

# **Temperatur-responsive Polymer- Membranen durch Integration von „Nanoheizkörpern“**

## **Dissertation**

Zu Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

**Aleksandra Martyna Gajda**

geboren am 28.12.1985 in Kattowitz

Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen

**März 2013**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis März 2014 am Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht angefertigt.

Tag der Disputation: 08. September 2014

Gutachter: Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Prof. Dr. Stephan Barcikowski

Vorsitzende: Prof. Dr. Elke Sumfleth



*Je mehr du gedacht, je mehr du getan hast, desto länger hast du gelebt.*

*Immanuel Kant*

## **Danksagungen**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Bereitstellung des interessanten Themas und die stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Ich möchte mich für die wertvollen Anregungen, die gewährten Freiheiten, die weitergehende Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Herrn Prof. Stephan Barcikowski danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Dem gesamten Lehrstuhl für Technische Chemie II möchte ich für die Unterstützung im Alltag der Universität, in technischen Fragen und ihrer Diskussionsbereitschaft, sowie Anregungen danken. Insbesondere danke ich Inge Danielzik, Tobias Kallweit, Claudia Schenk und Roswitha Nordmann-Silberg für ihre Einsatzbereitschaft und geduldige Hilfe. Ich danke meinen Laborpartnern Sven Behnke und Jackelyn Aragon-Gomez für die fachliche Begleitung und das angenehme Arbeitsklima. Für die Zusammenarbeit und den Beitrag zu dieser Arbeit möchte ich mich bei Jens Nelsen, Kristina Evdoshenko, Tianyi Wang und Katharina Kirstein bedanken.

Allen Lektoren dieser Arbeit danke ich für ihre ehrliche Kritik und die damit verbundenen Hilfen und Verbesserungen.

Vor allem möchte ich mich für die Unterstützung und das Verständnis meiner Freunde und meiner Familie während dieser Zeit bedanken. Besonderer Dank gilt meiner Schwester Martyna Gajda und meiner Freundin Melike Bayram, welche mich sowohl in schwierigen Phasen unterstützt haben, als auch an anregenden fachlichen Diskussionen und Ratschlägen beteiligt waren.

Euch möchte ich diese Arbeit widmen.

**Inhaltsverzeichnis**

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
2.1 Magnetfeld-responsive Membranen .....	3
2.2 Membranfunktionalisierung .....	4
2.2.1 Grafting from .....	5
2.3 Stimuli responsive Polymere und Membranen .....	7
2.4 Nanopartikel.....	9
2.4.1 Herstellung .....	9
2.4.2 Dispersionen .....	11
2.4.3 Superparamagnetische Nanopartikel.....	12
2.4.4 Anwendung von superparamagnetischen Nanopartikeln .....	15
<b>3 Zielsetzung und Konzept</b> .....	<b>18</b>
<b>4 Experimentelles</b> .....	<b>21</b>
4.1 Initiatorsynthese.....	21
4.1.1 <i>N</i> -( <i>p</i> -Benzoylbenzyl)- <i>N,N,N</i> -triethylammoniumbromid (BPN).....	21
4.1.2 Kationischer Makroinitiator (MI) .....	21
4.2 Herstellung von Dispersionen .....	22
4.2.1 Ultraschallsonotrode .....	23
4.2.2 Planetenmühle .....	23
4.3 Vorfunktionalisierung .....	24
4.3.1 Oxidation .....	24
4.3.2 Aminierung .....	24
4.4 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikel Immobilisierung auf Membranen .....	25
4.5 Beschichtung der Membranen mit Tetraethylenpentamin, Polyacrylsäure und Polyallylamin.....	25
4.6 Herstellung von Nanopartikel Schichten.....	25
4.7 Stabilität der Immobilisierten Nanopartikel .....	25
4.8 UV initiierte Oberflächenfunktionalisierung mit PNIPAAm .....	25
4.9 Immobilisierung von Nanopartikeln auf PET PNIPAAm Membranen.....	26
4.10 Charakterisierungsmethoden .....	26
4.10.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	26
4.10.2 Elementaranalyse (EA).....	26
4.10.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) .....	26
4.10.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS) .....	27

4.10.5 Zetapotential.....	28
4.10.6 Permporometrie (Permporometrie) .....	29
4.10.7 BET .....	30
4.10.8 Gravimetrische Bestimmung.....	30
4.10.9 Kontaktwinkel .....	31
4.10.10 Elektronenmikroskopie .....	32
4.10.10.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	32
4.10.10.2 Transmissionselektronmikroskopie (TEM) .....	33
4.10.11 Flussmessungen .....	33
4.10.12 Elektromagnetfeldexperimente .....	34
4.10.12.1 Elektromagnetfeldmessungen von Nanopartikel Dispersionen .....	34
4.10.12.2 Elektromagnetfeldmessungen von Nanopartikel Membranen .....	34
<b>5 Ergebnisse.....</b>	<b>36</b>
5.1 Herstellung von MagSilica Dispersionen .....	36
5.1.1 Herstellung von Dispersionen mittels Ultraschallsonotrode.....	36
5.1.2 Herstellung von Dispersionen mittels Ultraschallsonotrode und Zusatz von.....	38
Stabilisatoren .....	38
5.1.3 Herstellung von Dispersionen mittels Planetenmühle .....	38
5.2 Nanopartikelcharakterisierung für Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Kern-Schale Partikel .....	39
5.3 Charakterisierung der Basismembran und der vorfunktionalisierten Membranen .....	42
5.4 Nanopartikelimmobilisierung auf PET 400 Membranen.....	46
5.4.1 Nanopartikelimmobilisierung unter Nanopartikel Mengen- und Methodenvariation .....	46
5.4.2 Nanopartikelimmobilisierung unter Natriumchlorid Zusatz .....	49
5.4.3 Zetapotentialverschiebung der NP Membranen in Abhängigkeit der NP Größe und NaCl Konzentration während des NP Immobilisierungsprozesses.....	57
5.4.4 Erhöhung der Nanopartikelmenge auf der Membran durch Tetraethylenpenamin	60
5.4.5 Erhöhung der Nanopartikelmenge auf der Membran durch Polyelektrolytschichten .....	64
5.5 Nanopartikelimmobilisierung auf PET 800 Membranen mit Polyelektrolytschichten ....	68
zur Erhöhung der Nanopartikelmenge .....	68
5.6 Nanopartikelimmobilisierung auf PET 100/80 Membranen.....	73
5.7 Stabilität der Immobilisierten Nanopartikel .....	78
5.8 PNIPAAm Funktionalisierung von PET Membranen <sup>103</sup> .....	79
5.9 PNIPAAm Funktionalisierung von PET_NP Membranen.....	83
5.9.1 PNIPAAm Funktionalisierung mit dem Initiator BPN .....	83

5.9.2 PNIPAAm Funktionalisierung von NP Tetraethylenpentamin Membranen mit dem Initiator BPN.....	84
5.9.3 PNIPAAm Funktionalisierung mit Polyelektrolytzwischenschichten und dem Initiator BPN <sup>104</sup> .....	85
5.9.4 PNIPAAm Funktionalisierung mit dem kationischen Makroinitiator .....	90
5.9.5 PNIPAAm-Funktionalisierung auf NP PET800 Membranen mit dem Initiator BPN92	
5.10 Immobilisierung von Nanopartikeln auf PET PNIPAAm Membranen .....	93
5.11 Elektromagnetfeldexperimente.....	95
5.11.1 Experimente mit Nanopartikel Dispersionen <sup>105</sup> .....	96
5.11.2 Untersuchung des Flusses im elektromagnetischen Feld der Hybridmembranen .....	97
nur mit Nanopartikeln auf der äußeren Oberfläche .....	97
5.11.2.1 Untersuchung von unterschiedlichen Stromeinstellungen.....	97
5.11.2.2 Untersuchung von unterschiedlichen Frequenzen .....	100
5.11.3 Untersuchung des Flusses im elektromagnetischen Feld der Hybridmembranen .....	101
mit Nanopartikeln auf der gesamten Oberfläche.....	101
5.11.4 Untersuchung der konvektiven Kühlung durch die Einstellung verschiedener... Drücke bei den Flussmessungen .....	102
5.11.5 Langzeitstudie des Flusses im elektromagnetischen Feld .....	105
5.12 Viskositäts- und Quellungseffekt der Membranstruktur im elektromagnetischen ... Feld .....	106
<b>6 Diskussion .....</b>	<b>107</b>
6.1 Herstellung von MagSilica Dispersionen .....	107
6.2 Nanopartikelcharakterisierung von Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	108
6.3 Charakterisierung der Basismembran und der vorfunktionalisierten Membranen .....	109
6.4 Nanopartikelimmobilisierung .....	111
6.4.1 PET_NP 400 Membranen bei unterschiedlichen Bedingungen.....	111
6.4.2 Erhöhung der Nanopartikelmenge auf der Membran durch Zwischenschichten.....	120
6.4.3 PET_NP 800 Membranen.....	123
6.4.4 PET_NP 100/80 Membranen.....	126
6.4.5 Vergleich der Nanopartikel-Immobilisierung bei verschiedenen Membranporengrößen.....	127
6.5 PNIPAAm Funktionalisierung von PET-(NP)-Membranen.....	129
6.6 Immobilisierung von Nanopartikeln auf PNIPAAm Membranen.....	136
6.7 Elektromagnetfeldexperimente mit Nanopartikel-Dispersionen .....	136
6.8 Untersuchung der Permeabilitäten von Hybridmembranen im elektromagnetischen Feld .....	138



6.9	Berechnung der erzeugten Wärme im Membranhybridsystem .....	140
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>	<b>144</b>
<b>8</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>147</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>152</b>
9.1	Liste der verwendeten Chemikalien .....	152
9.2	Spektren und Rasterelektronenspektroskopie Aufnahmen .....	154
9.3	Abbildungsverzeichnis .....	158
9.4	Tabellenverzeichnis .....	163
	Publikationsliste .....	165
	Lebenslauf .....	166

## Zusammenfassung

Membranen haben seit Jahrzehnten einen wichtigen Platz in der Separationstechnologie erlangt. Die Forschung beschränkt sich nicht nur auf die Entwicklung neuer Membranmaterialien, sondern insbesondere auf die Modifizierung der Oberflächeneigenschaften, um bereits vorhandene Membranen zu verbessern und neue Anwendungsfelder zu erschließen. Die Forschung im Bereich der Nanowissenschaft ist dagegen relativ neu. Es beschäftigen sich inzwischen jedoch zahlreiche Forschungsgruppen sehr intensiv mit der Nanotechnologie, da die kleinen Partikel aufgrund ihrer Größe spezielle Eigenschaften aufweisen, welche den Zugang zu vollkommen neuen Technologien eröffnen und zur Verbesserung vieler Materialien in unterschiedlichen Bereichen beitragen. Die Kombination von magnetischen Nanopartikeln (NP) mit Membranen ist relativ neu und weitgehend unerforscht. Durch die Integrierung von Nanopartikeln in Polymermembranen können nicht nur die Membranen hinsichtlich ihrer Leistung und Lebensdauer verbessert, sondern auch neue Funktionalitäten durch die Synergien der Materialien generiert werden.

In dieser Arbeit wurden im ersten Schritt superparamagnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP auf der Oberfläche einer Polyethylenterephthalat-Kernspur-Membran (PET-KS-M; Porengröße: 120 nm, 151 nm, 630 nm, 1501 nm) immobilisiert. Die Spins dieser NP rotieren in einem hochfrequenten Wechsellmagnetfeld und erzeugen dadurch Wärme. Im zweiten Schritt wurde auf diese NP Membran das temperatur-responsive Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) aufgepropft. PNIPAAm ändert in Abhängigkeit der Temperatur seine Struktur, unter 32 °C hat es hydrophile Ketten und über 32 °C kollabiert die Struktur und weist einen hydrophoben Charakter auf. Mit dieser Hybridmembran bestehend aus NP und PNIPAAm gelang es durch ein hochfrequentes Magnetfeld die Membranporengröße von außen lokal zu steuern.

Die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP sind mit einer Schicht Ölsäure, sowie einer Außenschale eines amphiphilen Polymers funktionalisiert und weisen dadurch reaktive Carboxylgruppen auf der Oberfläche auf. Um diese NP kovalent an die PET-KS-M Membran zu binden, wurde die Membran vor der NP Immobilisierung aminiert. Dadurch konnte eine Peptidbindung zwischen NP und Membran generiert werden. Dabei wurde festgestellt, dass erst durch die Zugabe von NaCl zur NP Dispersion die Immobilisierung in den Membranporen ermöglicht wurde, da die NP zuvor nicht in die Poren hinein diffundiert sind. Untersuchungen zeigten, dass eine erfolgreiche NP Immobilisierung auf die äußere und innere Membranoberfläche von der NaCl Konzentration und der NP Größe (15 nm, 25 nm, 40 nm) abhängt. Weiterhin erwiesen sich die NP als stabil auf die Membran immobilisiert. Diese bedeckten die Membranoberfläche nach dem ersten Immobilisierungsschritt in einer dichten, monolagigen Schicht. Um die NP

Menge auf der Membran zu erhöhen und somit eine stärkere Gesamtwärmebildung auf der Membran zu erzeugen, wurden weitere NP Schichten durch Tetraethylenpentamin oder Polymerelektrolyt Zwischenschichten auf die erste NP Schicht immobilisiert.

Die Oberflächenfunktionalisierung der Membran mit PNIPAAm wurde durch photo-initiiertes „grafting from“ durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden die Polymerketten von der Membranoberfläche initiiert. Um Startradikale auf der Membranoberfläche durch UV Strahlung und weiterhin eine erfolgreiche PNIPAAm Funktionalisierung mit einer guten Schaltbarkeit der Poren zu erzeugen, wurde auf die NP Membranen ein anderer Photoinitiator als auf die Basisembran ohne NP adsorbiert. Der für die NP Membranen eingesetzte kationische Makroinitiator wurde gut auf der Membranoberfläche adsorbiert und stellte sich als guter Startradikalbildner durch die auftreffenden UV-Strahlung heraus. Bei Verwendung kleinerer Initiator-moleküle wurde die Strahlung durch die braunen NP adsorbiert und somit die Strahlungsenergie soweit geschwächt, dass keine Radikale erzeugt werden konnten.

Die 40 nm NP zeigten eine stärkere Wärmebildung bei gleichen Magnetfeldeinstellungen, als die 15 nm und 25 nm NP. Außerdem wurde bei der Untersuchung des Wärmebildungseffektes der NP eine unspezifische Erwärmung von Wasser festgestellt. Diese trägt jedoch zur Gesamterwärmung der Membran bei und ist in Zusammenhang mit der NP Wärmebildung als Vorteil für die äußere Steuerung der Porengröße der Hybridmembran anzusehen. Die Erwärmung von Wasser erwies sich als stromabhängig und die Wärmeerzeugung durch die NP als frequenzabhängig. Je höher die eingestellte Stromstärke des Magnetfeldes ist, desto stärker die Wassererwärmung. Analog gilt für die NP, dass die Wärmebildung mit steigender Frequenz stärker ist.

Die Hybridmembranen, deren Oberfläche mit einer Monoschicht von 40 nm großen NP bedeckt ist, erwiesen sich durch ein hochfrequentes Magnetfeld als von außen schaltbar. Dabei konkurriert die Erwärmung des Systems mit der konvektiven Kühlung durch das Einströmen des kalten Feeds in die Membranporen. Durch die konvektive Kühlung konnte ein kleinerer Schalteffekt der NP Membran als durch direkte Erwärmung des Feeds erzielt werden. Um den Effekt der konvektiven Kühlung in Relation zu der Systemerwärmung zu reduzieren, sollten mehr und eventuell größere NP auf die Membran immobilisiert und höhere Frequenzen des Magnetfeldes eingestellt werden.

In dieser Arbeit konnte die Herstellung von schaltbaren NP Polymerhybridmembranen erfolgreich realisiert werden. Weiterhin konnte die Kontrolle der Membranporengröße durch ein hochfrequentes magnetisches Feld und die temperatur-responsiven Eigenschaften des Polymers PNIPAAm deutlich demonstriert werden.

## Abkürzungsverzeichnis

A <sup>-</sup>	Anion
AAS	Atomadsorptionspektroskopie
Abb.	Abbildung
AIBN	Azoisobutyronitril
Am	Aminiert
A <sub>spez</sub>	Spezifische Membranoberfläche
ATRP	Atom transfer Radical Polymerisation
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BP	Benzophenon
BPC	Benzophenoncarbonsäure
BPN	N-(p-benzophenone)-N,N,N-triethylammoniumbromide
BEE-COBr	4-Ethoxy-5-oxo-4,5-diphenylpentanoylbromid
BEE-TH	2-Methacryloxy-N,N,N-trimethyl-ethanaminiumiodide-co-2-methacryloyloxy-ethyl-4-ethoxy-5-oxo-4,5 diphenylpentanoate
DG	Degree of grafting (Funktionalisierungsgrad)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAEMA	2-Dimethylamino-ethyl methacrylate
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EtOH	Ethanol
Fe	Eisen
IEP	Isoelektrischer Punkt
Ges.	Gesamt
Gew%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
K <sup>+</sup>	Kation
KOH	Kaliumhydroxid
h	Stunde
H	Magnetfeld
HEMA	2-Hydroxyethyl methacrylate
hν	Strahlung
LCST	Lower Critical Solution Temperature
M	Membran
MeOH	Methanol
MF	Mikrofiltration
MI	Makriinitiator

## Abkürzungsverzeichnis

---

NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NBS	N-Bromsuccinimid
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
NP	Nanopartikel
Of	Oberfläche
Ox	Oxidiert
PAA	Polyacrylsäure
PAH	Polyallylamin
PET	Polyethylterephthalat
Permporometrie	Permporometrie
PNIPAAm	Poly- <i>N</i> -(Isopropylacrylamid)
ppm	part per million
$\dot{Q}$	Wärmestrom
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SPM	Superparamagnetisch
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronmikroskopie
TEPA	Tetraethylenpentamin
TH	poly(2-methacryloyloxy- <i>N,N,N</i> -trimethylethanaminium iodide-co-2-hydroxy ethyl methacrylate)
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

## 1 Einleitung

Polymermembranen spielen eine zentrale Rolle in zahlreichen Prozessen bei denen die Trennung von Stoffen im Vordergrund steht. Hierzu zählen die Nahrungs- und Pharmaindustrie, Umweltschutz, wie z.B. Wasseraufbereitung und Wasseraufreinigung, aber auch in der Medizin (z.B. Dialyse) finden Membranen eine breite Anwendung. Des Weiteren können Anwendungen, wie zum Beispiel die Reaktion und Trennoperation, durch den Einsatz von Membranreaktoren kombiniert werden und dadurch die Anlagengröße sowie die Investitions- und Betriebskosten reduziert werden.<sup>1,2</sup> Um den Herausforderungen der unterschiedlichen, speziellen Anwendungen gerecht zu werden und die bestehenden Membranprozesse zu optimieren, ist die Oberflächenfunktionalisierung ein unerlässliches Feld in der Membrantechnologie geworden. Es wird differenziert zwischen Adsorptionsmechanismen, direkten chemischen Reaktionen mit dem Membranmaterial und Funktionalisierungen, welche durch chemische Reaktionen auf dem Basismaterial aufbauen (grafting to, grafting from).<sup>3</sup>

Ebenfalls ist das Interesse an der Nanopartikeltechnologie aufgrund der spezifischen Nanopartikeleigenschaften in den letzten Jahren stark gestiegen und zahlreiche Forschungsprojekte beschäftigen sich mit möglichen Anwendungen. Durch die Synergien von (Polymer)membranen und NP können vollkommen neue Funktionalitäten geschaffen und neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. Unter diesem Aspekt können Membranen nicht nur in Hinsicht auf Stabilität, Lebensdauer und Trennselektivität optimiert werden, sondern auch neue Anwendungsbereiche geschaffen werden.

Abhängig vom Nanopartikelmaterial kommt es zu spezifischen optischen, chemischen und magnetischen Eigenschaften.<sup>4</sup> Dabei weisen magnetische Nanopartikel (NP), in Abhängigkeit der Größe und der äußeren Einflüsse, den sogenannten Superparamagnetismus auf. Durch diese spezielle Form des Magnetismus kommt es zur Wärmebildung durch die NP im hochfrequenten magnetischen Wechselfeld.<sup>5</sup> Dieses Phänomen wird bereits in der Medizin<sup>6,7</sup>, in Polymeren<sup>8,9</sup> und Klebstoffen<sup>10,11</sup> ausgenutzt. Eine Anwendung in Kombination mit Membranen ist jedoch neu und im Wesentlichen noch unerforscht. Es ist jedoch anzunehmen, dass neben einer Steigerung der Separationsselektivität auch die Lebensdauer einer Membran durch superparamagnetische Eigenschaften gesteigert werden kann. Aufgrund der Wärmeerzeugung der NP bieten sich Polymerhybridmembranen mit einem integrierten temperatur-responsiven Polymer an. Mit solchen temperatur-sensitiven NP Membranen kann die Trennleistung durch ein von außen angelegtes, hochfrequentes Magnetfeld selektiv gesteuert und erhöht werden. Durch diese

„in situ“ heizbaren Membranen kann auf die Erwärmung des gesamten Feedstroms verzichtet und dadurch eine Senkung der Energie- und Betriebskosten ermöglicht werden.

In dieser Arbeit ist der Fokus auf die Entwicklung eines Modell-Systems für elegante, ferngesteuerte Ventile gerichtet. Für diese „eleganten“ Ventile soll als Grundmaterial eine Polymer-Mikrofiltrationsmembran verwendet werden. Auf diese Membran sollen superparamagnetische NP immobilisiert werden und dieses Hybridsystem anschließend mit dem temperatur-responsiven Polymer Poly-*N*-(Isopropylacrylamid) (PNIPAAm) funktionalisiert werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Magnetfeld-responsive Membranen

Die Membranenstruktur wird in dichte und in poröse Membranen klassifiziert, wobei letzteres weiterhin anhand der Porengröße unterschieden werden. Mikrofiltrationsmembranen weisen die größten Poren mit 0,1 – 10 µm auf. Gefolgt von Ultrafiltrationsmembranen, welchen ein Porendurchmesser von 0,002 – 0,1 µm zugeschrieben wird. Das Trennprinzip dieser porösen Membranen basiert auf dem Größenausschlußprinzip. Der Transport durch die Membran beruht auf der Anlegung eines erhöhten Drucks und der damit erzeugten Differenz des chemischen Potentials und somit auf dem konvektiven Stofftransport durch die Membran. Membranen der Nanofiltration und der Umkehrosmose weisen eine sehr geringe Porengröße auf und werden als „dicht“ bezeichnet. Die Trennung kommt hier durch Konzentrationsgradienten zustande, welche zum diffusiven Stofftransport führt.<sup>12,13,14</sup>

Durch die Immobilisierung oder Einbettung von Nanopartikeln (NP) in Polymermembranen kann die thermische, mechanische oder chemische Stabilität und Trennselektivität aufgrund der speziellen Eigenschaften von NP verbessert werden oder auch neue Funktionalitäten durch Synergien der Materialien erhalten werden. Die Entwicklung von Hybridmembranen mit immobilisierten oder eingebetteten stimulierenden NP ist jedoch relativ neu und viele interessante Möglichkeiten sind noch unerforscht. Die Eigenschaften von stimulierenden NP können etwa durch hochenergetisches Licht oder ein angelegtes Magnetfeld von außen gesteuert und geschaltet werden. Vankelecom et al. nutzten diesen Effekt aus, um die Leistung einer Nanofiltrationsmembran hinsichtlich der Flusserrhöhung bei unverändertem Rückhalt zu verbessern. Durch die Bestrahlung von Gold NP Membranen mit Laserlicht wird das Licht durch die Gold NP in Wärmeenergie umgewandelt und somit der Durchgang durch das Membranmaterial für das zu filtrierende Medium erleichtert.<sup>15,16</sup>

Auch wurde durch Wickramasinghe und Ulbricht et al. gezeigt, dass die Konzentrationspolarisation und damit auch das Membranfouling durch makroskopisches Mixen, welches durch Eisenoxid NP gepropfte flexible gegräftete Polymerketten im niederfrequenten Magnetwechselfeld erzeugt wurde, reduziert wurde (Abb. 2.1).<sup>17,18</sup> Dadurch wird die Einsatzdauer der Membran bei unveränderter Membranleistung erhöht. Mit den gleichen NP gekappten Polymerketten wurde ebenfalls der Fluss durch die Bewegung der Ketten im magnetischen Feld erhöht.<sup>19</sup> In allen genannten Arbeiten wurde die Membranleistung durch die speziellen Stimuluseigenschaften der NP verbessert.



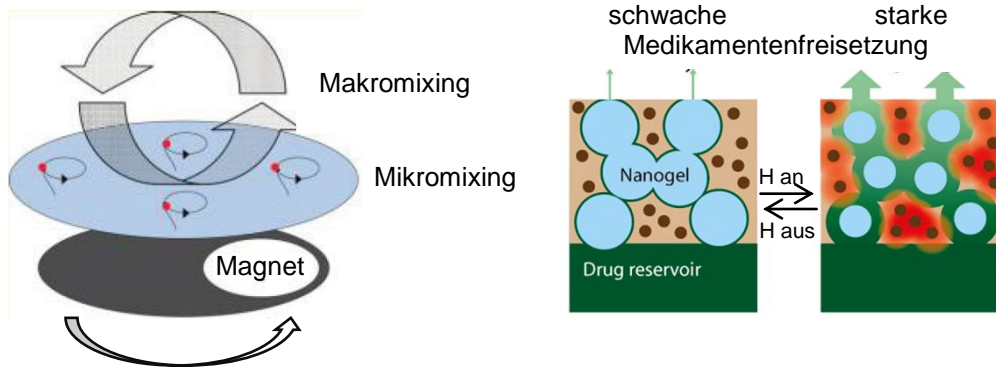


Abbildung 2.1: Mikromixer auf der Membranoberfläche<sup>17</sup> beruhend auf der Brownschen-Relaxation (links) und kontrolliert aktivierte Medikamentenfreisetzung durch eine magnetische Hydrogelmembran beruhend auf der Néel-Relaxation<sup>20</sup> (rechts) durch Anlegung eines Magnetfeldes

Die magnetischen NP Membranen werden aber auch in anderen Bereichen erforscht, wie im mikroelektromechanischen Erfassen (lab-on-a-chip applications)<sup>21</sup> und in medizinischen Anwendungen, wie zum Beispiel in der Krebstherapie, der Magnetresonanztomographie und der Medikamentenzustellung via magnetischer Membrankapseln<sup>22,23</sup> oder magnetischer Liposomen.<sup>24</sup> Als Beispiel zur kontrollierten Medikamentenfreisetzung sei das von Nanokompositmembranen mit eingelagerten thermoresponsiven Nanogelen und superparamagnetischen NP genannt. Um den Medikamentenfluss durch die Membran kontrolliert zu steuern, wurden die Membranporen mit Eisenoxid Nanogelen und PNIPAAm gefüllt. Durch die Anlegung eines äußeren Magnetfeldes wird so eine präzise Medikamentendosis für mehrere Durchgänge von unterschiedlicher Dosierung in Abhängigkeit der Zeit zur Freigabe möglich gemacht (Abb. 2.1). Durch die Anlegung des magnetischen Feldes, und somit durch die Wärmefreigabe der NP, schrumpft das Nanogel aufgrund der Reaktion von PNIPAAm auf die Temperaturerhöhung und das Medikament wird augenblicklich in erhöhter Dosis freigesetzt.<sup>20,25</sup>

## 2.2 Membranfunktionalisierung

Die Untersuchung von Oberflächeneigenschaften in Kombination mit der Membranfunktion ist ein wichtiger Bestandteil der Membrantechnologie. Durch die Oberflächenfunktionalisierung mit Polymeren werden die Eigenschaften des Polymers mit dem Trennmechanismus der Membran kombiniert und Anforderungen für unterschiedliche Anwendungsbereiche geschaffen, ohne dass die Selektivität der Membran beeinflusst wird.<sup>3</sup>  
<sup>26</sup> Durch die Änderung der Oberflächeneigenschaften können Ablagerungen, die während eines Filtrationsprozesses auf der Membranoberfläche entstehen, reduziert werden. Dies bewirkt ein geringeres Membranfouling und somit eine längere Lebensdauer der Membran.<sup>27,28</sup> Zudem kann die Membranstabilität durch die Oberflächenfunktionalisierungen erhöht werden.<sup>29,30</sup> Desweiteren können durch die

Verwendung von stimuli-responsiven Polymeren schaltbare Membranen hergestellt werden. Die Porengröße einer solchen Membran kann durch einen spezifischen Stimulus gesteuert werden, wodurch Substanzen verschiedener Partikelgrößen voneinander getrennt werden.<sup>31,32</sup> Dabei wurden bereits zahlreiche Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung entwickelt, die in direkte chemische Reaktionen am Basismaterial (z.B. durch hochenergetische Strahlung<sup>14</sup>), Adsorptions-/Sorptionsmechanismen (z.B. Entrapment<sup>33,28</sup>, layer by layer<sup>34,35</sup> (Abb. 2.2)) und chemische Reaktionen auf dem Basismaterial (z.B. „grafting to“ und „grafting from“)<sup>36</sup> klassifiziert werden.

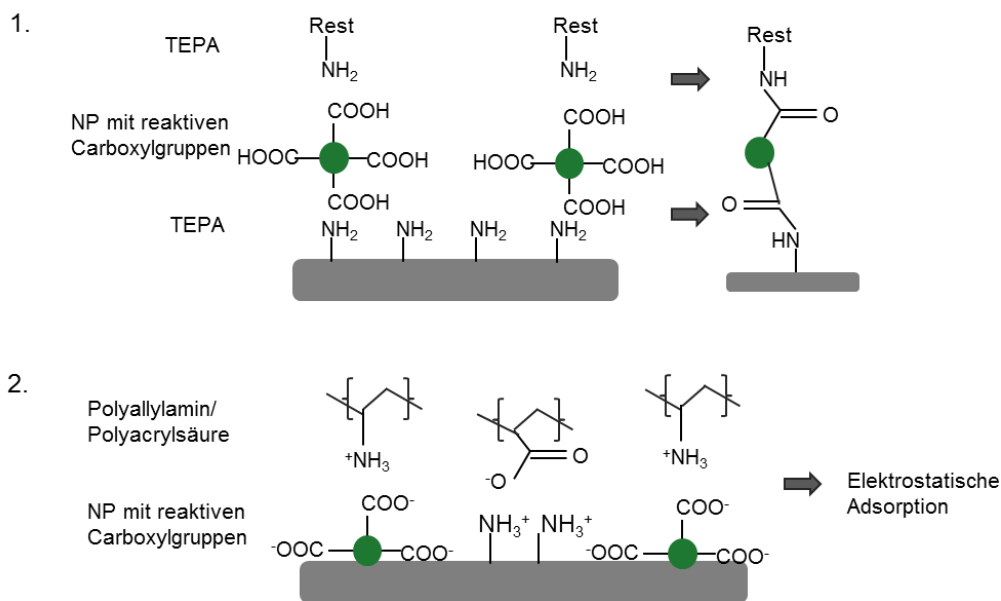


Abbildung 2.2: Darstellung der „layer by layer Technik“ mit NP und TEPA oder einem Polymer 1. Mittels chemischer Bindung (Peptidbindung) 2. Mittels physikalischer Bindung (elektrostatische Adsorption)

In allen Fällen darf weder die Struktur der Membran beschädigt, noch die Trennleistung der Membran herabgesetzt werden. Durch die unterschiedlichen Methoden kann eine Vielzahl verschiedener Substanzen für die Membranfunktionalisierung verwendet werden. Dadurch kann nicht nur Biofouling reduziert werden, sondern auch höhere und neue Membranselektivitäten, kombinierte Trennmechanismen und Membranuntypische Anwendungen, wie zum Beispiel katalytisch aktive Membranen<sup>2</sup> und Membranadsorber<sup>37</sup>, realisiert werden.<sup>38</sup>

### 2.2.1 Grafting from

Als einfache und effektive Methode zur Oberflächenfunktionalisierung mit Polymeren hat sich die „grafting from“ (ausgehend von der Membranoberfläche) Methode erwiesen.<sup>3,39</sup> Im ersten Schritt wird als Polymerisationsstarter ein Initiator auf die Oberfläche chemisch oder physikalisch aufgebracht. Der Initiator kann entweder direkt auf die Membran physikalisch adsorbiert werden oder durch ein sogenanntes „reaktives Beschichten“. Dabei werden auf

die Membranoberfläche Polyelektrolytschichten aufgebracht und der Initiator auf dieser Polymerschicht über elektrostatische Wechselwirkungen fixiert.<sup>40</sup> Im zweiten Schritt wird die Oberfläche mittels Licht hoher Energie oder thermischer Energiezufuhr angeregt und Starterradikale generiert. Bei Anwesenheit des Monomers setzt sich die Polymerisation am Monomer fort (Abb. 2.3).

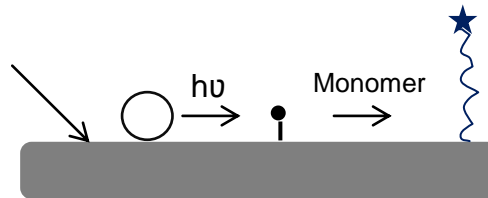


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der UV-initiierten „grafting-from“ Reaktion mit präadsorbierten Initiator

Verwendet man einen Photoinitiator und bestrahlt dann mit UV-Licht wird die Methode Photografting genannt. Dabei wird die Reaktion in Abhängigkeit des eingesetzten Initiators in Typ-I oder Typ-II Reaktion unterschieden. Die Typ-I-Reaktion bezeichnet alle photochemischen Reaktionen, bei denen die Bindung zwischen der Carbonylgruppe und einem  $\alpha$ -Kohlenstoff gebrochen wird. Die Typ-II Reaktion tritt bei Ketonen und Aldehyden auf, welche in  $\gamma$ -Stellung ein Wasserstoffatom besitzen. Diese unimolekulare Radikalgenerierung verläuft unter intramolekularer Wasserstoffverschiebung (Abb. 2.4).<sup>41,42</sup> Bei Bestrahlung des Initiators Benzophenon wird die Carbonylgruppe eines Benzolringes angeregt und ein Wasserstoffatom an der Membranoberfläche abstrahiert. Das generierte Radikal greift das Monomer an und setzt eine Kettenfortpflanzung in Kraft.<sup>26, 43</sup> Die Kettenlänge des gepropften Polymers kann durch die Monomerkonzentration, die Bestrahlungsdauer und die Initiatorwahl beeinflusst werden.

