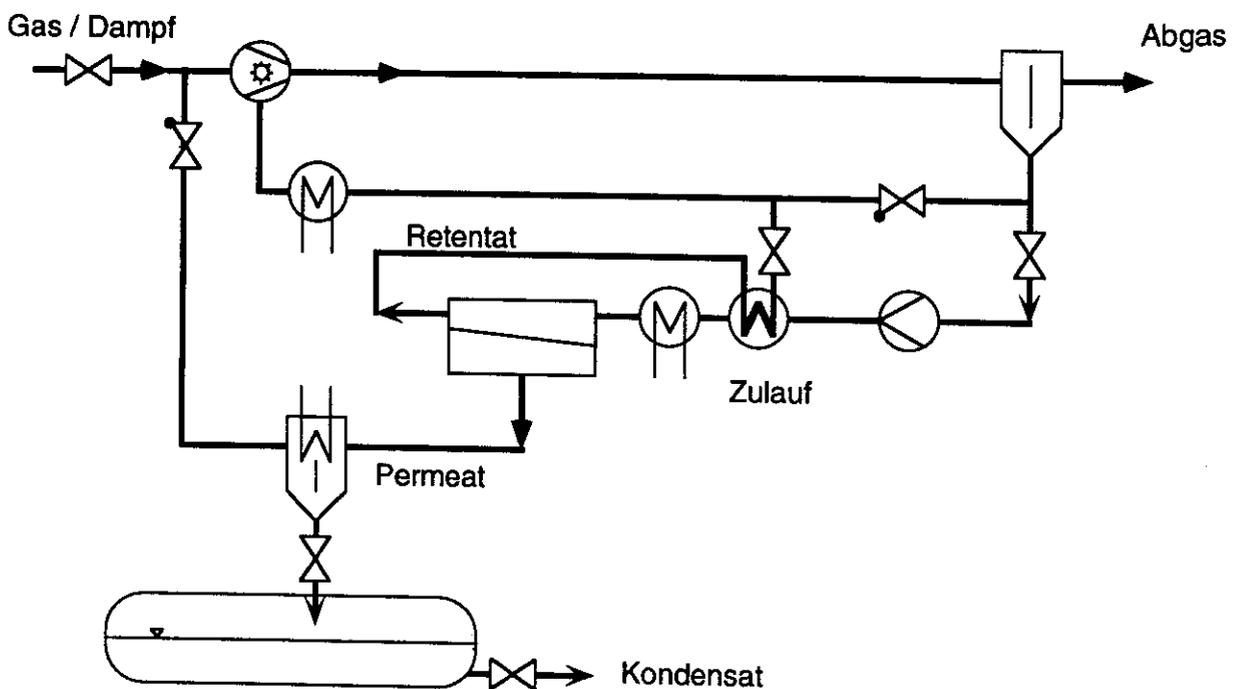


Bild 6.4.2-3: Pervaporation zur Aufarbeitung der Lösungen von Flüssigkeitsringpumpen

Am Beispiel Aceton/Wasser wurde dieses Trennproblem untersucht. In Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration des Acetons stieg die Permeatflußdichte für PDMS-Membranen am steilsten an (Bild 6.4.2-4), wobei die Konzentration des Acetons im Permeat bei > 10 % im Zulauf nur noch wenig stieg (Bild 6.4.2-5).

Bei einer Temperatur der Ringflüssigkeit von 15 °C kann der Dampfdruck in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration zwischen 90 und 120 mbar stabilisiert werden. Ein sicherer Betriebspunkt der Pumpe wäre dann ein Saugdruck von 200 mbar.

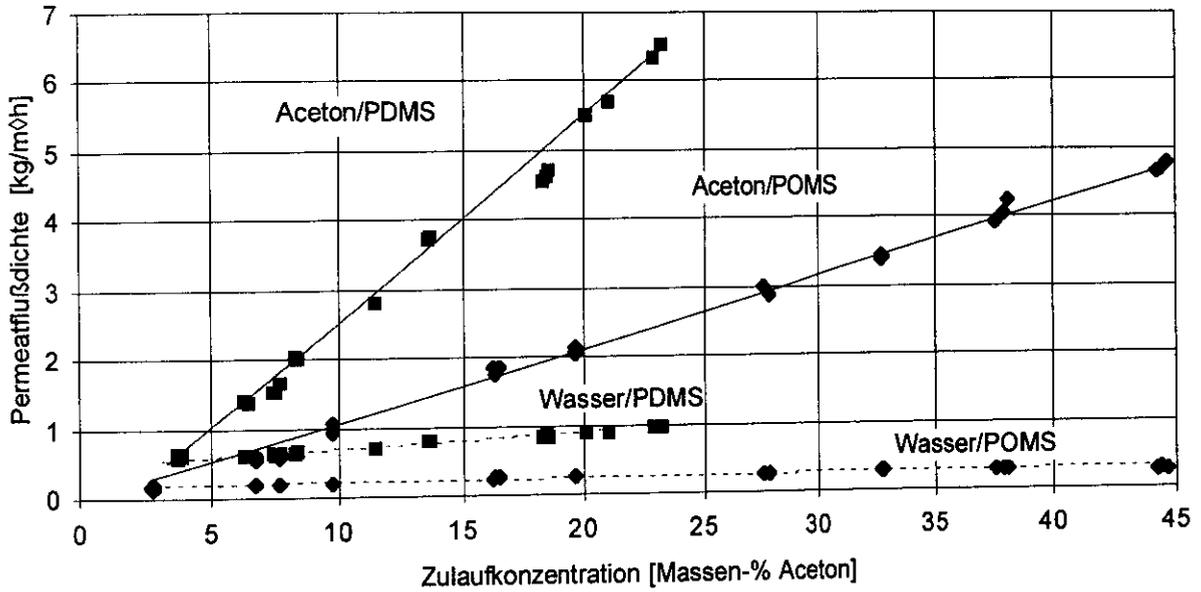


Bild 6.4.2-4: Abhängigkeit der Permeatflußdichte von der Zulaufkonzentration bei einer Zulauftemperatur von 313 K und einem Permeatdruck von 30 mbar

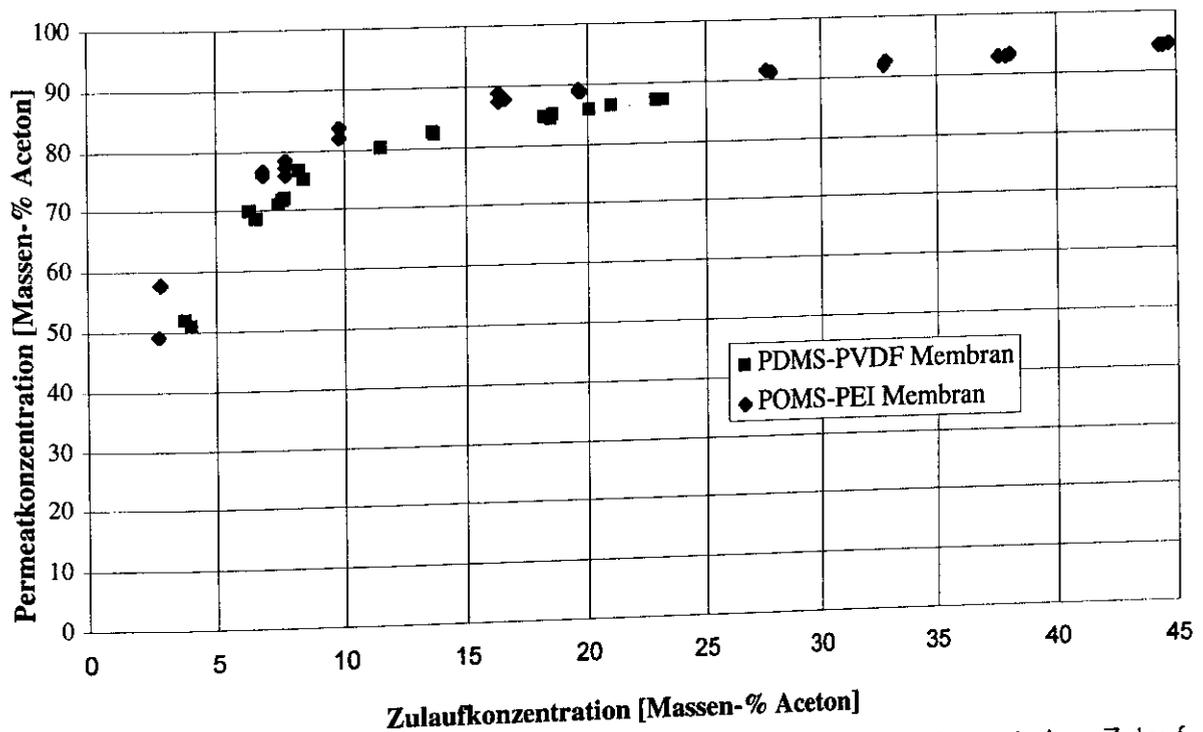


Bild 6.4.2-5: Permeatkonzentration bei Variation der Zulaufkonzentration bei einer Zulauftemperatur von 313 K und einem Permeatdruck von 30 mbar