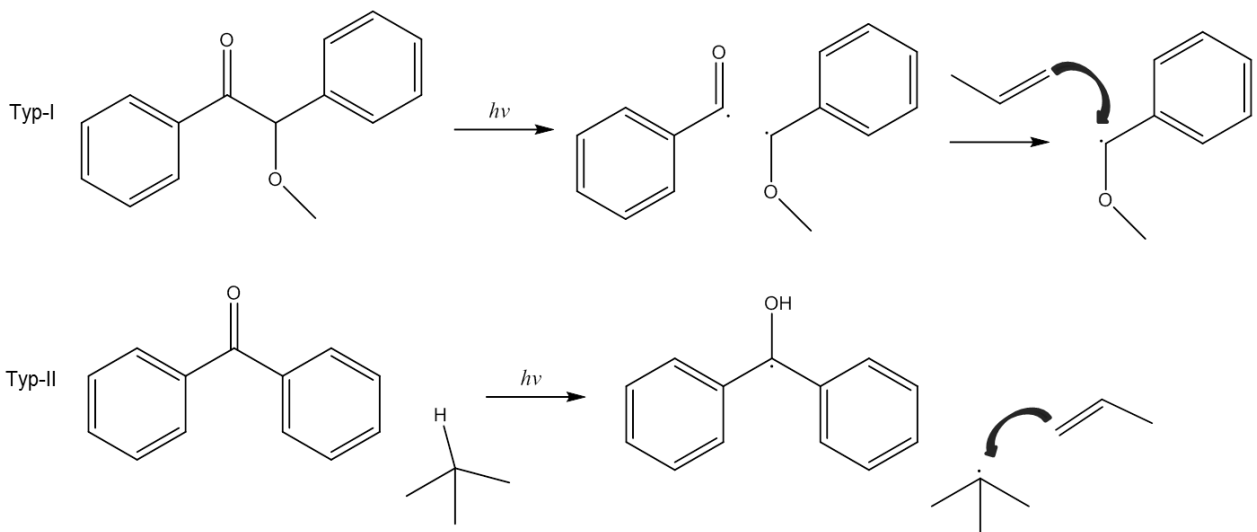


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Radikalgenerierung eines Typ-I und Typ-II Initiators

Als weitere Polymerisationsmethode ist das besser zu kontrollierende „grafting to“ bekannt, bei dem die Polymerketten reaktive Endgruppen aufweisen und von außen auf die Oberfläche gepropft werden. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass durch sterische Hinderung keine hohen Polymerdichten auf die Oberfläche gepropft werden können.<sup>3</sup> Eine ebenfalls gut zu kontrollierende Methode ist die Kombination von „grafting from“ und der Atom Transfer Radical Polymerisation, die auch als „lebende“ Polymerisation bezeichnet wird. Diese wirkt als Kettenreaktion, die zu Polymeren mit definierter Molmasse ohne irreversible Übertragungs- und Abbruchreaktionen führt. Durch den gezielten Zusatz von Abbruchreagenzien wird die Herstellung eines Polymers definierter molarer Masse ermöglicht. Die Polymerisation wird im Prinzip durch das Gleichgewicht zwischen einer relativ kleinen Anzahl wachsender aktiver Moleküle und einer großen Anzahl deaktivierter Moleküle kontrolliert.<sup>38,44</sup>

### **2.3 Stimuli responsive Polymere und Membranen**

Stimuli-responsive Polymere werden als sogenannte „intelligente“ Polymere bezeichnet, die aufgrund eines externen Stimulus ihre Eigenschaften sprunghaft ändern. Die reversible Änderung basiert auf der speziellen Polymerstruktur. In Abhängigkeit der Strukturänderung des Polymers resultiert eine Änderung der Form, der Benetzbarkeit, der optischen oder der mechanischen Eigenschaften als Antwort auf einen Stimulus, wie Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke, Licht oder magnetisches Feld.<sup>45</sup> Dieses Verhalten zeigen die Polymere unabhängig davon, ob sie in Lösung vorliegen oder fest auf einer Oberfläche verankert sind. Die unterschiedlichen Eigenschaften eines Polymers in Abhängigkeit der äußeren Eigenschaften ermöglichen die Anwendung in vielen unterschiedlichen Bereichen und die Kombination von Eigenschaften verschiedener Materialien. Sei es durch die Kombination von einem Basismaterial und dem stimuli-responsiven Polymer oder die Kombination von mehreren stimuli-responsiven Polymeren, wodurch die Anwendungspalette noch erweitert wird.

Das in dieser Arbeit verwendete stimuli-responsive Polymer Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) ist temperaturschaltbar und weist eine untere kritische Lösungstemperatur (engl. Lower Critical Solution Temperatur (LCST)) bei 32 °C auf und damit verbunden sind sprunghafte Eigenschaftsänderungen, wie Löslichkeit, Volumen und Benetzbarkeit. Unter 32 °C ist PNIPAAm hydrophil und demnach wasserlöslich, so dass sich die verankerten PNIPAAm-Ketten an der Oberfläche in einem wässrigen Medium ausstrecken. Über einer Temperatur von 32 °C ist PNIPAAm hydrophob und die PNIPAAm-Ketten kollabieren im wässrigen Medium (Abb. 2.5). Die sprunghafte Eigenschaftsänderung resultiert daraus, dass unter 32 °C PNIPAAm Wasserstoffbrückenbindungen zum Wasser ausbildet und die

Wasser-Moleküle bindet. Außerdem liegen die Isopropylgruppen am PNIPAAm solvatisiert vor. Über 32 °C gehen die PNIPAAm-Ketten aus dem gestreckten Zustand in einen geknäulten Zustand über, weil nun die intramolekularen Wechselwirkungen des Polymers dominieren. Das heißt, dass der Solvatkäfig um die Isopropylgruppen verloren geht und sich mehrere Isopropylgruppen zueinander richten, um möglichst keinen Kontakt zum wässrigen Medium zu haben. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden dabei gebrochen und das Wasser wird frei, wodurch es zu einer Erhöhung der Entropie kommt.<sup>38, 46,45, 47</sup>

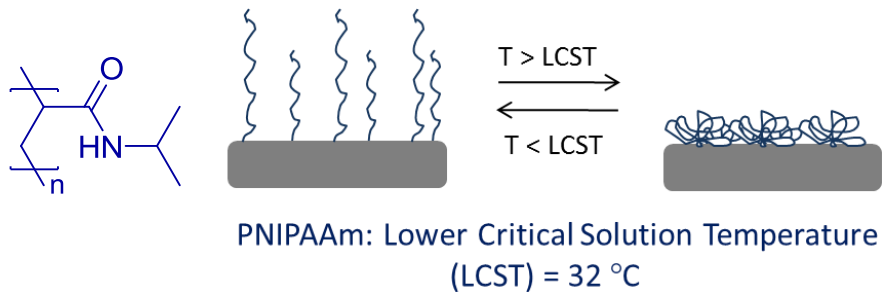


Abbildung 2.5: Struktur und kritischer Phasenübergang von PNIPAAm bei 32 °C

Durch die Funktionalisierung von Membranen mit stimuli-responsiven Polymeren erhält man Membranen die sprunghaft ihre Eigenschaften durch einen externen Stimulus ändern.<sup>48</sup> Dadurch können die Filtrationseigenschaften reversibel verändert und biofouling reduziert werden. *Geismann* et al. konnten bereits zeigen, dass Membranen, funktionalisiert via „grafting from“ mit PNIPAAm durch Temperaturänderung oder mit Polyacrylsäure (PAA) durch pH-Änderung sich wie Ventile mit steuerbarer Porengröße verhalten.<sup>26, 49</sup> Eine Kombination aus PNIPAAm und PAA wurde von *Friebe* et al. als Blockcopolymerie via Atom Transfer Radical Polymerisation auf Membranen aufgebracht und eine selektive Porensteuerung durch Temperatur und/oder pH-Änderung erhalten. Mit diesem System können die Membranporen durch externe Steuerung auf vier Porengrößen geschaltet werden (Abb. 2.6).<sup>50,32</sup> Auch durch stimuli-responsive Polymerhydrogele in Membranporen kann die Porengröße, Selektivität und Fluss durch Temperatur oder pH-Wert gesteuert werden.<sup>51</sup>

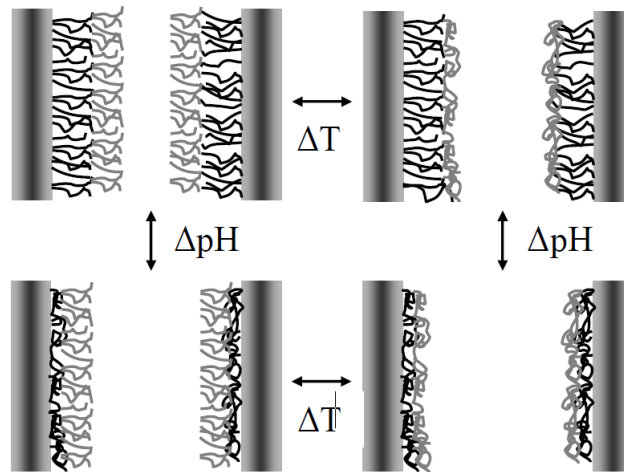


Abbildung 2.6: Darstellung der vier verschiedenen Porengrößen durch Wechsel der Temperatur und/oder pH-Wertes<sup>32</sup>

## 2.4 Nanopartikel

Die genaue Größe in welchem Bereich ein Material als Nanopartikel definiert wird ist noch umstritten. Während einige der Überzeugung sind, dass nur Größen zwischen 1 – 10 nm einen NP beschreiben, definieren andere NP im Größenbereich bis 100 nm oder sogar bis 1000 nm. Fest steht, dass über 1000 nm große Partikel nicht mehr als NP gelten. Die signifikante Eigenschaft, die als Definition für NP gilt, ist ein sehr großer Anteil von Oberflächenatomen im Vergleich zu den inneren Atomen. Daraus, durch Quanteneffekte und Plasmonenresonanzeffekte, resultieren die spezifischen Eigenschaften der kleinen Partikel. Durch die hohe freie Oberflächenenergie sind NP besonders reaktiv. In Abhängigkeit von dem Material resultieren unterschiedliche spezifische Eigenschaften, wie anderes optisches, magnetisches und chemisches Verhalten verglichen mit dem Bulkmaterial.<sup>52,53</sup> Das Verhalten liegt also zwischen dem des Bulkmaterials und dem Atom- beziehungsweise Molekularsystem. Durch die Möglichkeit, durch das spezifische Verhalten der NP, neue synthetische Materialien mit herausragenden Eigenschaften herzustellen und die Funktionsweise bereits bekannter Materialien zu verbessern, hat die Forschung, Entwicklung und Anwendung der Nanotechnologie in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht.<sup>53</sup> Allerdings sind trotz der mittlerweile häufigen Verwendung von NP die Sicherheitsaspekte und das Gefahrenpotential auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit noch unzureichend erforscht.

### 2.4.1 Herstellung

Für die Herstellung von NP gibt es zahlreiche Methoden. Klassifiziert wird die Herstellung in die Erzeugung aus der Flüssigphase, aus der Gasphase und durch die Zerkleinerung. Flüssig- und Gasphasenprozesse basieren beide auf dem schrittweisen Aufbau von NP aus

einzelnen Atomen oder Molekülen. Dadurch kann die NP Größe, Verteilung und Morphologie gut eingestellt werden. Durch Mahlen können auch keramische und metallische NP hergestellt werden, jedoch ist hier keine Steuerung der Partikelmorphologie möglich und es wird eine breite Partikelverteilung erhalten. Die Auswahl des Herstellungsprozesses richtet sich nach den gewünschten Produktionseigenschaften und Mengen.<sup>54</sup> Im Folgenden wird auf einige ausgewählte Herstellungsprozesse von Eisen(oxid)nanopartikeln eingegangen.

Eine einfache und kostengünstige Methode stellt die Mitfällung dar. Bei dieser Methode werden Eisenoxide aus wässriger  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung durch die Zugabe einer Base oder einer leichten Temperaturerhöhung ausgefällt. Die Größe, Form und Zusammensetzung der NP ist vom verwendeten Salz, dem  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  Verhältnis, pH-Wert, Temperatur und der Ionenstärke des Mediums abhängig. Durch die Einstellung der Fällungsbedingungen ist die Partikelqualität vollkommen reproduzierbar.

Eine weitere Methode ist die thermische Zersetzung von metallorganischen Verbindungen, wie Metallacetylacetonaten, Metallkupferonaten und Carbonylen. Die Verbindungen werden in hoch siedenden Lösungsmitteln, welche stabilisierende Tenside enthalten, bei hohen Temperaturen zum entsprechenden Metall zersetzt. In einem zweiten Schritt werden die Metallpartikel durch Zugabe eines milden Oxidationsmittels oxidiert. Auch bei dieser Methode wird die Qualität über die Verhältnisse aller Startreagenzien sowie der Temperatur und Reaktionszeit festgelegt.<sup>5</sup>

Eine neue einfache Methode der NP Herstellung aus Metallen stellt die Laserablation in Flüssigkeiten dar. Hier wird ein Metallstück in einem Lösungsmittel mit einem Laser bestrahlt (Abb. 2.7). Durch die Einstellung der Laserenergie, des Impulses und der Bestrahlungszeit ist es möglich die NP Größe zu kontrollieren. Dennoch besteht durch den noch nicht ganz erklärten Ablationsmechanismus eine geringe Kontrolle über die Partikelgrößenverteilung und die Partikelstruktur. Diese Technik erlaubt die Herstellung von stabilen metallischen NP ohne Zusatz von Stabilisatoren oder Liganden in unterschiedlichen Lösungsmitteln.<sup>55,56,57</sup>

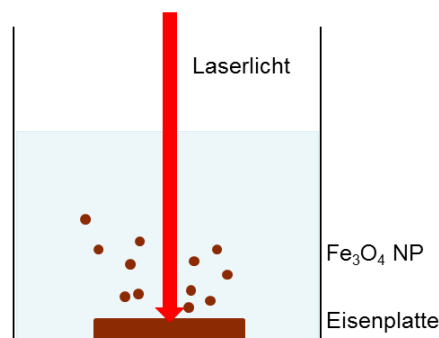


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der NP Herstellung mittels Laserablation aus einer Eisenplatte

Da NP agglomerieren können (je kleiner die Teilchen, desto schneller tritt die Agglomeration der Partikel ein) findet im direkten Anschluss an die NP Herstellung die Stabilisierung und der Schutz vor unerwünschter Reaktivität statt. Um die Partikelstabilität zu gewährleisten ist die Methode der Wahl die Beschichtung der NP mit organischen Polymeren oder Tensiden sowie mit anorganischen Materialien, wie Silicaten, Kohlenstoff oder Edelmetallen.<sup>5</sup> Diese Schutzschalen bieten nicht nur den NP Stabilität, sondern führen durch ihre unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Eigenschaften zu einer Verbreiterung des Anwendungsspektrums.

### **2.4.2 Dispersionen**

Für viele Anwendungen müssen die NP als Dispersion vorliegen. Damit ist eine feine, gleichmäßige und stabile Kollodialverteilung in einem flüssigen Medium gemeint. Durch die hohe Reaktivität der NP aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie ist die Dispersionsherstellung in der Praxis jedoch eine Herausforderung. Die Stabilität der Dispersion wird durch die Balance von Anziehungs- und Abstoßungskräften der Partikel bestimmt. Wenn die Abstoßungskraft die Anziehungskraft überwiegt, wird eine stabile Dispersion erhalten. Bei umgekehrtem Kräfteverhältnis kommt es zur Agglomeration der Partikel.<sup>58</sup> Die Balance zwischen den beiden Kräften ist nicht einfach einzustellen und kann über die Zugabe von Elektrolyten (Salze) oder durch Einführung von äußerer Energie beeinflusst werden. Wie viel des Elektrolyten oder der Energie zugeführt werden muss, um stabile Dispersionen zu erhalten, hängt von der jeweiligen Partikelgröße, dem Material, der Oberflächenfunktionalisierung, der Temperatur und dem Dispersanten ab.

Die Stabilität von Dispersionen durch die Wechselwirkung der elektrostatischen Kräfte wird mit der DLVO-Theorie (Derjagin Landau Verwey Overbeek) beschrieben. Diese geht von einer umgebenden elektrochemischen Doppelschicht der NP aus. Das NP adsorbiert entweder negativ oder positiv geladene Ionen, welche eine starre Schicht um das NP bilden. Um die starre Schicht wird eine diffuse Schicht aus den jeweils entgegengesetzten Ladungen gebildet. Dabei kommt es zur Wechselwirkung zwischen den Abstoßungskräften der Schichten gleicher Ladungen, welche für die Stabilität der Dispersionen verantwortlich sind, und der Anziehungskräften (Van-der-Waals-Kräften) zwischen den Partikeln. Je kleiner die Doppelschicht, desto kleiner der Abstand zwischen den NP und desto stärker wirken die Anziehungskräfte zwischen den NP. Wenn die Anziehungskräfte die Abstoßungskräften überwiegen kommt es zur Agglomeration.<sup>58</sup>



Dispersionen können durch Zugabe von elektrostatischen oder sterischen Dispersanten stabilisiert werden.<sup>59,60</sup> Elektrostatische Dispersanten lagern sich an die NP an und erhöhen die Ladungsdichte. Bei mäßiger Ladungsdichte kommt es zur Abstoßung der NP, bei zu hoher Ladungsdichte wird der Abstand zwischen den NP reduziert und es kommt zur Agglomeration.

Sterische Dispersanten (Polymere)<sup>61</sup> adsorbieren an die NP und sorgen so für Abstand zwischen den NP. Durch zu niedrige Konzentration des Dispersanten kann ein Dispersantenteilchen an der Oberfläche mehrerer NP adsorbieren und so zu der sogenannten Überbrückungsagglomeration führen. Bei hoher Konzentration kann es passieren, dass die Struktur des Dispersanten kollabiert und nicht mehr vollständig die NP Oberfläche bedeckt wodurch sich die NP ungehindert nahe kommen und agglomerieren können. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration wird die Möglichkeit der NP Annäherung, durch viele kollabierte Teilchen, reduziert. Bei einer mäßig eingestellten Konzentration adsorbiert der Dispersant gleichmäßig an der NP Oberfläche und stabilisiert sterisch gut die NP Dispersion (Abb. 2.8).<sup>58</sup> Zur idealen Stabilisierung muss also nicht nur die geeignete Wahl des Dispersanten getroffen werden, sondern auch eine definierte Konzentration eingestellt werden.

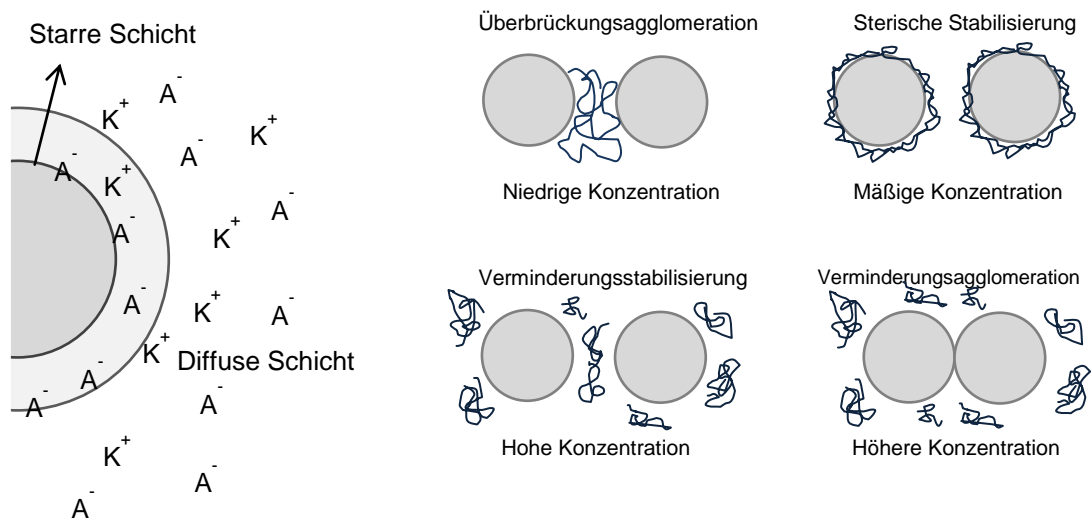


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht (links) und modellhafte Repräsentation der Konzentrationsabhängigkeit der sterischen Dispersionsstabilisierung (rechts)<sup>58</sup>

### 2.4.3 Superparamagnetische Nanopartikel

Die charakteristische Eigenschaft von superparamagnetischen NP (SPM NP) ist, dass sie sich bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes wie ein Nichtmagnet verhalten. Die Magnetisierung tritt nur innerhalb eines magnetischen Feldes ein.<sup>62</sup> Dies ist möglich, weil NP eine einzelne magnetische Domäne, mit Spins in eine Richtung ausgerichtet, besitzen. Diese

Domäne verhält sich wie ein riesiges magnetisches Atom, welches schnell auf ein angelegtes magnetisches Feld reagiert (Finite-size Effekt). Dadurch können die Spins, also die einzelnen Spindomänen, frei in einem magnetischen Wechselfeld rotieren. Ferromagnetische Partikel des gleichen Materials mit Durchmessern über 100 nm verhalten sich dagegen wie permanente Magnete. Wenn sie einmal unter dem Einfluss eines Magneten standen, bleibt die Magnetisierung auch bei der Abwesenheit des Feldes bestehen (z.B. Kühlschrankmagneten). Dies ist bedingt durch die Multidomänenstruktur, in der gleich gerichtete Spins durch Domänenwände (Blochwände)<sup>5</sup> getrennt werden. Bei Anlegung eines Magnetfeldes überwiegt die Magnetisierungsenergie die Blochwandenergie, so dass eine Domäne vergrößert wird, also sich alle Spins zum Magnetfeld ausrichten. Nach der Deaktivierung des magnetischen Feldes bleiben alle Spins durch elektrostatische Stabilisierung zur gleichen Richtung ausgerichtet (Abb. 2.9).

Des Weiteren werden die magnetischen Eigenschaften der NP durch Oberflächeneffekte beeinflusst. Durch die hohe Anzahl von Oberflächenatomen kommt diesen eine hohe Bedeutung zu. Die Oberflächeneffekte und die Oberflächenbeschichtung sind bei der Betrachtung des magnetischen Verhaltens von NP nicht zu vernachlässigen.<sup>4,5,52</sup>

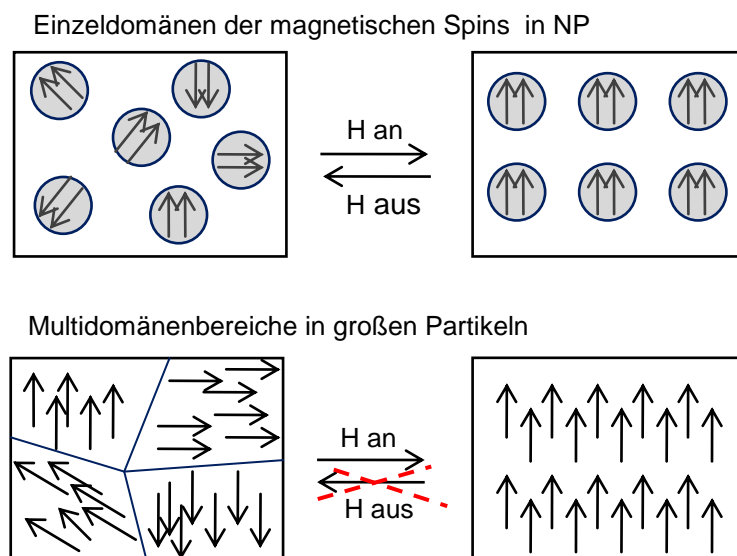


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Domänenbildung in magnetischen NP und in größeren Partikeln gleichen Materials

Durch die Möglichkeit der freien Spinrotation im magnetischen Feld können die magnetischen NP in Abhängigkeit der Magnetfeldbedingungen und ihrer Größe Wärme erzeugen. Im hochfrequenten, magnetischen Wechselfeld wird eine schnelle Rotationsbewegung der Spins hervorgerufen und dadurch Wärme generiert. Je höher die Frequenz, desto schneller die Rotation und desto größer die Wärmeentwicklung. Diese innere Magnetisierung (Ausrichtung des Spins zum magnetischen Feld) wird als Néel-

Relaxation bezeichnet und tritt bei Frequenzen größer 200 kHz auf. Die Néel-Relaxation konkurriert mit der Brownschen-Relaxation, der äußeren Magnetisierung (Ausrichtung des gesamten NP zum magnetischen Feld), welche eine Bewegung des ganzen Partikels hervorruft (Abb. 2.10).<sup>63</sup> Sehr kleine Partikel, in Abhängigkeit von Kern als auch Gesamtgröße folgen der Brownschen Relaxation und rotieren vollständig in einem niederfrequenten magnetischen Feld (< 25 Hz). Für größere NP wird die Partikelrotation durch das höhere Volumen erschwert, so dass die Néel-Relaxation bevorzugt wird. Eine Balance der beiden Effekte wird neben der Partikelgröße und der Frequenz auch von der Viskosität des NP umgebenden Mediums bestimmt. Durch eine hohe Viskosität wird die Brownsche-Relaxation erschwert.<sup>6,64, 65</sup>

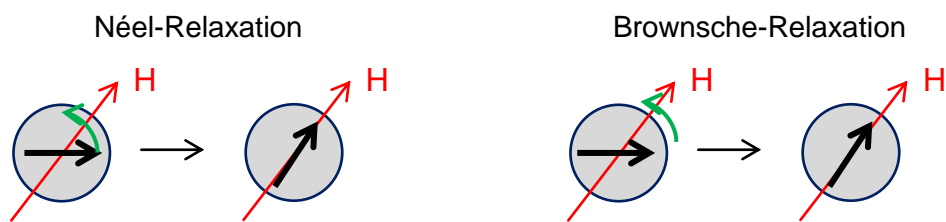


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Néel-Mechanismus (links) und des Brownschen-Mechanismus (rechts)

In einem realistischen System dominiert der schnellere Prozess die magnetischen Eigenschaften. Die Relaxationszeiten, unter Vernachlässigung der eingestellten Magnetfeldfrequenz, der Néel-Relaxation ( $\tau_N$ ) und der Brownschen-Relaxation ( $\tau_B$ ) werden wie folgt berechnet:<sup>64</sup>

$$(1) \quad \tau_N = \tau_0 * e\left(\frac{K_{eff} \frac{4}{3}\pi r^3}{K_B T}\right) \qquad (2) \quad \tau_B = \frac{4 \pi \eta * r^3}{K_B T}$$

$K_{eff}$  = Anisotropie Konstante des kristallinen magnetischen Materials

$R$  = Radius des NP

$\eta$  = Viskosität des NP umgebenden Mediums

$K_B$  = Boltzmannkonstante

$T$  = Temperatur

Neben Eisen haben auch andere ferromagnetische Materialien im Nanometerbereich superparamagnetische Eigenschaften. Eisen ist jedoch das am meisten verwendete Material, da es ein wesentlich größeres magnetisches Moment als andere Elemente aufweist. Dadurch sind die speziellen superparamagnetischen Eigenschaften am stärksten ausgeprägt. Der größte Nachteil von Eisen ist die leichte Oxidierbarkeit durch Luft und Wasser, wodurch die Fe NP immer mit einer Schutzhülle aus Polymeren oder einer oxidischen Schale versehen werden müssen. In Tabelle 1 ist die Sättigungsmagnetisierung

$\sigma_s$  bei 0 K und die geschätzte maximale NP Größe, zur Eindomänenbildung  $D_{NG}$ , gezeigt.<sup>5, 52</sup>

Tabelle 2.1: Sättigungsmagnetisierung und geschätzte Größe einer einzelnen Domäne für verschiedene Elemente bzw. Verbindungen

Element	$\sigma_s$ [A m <sup>2</sup> /kg] <sup>52</sup>	$D_{NG}$ [nm] <sup>5</sup>
Fe	222	15
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	--	128
Co	162	15
Ni	57	55

#### 2.4.4 Anwendung von superparamagnetischen Nanopartikeln

Neben der Verwendung von SPM NP in der Membrantechnologie (Kapitel 2.1) werden diese aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften in zahlreichen anderen Bereichen eingesetzt. Viele Bereiche nutzen vor allem die Néel-Relaxation der SPM NP aus. Durch die Einlagerung von Eisenoxid NP in Formgedächtnispolymere kann die Polymerform durch induktive Erwärmung im magnetischen Feld, bei einer Frequenz von 258 kHz und höher, von außen verändert werden.<sup>8,9,66</sup> Formgedächtnispolymere können ihre permanente Form bei Temperaturänderung nach Überquerung der sogenannten Übergangstemperatur in eine temporäre Form ändern. Dies geschieht meist durch Temperaturerhöhung. Nach Abkühlung des Polymers wird die permanente Form wieder eingestellt (Abb. 2.11). Formgedächtnispolymere können in der Medizin, zum Beispiel als chirurgische Fäden zur Wundbehandlung oder als kompakte Implantate verwendet werden.<sup>67</sup>

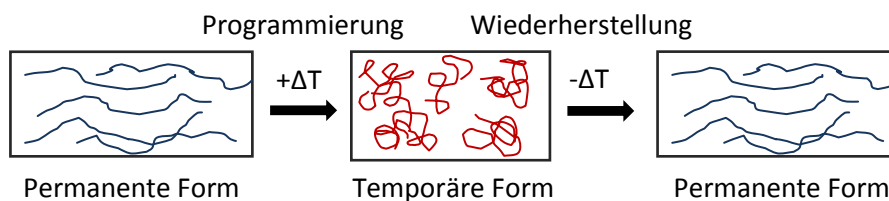


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Formgedächtniseffektes<sup>66</sup>

Ebenfalls werden SPM NP in Klebern dispergiert, um eine schnellere Aushärtung, eine Erhöhung des Härtegrades sowie der Klebefestigkeit zu ermöglichen. Durch die „in situ“ Erwärmung des Klebers können auch temperaturempfindliche Materialien schnell und effizient verklebt werden. Der im Magnetfeld flüssige Kleber wird auf die zu verklebende Fläche aufgetragen und härtet bei Entfernung des Magnetfeldes schnell aus. Einen immensen Vorteil bietet ein SPM NP Kleber durch die Möglichkeit der Entklebung von

schlecht verklebten Teilen. Unter Einwirkung von Wärme durch die NP verflüssigt sich der Kleber und die Teile können neu positioniert und verklebt werden.<sup>10,11</sup>

Verstärkt findet die Forschung von SPM NP in biomedizinischen Anwendungen statt.<sup>7</sup> Bei der therapeutischen Hyperthermie werden SPM NP in das kranke Gewebe, meist durch direkte Injektion, eingebracht. Durch die Anregung der NP im hochfrequenten magnetischen Wechselfeld wird durch diese in das kranke Gewebe viel Wärme freigesetzt (Abb. 2.11). Es werden Temperaturen über 42 °C erreicht, was zur Zerstörung des kranken Gewebes führt. Durch Kontrolle der Frequenz, der Induktionsdauer und der Menge des kranken Gewebes wird die Temperatur so gesteuert, dass keine oder eine sehr geringe Beeinträchtigung des umgebenden gesunden Gewebes stattfindet. Besonderes Interesse findet diese Methode in der Tumorbehandlung.<sup>68</sup> Dabei haben sich Eisenoxid NP als beste SPM NP bewährt. Diese sind biodegradierbar, chemisch stabil, reagieren stark auf ein magnetisches Feld und dienen bei gewählter Beschichtung zur Diagnosestellung als Kontrastwirkstoff in der Magnetresonanzbildgebung (magnetic resonanz imaging<sup>69</sup> (MRI)).<sup>70,71</sup> Ein großer Vorteil ist, dass die Nebenwirkungen, im Vergleich zu den konventionellen Methoden, sehr gering sind.

Eine weitere vielversprechende Anwendung von SPM NP ist die lokale Medikamentenzustellung.<sup>72,73,74</sup> Dabei wird der Wirkstoff an das NP gebunden und direkt in den zu therapierenden Körperbereich injiziert oder durch Magnetfeldgradienten an diese Stelle geleitet. Der Wirkstoff wird freigesetzt und nach abgeschlossener Therapie wieder über Magnetfeldgradienten aus dem Körper entfernt (Abb. 2.12). Bei dieser Form der Medikamentenzustellung ist die Kontrolle der lokalen Freigabe von einer hohen Wirkstoffkonzentration möglich, ohne dabei andere Teile des Körpers zu schädigen und Nebenwirkungen hervorzurufen.<sup>62</sup> Weiterhin kann durch die lokale Zustellung die Wirkstoffdosis reduziert werden. Dennoch müssen vor dem Einsatz des Verfahrens in der Medizin Fragen der Biokompatibilität der NP Beschichtungen, der Bindung des Wirkstoffes und physiologische Parameter geklärt werden.<sup>5</sup>

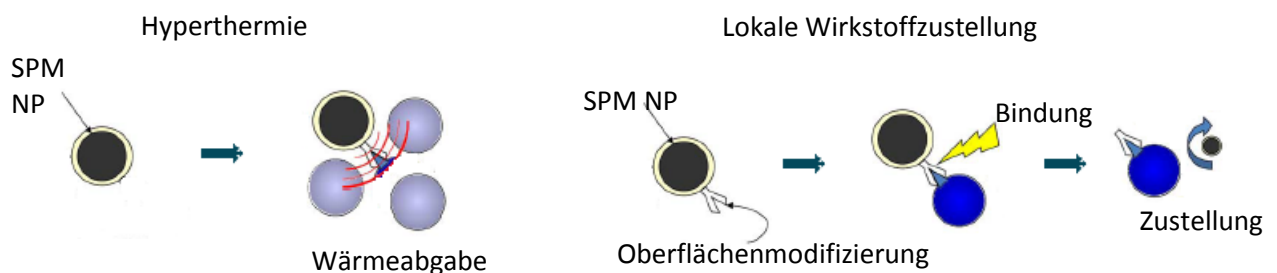


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Mechanismus der Hyperthermie und der lokalen Wirkstoffzustellung bei Verwendung von SPM NP<sup>6</sup>

Auch in der Katalysator-technik findet eine Prozessoptimierung und Neuentwicklung von Katalysatoren mit magnetischen NP statt. Hier wird der Effekt der Brownschen-Relaxation der NP genutzt. Durch die Immobilisierung von Katalysatoren auf SPM NP können diese einfach durch ein magnetisches Feld aus einem quasi-homogenen System zurückgewonnen werden. Dies ist eine deutlich einfachere und sauberere Methode im Vergleich zu konventionellen Trennungsmethoden wie der Filtration und der Zentrifugation. Ebenfalls findet eine Katalysatorentwicklung mit magnetischem Kern und katalytisch aktiver Schale statt. Der magnetische Kern wirkt dann zur Wiedergewinnung des Katalysators und zur Lenkung des Katalysators zur gewünschten Stelle und die Schale als katalytisch aktives Material.<sup>5</sup> Die Herstellung von magnetisch wiedergewinnbaren Katalysatoren wurde von *Schüth et al.* präsentiert.<sup>75,76</sup>

### 3 Zielsetzung und Konzept

Das Ziel dieser Arbeit ist es ein von außen schaltbares Membransystem zu entwickeln. Hierzu sollen magnetische NP Polymerhybridmembranen im Bereich der Mikrofiltration (siehe Kapitel 2.1) hergestellt werden. Dabei steht zunächst eine stabile Immobilisierung der NP mit definierter Verteilung auf der äußeren und inneren Membranoberfläche im Vordergrund. In Kombination mit einem temperatur-responsiven Polymer soll in diesem lokal beheizbaren System nachgewiesen werden, dass sich die Trennleistung von außen steuern lässt. Weiterhin sollen die besten Bedingungen aus NP Größe und den äußeren Einflüssen, in Hinsicht auf eine effiziente NP Wärmeentwicklung, herausgearbeitet werden (Abb. 3.1).



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Wärmefreigebe über die NP und daraus resultierende Kollabierung der PNIPAAm-Ketten

Für die Entwicklung der Polymerhybridmembranen sollen Polyethylenterephthalat-Kernspur-Mikrofiltrationsmembranen (PET-MF) verwendet werden. Der Vorteil dieser Membranen besteht in einer gleichmäßigen Porenstruktur, einer geringen Porosität und zylindrischen Poren.

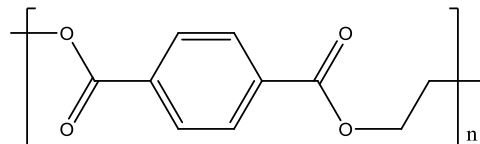


Abbildung 3.2: Polyethylenterephthalat

Polyethylenterephthalatmembranen weisen etwa 50:50 % Carboxyl- und Hydroxylgruppen auf. Um die Dichte der reaktiven Carboxylgruppen zu erhöhen, werden die Hydroxylgruppen der Membranen im ersten Schritt mit Kaliumpermanganat oxidiert. Im zweiten Schritt werden die Membranen mit Tetraethylpentamin (TEPA) aminiert (Abb. 3.3). Nach der Funktionalisierung mit TEPA können die Aminogruppen auf der Oberfläche für eine stabile, kovalente Bindung zwischen Membran und NP genutzt werden.

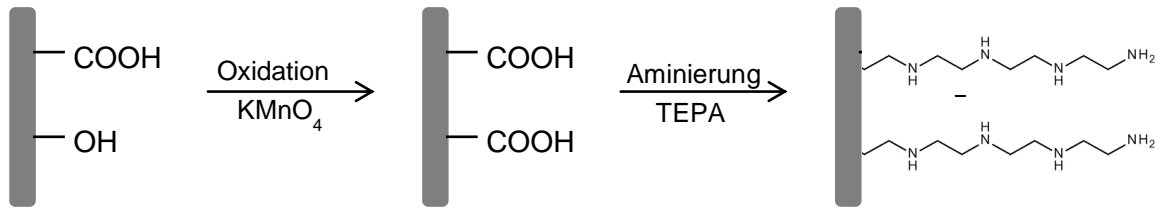


Abbildung 3.3: Darstellung der Funktionalgruppenänderung nach der Funktionalisierung auf der Membranoberfläche

Als superparamagnetische NP sollen Fe-basierte NP als wärmefreisetzendes Medium im magnetischen Feld auf die Membran immobilisiert werden. Dafür sollen zum einen kommerziell erhältliche Dispersionen aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verwendet werden. Die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Partikel sind nach Angabe des Herstellers mit einer 2 nm dicken Ölsäuremonoschicht und als äußere Schale mit einem amphiphilen Polymer, welches reaktive Carboxylsäuregruppen auf der NP Oberfläche zur Verfügung stellt, funktionalisiert. Aufgrund der Carboxylgruppen auf der NP Oberfläche und der Aminogruppen auf der Membranoberfläche kann durch Zugabe von Aktivierungsreagenzien eine Peptidbindung generiert werden (Abb. 3.4). Die Immobilisierung der NP auf der Membran ist somit durch eine stabile Bindung umgesetzt. Außerdem sollen zweitens Dispersionen aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NP, welche von SiO<sub>2</sub> umhüllt sind (MagSilica), hergestellt werden und diese über eine Silylierung stabil an die Membran gebunden werden.

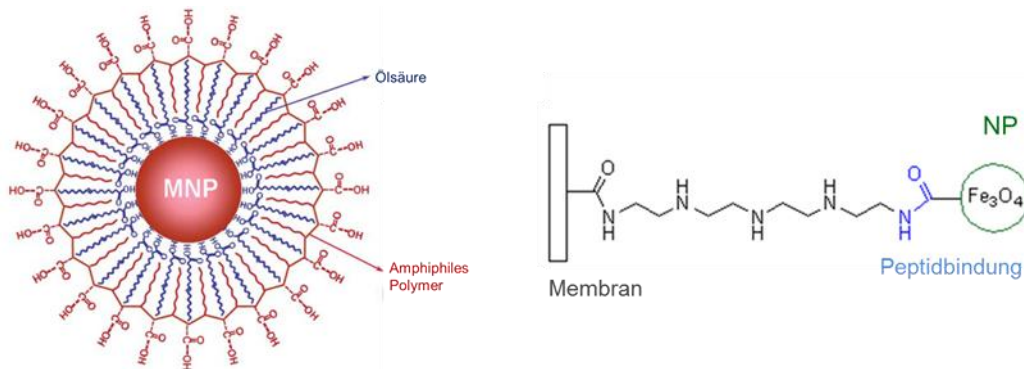


Abbildung 3.4: Darstellung der beiden Polymerschalen auf dem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP Kern<sup>77</sup> (links) und Kopplung der NP mit der Membran durch die Generierung einer Peptidbindung (rechts)

Weiterhin sollen die NP Membranen mit dem temperatur-responsiven Polymer PNIPAAm mittels photo-initiiertes „grafting from Reaktion“ funktionalisiert werden. Hierfür eignen sich unterschiedliche Initiatoren in Abhängigkeit der Oberflächenladung und der Oberflächenchemie, in Hinsicht auf die Adsorptionsaffinität zur Membranoberfläche. Eingesetzt werden sollen der anionische Photoinitiator Benzophenoncarbonsäure (BPC, Typ II), der neutrale Photoinitiator Benzophenon (BP, Typ II), der kationische Photoinitiator N-(p-benzophenone)-N,N,N-triethylammoniumbromide (BPN, Typ II) und der kationische Makroinitiator (MI; Typ I) (Poly(2-methacryloxy-N,N,N-trimethylethanaminiumiodid-co-2-methacryloyloxy-ethyl 4-ethoxy-5-oxo-4,5 diphenylpentanoate)) (Abb. 3.5).



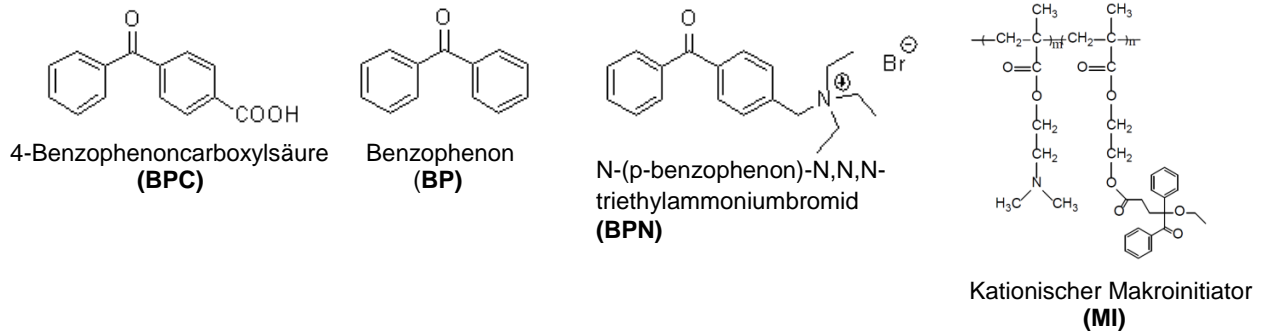


Abbildung 3.5: Darstellung der Strukturen der unterschiedlichen Initiatoren zur „grafting from“ Funktionalisierung

Die Schaltbarkeit der temperatur-responsiven NP Polymerhybridmembranen soll im hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeld mittels Filtrationsexperimenten nachgewiesen werden (Abb. 3.6). Hierfür sollen vorab die Optimalbedingungen aus Frequenz, erzeugten Strom und Generatorleistung zur effizientesten Erwärmung der NP herausgearbeitet werden. Die NP Immobilisierung auf den Membranen soll im Hinblick auf die effizienteste NP Stimulation mit verschiedenen NP Größen durchgeführt werden.

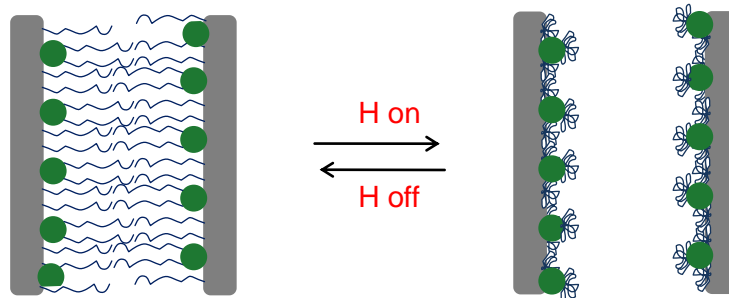


Abbildung 3.6: Schematische Illustration der Porengrößensteuerung via superparamagnetischer NP und einem temperatur-responsiven Polymer im hochfrequenten magnetischen Feld

Die hergestellten, extern schaltbaren Hybridmembranen sollen mit konventionellen Polymermembranen hinsichtlich der Leistung verglichen werden. Weiterhin soll überprüft werden, ob die Immobilisierung der NP in unterschiedlichen Membranporengrößen möglich ist.

Insgesamt soll ein Modellsystem für elegante, ferngesteuerte Ventile entwickelt werden, in welchen die Effizienz von SPM NP mit der Trennleistung einer Polymermembran kombiniert wird.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Initiatorsynthese

#### 4.1.1 *N*-(*p*-Benzoylbenzyl)-*N,N,N*-triethylammoniumbromid (BPN)

Die Synthese des Initiators BPN erfolgt über zwei Stufen. In der ersten Stufe wird 4-Brommethylbenzophenon synthetisiert und anschließend zu *N*-(*p*-Benzoylbenzyl)-*N,N,N*-triethylammoniumbromid umgesetzt.

##### 1 Synthese von 4-Brommethylbenzophenon

Für die erste Stufe wurden 20 g 4-Methylbenzophenon und 0,15 g Azoisobutyronitril (AIBN) in 230 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von 18 g *N*-Bromsuccinimid (NBS) 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde zur Abtrennung von NBS gefiltert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus. Dieser Feststoff wurde aus einer 1:3 Mischung von *n*-Hexan und Toluol umkristallisiert.<sup>78</sup> Nach der Umkristallisation entstand ein weißer Feststoff mit Nadelstruktur. Ausbeute: 11,39 g (41 %). Für die <sup>1</sup>H-NMR Charakterisierung wurde *d*-Chloroform als Lösungsmittel verwendet.

##### 2 Synthese von *N*-(*p*-Benzoylbenzyl)-*N,N,N*-triethylammoniumbromid

10 g des zuvor hergestellten 4-Brommethylbenzophenon wurden bei Raumtemperatur in einer 2:1 Mischung aus Diethylether und Chloroform gelöst und dazu wurden 4,78 g Triethylamin hinzu gegeben. Diese Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und aus einer 1:10 Mischung von Ethanol und Essigsäureethylester umkristallisiert.<sup>79</sup> Nach der Umkristallisation entstand ein weißes Pulver. Ausbeute: 5,52 g (46 %). Für die <sup>1</sup>H-NMR Charakterisierung wurde *d*-Aceton als Lösungsmittel verwendet.

#### 4.1.2 Kationischer Makroinitiator (MI)

Die Synthese des kationischen Makroinitiators 2-Methacryloxy-*N,N,N*-trimethylethanaminiumiodid-co-2-methacryloyloxy-ethyl-4-ethoxy-5-oxo-4,5 diphenylpentanoate (BEE-TH) erfolgt über drei Stufen.

##### 1 Synthese von 4-Ethoxy-5-oxo-4,5-diphenylpentanoylbromid (BEE-COBr)

Zuerst wurde 4-Ethoxy-5-oxo-4,5-diphenylpentanoylbromid (BEE-COBr) aus 20 g Benzoinethylether, welches in 32 ml DMSO gelöst wurde, 8 ml Ethylacrylat und 2 ml 4 mol/L KOH hergestellt. Diese Mischung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel bei 80 °C unter Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet, in 1 mol/L NaOH, welches 6 % MeOH enthielt, gelöst und 24 h bei Raumtemperatur hydrolysiert. Nach der Trocknung an der Lyophile wurde der Feststoff in

Dichlormethan gelöst und zum Abtrennen des Hydroxides filtriert. Nach der Trocknung unter Vakuum wurden 8 g BEE-COOH und 20 mg roter Phosphor in trockenem THF gelöst. 4,1 g Brom gelöst in 40 ml THF wurden tropfenweise zu dem Gemisch hinzugegeben und 5 h bei 80 °C gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und THF unter Vakuum entfernt. Das BEE-COBr wurde bei 40 °C unter Vakuum getrocknet.<sup>80</sup> Da die Synthese von BEE-COOH in dieser Arbeit nicht zum gewünschten Produkt geführt hat und somit die weitere Umsetzung nicht möglich war, wurde das von Schwark synthetisierte Produkt (BEE-COBr, gelbes Pulver) zur weiteren Umsetzung verwendet.

## 2 Synthese von Poly(TMAEMA-co-HEMA) (TH)

5,9 g DMAEMA, 1,4 g HEMA und 83,8 mg AIBN wurden in 10 ml trockenem THF unter Argon gelöst. Die Lösung wurde 2 h bei 60 °C unter Argon gerührt, dann mit 10 ml THF verdünnt und in Wasser ausgefällt (60 °C, pH 11). Der Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet und anschließend in 15 ml THF gelöst, um diesen erneut in 500 ml Hexan auszufällen (Ausbeute: 4,63 g (63 %)). Nach der Trocknung im Vakuum wurden 2 g des synthetisierten Stoffes in 30 ml THF gelöst und 1,25 ml Iodmethan in 10 ml THF hinzugegeben. Die Reaktion dauerte 1 h bei Raumtemperatur. Der Stoff wurde in 500 ml Hexan ausgefällt und unter Vakuum getrocknet.<sup>81</sup> Das gelbe, viskose Produkt ergab eine Ausbeute von 2,29 g (68,7 %). Für die <sup>1</sup>H-NMR Charakterisierung wurde D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel verwendet. Die Gelpermeationschromatographie ergab eine mittlere Molare Masse von 214000 g/mol und einen Polydispersitätsindex von 2,45 des Copolymers.

## 3 Synthese von BEE-TH

0,3 g BEE-COBr wurden in 10 ml trockenem N-methyl-pyrrolidon (NMP) gelöst und 0,75 g Poly(TMAEMA-co-HEMA) in 20 ml trockenem nmP gelöst tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h unter Argon gerührt und dann in THF ausgefällt. Der Makroinitiator wurde bei 40 °C unter Vakuum getrocknet, dann in Wasser gelöst und das Wasser über die Gefriertrocknung entfernt.<sup>81</sup> Der hellbraune, kristalline Feststoff ergab eine Ausbeute von 0,57 g (66,6 %). Für die <sup>1</sup>H-NMR Charakterisierung wurde D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel verwendet.

## **4.2 Herstellung von Dispersionen**

Um uniforme Partikeldispersionen in Flüssigkeiten herzustellen, müssen physikalische und chemische Anziehungskräfte zwischen den Partikeln einer weiteren Kraft, welche die Wechselwirkungen brechen beziehungsweise vermindern kann, ausgesetzt werden. Dafür kann z.B. eine intensive Ultraschallbestrahlung oder auch mechanische Kräfte verwendet werden. In dieser Arbeit wurden 0,01 %ige Dispersionen aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NP mit einer SiO<sub>2</sub> Schale

(Magsilica) in Wasser, bei pH 7 und bei pH11, hergestellt. Die Magsilica NP wurden von Evonik als Pulver zur Verfügung gestellt.

#### 4.2.1 Ultraschallsonotrode

Um Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zu überwinden, kann eine intensive Ultraschallstrahlung angewendet werden. Durch die Behandlung einer Suspension mit der Ultraschallsonotrode entstehen durch die Schallwellen abwechselnd Niederdruckphasen (Entspannung) und Hochdruckphasen (Verdichtung). Dadurch entstehen hohe Temperaturen, hohe Geschwindigkeiten und hohe Drücke. Durch den hohen Druck wird Flüssigkeit zwischen die Partikel gepresst und so kommt es zur Deagglomeration. Zusätzlich werden jedoch auch kleine Partikel in der Flüssigkeit beschleunigt und kollidieren bei hohen Geschwindigkeiten miteinander. Dadurch entstehen Agglomerate. Um eine definierte Dispersion mit einer uniformen Verteilung zu erhalten, muss die Energie des Ultraschalls und die Dauer der Bestrahlung genau auf das Partikelmaterial und dessen Wechselwirkungen abgestimmt sein.<sup>82</sup>

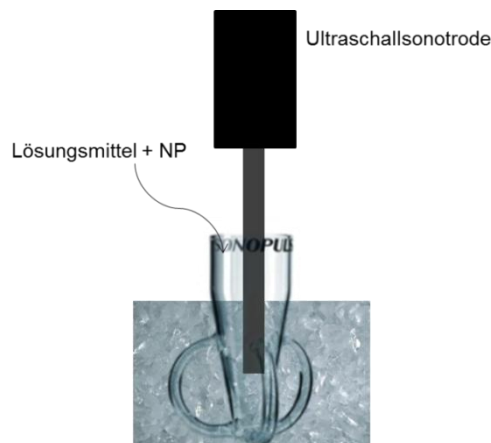


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Probenbehandlung mit einer Ultraschallsonotrode

In dieser Arbeit wurde eine Ultraschallsonotrode der Firma *Hielscher* Modell *UP400S* (400 Watt, 24 kHz) verwendet (Abb. 4.1). Die Leistung der Sonotrode und die Behandlungszeit wurde zur Präparation der Dispersionen variiert.

#### 4.2.2 Planetenmühle

Planetenmühlen werden zur Feinstzerkleinerung von größeren Partikeln eingesetzt. Hierfür werden Mahlbecher mit dem zu zerkleinernden Material und Mahlkugeln befüllt. Die Größe und das Material der Mahlkugeln ist von dem gewünschten Endprodukt abhängig. Je kleiner die eingesetzten Kugeln, desto kleiner die Größe des Produktes. Die Mahlbecher drehen sich auf einer rotierenden Hauptscheibe zusätzlich entgegengesetzt um die eigene Achse. Ab einer bestimmten Geschwindigkeit durchqueren die Mahlkugeln den Mahlbecher diagonal

und zerkleinern das Mahlgut durch einen hochenergetischen Zusammenstoß und Stöße gegen die Becherwand.<sup>83</sup>

In dieser Arbeit wurde eine Planetenmühle der Firma *Fritsch Model Pulverisette 7 premium line* verwendet. Als Mahlkugeln wurden ZnO<sub>2</sub> Kugeln mit einem Durchmesser von 0,5 mm eingesetzt. Die Drehzahl der Planetenmühle und die Behandlungszeit wurde zur Präparation der Dispersionen variiert.

### 4.3 Vorfunktionalisierung

Um die Funktionalgruppendichte der Polyethylenterephthalat-Membran zu erhöhen wurde diese oxidiert. Um eine Peptidbindung zwischen den reaktiven Gruppen (Carboxylgruppen) der Fe NP und der Membran zu gewährleisten, wurden diese anschließend aminiert.

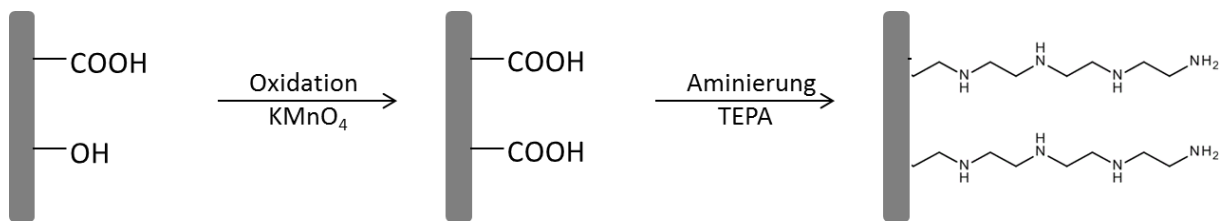


Abbildung 4 2: Schematische Darstellung beider Funktionalisierungsstufen

#### 4.3.1 Oxidation

Für die Oxidation der Membran wurden 12 cm · 10 cm große Membranstücke verwendet. Diese wurden für 2,5 h in 200 ml einer wässrigen KMnO<sub>4</sub>-Lösung (10 g) und 4 ml konzentrierter Schwefelsäure auf der Schüttelpalette bewegt. Anschließend wurden diese drei Mal mit Wasser gespült und dann zum Ablösen des Braunsteines drei Mal für je 2 Minuten in 6 M Salzsäure eingelegt und erneut vier Mal mit Wasser und zum Abschluss zwei Mal mit Methanol gewaschen. Die Trocknung erfolgte bei 40 °C.<sup>43</sup>

#### 4.3.2 Aminierung

Vor der Aminierung wurden die Carboxylgruppen der Membranoberfläche in einer Lösung aus 200 ml Dimethylformamid, 3 g Hydroxybenzotriazol und 1,56 ml N,N'-Diisopropylcarbodiimid für 0,5 h auf der Schüttelpalette aktiviert. Dann wurden die Membranen einmal mit Dimethylformamid gewaschen und 200 ml einer 1 %igen Tetraäthylenpentin Lösung in Dimethylformamid hinzugegeben. Nach 3 h wurden die Membranen mit DMF und zwei Mal mit Methanol gewaschen und bei 40 °C getrocknet.<sup>43</sup>

#### **4.4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopartikel Immobilisierung auf Membranen**

Die aminierten Membranen wurden auf einen Durchmesser von 25 mm (4,9 cm<sup>2</sup>) ausgestanzt. Die einzelnen Stücke wurden jeweils in 2,3 ml Wasser beziehungsweise einer wässrigen Natriumchloridlösung und 48 µl (0,25 mg/ml) der NP Dispersion (5 g/l) für 24 h eingelegt damit die NP an der Membran adsorbieren. Dann wurden langsam 5 mg 1-ethyl-3-(3-di)carbodiimid und 6,2 mg N-Hydroxysuccinimid in 0,7 ml Wasser zugegeben. Diese zwei Reagenzien werden zur Aktivierung der Carboxylgruppen der NP für die Peptidbindung zwischen NP und Membran eingesetzt. Die Membranen wurden weitere 4 h auf der Schüttelpalette behandelt. Dann drei Mal mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 40 °C getrocknet.

#### **4.5 Beschichtung der Membranen mit Tetraethylenpentamin, Polyacrylsäure und Polyallylamin**

Zur Beschichtung der Membranen mit TEPA wurde wie bei der Aminierung der Membranen (Kapitel 4.3.2) verfahren. Die NP Membranen wurden jedoch 4 h in einer 2 %igen TEPA Lösung in DMF bewegt. Die PAA und PAH Schichten wurden mittels Filtration einer 1 g/L Lösung in Wasser mit einer Spritzenpumpe aufgebracht. Die Filtrationsdauer von 10 ml Lösung betrug 10 Minuten. Anschließend wurden die Membranen mit TEPA, Polyacrylsäure (PAA) oder Polyallylamin (PAH) bei 40 °C getrocknet. Um mehrere Schichten NP auf eine Membran aufzubringen, wurde die NP Membran mittels „layer by layer Technik“<sup>34,84</sup> mit TEPA, PAA oder PAH beschichtet und anschließend erneut NP immobilisiert.

#### **4.6 Herstellung von Nanopartikel Schichten**

Um NP Schichten herzustellen, wurden die NP Dispersionen auf einen Glasträger aufgetropft und bei Raumtemperatur trocknen gelassen. Dieser Schritt wurde ein weiteres Mal auf der gleichen Trägerstelle wiederholt.

#### **4.7 Stabilität der Immobilisierten Nanopartikel**

Die Stabilität der immobilisierten 40 nm NP wurde mittels Filtrationsversuchen und Einlegen der NP Membranen in Ethanol untersucht. Dafür wurden die NP Membranen 4 h in Ethanol eingelegt, beziehungsweise 4 h bei 25 °C und 2 h bei 45 °C in der Filtrationszelle gespült und anschließend nach der Trocknung ausgewogen und REM Aufnahmen gemacht.

#### **4.8 UV initiierte Oberflächenfunktionalisierung mit PNIPAAm**

Die Membranen wurde in einer Photoinitiatorlösung (50 mmol/L; BP/BPC in Ethanol/Wassergemisch 10:1; BPN in Wasser) 60 Minuten eingelegt, beziehungsweise eine wässrige 1 g/L Makroinitiatorlösung 10 Minuten über eine Spritzenpumpe durch die

Membran filtriert und anschließend mit (Ethanol)/Wasser gewaschen. Nach dem Waschvorgang wurden die Membranen bei 40 °C getrocknet.

Für die Polymerisation mit NIPAAm wurde in eine Glaspetrischale ein Filterpapier gelegt, darauf kamen die Membran und anschließend ein weiterer Filter. Zum Abschluss wurde ein Glasdeckel draufgelegt. 3 ml einer 5 Gew% Monomerlösung wurde direkt über die Membran gegeben. Dann wurde die Membran mit UV Strahlung (22 mW/cm<sup>2</sup>) bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurden die Membranen 30 Minuten in Wasser bewegt und anschließend im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet.<sup>26</sup>

#### **4.9 Immobilisierung von Nanopartikeln auf PET PNIPAAm Membranen**

Die mit PNIPAAm funktionalisierten Membranen wurden in 2,3 ml einer 0,5 mg/L NP40 Dispersion bei einer NaCl Konzentration von 35 mmol/L und 45 °C für eine Stunde eingelegt. Anschließend wurde das System auf 25 °C abkühlen gelassen und eine Stunde bei 25 °C bewegt. Die Temperatur wurde insgesamt sechs Mal jede Stunde verstellt und weitere 18 Stunden bei 25 °C in der Dispersion stehen gelassen. Nach dreimaligem Waschen mit Wasser wurden die Membranen über Nacht bei 40 °C getrocknet.

#### **4.10 Charakterisierungsmethoden**

##### **4.10.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

Alle <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät *Bruker Avance DMX300* bei 300 MHz erstellt. Für die Messungen wurden je nach Initiatorstufe unterschiedliche deuterierte Lösungsmittel verwendet. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm angegeben. Als interner Standard diente bei allen Spektren das Lösungsmittel-Signal.

##### **4.10.2 Elementaranalyse (EA)**

Mittels Elementaranalyse wurde der Anteil von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der Ölsäure- und Polymerhülle der NP ermittelt. Bei der EA wird die Probe in dem Analysator verbrannt und nach chromatographischer oder adsorptiver Trennung des Gases werden die in der Probe enthaltenen Elemente mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantifiziert.<sup>38, 85</sup> Die EA wurde mit dem Gerät *EURO\_EA* der Firma *EUROVector* durchgeführt. Als Zuschlag wurde Vanadiumpentoxid verwendet.

##### **4.10.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)**

Mithilfe der Atomabsorptionsspektroskopie können verschiedenen Metalle und Halbmetalle durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Bereich des optischen Spektrums identifiziert werden. Durch die Strahlung werden Atome angeregt und es kommt zu Elektronensprüngen in der Elektronenhülle der Atome. Abhängig von dem Element

beziehungsweise Atom wird Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge absorbiert. Das Emissionsspektrum des Elementes wird über eine Hohlkathodenlampe durch elektrische Glimmentladung erzeugt. Die zu analysierende Probe befindet sich im Strahlengang im sogenannten Atomizer im Gaszustand. Die Resonanzlinie wird durch das zu analysierende Element geschwächt und die Schwächung vom Detektor aufgenommen und weiter in das Emissionsspektrum umgewandelt. Die Intensität der Resonanzlinie wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben.<sup>86</sup>

$$E = \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * d \quad (3)$$

$E$  = Extinktion

$I, I_0$  = Lichtintensität vor und nach der Probendurchstrahlung

$C$  = Konzentration des absorbierenden Stoffes

$D$  = Schichtdicke des durchstrahlten Mediums

$\varepsilon$  = Extinktionskoeffizient

#### 4.10.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Das Prinzip der dynamischen Lichtstreuung, auch als Photon Correlation Spectroscopy (PCS) bekannt, beruht auf der Detektion der Brownschen Molekularbewegung von Partikeln. Mit Hilfe der Geschwindigkeit der Partikelbewegung wird die Größe der Partikel bestimmt. Dafür werden die gelösten oder suspendierten Partikel mit einem Laser bestrahlt und die Intensität der Fluktuation des gestreuten Lichts mit einem Detektor analysiert (Abb. 4.3).<sup>87</sup>

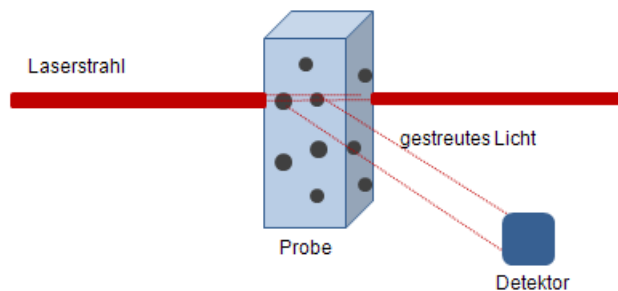


Abbildung 4.3: Prinzip der DLS-Messung<sup>38</sup>

Die Geschwindigkeit der Partikelbewegung ist von der Partikelgröße abhängig. Kleine, leichte Partikel bewegen sich schnell und große, schwere langsam. Die Beziehung zwischen der Partikelgröße und der Geschwindigkeit der Brownschen Molekularbewegung ist durch die Stokes-Einstein-Gleichung definiert (Gl. 4).<sup>38, 87</sup>

$$R_H = \frac{k_B T}{6 \pi \eta D} \quad (4)$$

$R_H$  = hydrodynamischer Radius

$k_B$  = Boltzmannkonstante

$T$  = Temperatur

$\eta$  = Viskosität des Lösungsmittels

$D$  = Diffusionskoeffizient



Die DLS-Messungen wurden mit dem Gerät NANO-flex der Firma *Particle Metrix* durchgeführt. Zur Auswertung der Größe wurde die Methode „nach Anzahl“ verwendet.

#### 4.10.5 Zetapotential

Als Zetapotential wird das elektrische Potential an einer Oberfläche, welche von einer Elektrolytlösung umströmt wird, bezeichnet. Wenn die Elektrolytlösung durch zwei Platten der gleichen Oberfläche strömt, bleibt in der Nähe der Grenzfläche immer eine dünne Schicht von Lösungsmittelmolekülen und gelösten Ionen in Ruhe, dies ist die sogenannte Sternschicht. Innerhalb der Sternschicht nimmt das elektrische Potential linear ab. An der Sternschicht schließt sich die Scherfläche an, welche als Grenzfläche zwischen der unbewegten Lösungsgrenzschicht und der Lösung, die sich relativ zur Grenzfläche bewegt, definiert wird. An dieser Scherfläche wird das elektrische Potential als Zetapotential bezeichnet.<sup>88</sup> Hinter der Scherfläche befindet sich die diffuse Doppelschicht, in der die Ionen frei diffundieren (Abb. 4.4). Wenn das Zetapotential null beträgt, dann befindet sich die Oberfläche am isoelektrischen Punkt (IEP) und erscheint nach außen hin neutral. Durch neutrale Moleküle wird die Oberfläche abgeschirmt, so dass das Zetapotential an null angenähert wird. Durch positiv geladene Moleküle wird das Zetapotential positiv und umgekehrt durch negativ geladene Moleküle negativ.<sup>38</sup>

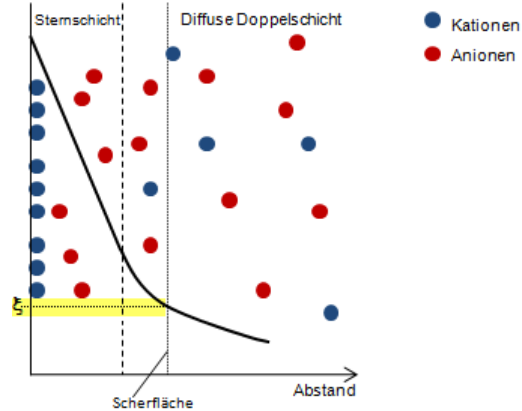


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Definition des Zetapotentials<sup>38, 88, 89</sup>

Die Beziehung zwischen dem gemessenen Strömungspotential  $\Delta E$  und dem Zetapotential  $\xi$  wird durch die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (5) gegeben.<sup>90</sup>

$$\xi = \frac{\Delta E}{\Delta P} \cdot \frac{\eta \cdot \kappa}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (5)$$

$\Delta P$  = Druckdifferenz

$\kappa$  = Leitfähigkeit der Lösung

$\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums

$\eta$  = Viskosität der Flüssigkeit

$\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante der Lösung

Bei der Messung des Durchströmungspotentials durch die Membranporen muss Gleichung 8 korrigiert werden, da die Oberflächenleitfähigkeit der Probe nicht vernachlässigt werden darf. Die Korrektur erfolgt, indem das Potential zuerst mit einer niedrig konzentrierten und anschließend mit einer höher konzentrierten Kaliumchlorid-Lösung gemessen wird. Durch die hohe Leitfähigkeit  $\kappa^h$  der hoch konzentrierten Lösung kommt der Oberflächenleitfähigkeit keine Bedeutung mehr zu. In der Fairbrother-Mastin-Gleichung (6) ist die Korrektur mit einbezogen.<sup>38, 91,92</sup>

$$\xi = \frac{\Delta E}{\Delta P} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{\kappa^h R^h}{R} \quad (6)$$

$R$  = Ohm'scher Widerstand der Lösung

$R^h$  = Ohm'scher Widerstand der höher konzentrierten Lösung

Die Zetapotentialmessungen wurden in dieser Arbeit mit dem Gerät *SurPASS* der Firma *Anton Paar* durchgeführt. Als Software wurde *VisioLab* verwendet. Für das Überströmpotential wurde die Helmholtz-Smoluchowski Methode und für das Durchströmungspotential die Fairbrother-Mastin Methode verwendet. Als Elektrolyt-Lösung diente eine 0,001 M und für den Korrekturfaktor eine 0,1 M KCl-Lösung. Mittels 0,1 M NaOH und 0,1 M HCl wurde der pH-Bereich zwischen 10,5 und 3 eingestellt und das Zetapotential in 0,5 pH-Wert Schritten gemessen.