### 6.4.3 Gas- und Dämpfeseparation

PEI-PDMS- und PVDF-PDMS-Kompositmembranen fanden hauptsächlich bei den Trennaufgaben in der Gas-/Dämpfeseperation Anwendung. Bei den Aktivitäten verlagerte sich der Schwerpunkt von der Abtrennung von Benzindämpfen aus dem Tanklagerumschlag

(Bild 6.4.3-1) auf die Emissionsreduzierung auf Tankstellen und die Lösemittelabtrennung für Anwendungen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie die Behandlung von Erd- und Raffineriegas. Inzwischen hat sich die Membrantechnik in der Abluftbehandlung auf Tanklagern etabliert. 30 Anlagen, die meisten als Kombination von Membranstufe und Druckwechseladsorption, sind gebaut bzw. geordert, so daß dieses Verfahren bei Neuanlagen die am häufigsten eingesetzte Technik ist.

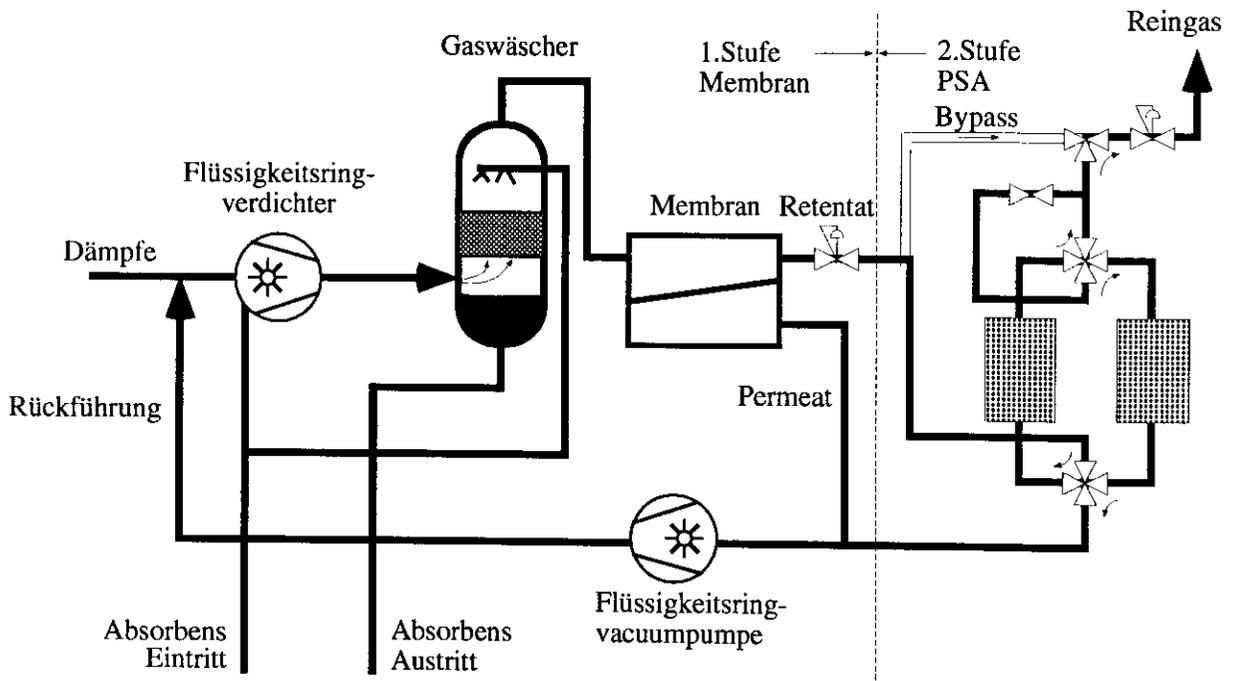


Bild 6.4.3-1: Verfahrensschema einer Dämpferückgewinnungsanlage für Tanklagerablufft

Für Tankstellen wurde eine neue Technik zur Gasrückführung bei der Pkw-Betankung entwickelt (s. Bild 6.4.3-2). Durch die Integration eines Membranmoduls in zentrale Rückführleitungen konnte der Benzindampf-Rückführgrad um 10 bis 15 % gegenüber konventionellen Systemen verbessert werden. Der Rückführgrad von > 90 % wurde 1994 durch den TÜV Rheinland unter Berücksichtigung international genormter Verfahren zertifiziert.