#### 4.10.6 Permporometrie (Permporometrie)

Um die Porengrößenverteilung einer Membran zu bestimmen, wird die Permporometrie als Methode der Wahl eingesetzt. Das Prinzip der Permporometrie basiert auf der Füllung der Membranporen mit einer Flüssigkeit mit bekannter Grenzflächenenergie und anschließender Verdrängung dieser durch ein inertes Gas. Bei dieser Methode besteht die Voraussetzung, dass die Grenzflächenenergie zwischen dem flüssigen und dem festen Medium kleiner als die zwischen dem flüssigen und gasförmigen Medium ist. Dadurch kommt es zu einer spontanen Porenbenetzung aufgrund der Abnahme der Grenzflächenenergie. Für die Entnetzung ist zusätzliche Energie erforderlich, welche durch den Druck des inerten Gases geleistet wird. Das Porendurchmesser der Membran wird mit Hilfe des benötigten Druckes zur Entnetzung mit der Laplace-Gleichung ermittelt (Gl. 7).<sup>93,94,95</sup>

$$\Delta p = \frac{4 \gamma \cos \theta}{r} \quad (7)$$

$\gamma$  = Grenzflächenenergie flüssig / gasförmig

$\theta$  = Kontaktwinkel der Flüssigkeit

$r$  = Porendurchmesser

Bei dieser Methode wird der Gasvolumenstrom in Abhängigkeit von der herrschenden Druckdifferenz gemessen. Im ersten Schritt der Messung wird die Membran im trockenen Zustand gemessen. Dabei steigt der transmembrane Druck mit steigendem Gasfluss. Im zweiten Schritt wird die Membran mit einer Flüssigkeit mit niedriger Grenzflächenenergie getränkt und im nassen Zustand vermessen. Hier kommt es erst ab einem bestimmten Druck zu der Verdrängung der Flüssigkeit aus den Poren (Bubble Point) und somit erst dann zum Gasfluss. Die Entnetzung größerer Poren findet schneller statt als die kleinerer Poren, da diese bei niedrigeren Drücken stattfindet. Außerdem werden nur Poren, die sich über die gesamte Membrandicke erstrecken berücksichtigt, da nur in diesen Poren ein Gassfluss entstehen kann.<sup>38</sup>

Die Permporometriemessungen erfolgten in dieser Arbeit mit dem *Capillary Flow Porometer* der Firma *Porous Materials Inc.* Als Methode wurde die *Dry Up / Wet Up* Methode verwendet und mit der Software *CapWin* ausgewertet. Die Membranen wurden mit *Galwick (1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen)* benetzt. Es wurden jeweils 3 – 5 Proben gleicher Funktionalisierung vermessen und der Mittelwert gebildet.

#### 4.10.7 BET

Über die BET Messung wird die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung von Feststoffen bestimmt. Die Berechnung basiert auf der Adsorptionsisotherme von Brunauer, Emmett und Teller (BET), welche den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Gasmenge (Adsorbat) und dem Gleichgewichtsdruck des angelagerten gasförmigen oder gelösten Stoffes (Adsorptiv) wiedergibt. Die BET-Isotherme findet eine gute Anwendbarkeit in einem Druckbereich von  $0,05 < p/p_0 < 0,2$ .<sup>96,97</sup>

In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der spezifischen Membranoberfläche das Gerät *Coulter SA 3100* verwendet. Vor der Messung wurde die Probe zehn Stunden bei 60 °C unter Vakuum entgast und anschließend die BET-Messung mit Stickstoff durchgeführt.

#### 4.10.8 Gravimetrische Bestimmung

Mittels der Gravimetrie wird die Masse der Nanopartikel auf der Membran, sowie die Masse aller weiteren Beschichtungen und die Masse von PNIPAAm bestimmt. Aus der Masse von PNIPAAm auf einer Membran wird der *Degree of Grafting (DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ])* berechnet.

$$DG = \frac{m_{\text{PNIPAAm}} - m_0}{A_{\text{spez}}} \quad (8)$$

$m_0$  = Masse der Membran vor der Funktionalisierung mit PNIPAAm  
 $m_{\text{PNIPAAm}}$  = Masse der Membran nach der Funktionalisierung mit PNIPAAm  
 $A_{\text{spez}}$  = Spezifische Oberfläche der Membran (aus den BET Daten)

Die in dieser Arbeit verwendete Waage ist das Model *XR205 SM-DR* der Firma *Precisa* und hat eine Genauigkeit von 0,01 mg.

#### 4.10.9 Kontaktwinkel

Eine zentrale Frage bei der Betrachtung einer fest/flüssig Grenzfläche ist, ob die Feststoffoberfläche von der Flüssigkeit vollständig, teilweise oder gar nicht benetzt wird. Dadurch kann auf den Grad der Hydrophilie/Hydrophobizität geschlossen werden. Die Beantwortung dieser Frage ist mittels der Kontaktwinkelmessung möglich.<sup>88</sup> Dabei wird ein Flüssigkeitstropfen in Luftatmosphäre auf eine feste Oberfläche aufgesetzt (*sessile drop*) oder ein Gastropfen in einer Fluidatmosphäre (*captive bubble*). Bei einer vollständigen Benetzung der Oberfläche bildet sich ein vollständiger Film auf dieser aus, so dass keine Kontaktwinkelmessung möglich ist. Bei einer unvollständigen Benetzung der Oberfläche bildet sich ein Tropfen aus, dessen Kontaktwinkel Aufschluss über den Grad der Benetzbarkeit liefert. Um die Größe des Kontaktwinkels, den der Flüssigkeitstropfen mit der festen Oberfläche bildet, abzuschätzen, wurde von Young eine Gleichung aufgestellt.<sup>38, 98,89</sup>

$$\gamma^{sv} - \gamma^{sl} = \gamma^{lv} \cdot \cos\Theta \quad (9)$$

$\Theta$  = Kontaktwinkel

$\gamma$  = Grenzflächenspannung der drei Phasen: (solid), flüssig (liquid), gasförmig (vapor)

Je nach Größe des Kontaktwinkels kann von verschiedenen Fällen der Benetzbarkeit gesprochen werden. Liegt der Kontaktwinkel bei Wasser unter  $90^\circ$ , so spricht man von einer gut benetzbaren Oberfläche (hydrophil). Wenn der Kontaktwinkel  $90^\circ$  beträgt, so wird von einem Übergang von schlechter Benetzung zu guter Benetzung gesprochen. Eine schlechte Benetzung der Oberfläche (hydrophob) liegt vor, wenn der Kontaktwinkel zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$  liegt (Abb. 4.5).<sup>38, 88</sup>

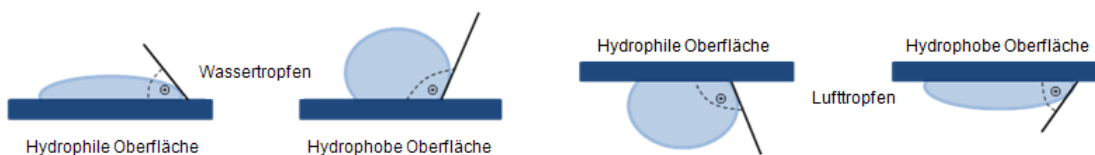


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Kontaktwinkel via *sessile drop* (links) und *captive bubble* (rechts)<sup>38</sup>

Für die Kontaktwinkel-Messung wurde in dieser Arbeit das Gerät *OCA 15plus* der Firma *Dataphysics* verwendet. Als Auswertungsprogramm diente die 2. Version des *SCA20*. Für die Kontaktwinkelmessung mittels „*sessile drop*“ wurde als flüssiges Medium Wasser verwendet. Der  $5 \mu\text{l}$  große Wassertropfen wurde auf die Membran dispensiert und der Kontaktwinkel nach 5 s aufgenommen. Für die Bestimmung des Kontaktwinkels mittels

*captive bubble* wurde Luft als Medium für den Tropfen und Wasser als das umgebende Medium der Probe verwendet.

#### 4.10.10 Elektronenmikroskopie

##### 4.10.10.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop wird eingesetzt, wenn das Auflösungsvermögen oder die Schärfentiefe eines klassischen Lichtmikroskopes nicht ausreicht. Bei der REM wird anstelle eines Lichtstrahles, wie bei der Lichtmikroskopie, ein gebündelter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert. Um ein Bild der abgerasterten Oberfläche zu erhalten, werden die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls und der Probe genutzt. Durch das Auftreffen des erzeugten Primärelektronenstrahls aus der Elektronenkanone des Rasterelektronenmikroskopes kommt es zur Streuung der Primärelektronen (elastische Wechselwirkung) und zur Emission von Sekundärelektronen (unelastische Wechselwirkung). Da die Sekundärelektronen eine niedrige Energie von 3 eV bis 5 eV besitzen, wird ein hoher Teil von einer angelegten positiven Spannung angezogen und zum Detektor geleitet. Die Basis für das topographische Abbild der Probenoberfläche bilden in der REM die Sekundärelektronen.<sup>38, 99,97</sup>

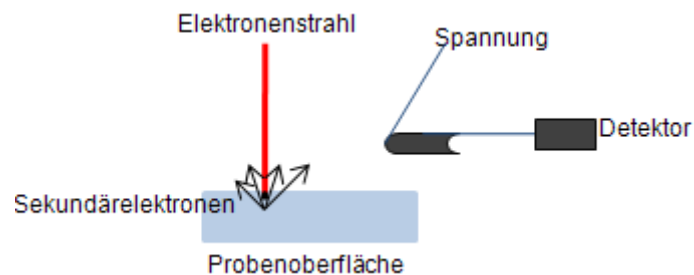


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des REM Messprinzips<sup>38</sup>

Die Proben für die REM Aufnahmen müssen elektrisch leitend sein, da es ansonsten zu einer Aufladung der Probe und dadurch zu einer Störung des Probenabbildes auf dem Bildschirm kommt. Nicht leitende Proben werden deswegen mit einer sehr dünnen Schicht eines leitenden Materials versehen. Dies ist das sogenannte Sputtern und erfolgt im allgemeinen mit Gold, Palladium oder Kohlenstoff.<sup>38, 99</sup>

Für die REM-Messungen wurden in dieser Arbeit die Membranproben 20 – 30 s mit Gold / Palladium beschichtet. Dafür wurde ein *K550 Sputter Coater* der Firma *Emitech* verwendet. Die REM-Messungen erfolgten mit dem Rasterelektronenmikroskop *ESEM Quanta 400 FEG* der Firma *Quanta*. Für die Aufnahme des Querschnittes wurden die Membranen zuvor in flüssigem Stickstoff gebrochen.

#### 4.10.10.2 Transmissionselektronmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop wird eingesetzt um die Strukturen von Proben im Inneren der Oberfläche darzustellen. Das Bild wird in diesem Fall durch Elektronen, welche durch die Probe durchgehen, gebildet. Dem Messprinzip liegt das Rasterelektronenmikroskop zugrunde.<sup>100</sup>

In dieser Arbeit wurde das Transmissionselektronenmikroskop *Philips CM 200 FEG* verwendet.

#### 4.10.11 Flussmessungen

Um den Fluss der Membranen zu messen, wurden die Membranen mit einer aktiven Membranfläche von  $4,9 \text{ cm}^2$  in eine  $1 \text{ cm}$  hohe Messzelle mit einem Volumen von  $1 \text{ ml}$  eingespannt. Die Versuche wurden alle in einer Dead-End Anordnung durchgeführt. Der transmembrane Druck wurde bei der Apparaturanordnung durch ein sich über der Messzelle befindendes Wasserreservoir von maximal  $250 \text{ ml}$  in einer definierten Höhe ausgeübt. Die Temperatur des Feeds konnte durch ein an die Apparaturanordnung angeschlossenes Temperiergerät eingestellt werden. Die Anordnung ist schematisch in Abbildung 4.7 dargestellt.

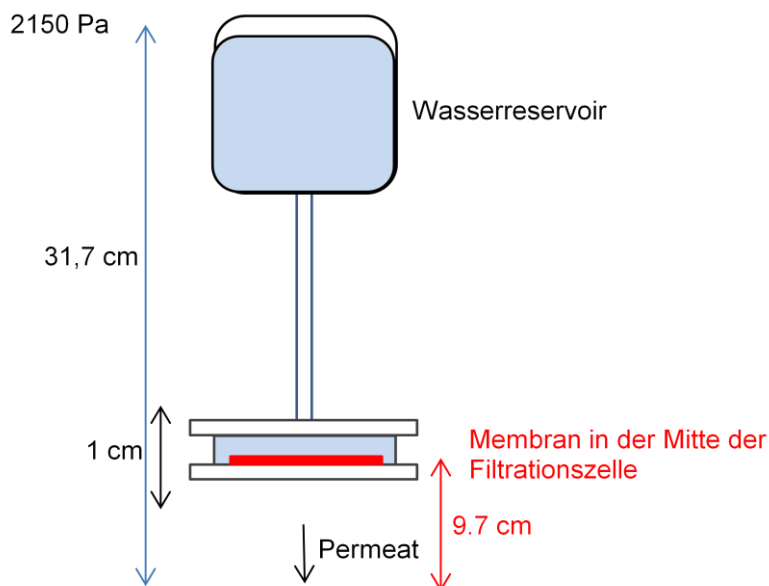


Abbildung 4.7: Schematische Apparaturanordnung zur Messung des Flusses<sup>38</sup>

Mit dem Fluss kann mithilfe der Hagen-Poiseuille-Gleichung der Radius der Membranporen bestimmt werden (Gleichung 10).<sup>43,49</sup> Dies ist aufgrund der engen Porengrößenverteilung und der isozylindrischen Poren von Kernspurmbranen möglich.

$$\frac{V_p}{\Delta t} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta L} \quad (10)$$

$V$  = Volumen des Permeates [ $\text{m}^3$ ]  
 $\Delta t$  = Messzeit [s]  
 $r$  = Porenradius [m]

$\Delta p$  = Druckdifferenz [bar]  
 $\eta$  = Viskosität [ $\text{k} \cdot \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]  
 $L$  = Länge der Pore [m]

#### 4.10.12 Elektromagnetfeldexperimente

Für die Elektromagnetfeldexperimente wurde ein Magnetfeldgenerator der Firma *Hüttinger* Model *TrueHeat HF5000* verwendet, welcher in der Lage ist Frequenzen bis 800 kHz zu erzeugen. Neben dem Generator ist der Induktor, welcher das Magnetfeld erzeugt, eine Hauptkomponente des Systems. Der Induktor wird jeweils für die spezifische Anwendung in Abhängigkeit der Probengröße, des Probenmaterials und des gewünschten Effektes konstruiert. Da der Generator hohe Ströme bis zu 32 A erzeugt und dadurch Überhitzung des Gerätes möglich ist, wird das System über eine angeschlossene Wasserkühlung gekühlt.

##### 4.10.12.1 Elektromagnetfeldmessungen von Nanopartikel Dispersionen

Um die Wärmeerzeugung der NP zu bestimmen, wurde 1 ml einer 0,25 mg/ml Dispersion in einem Eppendorfgefäß für 1,5 und 5 Minuten dem Magnetfeld ausgesetzt (Abbildung 4.8). Der spezielle Spuleninduktor bedeckte dabei nahezu das ganze Gefäß. Unmittelbar vor dem Anlegen des Magnetfeldes und danach wurde die Temperatur der Dispersion mit einem Kontaktthermometer der Firma *Ahlborn* gemessen. Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Stromstärken und Frequenzen durchgeführt. Die Frequenz hängt mit der Stärke der eingesetzten Kondensatoren und der eingestellten Stromstärke zusammen. Analoge Experimente wurden mit reinem Wasser gemacht.

##### 4.10.12.2 Elektromagnetfeldmessungen von Nanopartikel Membranen

Um die Temperaturschaltbarkeit der NP Membranen durch PNIPAAm zu überprüfen, wurden Flussmessungen unter Einwirkung eines externen hochfrequenten Magnetfeldes durchgeführt. Dafür wurde der gleiche Aufbau wie in Abschnitt 4.10.11 verwendet. Anstelle des Thermostaten zur Erhitzung des Feeds wurde in diesem Fall ein externes hochfrequentes Magnetfeld zur lokalen Erwärmung der Membran, mittels der Nanopartikel, angelegt. Zur Magnetfeldinduktion wurde ein Sandwichinduktor verwendet (Abbildung 4.8) Dabei wird zuerst der Fluss 5 Minuten ohne Magnetfeld, dann 20 Minuten mit Magnetfeld und anschließend erneut 10 Minuten ohne Magnetfeld vermessen. Bei Langzeitversuchen wurde das Magnetfeld für 45 Minuten angelegt. Die Messungen wurden bei unterschiedlichem Stromstärken und Frequenzen durchgeführt und bei einer Anfangstemperatur des Feeds von 22 °C.



Abbildung 4.8: Vermessung der NP Dispersionen im maßgefertigten Spuleninduktor (links) und Flussmessungen der NP Membranen in einer flachen Filtrationszelle innerhalb eines Sandwichinduktors während ein hochfrequenten Magnetfeldes angelegt ist



## 5 Ergebnisse

### 5.1 Herstellung von MagSilica Dispersionen

Die Dispersionen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NP (Herstellerangabe, MagSilica) wurden mittels Ultraschallsonotrode und einer Planetenmühle, zur Mahlung der Partikel, hergestellt. Da bereits am Anfang festgestellt wurde, dass hydrophobe Lösungsmittel, sowie pH Werte im sauren Bereich nicht für die Herstellung der Dispersionen geeignet sind, wird auf diese Bedingungen im Folgenden nicht eingegangen.

Das reine MagSilica Pulver erwärmt sich im hochfrequenten Magnetfeld, bei einer Frequenz von 740 kHz und einer Stromstärke von 15,6 A, innerhalb von 5 s auf 60 °C.

Die Größe der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NP wurde aus REM und TEM Bildern, welche von dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NP Pulver aufgenommen wurden, bestimmt. Aus den REM Bildern der Aggregate wurde die NP Größe von 37,5 – 70 nm ermittelt und aus den TEM Bildern eine Größe von  $28 \pm 8$  nm. In der Abbildung 5.1 ist eine REM und TEM Aufnahme abgebildet.

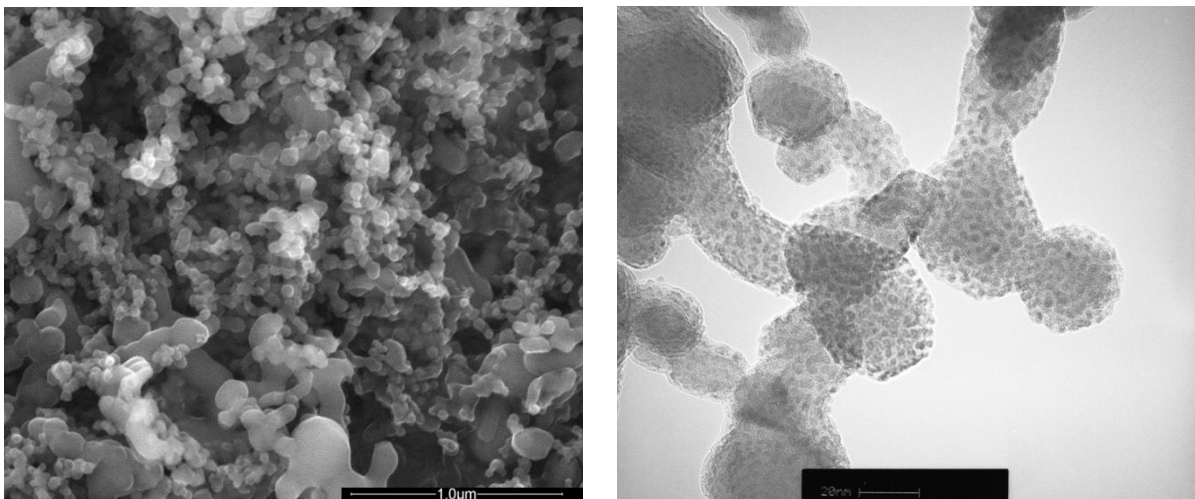


Abbildung 5.1: REM Aufnahme (links, 100000x) und TEM Aufnahme (rechts) des MagSilica Pulvers

In der REM Aufnahme sind die einzelnen NP in der Agglomeratstruktur erkennbar. Die TEM Aufnahme zeigt die Struktur der NP bei einer höheren Auflösung und dadurch den Aufbau eines einzelnen NP. Es sind  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Kerne die von einer Hülle umgeben sind zu entnehmen.

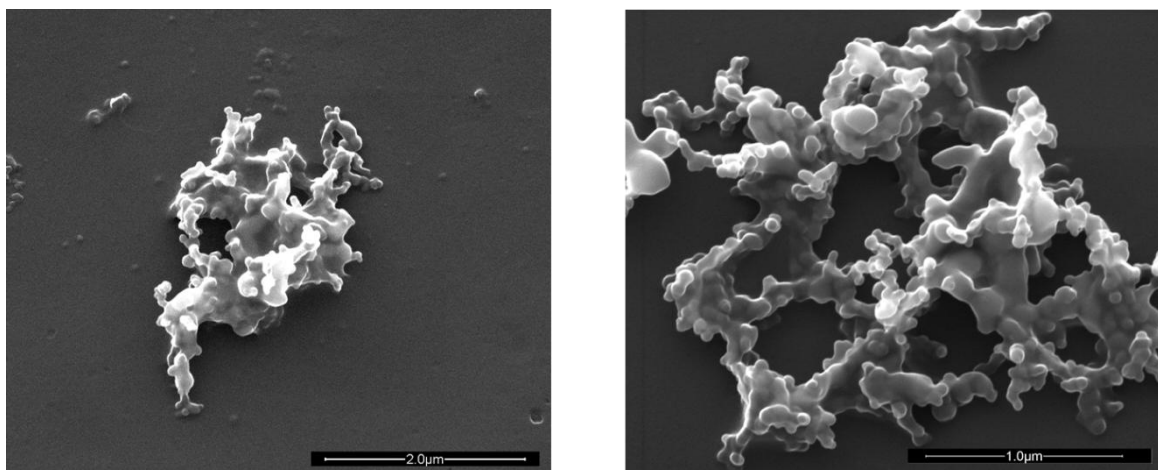
#### 5.1.1 Herstellung von Dispersionen mittels Ultraschallsonotrode

Für die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Dispersionen wurde die Leistung der Sonotrode und die Behandlungsdauer variiert. In Tabelle 5.1 ist die Größe der Partikel, in Abhängigkeit von dem pH Wert des Lösungsmittels Wasser, der Amplitudenstärke der Sonotrode und der Behandlungsdauer gezeigt. Die NP Größe der 0,01 prozentigen NP Dispersion wurde mittels DLS bestimmt.

Tabelle 5.1: Größe der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NP in den hergestellten Dispersionen (0,01 %) in Abhängigkeit der eingestellten Herstellungsparameter

Lösungsmittel	pH-Wert	Ampitudenstärke [%]	Behandlungsdauer [min]	NP Größe [nm]
Wasser	7	20	30 – 300	> 141 + > 500
Wasser	7	30	30	> 146 + > 500
Wasser	7	40	30 – 105	> 121
Wasser	7	50	10 – 90	> 114
Wasser	7	70	30 – 120	> 125
Wasser	11	30	30	> 160
Wasser	11	50	10 – 90	> 168
Wasser	11	70	30 – 120	> 400
Ethanol	--	50	15-60	> 1000
Wasser	7	40	45	114
Wasser	7	50	60	121

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass keine vollständige NP Dispergierung erfolgt ist. In allen Fällen bestehen weiterhin Aggregate beziehungsweise Agglomerate. Die besten Ergebnisse, von einer Aggregatgröße von 114 nm, wurden bei einem pH-Wert von 7 in Wasser, bei einer Ampitudenstärke von 50 % und einer Behandlungsdauer von 60 Minuten erhalten. Die Sedimentation der Partikel konnte in allen Fällen nach spätestens einer Stunde beobachtet werden. Die REM Aufnahmen zeigen hauptsächlich große Agglomerate und wenige einzelne NP (Abb. 5.2).

Abbildung 5.2: REM Aufnahmen der behandelten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NP in Wasser bei pH 7 und einer Behandlungszeit von 60 Minuten bei 50 % Sonotrodenstärke (Vergrößerung: links 50000x; rechts 100000x)

### 5.1.2 Herstellung von Dispersionen mittels Ultraschallsonotrode und Zusatz von Stabilisatoren

Durch die Zugabe von elektrostatischen Stabilisatoren zu dem Wasser-NP Gemisch soll die Dispersion stabilisiert werden. Unter Verwendung von synthetischen Polyelektrolyten eines Ammonium-Polyelektrolyt-Typs wurden Dispersionen in Wasser bei pH 7, einer Amplitudenstärke von 50 % und unterschiedlicher Behandlungsdauer hergestellt. Dabei wurden elektrostatische Stabilisatoren von unterschiedlichen Anbietern verwendet und der Anteil des Stabilisators variiert. Die NP Größen sind in der Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Größe der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NP in den hergestellten Dispersionen (0,01 %) in Abhängigkeit des eingesetzten Stabilisators und des Stabilisatoranteils

Stabilisator	v/v [%]	Amplitudenstärke [%]	Behandlungsdauer [min]	NP Größe [nm]
Reotan LA	18	50	30	500 + > 1000
Reotan LA	1	50	30 - 45	> 104 + 300
Dolapix PC21	18	50	30	500 + > 1000
Dolapix PC21	1	50	30 - 45	> 105 + 600

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass durch die Zugabe des Stabilisators, bei einem Anteil von 18 v/v %, mittels DLS Partikel mit einem Durchmesser größer 500 nm bestimmt wurden. Bei Verringerung des Stabilisatoranteils auf 1 v/v% wird über DLS eine Partikelgröße von 104 nm ermittelt. Diese ist unmittelbar vergleichbar mit der kleinsten Partikelgröße bei der Dispersionsherstellung ohne Stabilisatoren. Nach maximal einer Stunde nach der Dispergierung trat eine Sedimentation der NP ein.

### 5.1.3 Herstellung von Dispersionen mittels Planetenmühle

Als weitere Methode wurde zur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersionsherstellung die Mahlung der Partikel mittels einer Planetenmühle verwendet. In Tabelle 5.3 ist die Größe der Partikel in Abhängigkeit der Drehzahl der Planetenmühle und der Mahldauer gezeigt. Die NP Größe wurde mittels DLS bestimmt.

Tabelle 5.3: Größe der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NP in den hergestellten Dispersionen in Abhängigkeit der Drehzahl der Planetenmühle und der Mahldauer

Drehzahl [rph]	Behandlungsdauer [min]	NP Größe [nm]
100	3	659
100	9	548
500	3	747
500	9	584
900	3	404
900	9	342

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass auch bei dieser Methode keine Zerkleinerung der Agglomerate auf NP Größe möglich war. Es ist jedoch zu erkennen, dass mit steigender Drehzahl und Mahldauer die Agglomerate kleiner werden. Auch bei dieser Methode trat die Partikelsedimentation innerhalb einer Stunde nach der Mahlung auf.

## 5.2 Nanopartikelcharakterisierung für Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Kern-Schale Partikel

In der Arbeit wurden vier verschiedene Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP Größen verwendet. Der Kern der Partikel besteht aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und ist laut Herstellerangaben<sup>101</sup> mit Ölsäure und mit einer weiteren Schale aus einem amphiphilen Polymer funktionalisiert. Die NP Größe wurde mittels DLS und aus TEM und REM Aufnahmen bestimmt (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Größenbestimmung der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP über verschiedene Methoden

NP Bezeichnung	NP Größe (DLS) [nm]	NP Größe (TEM) [nm]	NP Größe (REM) [nm]
NP15	18 ± 0	13 ± 1	16 ± 2
NP25	24 ± 1	20 ± 1	25 ± 2
NP40	41 ± 2	36 ± 1	39 ± 1
NP50	40 ± 1	n.b.	63 ± 5

Die bestimmte Größe der NP über DLS und aus den REM Aufnahmen stimmt gut mit den von Hersteller angegebenen überein. Eine Ausnahme bildet NP50. Diese NP wurden auch nach einer kurzen Zeit vom Markt genommen, da sie keine uniforme Größenverteilung aufwiesen. Die bestimmte Größe aus den TEM Aufnahmen ist bei allen NP 4 - 5 nm kleiner als die angegebene Größe. Hierzu wurde in den TEM Bildern nur der Kern ausgemessen, obwohl eine leichte Schale um die NP zu erkennen ist. Da diese nicht deutlich in den TEM

Bildern erfasst ist, wurde sie beim Ausmessen nicht mitberücksichtigt. Die REM und TEM Aufnahmen sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

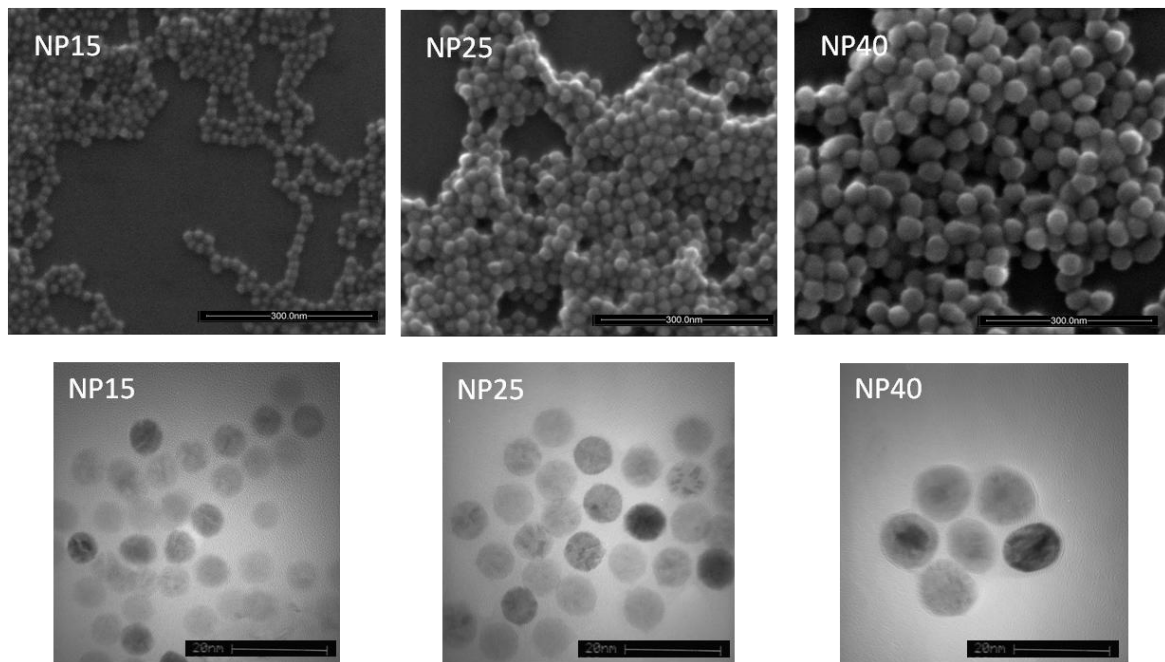


Abbildung 5.3: REM (oben, 400000x) und TEM (unten) Aufnahmen der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP der verschiedenen Größen

Die einzelnen NP sind in den REM und TEM Aufnahmen zu erkennen. Ebenfalls ist eine sphärische Form der NP zu entnehmen.

Der Eisen Anteil in den Partikeln wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie analysiert und die weiteren Elemente der beiden Polymerschalen mittels Elementaranalyse bestimmt. Der Gehalt des anorganischen Sauerstoffes wurde aus den ermittelten Eisendaten berechnet und der organische aus der Gesamtsumme aller Elemente. Die Daten werden in Tabelle 5.5 wiedergegeben.

Tabelle 5.5: Analyse der Elementanteile in den verschieden großen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP

NP Bezeichnung	Fe [%]	C [%]	H [%]	N [%]	$\text{O}_{\text{Anorg}}$ [%]	$\text{O}_{\text{Org}}$ [%]	Ges%
NP15	52,2	18,5	2,9	0,6	20,1	5,7	100
NP25	60,8	10,7	1,6	0,4	23,4	3,1	100
NP40	69,3	5,1	0,8	0,0	26,6	1,5	103

Mit der Größe des NP steigt der Eisenanteil und der Anteil der Schale sinkt. Stickstoff ist in geringen Mengen in der äußeren Schale, aus dem amphiphilen Polymer, enthalten. Bei den 40 nm NP beträgt der Stickstoffanteil unter 0,1 %. Durch Ungenauigkeiten während der Probenpräparation und den Analysen, sowie dem berechneten organischen- und anorganischen Sauerstoff, kommt es bei den NP40 zu über 100 % der Gesamtbestandteile. Im Weiteren wurden die NP Dispersionen bei der Zugabe unterschiedlicher Natriumchlorid Konzentration auf ihre Stabilität untersucht. Die Größe wurde mittels DLS mit zwei unterschiedlichen Geräten vermessen. Zusätzlich wurde bei den NP Dispersionen mit dem Zetasizer das Zetapotential und mit dem Stabisizer das Strömungspotential vermessen. Da die Kriterien für eine korrekte Messung des Zetapotentialwertes für Salzlösungen nicht erfüllt sind, sind die Daten im Folgenden nicht angegeben. Die Daten für NP50 sind unvollständig, da das Produkt während der Arbeit vom Hersteller vom Markt genommen wurde. Aus dem Strömungspotential wurde der isoelektrische Punkt (IEP) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 gezeigt.