Als Ergänzung der Techniken zur Emissionsreduzierung auf Tankstellen wurde der „vent scrubber“ entwickelt. Hierbei wird ein Membranmodul in den Atmungsast von Lager tanks installiert und die Benzindämpfe aus dem in die Umgebung abgegebenen Luftstrom abgetrennt.

Bei Anwendungen für die chemische und pharmazeutische Industrie werden Membranverfahren als „end of pipe“-Verfahren zur Abluftreinigung eingesetzt. Die Membranen mit selektiver PDMS-Schicht haben für die häufigsten Lösemittel eine Selektivität von > 10 gegenüber Stickstoff (s. Bild 6.4.3-3).

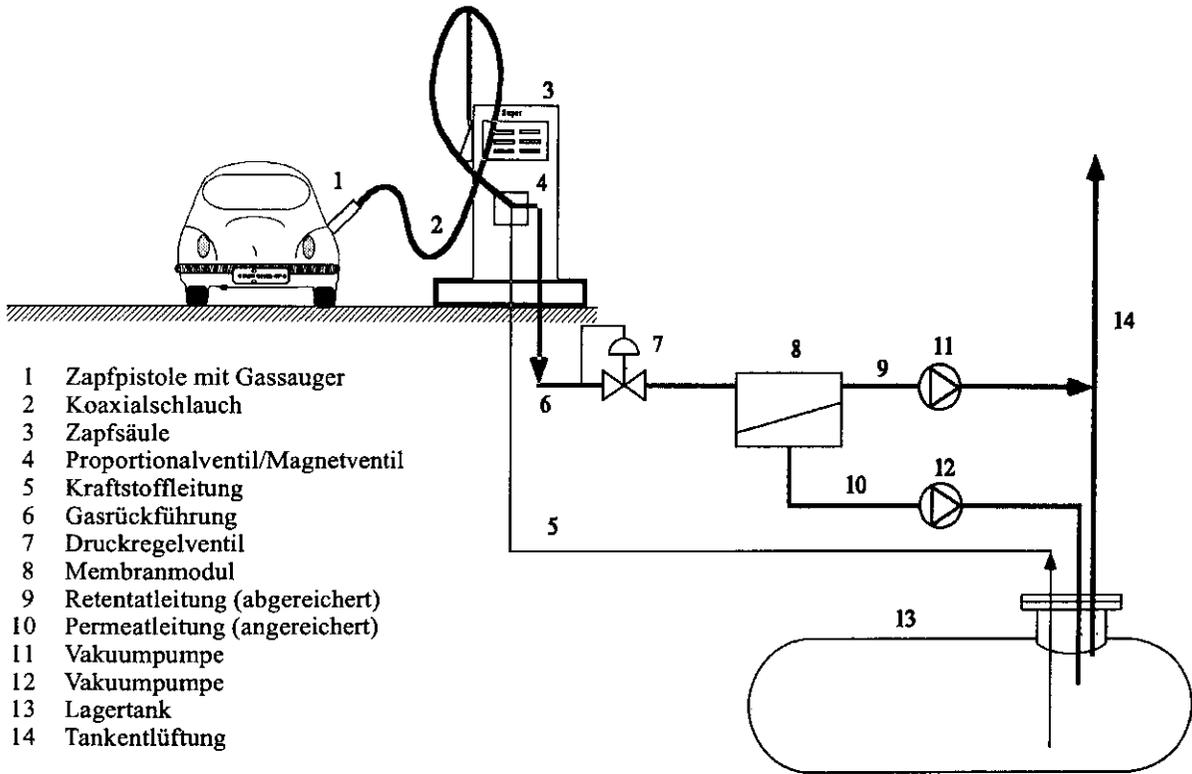


Bild 6.4.3-2: Membrantechnik bei der Gasrückführung bei einer Pkw-Betankung

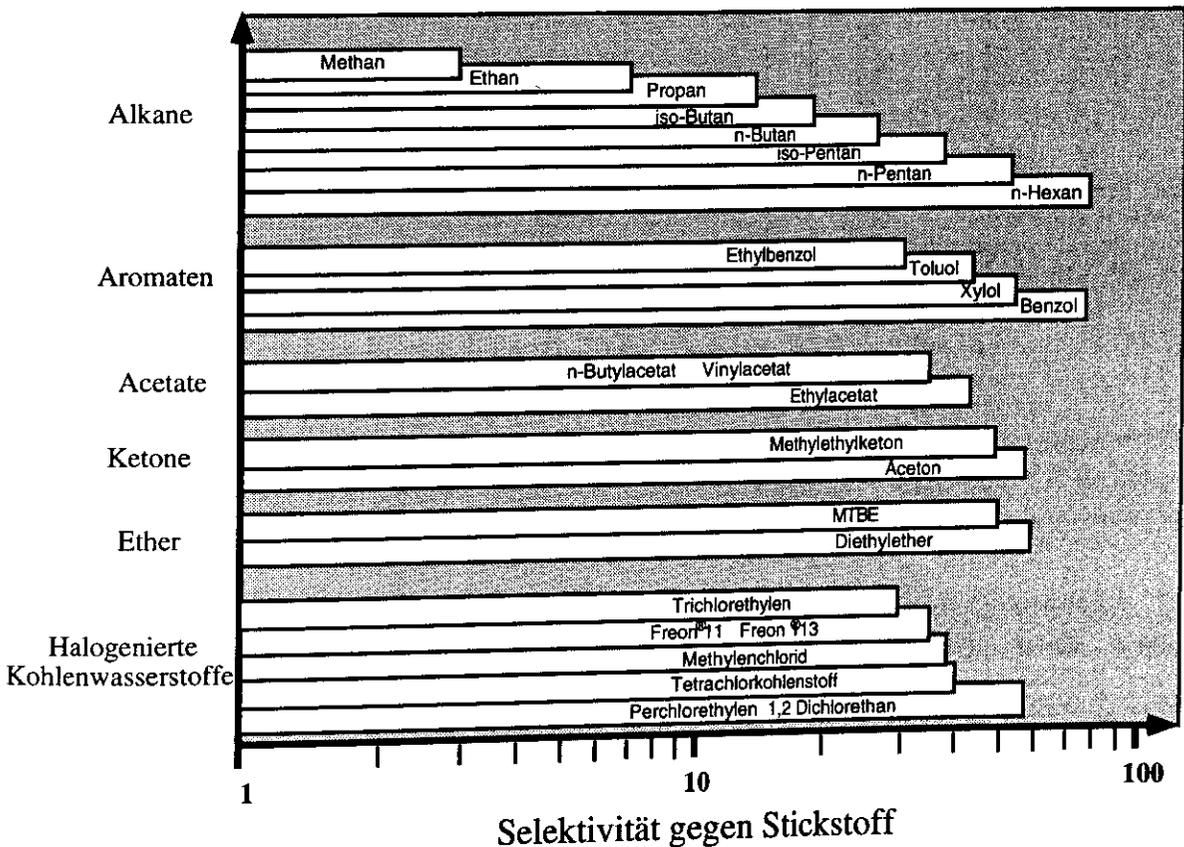


Bild 6.4.3-3: Selektivität einer GKSS-Kompositmembran

Inzwischen sind Anlagen zur Entlastung einer Nachverbrennungsanlage für Abgase, zur Entgasung von Extrudern, zur Regenerierung von Inertgas einer Entgasungsanlage und zur Evakuierung von Trocknern gebaut. Ziel der neueren Aktivitäten ist die Integration von Membranverfahren in Kreislaufprozesse, wobei die für die Prozeßführung störenden Komponenten ausgeschleust werden und ein Trägergas im Kreis gefahren wird.

Membranen werden für die Abtrennung von Benzol, Toluol und Xylol aus der Abluft bei der Bodensanierung eingesetzt (s. Bild 6.4.3-4). Durch eine Membranstufe werden die organischen Dämpfe und Wasserdampf weitgehend abgetrennt. Dies führt zur Entlastung der Feinreinigung durch Aktivkohleadsorption.

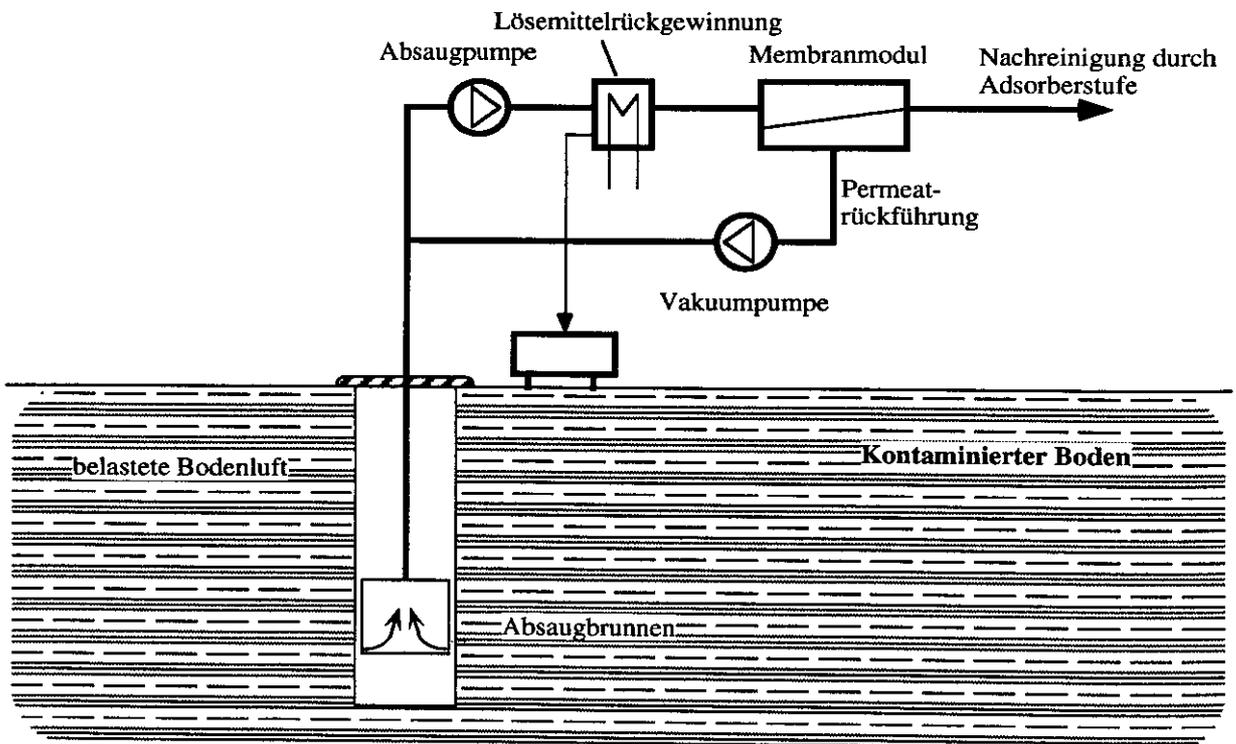


Bild 6.4.3-4: Lösemittelrückgewinnung bei der Bodenluftabsaugung

Eine technische Anlage wurde für 50 m<sup>3</sup>/h Ansaugvolumen ausgelegt. Bei einem Betriebsvakuum von 250 mbar wird die Eingangskonzentration von 3000 mg BTX/m<sup>3</sup> auf 300 mg BTX/m<sup>3</sup> abgereichert.