Tabelle 5.6: Charakterisierungsparameter unterschiedlicher Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP Größen unter Zugabe verschiedener NaCl Konzentrationen

<b>NP Größe + NaCl Konz. [mmol/L]</b>	<b>NP Größe [nm] (Stabisizer)</b>	<b>NP Größe [nm] (Zetasizer)</b>	<b>Zetapotential [mV] (Zetasizer)</b>	<b>IEP (Stabisizer)</b>
NP15 H <sub>2</sub> O	18 ± 0	17 ± 0	-11 ± 1	2,1
NP15 30 NaCl	17 ± 0	16 ± 1	--	< 1
NP15 50 NaCl	18 ± 0	17 ± 0	--	2,3
NP15 100 NaCl	18 ± 0	19 ± 2	--	--
NP25 H <sub>2</sub> O	24 ± 1	25 ± 1	-12 ± 1	1,7
NP25 30 NaCl	23 ± 0	26 ± 2	--	2,2
NP25 50 NaCl	23 ± 2	26 ± 1	--	2,4
NP25 100NaCl	23 ± 2	24 ± 2	--	--
NP40 H <sub>2</sub> O	41 ± 2	35 ± 1	- 32 ± 1	2,6
NP40 10 NaCl	48 ± 1	33 ± 0	--	--
NP40 20 NaCl	50 ± 2	34 ± 0	--	--
NP40 35 NaCl	39 ± 1	34 ± 0	--	2,3
NP40 50 NaCl	37 ± 1	33 ± 2	--	2,2
NP40 100NaCl	37 ± 1	35 ± 2	--	--
NP50 H <sub>2</sub> O	40 ± 1	--	--	--
NP50 35 NaCl	37 ± 3	--	--	--
NP50 50 NaCl	47 ± 9	--	--	--

Aus den Werten ist zu erkennen, dass Natriumchlorid keinen Einfluss auf die NP-Größe hat. Es bilden sich also keine Aggregate oder Agglomerate durch Salzzugabe. Die NP Größe der NP25 und NP40 Partikel wird jedoch mit steigender NaCl Konzentration vermindert. Die Größen der NP40 werden durch das Gerät Zetasizer durchgehend kleiner bestimmt als von dem Gerät Stabisizer. Das Zetapotential der NP40 ist dreimal so niedrig, wie das der NP15 und NP25. Auf den IEP, aus dem Strömungspotential bestimmt, hat NaCl keinen eindeutigen Einfluss. Die Messkurven werden unter einem pH-Wert von 2,5 ungenau und dadurch kommt es zur Schwankung der IEP Werte (Abbildung 5.4).

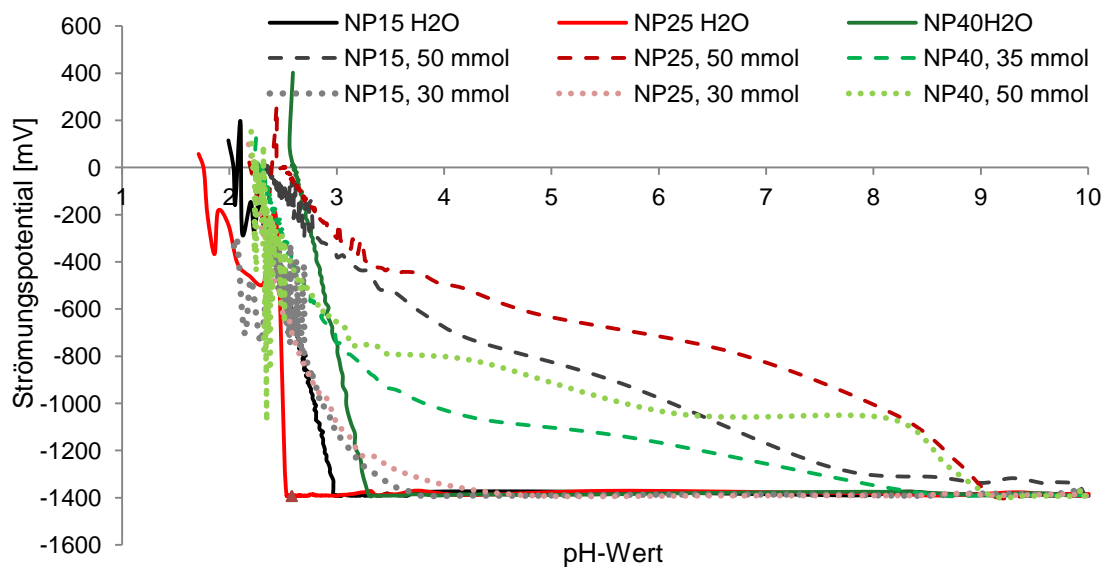


Abbildung 5.4: Strömungspotential der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP Dispersionen in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  und unter Zugabe von NaCl

Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die Strömungspotentialkurven der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP Dispersionen durch die Zugabe von NaCl bei pH-Werten  $> 2,5$  ein höheres Strömungspotential als die reinen  $\text{H}_2\text{O}$  Dispersionen ausweisen.

### 5.3 Charakterisierung der Basismembran und der vorkonfunktionalisierten Membranen

Die Eigenschaften und Porengröße der PET400 Basismembran und der oxidierten und aminierten Membranen wurden über verschiedene Methoden charakterisiert. Um die tatsächliche Porengröße zu bestimmen wurden Permporometrie Messungen durchgeführt (Abb. 5.5)

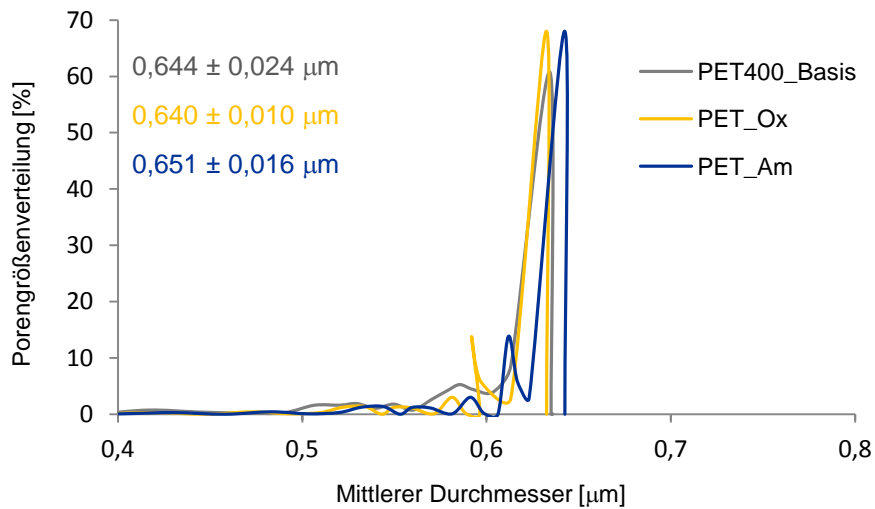


Abbildung 5.5: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung der PET400\_Basis- und der vorfunktionalisierten Membranen

Die über Perporometrie ermittelten mittleren Porengrößen sind etwa 1,5 mal so hoch wie die vom Hersteller angegebenen. Durch Oxidation und Aminierung kommt es nicht zu einer eindeutigen Größenänderung der Poren.

Aus den perporometrie Ergebnissen und BET Messungen wurde die Porosität und die spezifische Membranoberfläche  $A_{\text{spez}}$  ermittelt (Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7: Charakteristische Parameter der PET400 Basis Membran (Probengröße: 4,9 cm<sup>2</sup>)

Porengröße [nm]	Porosität [%]	$A_{\text{spez}}$ [cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> ]	$A_{\text{spez}}$ [cm <sup>2</sup> /4,9 cm <sup>2</sup> ]
644	14,0	87,8	430,9

Die spezifische Membranoberfläche wird im weiteren zur Berechnung des „Degree of Grafting“ (Gleichung 8) der Funktionalisierung mit PNIPAAm verwendet. Die Porosität ist mit 14 % relativ niedrig. Dies entspricht den typischen Werten von Kernspurmbranen.

Um die Oberflächeneigenschaften, in Bezug auf die Hydrophilie zu untersuchen, wurden Kontaktwinkelmessungen gemacht. In Abbildung 5.6 sind die Kontaktwinkel via „sessile drop“ und „captive bubble“ zu sehen.



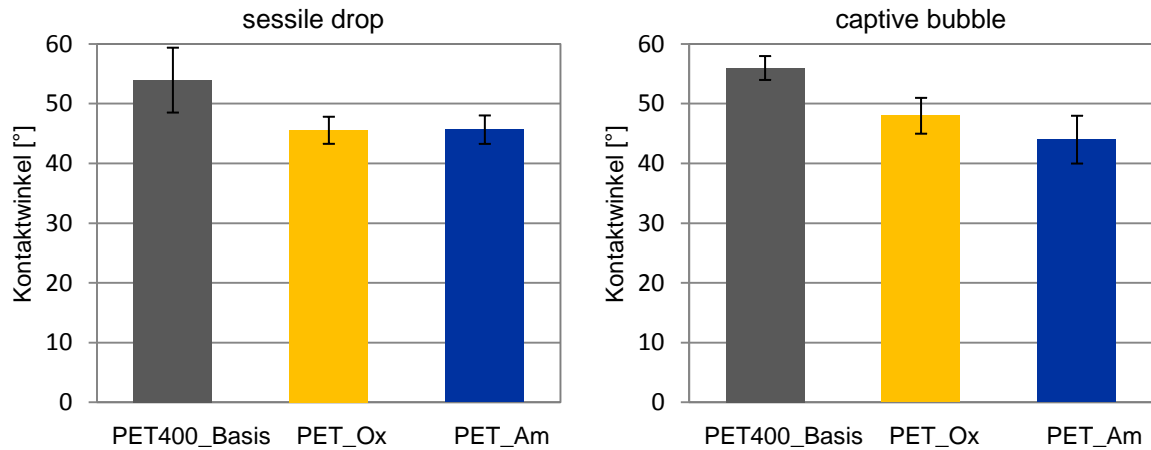


Abbildung 5.6: Kontaktwinkel der PET400\_Basis und der vorfunktionalisierten Membranen: sessile drop (links); captive bubble (rechts)

Der Kontaktwinkel der oxidierten und der aminierten Membran ist um etwa  $10^\circ$  niedriger als der PET400\_Basismembran. Die ermittelten Kontaktwinkel, mittels der „sessile drop Methode“, stimmen gut mit den Kontaktwinkeln ermittelt mit der „captive bubble Methode“ überein.

Der Fluss der Membranen wurde bei  $25^\circ\text{C}$  und bei einem Druck von 2300 Pa gemessen (Abbildung 5.7).

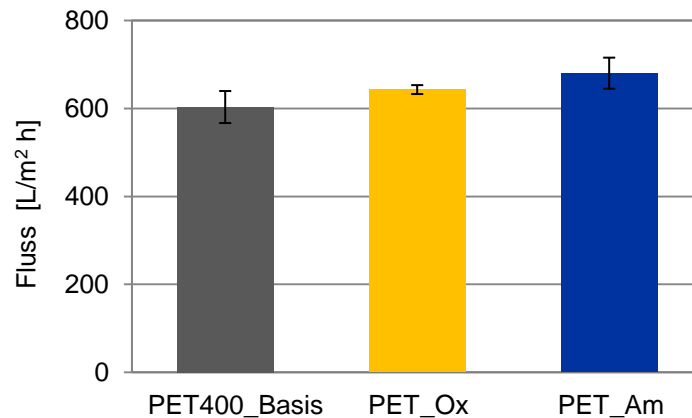


Abbildung 5.7: Wasserfluss der PET400\_Basis und der vorfunktionalisierten Membranen bei  $25^\circ\text{C}$  und 2300 Pa

Der Fluss der oxidierten und der aminierten Membran ist etwas höher, als der Fluss der PET400\_Basismembran. Dies korreliert mit den Kontaktwinkeln der Membranen. Je niedriger der Kontaktwinkel, desto hydrophiler die Oberfläche und desto besser benetzbar die Membranpore und dementsprechend höher der Wasserfluss.

Durch die Oxidation und Aminierung sollte sich die Ladung auf der Membranoberfläche ändern. PET weist Carboxyl- und Hydroxylgruppen auf der Oberfläche auf, welche im wässrigen Medium eine negative Ladung hervorrufen. Durch Oxidation, und somit Erhöhung

der Carboxylgruppendichte wird die negative Ladung auf der Oberfläche erhöht. Durch die Aminierung, und daraus resultierenden Aminogruppen auf der Oberfläche, entsteht eine positive Ladung auf der Oberfläche. Dies wurde mittels Zetapotential nachgewiesen. In Abbildung 5.8 ist sowohl das Zetapotential durch Überströmung, welches die Ladung auf der äußeren Membranoberfläche wiedergibt, gezeigt, als auch das Zetapotential der inneren Oberfläche (Poren) welches durch transmembrane Strömung wiedergegeben ist.

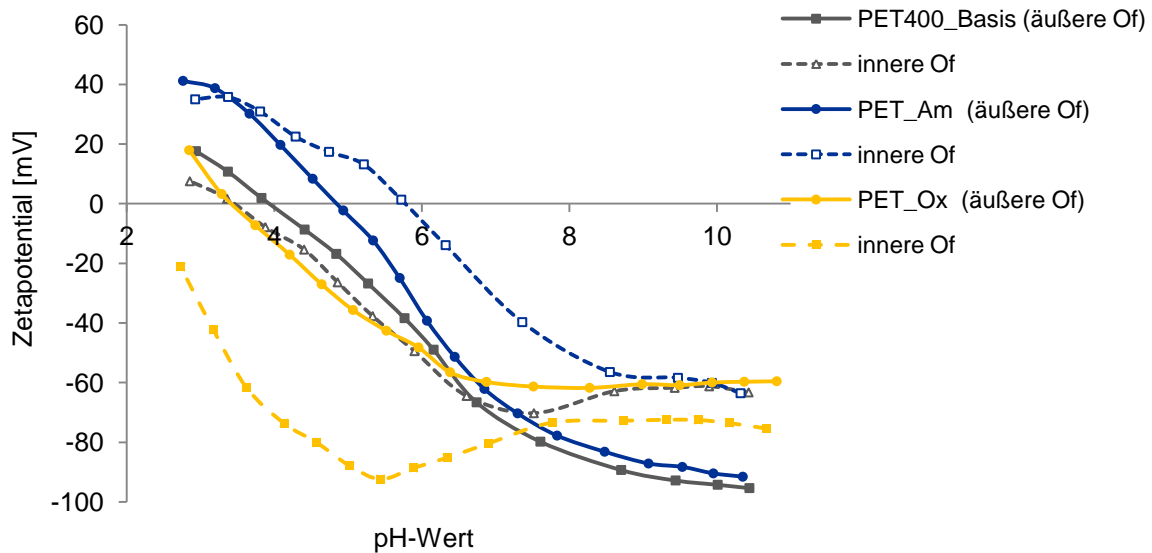


Abbildung 5.8: Zetapotential der äußeren und der inneren Oberfläche (Of) der PET400\_Basis und der vorfunktionalisierten Membranen

Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die Zetapotentialkurven aller Membranen der äußeren Oberfläche bei einem pH-Wert kleiner 7 ein höheres Zetapotential aufweisen, als die Zetapotentialkurven der inneren Oberfläche. Wie erwartet liegt die Zetapotentialkurve der oxidierten Membran im niedrigsten Zetapotentialbereich, gefolgt von der Kurve der PET400\_Basismembran. Im höchsten Zetapotentialbereich liegt die Kurve der aminierten Membran. Der isoelektrische Punkt zeigt die Ladungsverschiebung deutlicher als die Zetapotentialkurven (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Isoelektrischer Punkt (IEP) der äußeren und der inneren Oberfläche der PET400\_Basis und der vorfunktionalisierten Membranen

	IEP PET400_Basis	IEP PET_Ox	IEP PET_Am
Äußere Of	3,9	3,3	4,9
Innere Of	3,5	2,4	5,8

Die Oberflächenmorphologie, Porenverteilung und Membranstruktur wurde durch REM Aufnahmen bildlich gemacht. Die REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche und des Querschnittes einer PET\_Am Membran sind in Abbildung 5.9 gezeigt.

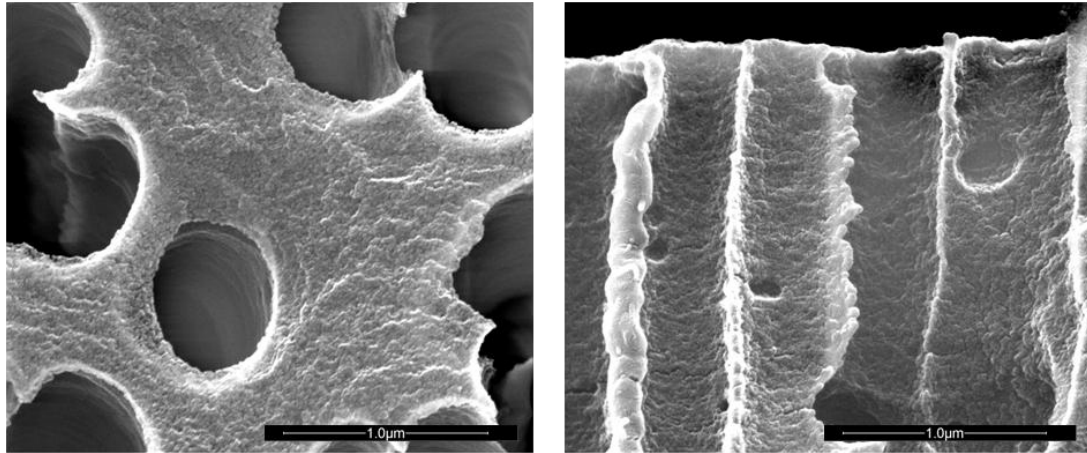


Abbildung 5.9: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer PET\_Am Membran bei einer Vergrößerung von 100000x

Die Membranoberfläche hat eine raue Struktur und weist zylindrische, etwa gleichgroße Poren auf.

#### 5.4 Nanopartikelimmobilisierung auf PET 400 Membranen

Die Menge der immobilisierten NP auf der Membran spielt die zentrale Rolle für die Erwärmung der Membranoberfläche und Membranumgebung durch das magnetische Feld. Daraus resultiert eine Änderung des Flusses bei Flussmessungen im magnetischen Feld. Die Methode, um möglichst viele NP auf die Membran zu immobilisieren, wurde variiert. Ebenfalls wurde die Möglichkeit untersucht, NP in kleinere sowie in größere Membranporen einzubringen. Auch die Stabilität der immobilisierten NP auf den Membranen wurde überprüft.

Die Benennung der Membranen erfolgte mit M = PET400 Membran und bei Mxx = Membran anderer nomineller Porengrößen; NPyy = Größe der NP in nm und eingesetzter NaCl Konzentration in mmol/L während der NP Immobilisierung, so dass M\_NPyy\_zz resultiert.

##### 5.4.1 Nanopartikelimmobilisierung unter Nanopartikel Mengen- und Methodenvariation

Die NP15 Dispersionen wurden in unterschiedlichen Mengen zuerst mit 5 mg 1-Ethyl-3-(3-di)carboimid und 6,2 mg N-Hydroxylsuccinimid in 1,6 ml Wasser aktiviert und anschließend wurde die Membran 4 h im Dunkeln in dieser Lösung bewegt. Die weiteren Schritte erfolgten wie in Kapitel 4.4 beschrieben.

Fe in eingesetzter Dispersionsmenge/ Fe Konzentration

M_NP15a:	0,225 mg Fe / 141 mg/L Fe
M_NP15b:	0,150 mg Fe / 94 mg/L Fe
M_NP15c:	0,113 mg Fe / 71 mg/L Fe
M_NP15aa: <b>andere Methode</b>	0,225 mg Fe / 141 mg/L Fe

Die Membran M\_NP15aa wurde zuerst in die Mischung von 45,0 µl NP15 Dispersion und 1,6 ml Wasser für 15 Minuten eingelegt und anschließend wurden die Aktivierungssubstanzen zugegeben.

Durch Gravimetriemessungen konnte keine Gewichtsveränderung der Membranen festgestellt werden. Ebenfalls lag der Eisengehalt auf den Membranen unter der Nachweisgrenze (0,05 mg) der AAS. Die Kontaktwinkel via „sessile drop“ zeigen jedoch eine Zunahme der Hydrophobizität der Membranen nach der NP Immobilisierung (Abbildung 5.10).

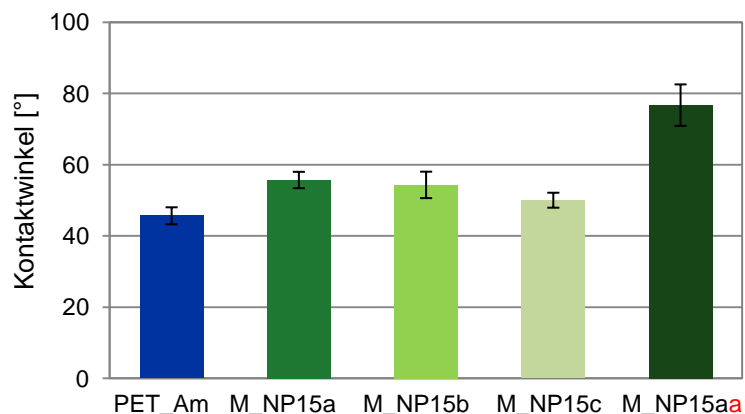


Abbildung 5.10: Kontaktwinkel der NP15 Membranen nach der NP Immobilisierung mit reinem Wasser. Die Kontaktwinkel zeigen, dass je mehr NP immobilisiert sind, desto hydrophober werden die Membranen. Je niedriger die eingesetzte Menge der NP Dispersion bei dem Immobilisierungsschritt, umso geringer die Änderung des Kontaktwinkels im Vergleich zur aminierten Membran. Die Membran M\_NP15aa, bei der zuerst die NP an die Membran adsorbiert und anschließend aktiviert wurden, zeigt mit Abstand den höchsten Kontaktwinkel.

Um die Änderung der Ladungsdichte in den Membranporen zu untersuchen wurde das transmembrane Zetapotential gemessen (Abbildung 5.11).

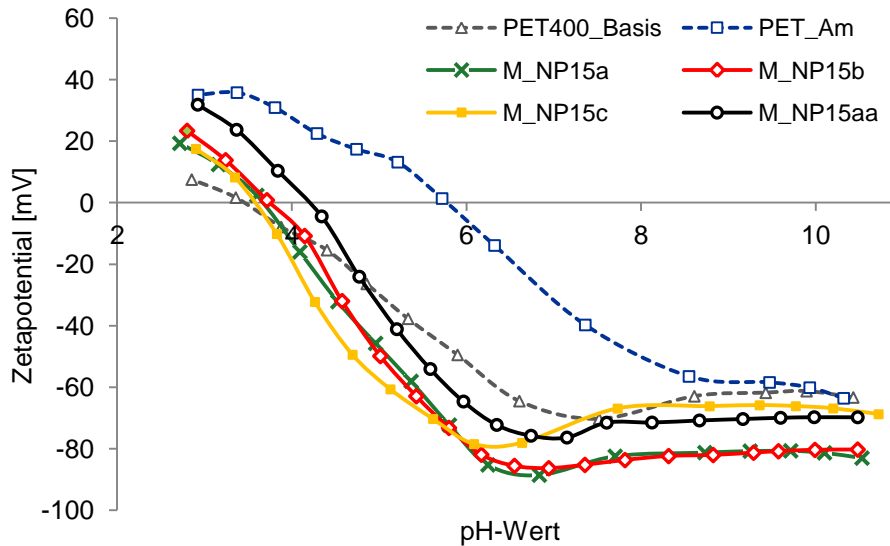


Abbildung 5.11: Transmembranes Zetapotential der NP15 Membranen nach der NP Immobilisierung mit reinem Wasser

Die Zetapotentialkurven aller NP Membranen zeigen eine deutliche Ladungsverschiebung im Vergleich zu der Basismembran. Durch die NP, und deren Carboxylgruppen auf der Oberfläche, wird die aminierte positiv geladene Oberfläche in eine negativ geladene Oberfläche umgewandelt. Die IEP der NP Membranen sind nahezu identisch, mit Ausnahme der M\_NP15aa Membran, deren IEP eine stärker positive Oberfläche zeigt, als der IEP der anderen NP Membranen (Tabelle 5.9). Mittels Zetapotential wird gezeigt, dass auf allen Membranen NP vorhanden sind.

Tabelle 5.9: Isoelektrischer Punkt (IEP) der NP15 Membranen nach der NP Immobilisierung mit reinem Wasser

	PET400_Basis	PET_Am	M_NP15a	M_NP15b	M_NP15c	M_NP15aa
<b>IEP</b>	3,5	5,8	3,7	3,7	3,6	4,2

Um die NP Immobilisierung auf der äußeren und inneren Membranoberfläche weiter zu untersuchen, wurden REM Aufnahmen angefertigt (Abbildung 5.12).

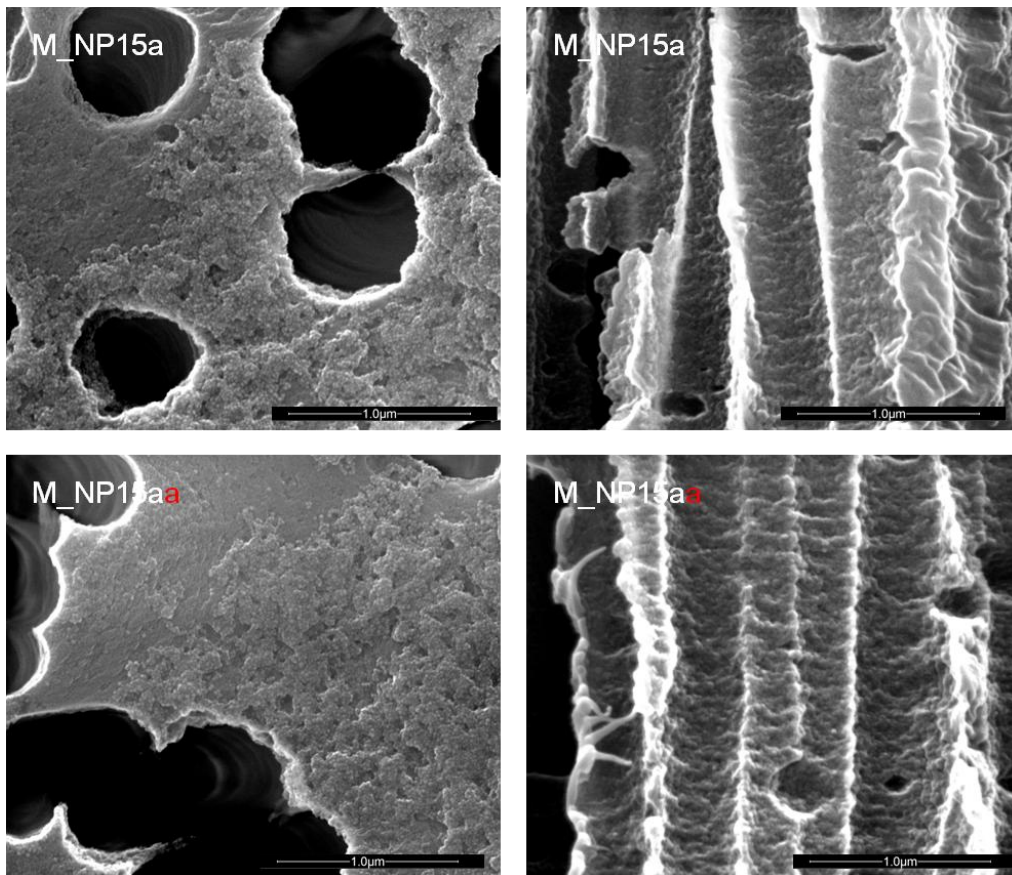


Abbildung 5.12: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der M\_NP15a (oben) und M\_NP15aa (unten) bei einer Vergrößerung von 100000x

Aus den REM Aufnahmen ist zu entnehmen, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen der Zetapotentialmessung sich nur wenige vereinzelte NP in den Poren befinden. Die NP Dichte ist in den Poren sehr gering und somit die NP Immobilisierung nicht erfolgreich. Auf der Membranoberfläche befinden sich sowohl auf der M\_NP15a, als auch auf der M\_NP15aa Membran NP. Die Partikel sind jedoch nicht uniform auf der Membranoberfläche verteilt. Es sind Stellen ohne NP zu erkennen und Stellen bei denen mehrere Schichten aus NP Agglomeraten auf der Membranoberfläche bestehen.

#### 5.4.2 Nanopartikelimmobilisierung unter Natriumchlorid Zusatz

Die Immobilisierung der NP ist in Kapitel 4.4 beschrieben. Die NP Immobilisierung unter NaCl Zugabe wurde für verschiedene NP Größen und Salzkonzentrationen vorgenommen. Direkt nach der NP Immobilisierung konnte eine Farbänderung der Membranen festgestellt werden. In Abbildung 5.13 sind die NP Membranen nach der Trocknung bei 40 °C zu sehen.

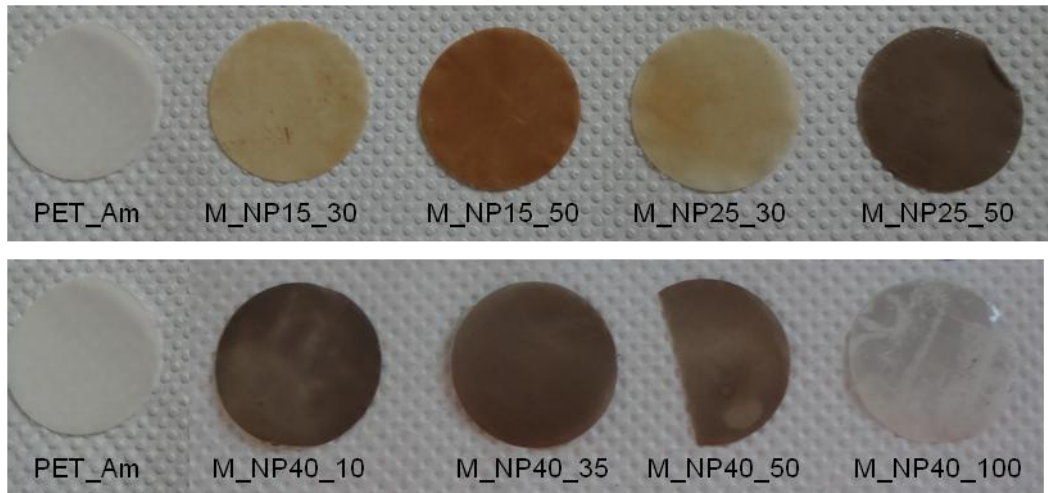


Abbildung 5.13: Photographische Aufnahmen der NP Membranen unterschiedlicher NP Größen und unterschiedlichen NaCl Konzentrationen bei der Immobilisierung

Aus der Abbildung 5.13 ist zu entnehmen, dass die Membranen mit steigender NP Größe dunkler werden. Für M\_NP15 und M\_NP25 ist eine Farbintensitätszunahme mit steigender Salzkonzentration zu sehen. Für M\_NP40 wurde die intensivste Färbung bei 35 mmol/L NaCl wahrgenommen. Bei niedrigeren Salzkonzentrationen sowie bei höheren Salzkonzentrationen war der Brauntön heller (siehe M\_NP40\_100). Je mehr NP auf der Membran immobilisiert sind, desto dunkler erscheint die Membran. Auf den Bildern ist die intensivste Färbung nicht deutlich zu erkennen.

Die Masse der NP auf den Membranen wurde gravimetrisch ermittelt und daraus die Eisenmenge, in Bezug auf den prozentuellen Anteil von Fe aus den AAS Ergebnissen, berechnet. Weiterhin wurde die Eisenmenge auf den Membranen direkt über AAS bestimmt. Die Ergebnisse, inklusive der Massen% NP und Massen% Fe pro Membran sind in Tabelle 5.10 wiedergegeben.

Tabelle 5.10: Gravimetrische und AAS Ergebnisse der NP und Fe Mengen auf den NP Membranen unterschiedlicher NP Größen und unterschiedlichen NaCl Konzentrationen bei der Immobilisierung

Membran	m <sub>NP</sub> [mg]	m <sub>NP</sub> [w/w %]	m <sub>Fe</sub> [mg]	m <sub>Fe</sub> [w/w %]	AAS <sub>Fe</sub> [%]
M_NP15_30	0,11	0,89	0,04	0,31	--
M_NP15_50	0,21	1,72	0,11	0,90	1,01
M_NP25_10	0,06	0,50	0,04	0,30	--
M_NP25_30	0,28	2,47	0,18	1,54	--
M_NP25_50	0,30	2,52	0,19	1,56	1,51
M_NP40_10	0,25	2,03	0,17	1,44	--
M_NP40_20	0,24	2,01	0,17	1,39	--
M_NP40_35	0,29	2,42	0,20	1,68	1,54
M_NP40_50	0,12	1,01	0,09	0,73	--
M_NP40_100	0,08	0,67	0,06	0,04	--
M_NP50_30	0,19	1,59	0,14	1,14	--
M_NP50_50	0,16	1,34	0,11	0,93	--

Aus den Gravimetrieergebnissen entnimmt man ebenfalls eine NaCl Konzentrationsabhängigkeit verbunden mit den unterschiedlichen NP Größen. Mit steigender NaCl Konzentration steigt bis zu einem bestimmten Wert die NP Masse und somit auch die Menge an Eisen auf den Membranen. Bei zu hohen NaCl Konzentrationen nimmt die Masse der immobilisierten NP auf der Membran wieder ab (siehe M\_NP40). Je größer die NP, desto niedriger die Idealkonzentration des Salzes zur NP Immobilisierung. Die höchste Eisenmenge ist auf der Membran mit 40 nm großen NP und einer NaCl Konzentration von 35 mmol/L vorhanden. Bei dieser Membran beträgt der prozentuale Anteil von Eisen 1,68 % des Membrangesamtgewichtes. Die durch AAS bestimmte Eisenmenge stimmt insgesamt gut mit den gravimetrisch ermittelten Werten überein. Aufgrund von Messschwankungen der Waage und des AAS Gerätes kommt es zu kleineren Abweichungen.

Ob die NP durch Zugabe von NaCl uniform auf der Membran und in den Membranporen verteilt sind, wurde mittels REM Oberflächen- und Querschnittsaufnahmen untersucht. Die Aufnahmen von M\_NP15\_50, M\_NP25\_50 und M\_NP50\_30 sind in Abbildung 5.14 abgebildet. Die Aufnahmen bei den anderen NaCl Konzentrationen sind im Anhang gezeigt.



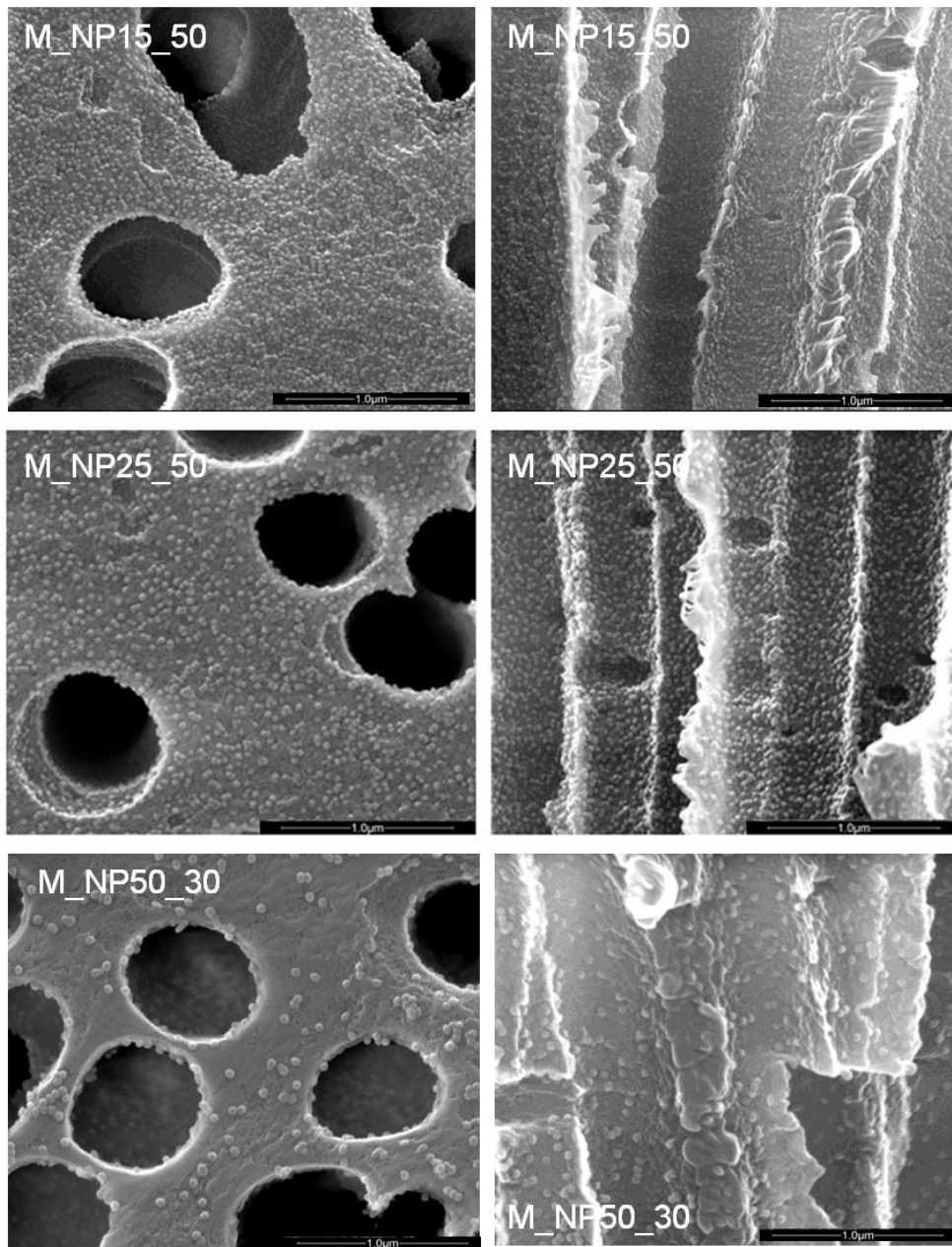


Abbildung 5.14: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 15 nm, 25 nm und 50 nm NP unter Zugabe verschiedener NaCl Konzentration während des NP Immobilisierungsprozesses (Vergrößerung: 100000x)

Aus den REM Aufnahmen ist ersichtlich, dass die NP aller drei Größen uniform auf der äußeren und inneren Membranoberfläche verteilt sind. Die Porenwände sind vollständig mit NP bedeckt. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit steigender NP Größe die NP Dichte auf der Membran abnimmt.

In Abbildung 5.15 werden REM Aufnahmen der M\_NP40 Membran, die die Konzentrationsabhängigkeit der NP Immobilisierung zeigen, dargestellt. Weitere REM Aufnahmen bei anderen NaCl Konzentrationen sind im Anhang enthalten.

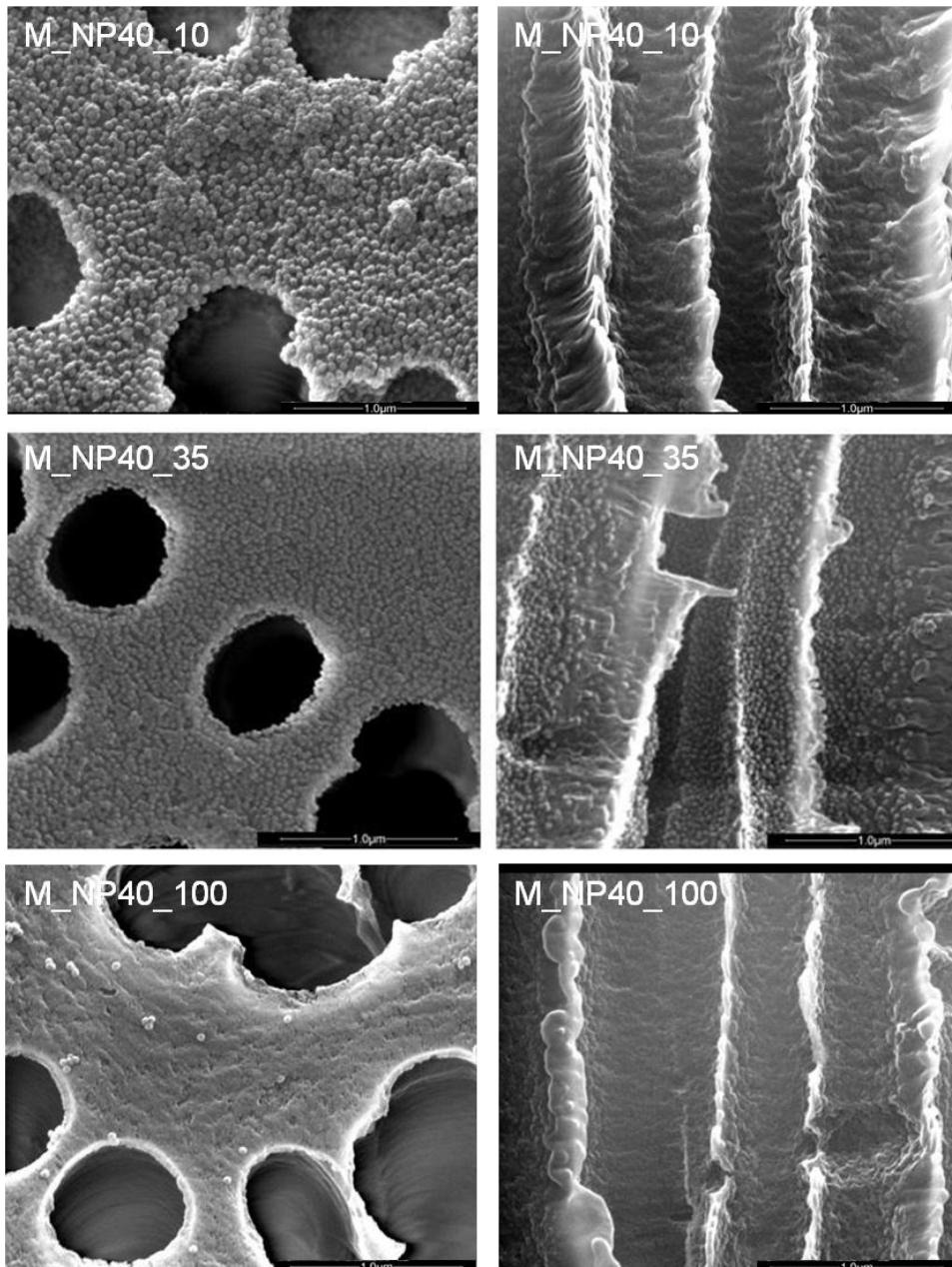


Abbildung 5.15: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 40 nm NP unter Zugabe verschiedener NaCl Konzentration während des NP Immobilisierungsprozesses (Vergrößerung: 100000x)

Die REM Aufnahmen zeigen, dass bei einer NaCl Konzentration von 10 mmol/L die äußere Membranoberfläche dicht von den 40 nm NP bedeckt ist. Es kommt auf der Oberfläche sogar zu NP Agglomeraten. In den Poren sind dagegen keine NP enthalten. Bei einer Konzentration von 35 mmol/L sind die NP auf der Membran und in den gesamten Poren gleichmäßig und dicht verteilt, ohne dass mehrere aufeinander liegende Schichten der NP ausgebildet werden. Durch Zugabe von 100 mmol/L NaCl bei der NP Immobilisierung sind keine NP in den Poren und nur wenige NP auf der Membran vorhanden.

In Abbildung 5.16 sind die Kontaktwinkel (sessile drop) der NP Membranen unter Zugabe unterschiedlicher NaCl Konzentrationen während des Immobilisierungsprozesses dargestellt.

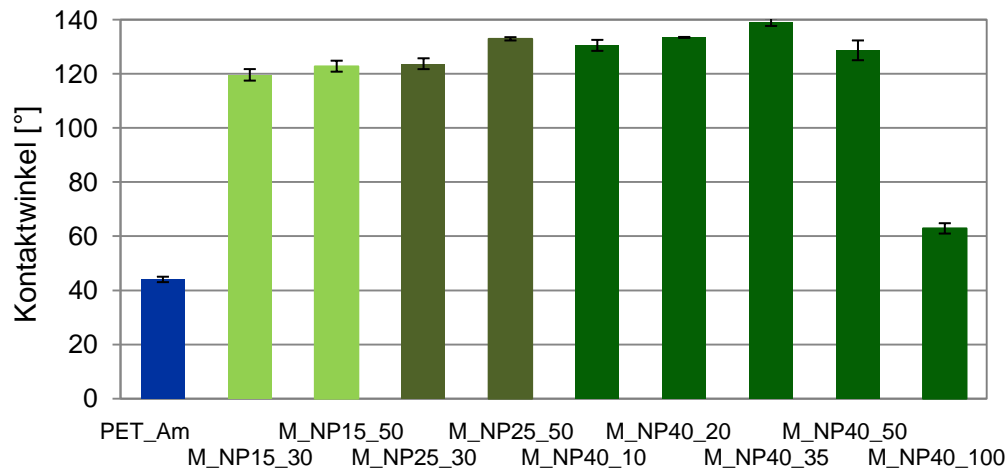


Abbildung 5.16: Kontaktwinkel der NP Membranen unterschiedlicher NP Größen bei unterschiedlichen NaCl Konzentrationen via „sessile drop“

Die Kontaktwinkel aller NP Membranen sind deutlich höher als die der aminierten Membran (45°). Auch bei den Kontaktwinkeln ist der Trend zu erkennen, dass bei M\_NP15 und M\_NP25 die Kontaktwinkel mit steigender Konzentration ansteigen. Bei M\_NP40 ist der höchste Kontaktwinkel bei 35 mmol/L NaCl zu entnehmen (139°). Der Kontaktwinkel der M\_NP40\_100 ist etwa 80° kleiner, als der der M\_NP40\_35 Membran, und liegt im Bereich der aminierten Membran. Die NP Membranen, mit Ausnahme der M\_NP40\_100, sind alle hydrophob.

Da die NP hydrophile Gruppen (Carboxylgruppen) auf deren Oberfläche aufweisen und die Membranen nach der NP Immobilisieren eindeutig hydrophob sind, wurden NP Schichten auf einem Glasträger hergestellt und die Kontaktwinkel der Schichten vermessen. Die NP Dispersion wurde auf den Glasträger aufgetragen und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft. Dies wurde ein weiteres Mal wiederholt. Die Kontaktwinkel sind in Abbildung 5.17 gezeigt.

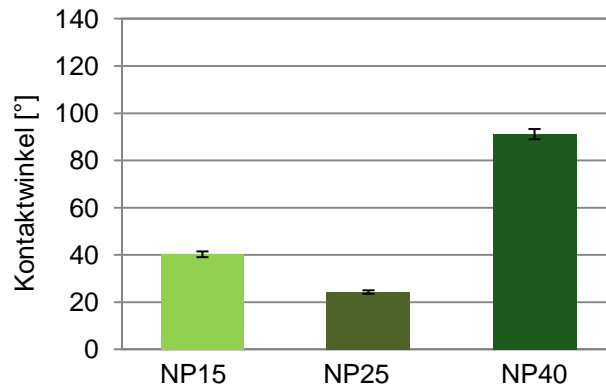


Abbildung 5.17: Kontaktwinkel von NP Schichten unterschiedlicher NP Größen auf einem Glasträger via „sessile drop“

Die Kontaktwinkel der NP Schichten liegen alle im hydrophilen Bereich. Die Kontaktwinkel der 15 nm und 25 nm NP sind deutlich niedriger, als die der 40 nm NP. Es wird also vor allem die Auswirkung der Carboxylgruppen der 15 nm und 25 nm NP deutlich. Der deutlich höhere Kontaktwinkel der NP40 Schicht kann aus der höheren Rauheit der Membranoberfläche durch die 40 nm NP resultieren. Außerdem haben die 40 nm NP weniger Carboxylgruppen auf ihrer äußeren Oberfläche als die 25 nm und 15 nm NP.

In Abbildung 5.18 sind die Kontaktwinkel der NP Membranen unterschiedlicher NP Größen mittels „sessile drop“ und „captive bubble“ dargestellt.

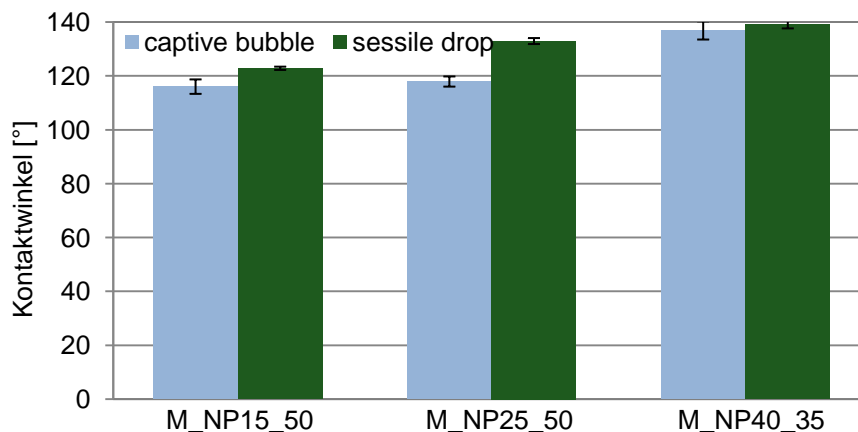


Abbildung 5.18: Kontaktwinkel via „sessile drop“ und „captive bubble“ im Vergleich

Die Kontaktwinkel, die via „sessile drop“ bestimmt wurden, sind für alle NP Membranen etwas höher als die Kontaktwinkel, die via „captive bubble“ bestimmt wurden. Insgesamt sind die Abweichungen jedoch gering. Ebenfalls ist deutlich zu erkennen, dass die Kontaktwinkel beider Methoden mit der NP Größe steigen.

Außerdem wurde der Einfluss der Porosität auf die Kontaktwinkel via „sessile drop“ untersucht. Dazu wurden PET Filme des gleichen Herstellers aminiert und 15 nm, 25 nm und

40 nm NP auf die Filme immobilisiert (Abbildung 5.19). Rein optisch waren die Filme nach der NP Immobilisierung kaum verfärbt und eine Gewichtszunahme konnte gravimetrisch nicht festgestellt werden.

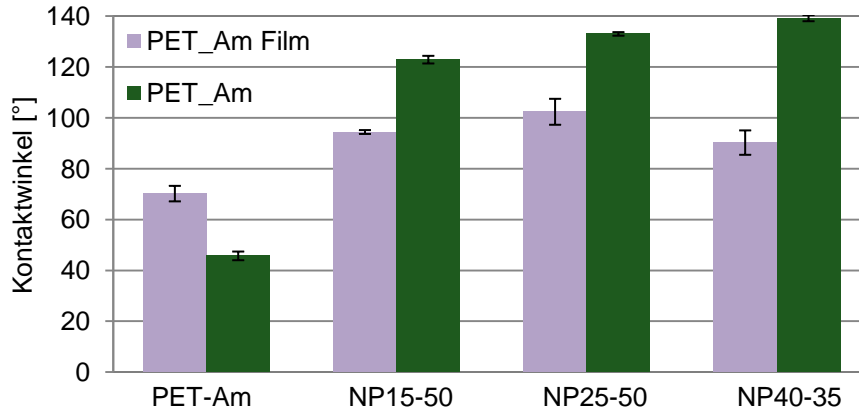


Abbildung 5.19: Vergleich der Kontaktwinkel „via sessile drop“ von NP Membranen und PET\_NP Filmen

Der Kontaktwinkel des aminierten PET Films ist höher als der Kontaktwinkel der aminierten Membran. Bei der aminierten Membran kommt es zum Einsinken des Tropfens in die Membranporen. Die NP Filme verhalten sich dagegen umgekehrt zu den NP Membranen. Durch die Porenstruktur der Membran, kombiniert mit den immobilisierten NP, verhält sich die Membranoberfläche durch den entstandenen Lotuseffekt superhydrophob. Dadurch resultiert ein höherer Kontaktwinkel der NP Membranen als des NP PET Films.

Durch die Immobilisierung von NP an den Porenwänden sollte sich die Porengröße um den doppelten Durchmesser der NP verkleinern, da NP an der gesamten Wand der Pore vorhanden sein sollten. Zum Nachweis wurde der Fluss der NP Membranen vermessen und die Porengrößen mittels Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnet. Da ohne Vorbenetzung und bei Einsatz von Wasser als Feed der Fluss 0 L/m<sup>2</sup>h betrug, wurden die Membranen mit Ethanol vor der Flussmessung vorbenetzt. Die Daten sind in Tabelle 5.11 wiedergegeben.

Tabelle 5.11: Berechneter Porendurchmesser der NP Membranen nach Hagen-Poiseuille

Membran	Fluss [L/m <sup>2</sup> h]	Porendurchmesser [nm]
PET_Am	833	651 (aus Permporometrie)
M_NP15_50	780	605
M_NP25_50	822	613
M_NP40_35	817	612

Durch die Membranvorbenetzung mit Ethanol entspricht der Fluss nahezu dem Fluss der aminierten Membran. Den Flussdaten und den daraus berechneten Porendurchmessern der NP Membranen ist bei allen NP Größen eine Porenverkleinerung zu entnehmen. Die Porengröße der M\_NP15\_50 Membran stimmt mit der Annahme der Porenverkleinerung um das Doppelte des NP Durchmessers überein. Bei M\_NP25\_50 und M\_NP40\_35 wird diese Annahme nicht erfüllt. Hier wird die Pore um das einfache Durchmesser des NPs verkleinert.

Der Porendurchmesser der NP Membranen wurde weiterhin mittels Permporometrie gemessen. Die Daten sind in Abbildung 5.20 gezeigt.

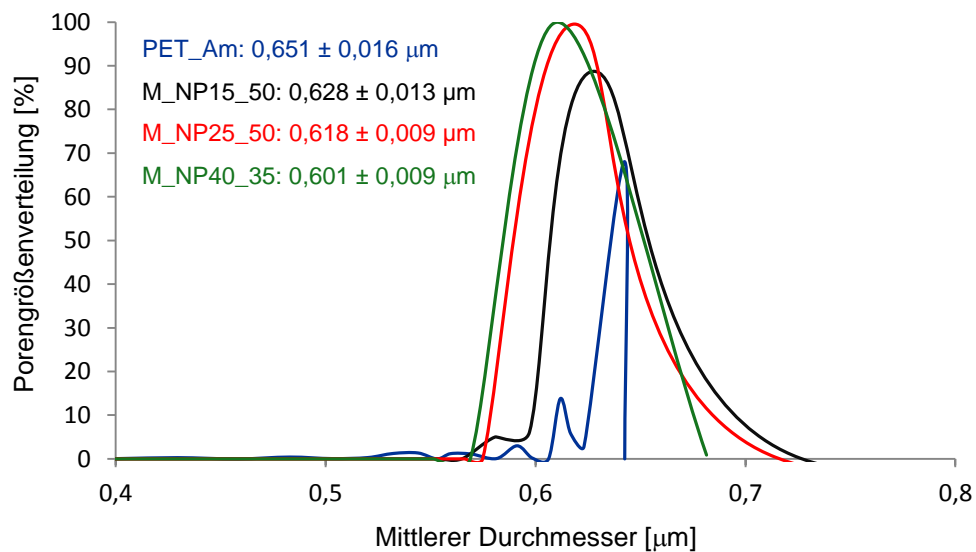


Abbildung 5.20: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung der NP Membranen, welche mittels Permporometrie ermittelt wurden

Die Permporometrie Daten zeigen eine Verkleinerung der Membranporen nach der NP Immobilisierung. Auch die Permporometrie Daten zeigen eine Porenverkleinerung um das Doppelte des NP Durchmessers der M\_NP15\_50 Membran. Die Membranporen mit den 25 nm und 40 nm immobilisierten NP wurden jedoch nur um das einfache Durchmesser eines NP reduziert. Die Permporometrie Daten stimmen gut mit den berechneten Daten (aus den Flüssen) der Porengröße überein. Die Porengrößenverteilung ist durch die NP Immobilisierung breiter geworden.

#### 5.4.3 Zetapotentialverschiebung der NP Membranen in Abhängigkeit der NP Größe und NaCl Konzentration während des NP Immobilisierungsprozesses

Um die Abhängigkeit der NaCl Konzentration und die NP Größe während des NP Immobilisierungsprozesses auf die Oberflächenbedeckung in den Poren zu charakterisieren, wurden transmembrane Zetapotentialmessungen gemacht. Je mehr NP auf der Oberfläche immobilisiert sind, desto mehr Carboxylgruppen sind auf der Oberfläche enthalten und desto

stärker sollte sich die Zetapotentialkurve in Richtung Basismembran und der IEP zu kleineren pH-Werten verschieben. In Abbildung 5.21 sind die Zetapotentialkurven der vier verschiedenen NP Größen bei einer NaCl Konzentration von 50 mmol/L (während des Immobilisierungsprozesses) abgebildet.

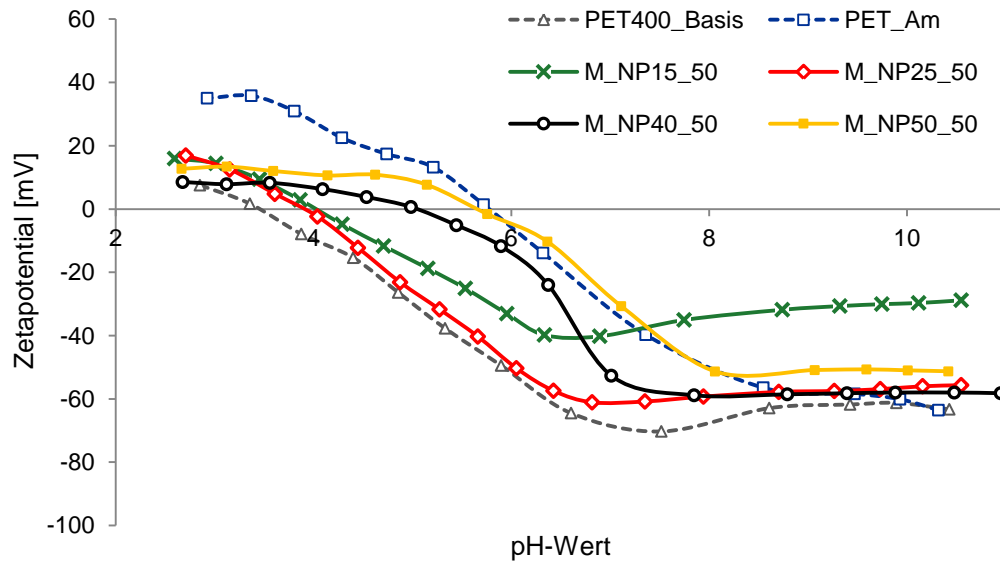


Abbildung 5.21: Transmembranes Zetapotential der NP Membranen verschiedener NP Größen bei 50 mmol/L NaCl während der Immobilisierung

Die Verschiebung der Zetapotentialkurven in Richtung Basismembran wird mit steigender NP Größe, bei einer NaCl Konzentration von 50 mmol/L, geringer. Der IEP der M\_NP15\_50 und M\_NP25\_50 ist mit 4,0 und 3,9 ähnlich dem der Basismembran (3,5). Der IEP von M\_NP40\_50 (5,1) und M\_NP50\_50 (5,6) ist dagegen stärker zur aminierten Membran (5,8) verschoben. Den Zetapotentialkurven und IEP Werten sind demnach deutlich weniger 40 nm und 50 nm NP in den Poren enthalten als 15 nm und 25 nm NP. Die IEP Werte der Membranen sind in Tabelle 5.12 wiedergegeben.

Tabelle 5.12: Isoelektrischer Punkt der NP Membranen verschiedener NP Größen bei 50 mmol/L NaCl

	PET400_Basis	PET_Am	M_NP15_50	M_NP25_50	M_NP40_50	M_NP50_50
<b>IEP</b>	3,5	5,8	4,0	3,9	5,1	5,6

Ein direkter Vergleich des transmembranes Zetapotentials der NP Membranen mit 25 nm NP bei unterschiedlichen NaCl Konzentrationen ist in Abbildung 5.22 gezeigt.

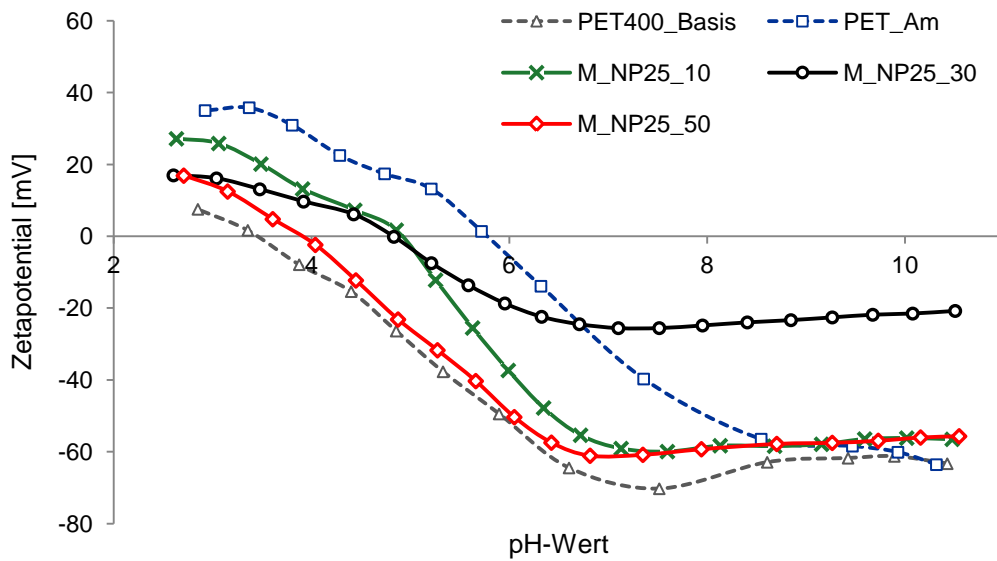


Abbildung 5.22: Transmembranes Zetapotential der NP25 Membranen bei verschiedenen NaCl Konzentrationen während der Immobilisierung

Das Zetapotential zeigt die Effektivität der NP Immobilisierung in Abhängigkeit der NaCl Konzentration deutlich. Das Zetapotential der M\_NP25 ist mit höherer NaCl Konzentration stärker zur Basismembran verschoben. Demnach sind mehr NP durch eine höhere NaCl Konzentration in den Membranporen immobilisiert. Da die NP Menge und NP Dichte in einer monogenen Schicht auf der inneren und äußeren Membranoberfläche laut REM Aufnahmen maximal ist, wurden keine höheren NaCl Konzentrationen als 50 mmol/L untersucht. Die Verschiebung des Zetapotentials durch unterschiedliche NaCl Konzentration während des Immobilisierungsprozesses wird durch die IEP in Tabelle 5.13 verdeutlicht.

Tabelle 5.13: Isoelektrischer Punkt der NP25 Membranen bei verschiedenen NaCl Konzentrationen

	PET400_Basis	PET_Am	M_NP25_10	M_NP25_30	M_NP25_50
IEP	3,5	5,8	4,9	4,8	3,9

Das Zetapotential der NP Membranen der vier verschiedenen NP Größen, bei der besten bestimmten NaCl Konzentration während des Immobilisierungsprozesses, ist in Abbildung 5.23 dargestellt.



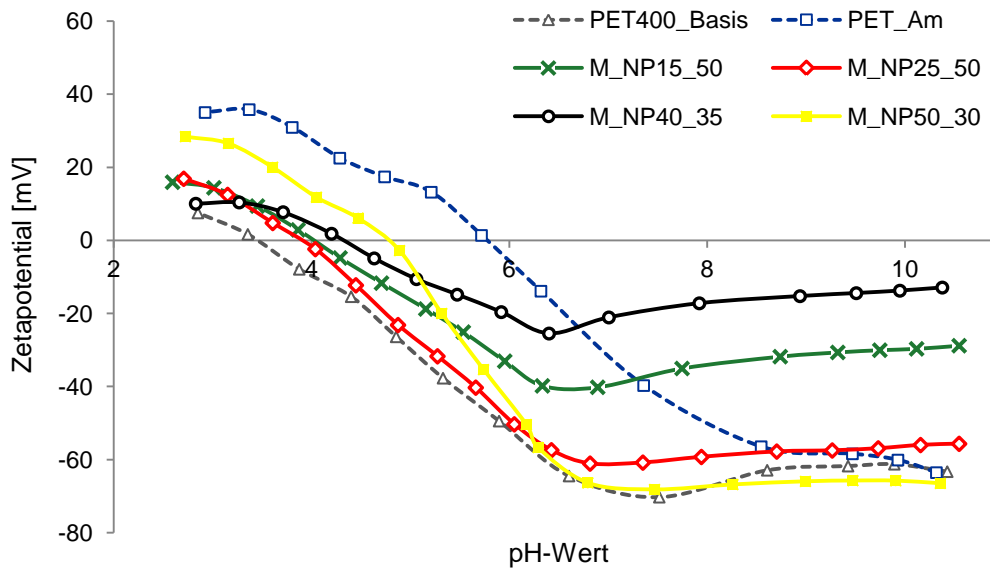


Abbildung 5.23: Transmembranes Zetapotential der NP Membranen verschiedener NP Größen bei bester geeigneter NaCl Konzentration für die Immobilisierung

Das Zetapotential zeigt, dass alle NP Größen bei unterschiedlichen NaCl Konzentrationen in den Poren immobilisiert sind. M\_NP15\_50, M\_NP25\_50 und M\_NP40\_35 weisen einen ähnlichen IEP um 4,0 auf. Der IEP von M\_NP50\_30 ist mit 4,8 dagegen deutlich höher. In dieser Membran sind weniger NP vorhanden als in den Membranen mit den kleineren NP (Tabelle 5.14). Dies wurde bereits in den REM Aufnahmen gezeigt.

Tabelle 5.14: Isoelektrischer Punkt der NP Membranen verschiedener NP Größen bei idealer NaCl Konzentration

	PET400_Basis	PET_Am	M_NP15_50	M_NP25_50	M_NP40_35	M_NP50_30
IEP	3,5	5,8	4,0	3,9	4,2	4,8

#### 5.4.4 Erhöhung der Nanopartikelmenge auf der Membran durch Tetraethylenpenamin

Um die NP Menge auf der Membran zu erhöhen, wurden via „layer by layer“ mehrere Schichten NP immobilisiert (Siehe Abb. 2.2). Hierfür wurde jeweils nach der Immobilisierung einer NP Schicht die Membran mit TEPA aminiert. Insgesamt wurden so drei NP Schichten auf die Membran immobilisiert. In Abbildung 5.24 ist die Membran mit einer Schicht sowie die Membran mit drei Schichten NP40 zu sehen.

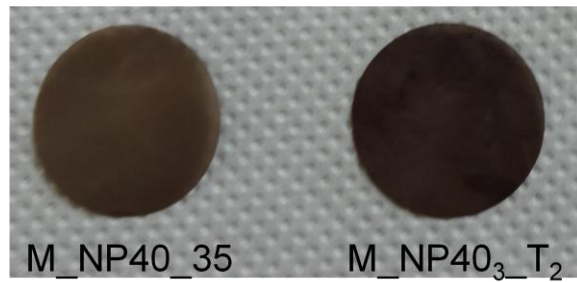


Abbildung 5.24: Photographische Aufnahmen der Membranen mit einer Schicht (links) und mit drei Schichten (rechts) NP40

Durch die drei Schichten NP ist eine Zunahme der Farbintensität der Membran im Vergleich zu der Membran mit einer Schicht zu sehen. Demnach sind mehr NP auf der Membran immobilisiert als zuvor. In Tabelle 5.15 ist die Zunahme der NP Masse jeder Schicht, aus gravimetrischen Messungen, zu sehen.

Tabelle 5.15: Gravimetrisch ermittelte NP Massen auf der Membran mit drei NP Schichten

Membran	$m_{NP}$ [mg]	$m_{NP2}$ [mg]	$m_{NP3}$ [mg]	$m_{NP\_ges}$ [mg]
M_NP40 <sub>3</sub> T <sub>2</sub> _35	0,29	0,11	0,09	0,49

Die Gravimetriedaten zeigen eine NP Massenzunahme pro NP Schicht. Die Masse nimmt jedoch mit jeder weiteren Schicht weniger zu als die vorherige. Insgesamt wurde der Massenanteil der NP durch die „layer by layer Technik“ von 0,29 mg auf 0,49 mg erhöht. Der Massenanteil ist von 2,4 w/w% (eine Schicht NP) auf 4,09 w/w% gestiegen.