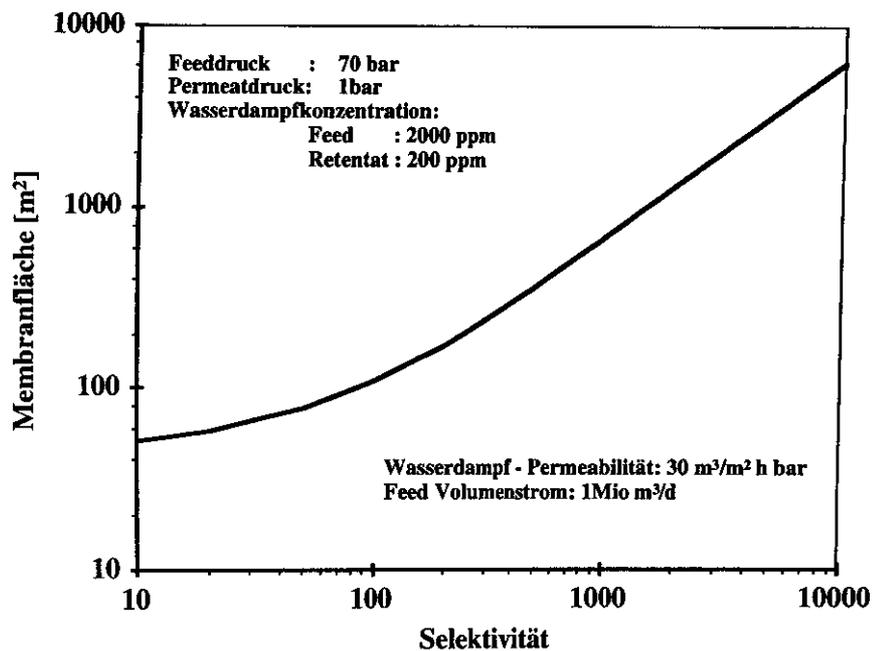
#### 6.4.4 Gaskonditionierung

Bei der Erdgaskonditionierung werden Untersuchungen zur Abtrennung von Wasserdampf und höheren Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Für Wasserdampfanteile schreiben die technischen Regeln die zulässige Konzentration vor, um Korrosion und Hydratbildung zu unterdrücken. Für diese Trennaufgabe wird eine Kompositmembran mit einem Cellulosederivat als selektive Schicht eingesetzt. Durch gezielte Maßnahmen bei der Membran-

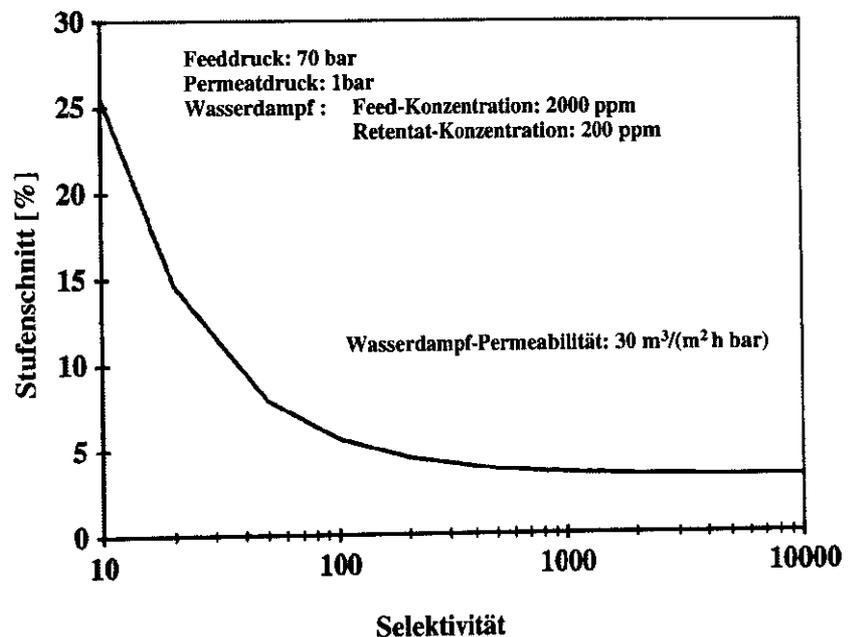
herstellung kann die Methan-/Wasserdampfselektivität in den Bereichen 500 bis 10 000 eingestellt werden. Optimierungsrechnungen haben ergeben, daß bei einer Wasserdampfpermeabilität für einen technischen Einsatz eine Selektivität von 500 bis 2000 ausreichend ist. Höhere Selektivitäten erfordern bei geringfügig niedrigeren Gasverlusten erheblich höhere Membranflächen (s. Bild 6.4.4-1).

Mit Erhöhung der Selektivität  $\alpha$  für das Modellsystem Wasserdampf/Methan sinkt der Stufenschnitt (Ausbeute) besonders stark für  $10 < \alpha < 100$  (Bild 6.4.4-2).

**Bild 6.4.4-1:**  
Membranfläche in  
Abhängigkeit von der  
Membranselektivität  
(Wasserdampf/Methan)



**Bild 6.4.4-2:**  
Stufenschnitt in  
Abhängigkeit von der  
Membranselektivität  
(Wasserdampf/Methan)



Ergänzend zu den Versuchen im Technikum wird 1995 in Kooperation mit einem Ölkonzern ein Feldversuch auf einer Ölplattform durchgeführt. Hierfür wird der Taschenmodul in der Hochdruckversion eingesetzt.

Neben der Erdgasentwässerung ist auch die Druckluftentwässerung als Massenmarkt attraktiv. Entwässerungsmembranen, als Hohlfaden hergestellt, können im Druckbereich bis PN 16 die häufigste Anwendung finden. Untersuchungen für den Einsatz bei geforderten Drucktaupunkten über 0 °C und Drucktaupunkten bis -40 °C wurden durchgeführt. Die Nachteile konventioneller Techniken wie Druckverluste und hohe Spülluftverluste stehen einem niedrigen Gerätepreis gegenüber. Die Einstellung der Wasserdampfselektivität der Membran, die Optimierung der Verfahrensweise – Spülluft oder Vakuumbetrieb – und eine einfache und kostengünstige Modulkonstruktion waren die Optimierungskriterien für eine angestrebte Vermarktung von Membran und Verfahren. Die Membran wurde auf der Achema 94 vorgestellt; für 1995 zeichnet sich eine Industriekooperation mit einem Anlagenhersteller in der Drucklufttechnik ab.