Die REM Aufnahmen in Abbildung 5.25 zeigen die Änderung der äußeren und der inneren Membranoberflächenstruktur durch drei Schichten NP40 und TEPA.

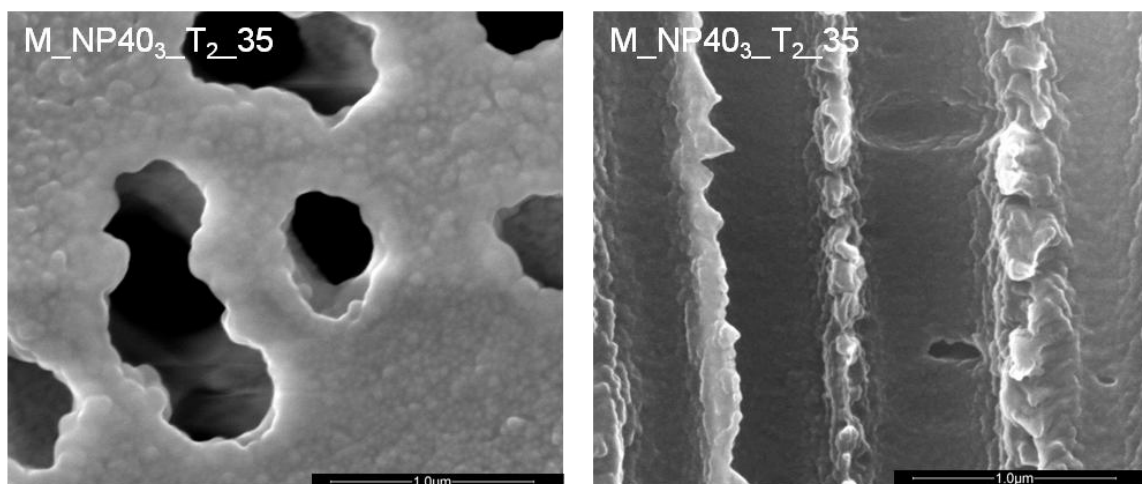


Abbildung 5.25: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer Membran mit drei Schichten NP40 (Vergrößerung: 100000x)

Die REM Aufnahmen zeigen eine Membranoberfläche, die von Kugeln übersät ist. Die Form der NP sieht durch die TEPA Schicht anders aus als auf den Membranen nur mit NP. Das TEPA bildet eine Hülle um die NP und vernetzt diese. Im Querschnitt ist diese Struktur nicht so deutlich zu sehen.

Die Kontaktwinkel via „sessile drop“ sind in Abbildung 5.26 gezeigt.

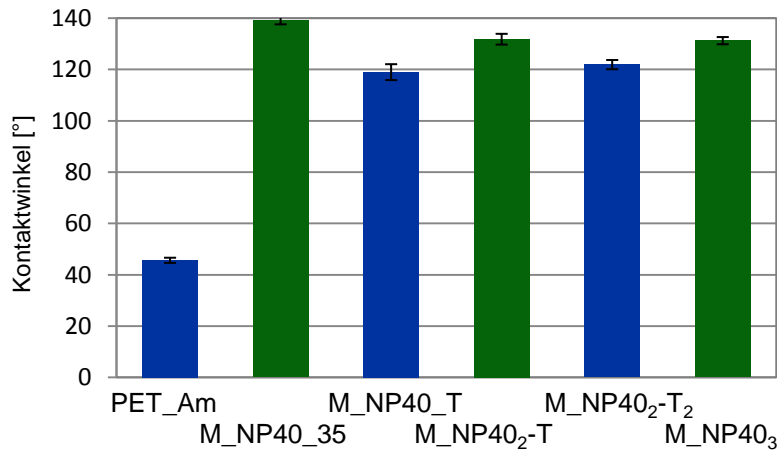


Abbildung 5.26: Kontaktwinkel der einzelnen Schichten der M\_NP40<sub>3</sub>\_T<sub>2</sub> Membran

Die Kontaktwinkel zeigen in Abhängigkeit der Schicht unterschiedliche Werte. Alle drei NP Schichten weisen Kontaktwinkel über 130° auf. Die Kontaktwinkel der TEPA Schichten sind 10-20° niedriger als die der NP Schichten. Der Wert der ersten aminierten Schicht wird von der zweiten und dritten TEPA Schicht nicht erreicht.

Durch drei Schichten NP40 sollten die Membranporen eindeutig verkleinert werden. Um dies zu untersuchen wurde die M\_NP40<sub>3</sub>\_T<sub>2</sub> Membran mit Ethanol vorbenetzt und der Fluss vermessen. Aus den Flusswerten wurde der Porendurchmesser mittels Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnet (Tabelle 5.16).

Tabelle 5.16: Berechneter Porendurchmesser der Membran mit drei NP Schichten und mit TEPA Zwischenschichten nach Hagen-Poiseuille

Membran	Fluss [L/m <sup>2</sup> h]	Porendurchmesser [nm]
PET_Am	833	651 (aus Permporometrie)
M_NP40_35	817	612
M_NP40 <sub>3</sub> _T <sub>2</sub>	550	555

Die Porengröße der Membran wurde durch die zweite und dritte NP Schicht weiter reduziert. Allerdings sollte bei drei NP Schichten insgesamt eine Porenverkleinerung von 240 nm resultieren. Die berechneten Daten geben eine Porenverkleinerung von 96 nm wieder.

Weiterhin wurde die Porengröße der M\_NP40<sub>3</sub>T<sub>2</sub> Membran über die Permporometrie bestimmt (Abbildung 5.27).

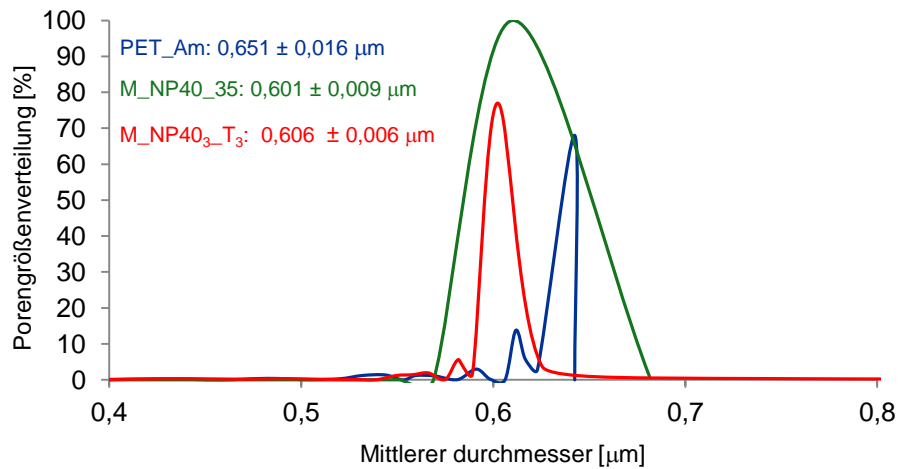


Abbildung 5.27: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung der Membran mit drei NP Schichten und mit TEPA Zwischenschichten (mittels Permporometrie ermittelt)

Mittels Permporometrie wird keine Reduzierung des Porendurchmessers durch die zweite und dritte NP Schicht nachgewiesen. Die Porengrößenverteilung ist jedoch nach der Immobilisierung der dritten NP Schicht schmal geworden.

Das transmembrane Zetapotential zeigt nach der dritten NP Schicht, im Vergleich zu einer NP Schicht auf der Membran, eine Verschiebung der Oberflächenladung in Richtung der aminierten Membran (Abbildung 5.28). Durch die Kombination aus mehreren Schichten NP und TEPA sind nicht nur NP auf der Oberfläche, wie bereits durch die REM Abbildungen wiedergegeben, sondern auch TEPA Moleküle vorhanden.

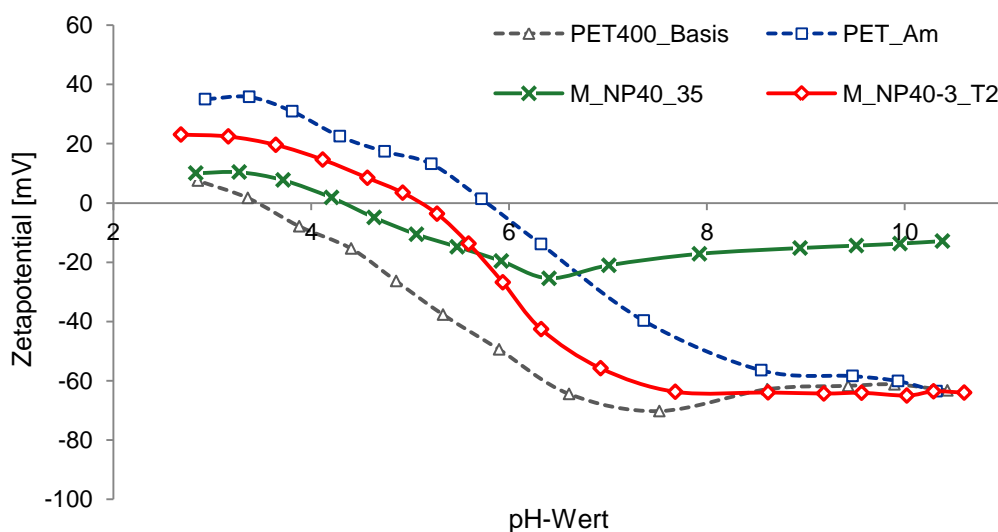


Abbildung 5.28: Transmembranes Zetapotential der Membran mit drei NP Schichten und mit TEPA Zwischenschichten

Der Isoelektrische Punkt der M\_NP40<sub>3</sub>T<sub>2</sub>\_35 Membran ist in Tabelle 5.17 gezeigt. Dieser ist mit 5,1 deutlich höher, als der M\_NP40\_35 Membran (4,2).

Tabelle 5.17: Isoelektrischer Punkt der Membran mit drei NP Schichten und mit TEPA Zwischenschichten

	PET400_Basis	PET_Am	M_NP40_35	M_NP40 <sub>3</sub> T <sub>2</sub> _35
IEP	3,5	5,8	4,2	5,1

#### 5.4.5 Erhöhung der Nanopartikelmenge auf der Membran durch Polyelektrolytschichten

Die NP Menge auf der Membran soll mittels „layer by layer Technik“ mit Polyelektrolytzwischenschichten erhöht werden (siehe Abb. 2.2). Als Polyelektrolyt wird das positiv geladene Polymer Polyallylamin (PAH) und die negativ geladene Polyacrylsäure (PAA) verwendet. In Abbildung 5.29 weist die Membran mit drei NP Schichten und PAH Zwischenschichten eine deutlich dunklere Farbe als die Membran mit einer Schicht NP auf. Die Farbzunahme spricht für mehr NP auf der Membran. Die Membran mit PAA Zwischenschichten sieht identisch wie die M\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> Membran aus.

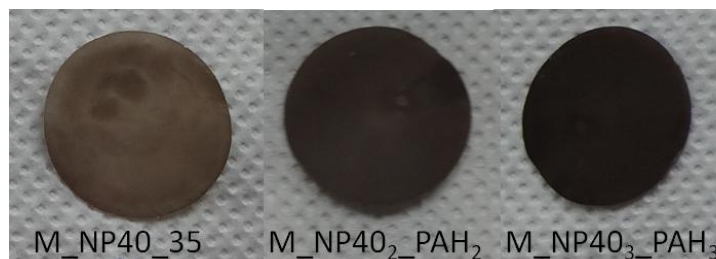


Abbildung 5.29: Fotografische Aufnahmen der PET400 Membran mit verschiedenen vielen Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten

Die NaCl Konzentration während des Immobilisierungsprozesses wurde beim Aufbringen der zweiten und dritten Schicht variiert. So wurde eine NaCl Konzentration von 35 mmol/L und 50 mmol/L verwendet. Weiterhin wurde die Abfolge der PAA und PAH Schichten auf die Menge der immobilisierten NP untersucht. Die Masse aus den gravimetrischen Daten ist für alle NP Schichten in Tabelle 5.18 zusammengefasst.

Tabelle 5.18: Gravimetrisch ermittelte NP Massen auf PET400 Membranen mit drei Schichten NP40 und PAH und PAA Zwischenschichten

Membran	$m_{NP}$ [mg]	$m_{NP2}$ [mg]	$m_{NP3}$ [mg]	$m_{NP\_ges}$ [mg]	$m_{NP\_ges}$ [w/w%]
M_NP40 <sub>3</sub> PAA <sub>3</sub> _35	0,29	0,09	0,02	0,40	3,33
M_NP40 <sub>3</sub> PAH <sub>3</sub> _35	0,29	0,09	0,12	0,50	4,17
M_NP40 <sub>3</sub> PAA <sub>3</sub> _50	0,29	0,10	0,04	0,43	3,59
M_NP40 <sub>3</sub> PAH <sub>3</sub> _50	0,29	0,07	0,00	0,36	3,00
M_NP40 <sub>3</sub> ,PAA/PAH/ PAA_35	0,29	0,07	0,13	0,49	4,01
M_NP40 <sub>3</sub> ,PAH/PAA/ PAH_35	0,29	0,07	0,06	0,42	3,50

Die Mengen der NP der zweiten und dritten Schicht unterscheiden sich bei allen Variationen. Die kleinste NP Menge insgesamt wurde bei einer Konzentration von 50 mmol/L NaCl und PAH als Zwischenschicht festgestellt ( $M\_NP40_3\_PAH_3\_50 = 3,00$  w/w%). Die größten Mengen resultierten bei 35 mmol/L NaCl und PAH Schichten beziehungsweise PAA/PAH/PAA Schichten im Wechsel ( $M\_NP40_3\_PAH_3\_35 = 4,17$  w/w%). Die Konzentration von 50 mmol/L NaCl fördert die NP Immobilisierung auf den PAA Schichten und eine Konzentration von 35 mmol/L NaCl fördert die NP Immobilisierung auf den PAH Schichten.

Stellvertretend für die anderen Variationen sind in Abbildung 5.30 die REM Abbildungen der Membran mit drei Schichten NP40 und drei Schichten PAH abgebildet.

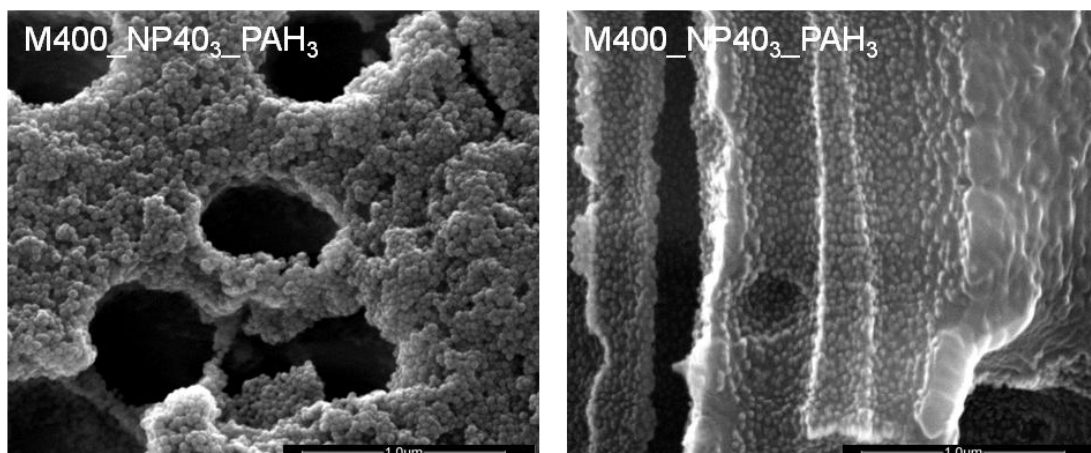


Abbildung 5.30: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer Membran mit drei Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten (Vergrößerung: 100000x)

Auf der äußeren Membranoberfläche sind mehrere NP Schichten, welche nicht gleichmäßig und monolagig verteilt sind, zu erkennen. In den Poren ist nur eine gleichmäßig verteilte, dichte NP Schicht zu sehen. Die NP sind demnach nicht in der gesamten Pore immobilisiert.

Die einzelnen PAA, PAH und NP Schichten wurden durch die Änderung der Oberflächeneigenschaften durch Kontaktwinkelmessung via „sessile drop“ nachgewiesen (Abbildung 5.31).

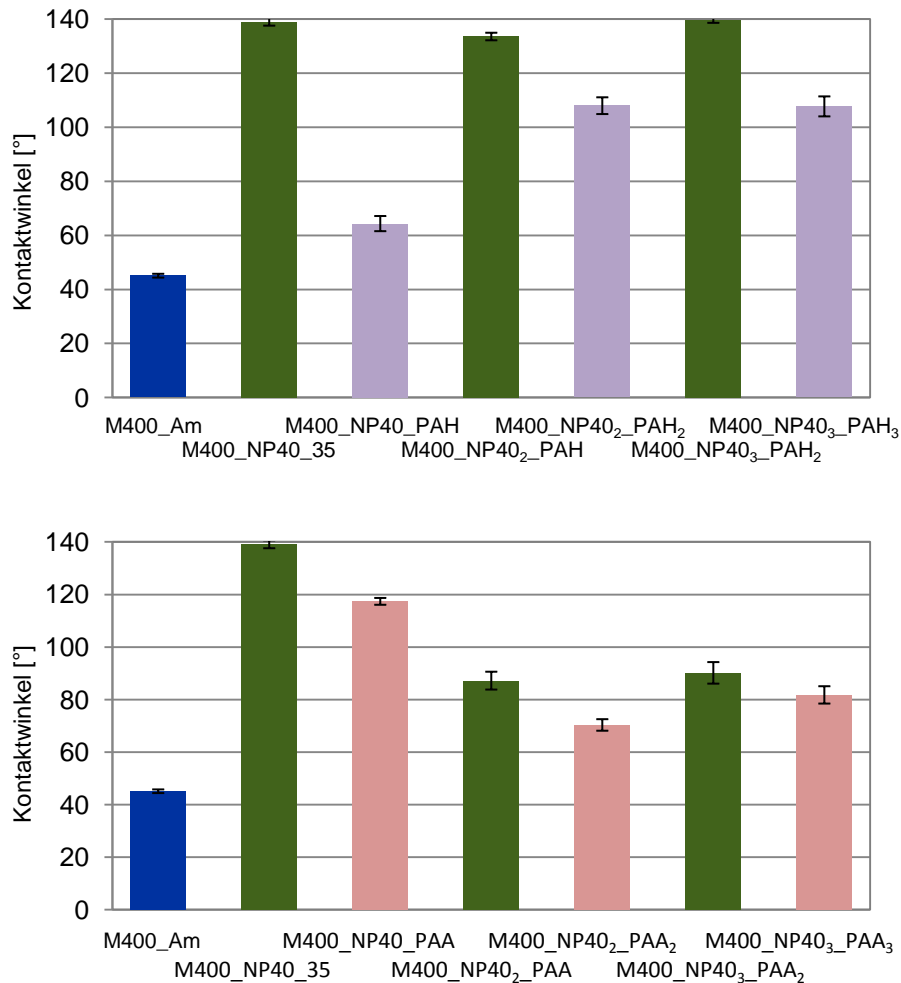


Abbildung 5.31: Kontaktwinkel der einzelnen Schichten der M400\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> (oben) und M400\_NP40<sub>3</sub>\_PAA<sub>3</sub> (unten) Membranen

Bei Verwendung von PAH als Zwischenschicht kann die Änderung der Benetzung der Membranoberfläche mittels Kontaktwinkel gut verfolgt werden. Alle drei NP Schichten weisen einen Kontaktwinkel von nahezu 140° auf. Der Kontaktwinkel der PAH Schicht ist jeweils deutlich niedriger.

Bei der Verwendung von PAA als Zwischenschicht ist der Trend wie durch PAH nicht zu sehen. Der Kontaktwinkel der zweiten und dritten NP Schicht ist wesentlich niedriger als der ersten NP Schicht und ist nur wenig höher als der Kontaktwinkel der zweiten und dritten PAA Schicht.

Die Porengröße der Membranen wird durch die drei NP Schichten und durch die PAA/PAH Schichten verkleinert. Die Porengröße wurde mittels Flussmessungen der mit Ethanol vorbenetzten Membranen untersucht und aus den Flusswerten wurde der Porendurchmesser mittels Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnet (Tabelle 5.19).

Tabelle 5.19: Berechneter Porendurchmesser einer PET400 Membran mit drei Schichten NP40 und PAH Zwischenschichten nach Hagen-Poiseuille

Membran	Fluss [L/m <sup>2</sup> h]	Porendurchmesser [nm]
PET_Am	833	651 (aus Permporometrie)
M_NP40_35	817	612
M400_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub>	540	551

Die Porengröße der Membran wurde durch die NP Schichten auf 551 nm reduziert. Die Poren sollten jedoch bei drei NP Lagen um 240 nm verkleinert werden. Die berechneten Daten geben eine Porenverkleinerung von 100 nm wieder. Ebenfalls wurde die Porengröße der M\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> Membran über Permporometrie bestimmt (Abbildung 5.32).

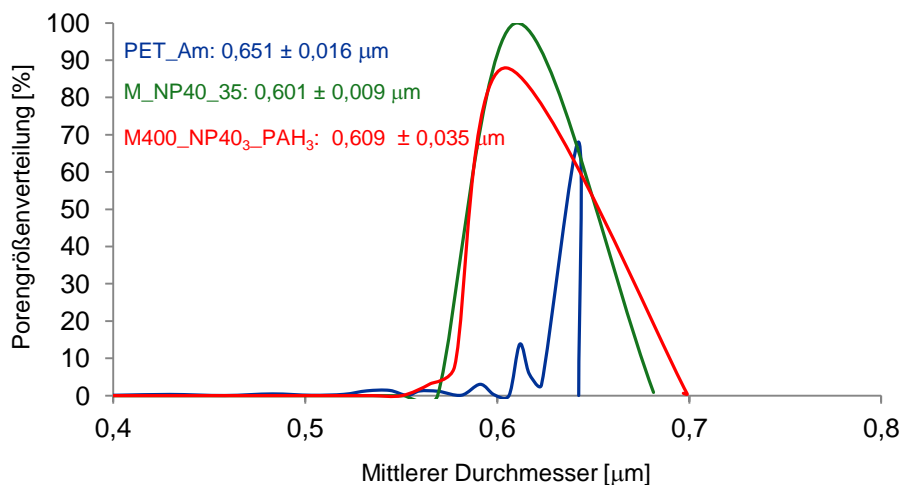


Abbildung 5.32: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung einer PET400 Membran mit drei Schichten NP40 und PAH Zwischenschichten (mittels Permporometrie ermittelt)

Die Permporometrie Ergebnisse zeigen keine Reduzierung des Porendurchmessers durch die zweite und dritte NP Schicht. Die Porengrößenverteilung ist jedoch nach der Immobilisierung der dritten NP Schicht etwas breiter geworden.

In Abbildung 5.33 ist das transmembrane Zetapotential der Membran mit drei Schichten NP und zwei Schichten PAH dargestellt. Die letzte Schicht besteht also aus NP. Ebenfalls ist in dem Diagramm das Zetapotential von M\_NP40\_PAH und M\_NP40\_PAA enthalten.



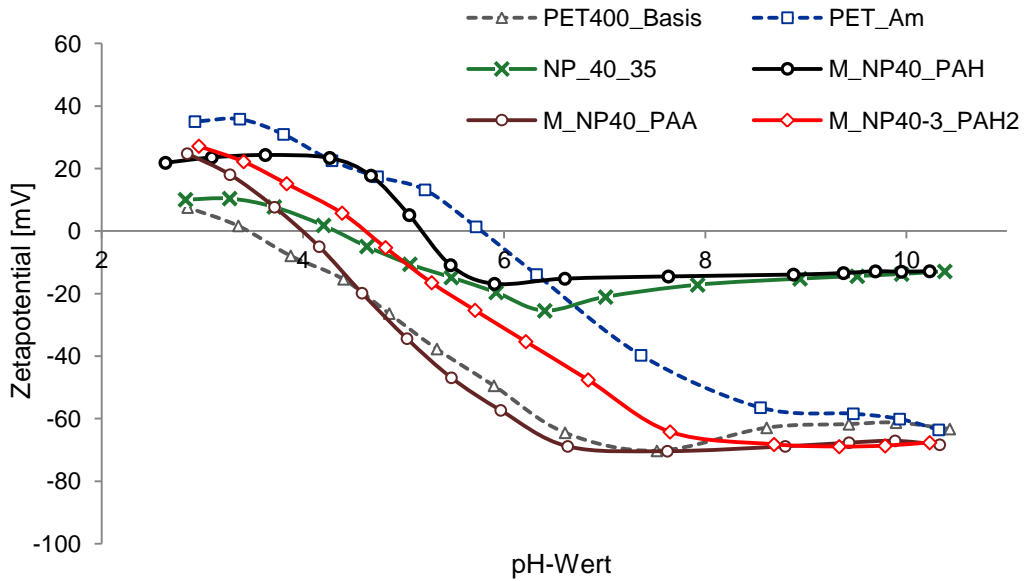


Abbildung 5.33: Transmembranes Zetapotential der PET400 Membran mit PAA, mit PAH und mit drei Schichten NP40

Da PAH positiv geladen ist, wird die Zetapotentialkurve und der IEP (5,2) von M\_NP40\_PAH zu höheren pH-Werten im Vergleich zu der NP Membran verschoben. Das Zetapotential und der IEP (4,0) der Membran mit PAA als oberste Schicht wird aufgrund der negativen Polymerladung stärker als die Membran nur mit NP, zu niedrigeren pH-Werten verschoben. Der IEP der M\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>2</sub> Membran ist etwas höher (4,6) als der IEP der M\_NP40\_35 Membran (4,2) (Tabelle 5.20). Dies ist bedingt durch eine nicht vollständig bedeckte PAH Schicht mit NP.

Tabelle 5.20: Isoelektrischer Punkt der PET400 Membran mit PAA, mit PAH und mit drei Schichten NP40 und zwei Zwischenschichten PAH

	PET400_Basis	PET_Am	M_NP40_35	M_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>2</sub>	M_NP40_PAH	M_NP40_PAA
IEP	3,5	5,8	4,2	4,6	5,2	4,0

### 5.5 Nanopartikelimmobilisierung auf PET 800 Membranen mit Polyelektrolytschichten zur Erhöhung der Nanopartikelmenge

Die 40 nm NP wurden auf Membranen mit größeren Poren immobilisiert. Laut Hersteller sollen diese Membranen einen Porendurchmesser von etwa 800 nm haben. Aus Permporometrie Messungen wurde ein mittlerer Porendurchmesser von 1508 nm ermittelt und mittels BET eine spezifische Oberfläche von 43,12 cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>. Wie auch bei den PET400 Membranen wurden mittels „layer bei layer Technik“ drei NP Schichten mit Polyelektrolytzwischenschichten aus PAA oder PAH auf die Membranen immobilisiert. In

Abbildung 5.34 sind die Membranen nach der NP Immobilisierung abgebildet. M800\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> ist stellvertretend für M800\_NP40<sub>3</sub>\_PAA<sub>3</sub> gezeigt.

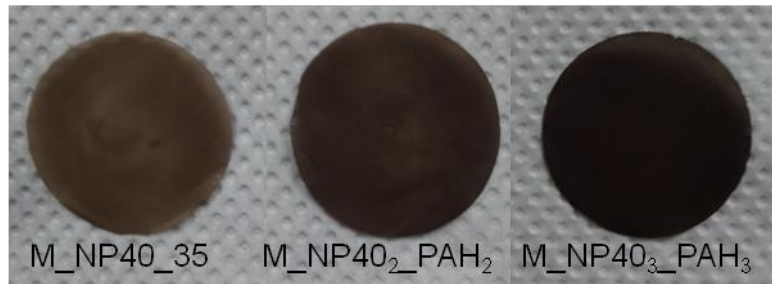


Abbildung 5.34: Photographische Aufnahmen der PET800 Membranen mit verschiedenen vielen Schichten NP40 und mit PAH Zwischenschichten

Die Membran mit drei NP Schichten und PAH Zwischenschichten ist deutlich dunkler als die Membran mit nur einer NP Schicht. Je intensiver die Membranverfärbung, desto mehr NP sind auf der Membran immobilisiert. Dies wird durch die Gravimetrieergebnisse unterstützt. Die NP Masse pro NP Schicht ist in Tabelle 5.21 zusammengefasst.

Tabelle 5.21: Gravimetrisch ermittelte NP Massen der PET 800 Membranen mit drei Schichten NP40 mit PAH oder PAA Zwischenschichten

Membran	m <sub>NP</sub> [mg]	m <sub>NP2</sub> [mg]	m <sub>NP3</sub> [mg]	m <sub>NP_sum</sub> [mg]
M800_NP40 <sub>3</sub> PAA <sub>3</sub> _35	0,23	0,14	0,1	0,47
M800_NP40 <sub>3</sub> PAH <sub>3</sub> _35	0,23	0,11	0,13	0,47

Aus Tabelle 5.20 geht hervor, dass die zweite und dritte NP Schicht weniger NP aufweist als die erste Schicht. Weiterhin ist die NP Immobilisierung unabhängig davon, ob PAA oder PAH als Zwischenschicht verwendet wird. Die Gesamtmasse der NP beträgt auf den Membranen mit PAA und mit PAH 0,47 mg. Dies entspricht 3,92 w/w%.

Die REM Aufnahmen der PET800 Membranen mit einer und mit drei Schichten NP sind in Abbildung 5.35 gezeigt.

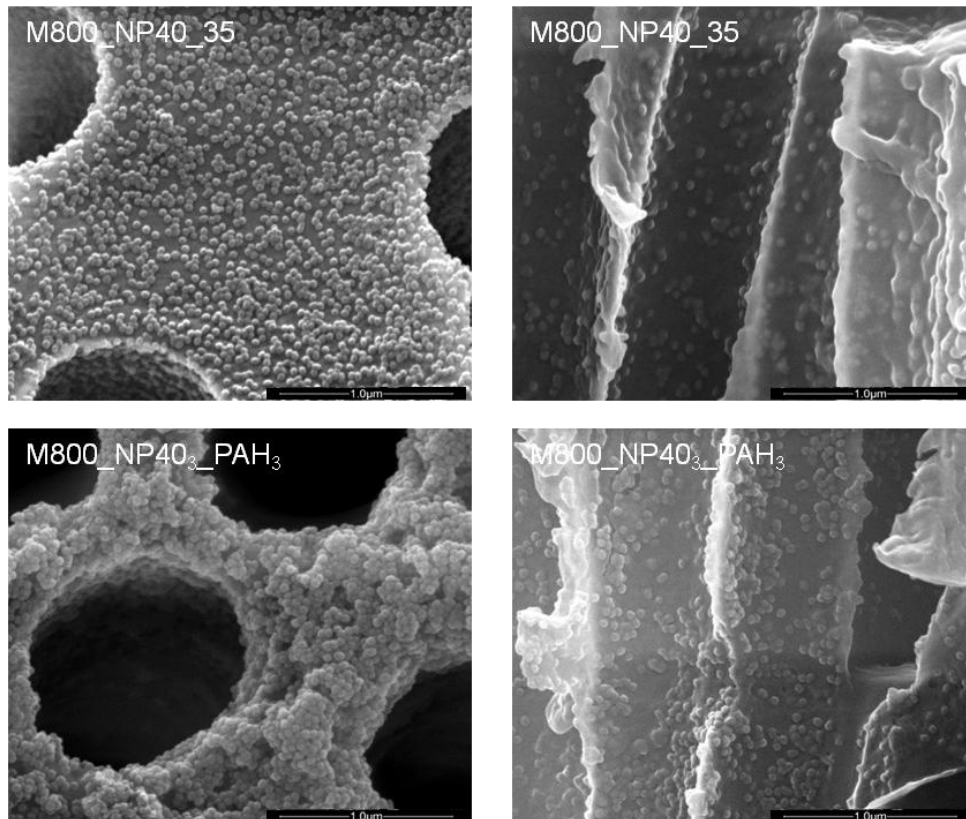


Abbildung 5.35: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer PET800 Membran mit einer Schicht NP40 und mit drei Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten (Vergrößerung: 100000x)

Aus den REM Bildern der Membranen ist zu erkennen, dass die NP gleichmäßig und dicht auf der äußeren und inneren Membranoberfläche immobilisiert sind. Nach Anwendung der „layer by layer Technik“ mit den NP und dem Polyelektrolyten sind mehrere, inhomogen verteilte NP Schichten auf der Membranoberfläche zu sehen. Im Membranquerschnitt ist nur eine NP Schicht zu erkennen.

Die Änderung der Oberflächenhydrophilität durch die einzelnen Schichten wurde mittels Kontaktwinkel via „sessile drop“ untersucht (Abbildung 5.36).