PEI-POMS-Membranen haben gegenüber der Standard-PEI-PDMS-Membran höhere Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe untereinander. Mit dieser Membran wurden Versuche zur Kohlenwasserstofftaupunkteinstellung von Erdgas für die Erdgaskonditionierung zur Pipeline-Einleitung und Heizwerteinstellung für Brenngas von Gasmotoren und -turbinen durchgeführt. In einem ca. 12monatigen Feldversuch wurden in einer Raffinerie in Rotterdam aus einem Gasstrom mit N<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub><sup>+</sup> die C<sub>3</sub><sup>-</sup> bis C<sub>5</sub><sup>+</sup>-Komponenten abgetrennt. Die Rückgewinnungsraten der C<sub>3</sub><sup>+</sup>-Komponenten lagen bei 85 bis 98 %. Die Versuche wurden mit einem 4 m<sup>2</sup>-Modul bei 12 bar Betriebsdruck durchgeführt. Eine Weiterentwicklung der Standard-POMS-Membran ist die POMS-SSM (Sub Surface Membrane). Durch einen verbesserten Verbund von selektiver Schicht und Substrat wird die Membranquellung unterdrückt. Versuche haben gezeigt, daß mit diesem Membrantyp die C<sub>3</sub><sup>-</sup>/C<sub>3</sub><sup>+</sup>-Selektivität noch verbessert werden konnte.

#### 6.4.5 Spezielle Anwendungen

Durch Pertraktion mit Hilfe einer Anionenaustauschermembran wurde Propionsäure aus Fermenterlösungen abgetrennt. Die Verdopplung der Masse dieses Stoffwechselproduktes weist auf eine erhebliche Erhöhung der Zelldichte im Bioreaktor hin.

Die hohe CO<sub>2</sub>-Permeabilität einer Kompositmembran wurde zur Entwicklung eines Membransensors zur kontinuierlichen CO<sub>2</sub>-Messung in Getränken genutzt. Die patentierte Lösung wurde durch den Industriepartner auf der „Brau 94“ in Nürnberg 1994 vorgestellt. Mit Siliconkompositmembranen der GKSS wurde ein 10 m<sup>2</sup>-Modul bestückt und erfolgreich zur O<sub>2</sub>-Anreicherung von 22 auf 33 % in der Atemluft im Tunnelbau in 4000 m Höhe über NN angewendet.

Das GKSS-Forschungszentrum betreibt anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung. Das Programm ist in drei Forschungsschwerpunkte gegliedert:

- Materialforschung,
- Umweltforschung,
- Trenn- und Umwelttechnik.

Das Forschungs- und Entwicklungsprogramm des GKSS-Forschungszentrums ist mit den zuständigen Ministerien des Bundes und der Länder, insbesondere mit dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, abgestimmt und wird in Zusammenarbeit mit der Industrie, den norddeutschen und Berliner Hochschulen sowie anderen Institutionen im In- und Ausland durchgeführt. Die Arbeiten erstrecken sich von grundlegenden Untersuchungen über die Entwicklung neuer Methoden bis zum Bau und zur Erprobung von Pilotanlagen.

Die Ergebnisse des Forschungs- und Entwicklungsprogramms werden veröffentlicht, wozu das vorliegende Exemplar unserer externen Berichte beiträgt.

Das GKSS-Forschungszentrum ist eine GmbH. Ihr Stammkapital wird von der Bundesrepublik Deutschland, den vier Küstenländern, dem Verein der Freunde und Förderer des GKSS-Forschungszentrums Geesthacht e.V. und verschiedenen Unternehmen der Industrie, der Schifffahrt sowie Banken gehalten. Im Forschungszentrum in Geesthacht und der Außenstelle in Teltow sind ca. 800 Mitarbeiter beschäftigt. Die Aufwendungen für das Forschungs- und Entwicklungsprogramm betragen derzeit ca. 125 Mio. DM im Jahr. Sie werden vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (90 %), von den norddeutschen Küstenländern (10 %) sowie dem Land Brandenburg (für Teltow) getragen. Neben dem Forschungs- und Entwicklungsprogramm führt das GKSS-Forschungszentrum Forschungsaufträge durch.