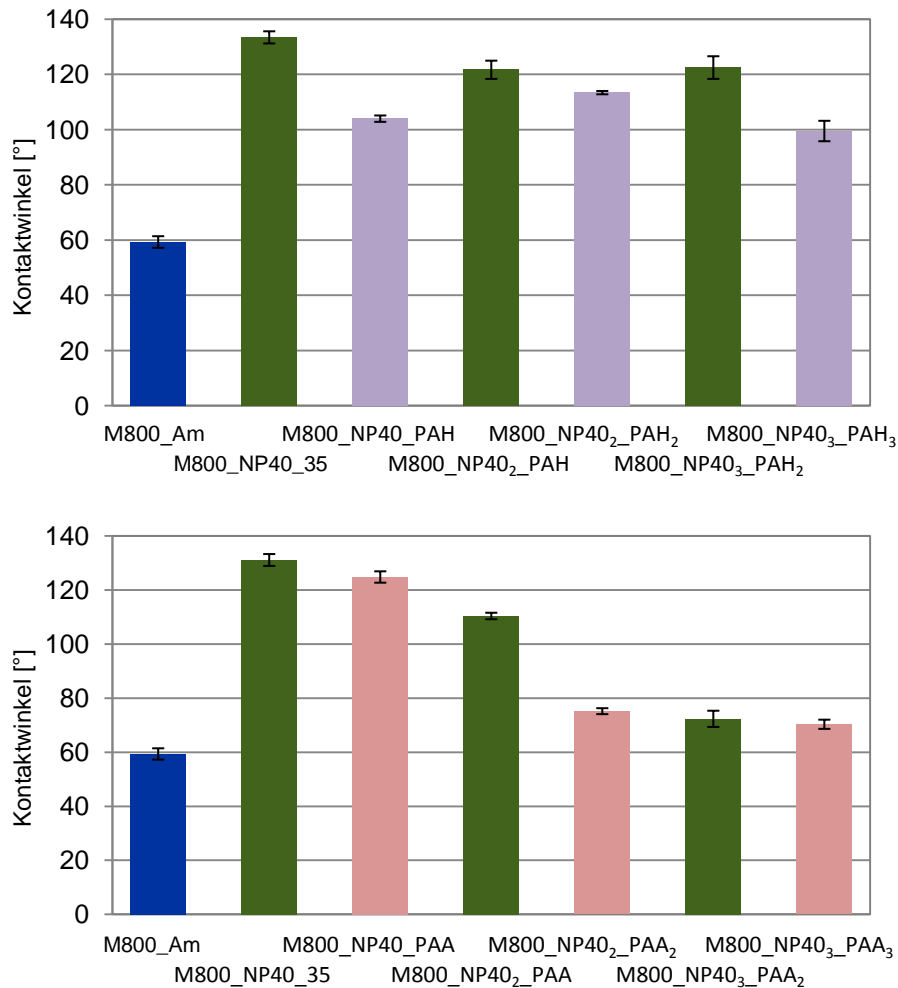


Abbildung 5.36: Kontaktwinkel der einzelnen Schichten der M800\_NP40<sub>3</sub>PAH<sub>3</sub> (oben) und M800\_NP40<sub>3</sub>PAA<sub>3</sub> (unten) Membranen

Bei der Verwendung von PAH als Zwischenschicht kann die Änderung der Benetzung der Membranoberfläche mittels Kontaktwinkel gut verfolgt werden. Alle drei NP Schichten haben einen Kontaktwinkel höher 120° und alle PAH Schichten haben einen Kontaktwinkel zwischen 100° und 115°. Die NP Schichten nehmen Einfluss auf die Kontaktwinkel der PAH Membran, da die PAH Schicht entweder nicht homogen oder zu dünn auf der NP Schicht aufgebracht ist.

Die erwartete Änderung der Kontaktwinkel, wie bei den Versuchen mit PAH als Zwischenschicht, wird bei dem „layer by layer System“ mit den PAA Zwischenschichten nicht erfüllt. Die erste PAA Zwischenschicht weist einen ähnlichen Kontaktwinkel wie die erste NP Schicht auf. Der Kontaktwinkel der zweiten NP Schicht nimmt auf 108° und der Kontaktwinkel der dritten NP Schicht auf 70° ab. Die Kontaktwinkel zeigen, dass keine dritte NP Schicht auf der Membran vorhanden ist, sondern der Kontaktwinkel von PAA gemessen wurde.

Ob die Porengröße der PET800 Membranen durch mehrere Schichten NP und Polyelektrolyt verkleinert wurde, wurde mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung aus den Flussdaten, der mit Ethanol vorbenetzten Membranen, berechnet (Tabelle 5.22).

Tabelle 5.22: Berechneter Porendurchmesser einer PET800 Membran mit drei Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten nach Hagen-Poiseuille

Membran	Fluss [L/m <sup>2</sup> h]	Porendurchmesser [nm]
PET_Am	3229	1508 (aus Permporometrie)
M800_NP40_35	3057	1453
M800_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub>	2152	1331

Der berechnete Porendurchmesser der NP800\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> Membran zeigt eine eindeutige Reduzierung der Porengröße der Membran. Durch eine NP Schicht wurden die Poren um 55 nm und durch drei Schichten um insgesamt 177 nm verkleinert. Zum Vergleich wurden die Porengrößen ebenfalls über Permporometrie bestimmt. Auch diese Daten geben eine Reduzierung der Porengröße wieder (Abbildung 5.37). Laut Permporometrie wurde der Porendurchmesser durch eine NP Schicht um 43 nm und durch drei Schichten um 126 nm verkleinert. Durch die Immobilisierung der ersten Schicht der NP wurde die Porengrößenverteilung um etwa das doppelte verbreitert.

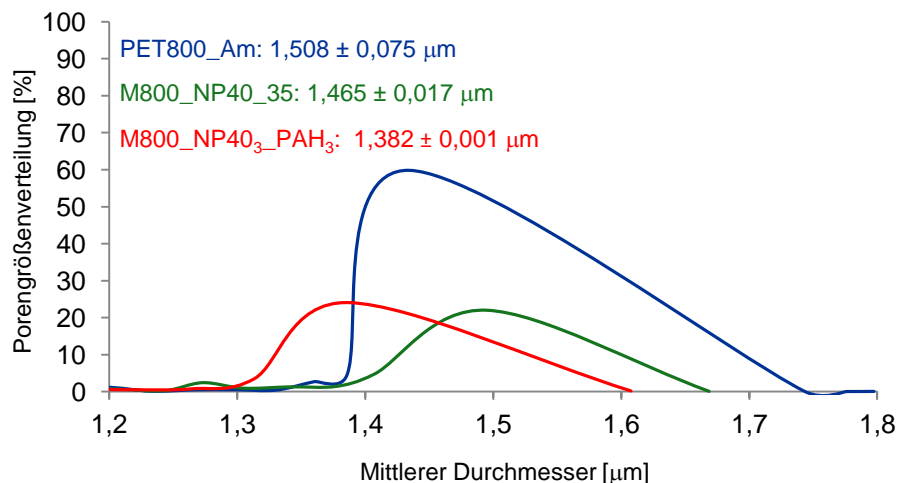


Abbildung 5.37: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung einer PET800 Membran mit drei Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten (mittels Permporometrie ermittelt)

In Abbildung 5.38 ist das transmembrane Zetapotential der PET800 Membran mit einer NP Schicht und mit drei Schichten NP dargestellt.

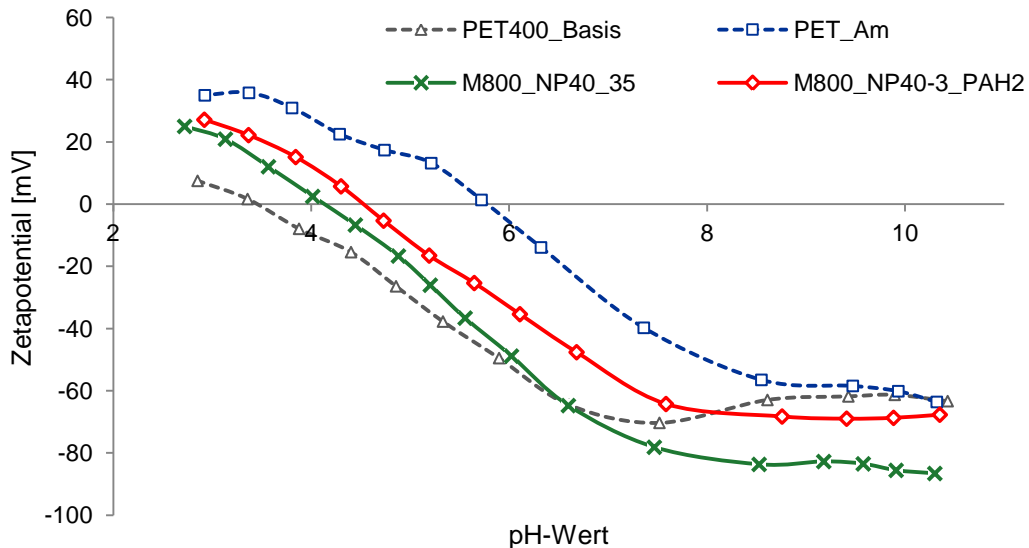


Abbildung 5.38: Transmembranes Zetapotential der PET800 Membran mit einer und drei Schichten NP40

Das Zetapotential der M800\_NP40\_35 Membran ist nach der Immobilisierung der ersten NP Schicht zur Basismembran hin verschoben. Der IEP wurde durch die Carboxylgruppen der NP zu einem IEP von 4,1 verschoben (aminierte: IEP 5,8). Die Membran mit drei NP Schichten (800\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>2</sub>) weist einen höheren IEP (4,5) als die Membran mit einer Schicht NP auf (Tabelle 5.23). Dies ist durch die PAH Unterschichten, welche zur Oberflächenladung beitragen wenn sie nicht vollständig mit NP bedeckt sind, bedingt.

Tabelle 5.23: Isoelektrischer Punkt der PET800 Membran mit einer und drei Schichten NP40

	PET400_Basis	PET_Am	M800_NP40_35	M800_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>2</sub>
IEP	3,5	5,8	4,1	4,5

## 5.6 Nanopartikelimmobilisierung auf PET 100/80 Membranen

Im Folgenden wurde untersucht, ob eine Immobilisierung der 40 nm NP in kleinere Poren möglich ist. Hierfür wurden Membranen verwendet, welche laut Hersteller einen Porendurchmesser von 80 und 100 nm haben sollten. Die Porengrößenbestimmung über Permporometrie zeigte, dass die verwendeten Membranen einen Porendurchmesser von 120 nm und 151 nm aufwiesen. Die NP wurden zum einen nach der in Kapitel 4.4 beschriebenen Methode bei NaCl Konzentrationen von 10, 35 und 100 mmol/L immobilisiert und zum anderen wurde die wässrige NP Dispersion mittels einer Schlauchpumpe 24 h durch die Membran filtriert und anschließend die Aktivierungssubstanzen zu der Lösung hinzugefügt und weitere 4 h filtriert. Da die Membranen nach der NP Immobilisierung unter

NaCl Zugabe keine Farbveränderung zeigten, sind in Abbildung 5.39 nur die Membranen, durch die die NP Dispersion filtriert wurde, abgebildet.

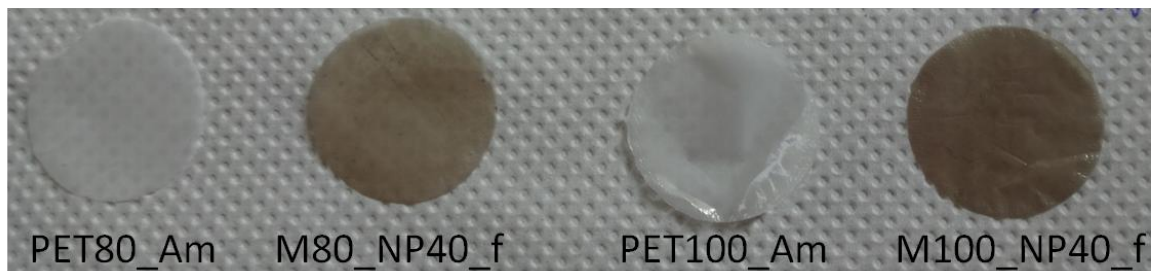


Abbildung 5.39: Fotografische Aufnahmen der PET80 und PET100 (NP) Membranen

Nach der NP Immobilisierung mittels Filtration haben sich die zuvor weißen Membranen durch die NP braun verfärbt. Die Verfärbung deutet auf NP auf der Membran hin. Bestätigt wird diese Annahme durch die Masse der NP auf den Membranen, welche aus Gravimetriemessungen erhalten wurde. Ebenfalls sind der prozentuelle Massenanteil der NP und der prozentuelle Massenanteil von Eisen auf einer Membran in Tabelle 5.24 wiedergegeben.

Tabelle 5.24: Gravimetrisch ermittelte NP Massen der PET80 und PET100 NP Membranen

Membran	$m_{NP}$ [mg]	$m_{NP}$ [w/w %]	$m_{Fe}$ [mg]	$m_{Fe}$ [w/w %]
M100_NP40_10	0,10	0,83	0,07	1,46
M100_NP40_35	0,13	1,09	0,09	1,84
M100_NP40_100	0,08	0,67	0,05	1,16
M100_NP40_f	0,15	1,28	0,11	2,05
M80_NP40_f	0,09	0,75	0,06	1,21

Aus der Tabelle 5.23 ist zu entnehmen, dass auf allen Membranen NP immobilisiert sind. Die geringste NP- und Eisenmenge wird auf der Membran M100\_NP40\_100 durch die NP Immobilisierung mit 100 mmol/L NaCl erhalten (0,08/0,05 mg). Dann folgen die anderen beiden Membranen, bei der die NP Immobilisierung unter Zugabe von NaCl durchgeführt wurde (M100\_NP40\_10/ M100\_NP40\_35). Die höchste Eisenmenge mit 0,11 mg weist die Membran M100\_NP40\_f auf. Der Eisengehalt beträgt 2,05 w/w% des Membrangesamtgewichtes. Der Eisengehalt der M80\_NP40\_f in w/w% beträgt etwa die Hälfte (1,21 %) wie der Eisenmenge auf der M100\_NP40\_f Membran.

Die in Abbildung 5.40 und 5.41 gezeigten REM Aufnahmen der M100\_NP40\_\* (\* entspricht 10, 35, 100, f) Membran geben Aufschluss über die NP Immobilisierung auf der äußeren Membranoberfläche und in den Poren.

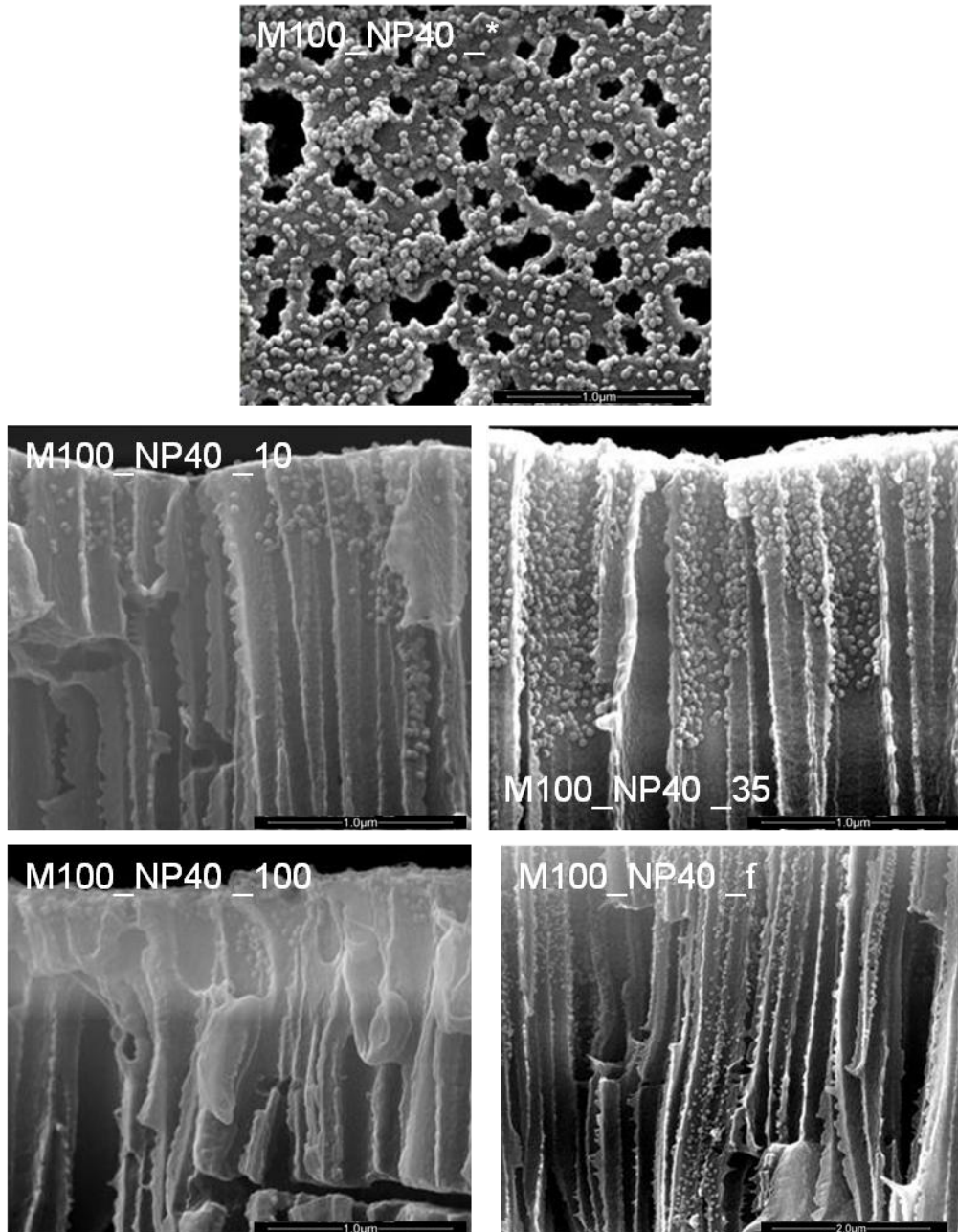


Abbildung 5.40: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (oben) und des Querschnittes der PET100 NP Membranen bei verschiedenen Immobilisierungsbedingungen (Vergrößerung: 100000x; M100\_NP40\_f bei 50000x)

Die REM Aufnahmen geben wieder, dass die äußere Membranoberfläche, unabhängig von der NP Immobilisierungsmethode, homogen und dicht mit den 40 nm NP bedeckt ist. Die Immobilisierung der NP in den Poren ist jedoch abhängig von der NaCl Konzentration und ob die Membran in die Dispersion eingelegt oder die Dispersion durch die Membran filtriert wurde. Bei einer NaCl Konzentration von 10 und 100 mmol/L sind die NP nur an der



obersten Grenze (0,5 µm tief) der Poren zu sehen. Durch eine mittlere NaCl Konzentration von 35 mmol/L sind die NP bis in eine Porentiefe von etwa 1,5 µm immobilisiert. Eine Immobilisierung in der gesamten Porenlänge wurde durch die Filtration der NP Dispersion erreicht. Jedoch sind auch hier nicht in allen Poren NP vorhanden. In Abbildung 5.41 sind die REM Aufnahmen der M80\_NP40\_f Membran wiedergegeben.

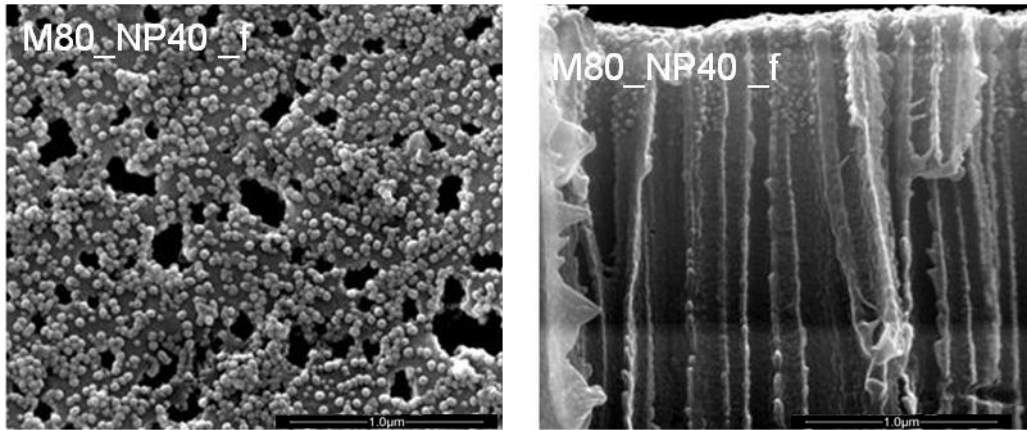


Abbildung 5.41: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes der PET80 NP Membran (Vergrößerung: 100000x)

Die REM Aufnahmen zeigen homogen und dicht verteilte NP auf der äußeren Membranoberfläche. In den Poren sind die NP bis etwa 0,5 µm Porenlänge immobilisiert. In der Porenmitte sind keine NP vorhanden.

Ebenfalls wurde die Immobilisierung der NP auf der Membranoberfläche durch Messung der Kontaktwinkel bestimmt. Durch die NP sollte sich die Hydrophilität der Membran ändern (Abbildung 5.42).

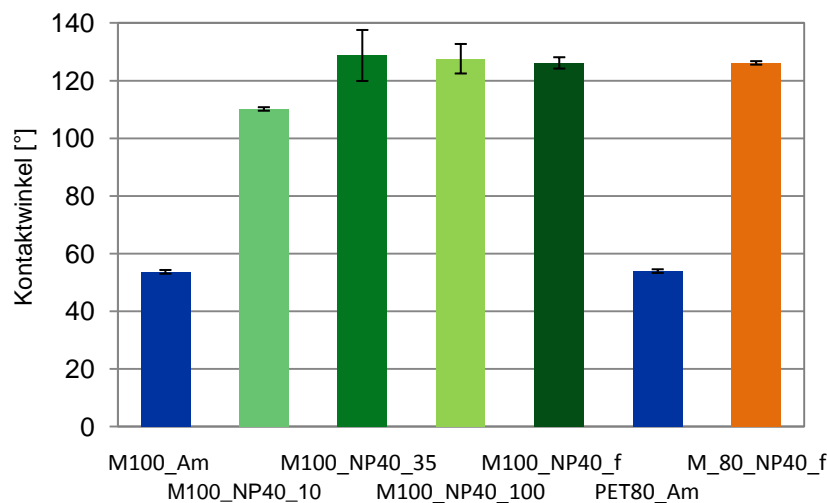


Abbildung 5.42: Kontaktwinkel der PET100 NP und PET80 NP Membranen

Unabhängig von der Membranporengröße, der NP Immobilisierungsart und der NaCl Konzentration während der Immobilisierung sind die Kontaktwinkel aller NP Membranen höher als die Kontaktwinkel der aminierten Membranen. Durch die NP auf der Membranoberfläche hat sich die Benetzung der Oberfläche mit Wasser verschlechtert. Die Kontaktwinkel der NP Membranen befinden sich in einem Bereich von etwa 120° und der aminierten Membranen von 54°.

Ob die Membranporen durch die immobilisierten NP verkleinert wurden, wurde mittels Hagen-Poiseuille-Gleichung aus den Flussdaten der mit Ethanol vorbenetzten M100\_NP40\_f Membran berechnet und mit Permporometrie bestimmt. Die berechnete Porengröße ist in Tabelle 5.25 und die Porengröße aus den Permporometrie Daten in Abbildung 5.43 gezeigt.

Tabelle 5.25: Berechneter Porendurchmesser der M100\_NP40\_f Membran nach Hagen-Poiseuille

Membran	Fluss [L/m <sup>2</sup> h]	Porendurchmesser [nm]
PET100_Am	117,24	151 (aus Permporometrie)
M100_NP40_f	33,72	115

Aus den berechneten und mit Permporometrie gemessenen Porengrößen geht hervor, dass die Porengröße durch die NP reduziert wurde. Berechnet wurde eine Reduzierung von 36 nm und 27 nm wurden mittels Permporometrie bestimmt. Die Porengrößenverteilung der aminierten PET100 Membranen ist relativ breit und wird durch die immobilisierten NP vermindert (Abbildung 5.43).

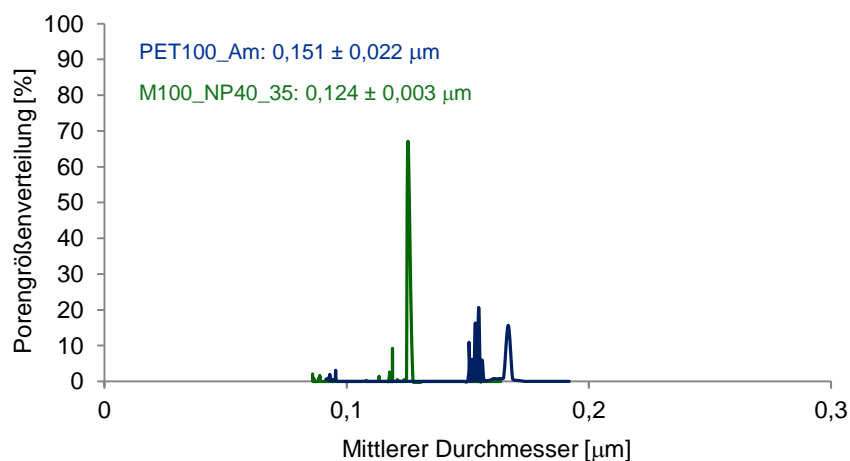


Abbildung 5.43: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung einer PET100 NP Membran (mittels Permporometrie ermittelt)

In Abbildung 5.44 ist das transmembrane Zetapotential der M100\_NP40\_f Membran abgebildet.

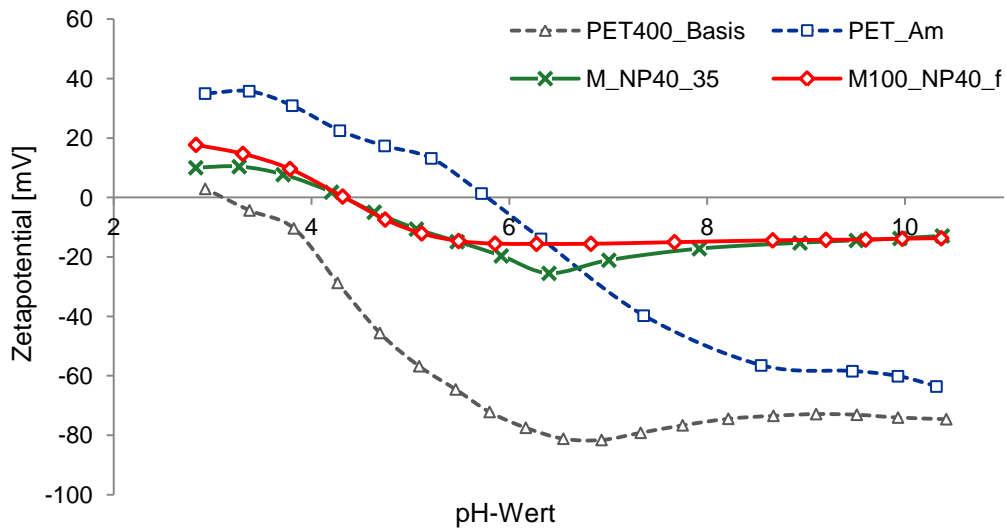


Abbildung 5.44: Transmembranes Zetapotential der PET100 NP Membran

Die Zetapotentialkurve der M100\_NP40\_f Membran ist nahezu identisch mit der Kurve der M\_NP40\_35 Membran. Auch der IEP beider Membranen beträgt 4,2 (Tabelle 5.26). Folglich zeigen diese Ergebnisse, dass auf der Oberfläche der Membranporen NP gleichmäßig immobilisiert sind.

Tabelle 5.26: Isoelektrischer Punkt der PET100 NP Membran

	PET400_Basis	PET_Am	M_NP40_35	M100_NP40_f
<b>IEP</b>	3,5	5,8	4,2	4,2

### 5.7 Stabilität der Immobilisierten Nanopartikel

Die Stabilität der immobilisierten 40 nm NP wurde mittels Filtrationsversuchen und Einlegen der NP Membranen in Ethanol untersucht. Mittels Gravimetriemessungen wurde vor und nach den Versuchen das Gewicht der Membranen aufgenommen. Die Masse der NP auf der Membran hat sich weder nach 4 h Einlegen in Ethanol, noch nach 6 h Wasserfiltration verändert.

Ebenfalls wurden nach dem Einlegen der Membran in Ethanol und nach der Wasserfiltration REM Aufnahmen gemacht. Diese sind in Abbildung 5.35 gezeigt.

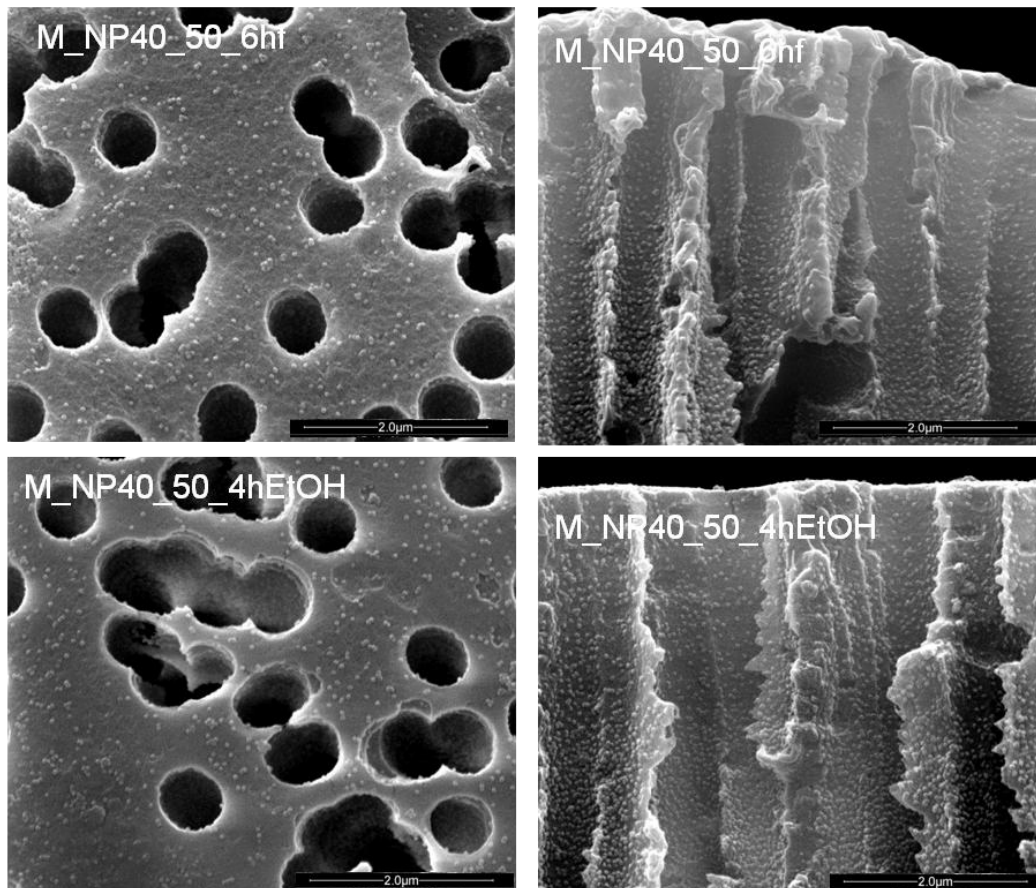


Abbildung 5.45: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer Membran nach 4 h Einlegen in Ethanol (unten) und nach 6 h Wasserfiltration (Vergrößerung: 50000x)

Aus den REM Aufnahmen entnimmt man, dass nach den Experimenten zur Untersuchung der Stabilität der immobilisierten NP weiterhin NP auf der Membran immobilisiert sind.

### 5.8 PNIPAAm Funktionalisierung von PET Membranen<sup>102</sup>

PET400 aminierte und oxidierte Membranen wurden via photoinitierter „grafting from“ Reaktion mit PNIPAAm funktionalisiert. Die UV Bestrahlungsdauer betrug bei allen Membranen 15 Minuten. Als Initiator wurde BP, BPC oder BPN verwendet. In Tabelle 5.27 ist der DG aller Initiator- und Vorfunktionalisierungskombinationen zusammengefasst.

Tabelle 5.27: DG der mit PNIPAAm funktionalisierten PET\_Am und PET\_Ox Membranen

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]
PET_Am_BP	$2,84 \pm 0,32$
PET_Am_BPC	$0,69 \pm 0,28$
PET_Am_BPN	$1,12 \pm 0,19$
PET_Ox_BP	$0,16 \pm 0,08$
PET_Ox_BPC	$0,81 \pm 0,16$
PET_Ox_BPN	$1,20 \pm 0,29$

Der DG der Membran PET\_Am\_BP ist mit einem Wert von  $2,84 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  mit Abstand der höchste. Die aminierte und die oxidierte PNIPAAm Membran mit BPN als verwendeten Initiator hat mit  $1,12$  und  $1,20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  einen ähnlichen DG. Der DG der anderen drei Membranen ist kleiner  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

In Abbildung 5.46 sind die Kontaktwinkel via „sessile drop“ der mit PNIPAAm funktionalisierten PET\_Am und PET\_Ox Membranen dargestellt.

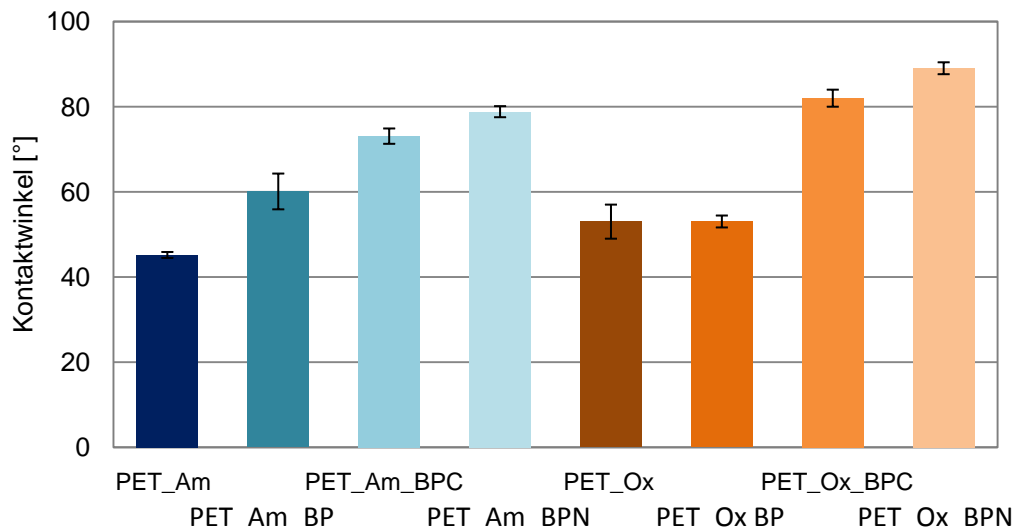


Abbildung 5.46: Kontaktwinkel der mit PNIPAAm funktionalisierten PET\_Am und PET\_Ox Membranen

Die Kontaktwinkel aller PNIPAAm Membranen sind höher als der Kontaktwinkel der aminierten Membran. Der Kontaktwinkel nimmt von PET\_Am\_BP ( $60^\circ$ ) über PET\_Am\_BPC ( $73^\circ$ ) bis auf  $78^\circ$  (PET\_Am\_BPN) zu. Der Kontaktwinkel der PET\_Ox\_BP Membran ist genauso groß wie der Kontaktwinkel der oxidierten Membran ohne Funktionalisierung. Die Membranen PET\_Ox\_BPC und PET\_Ox\_BPN erreichen einen Kontaktwinkel größer als  $80^\circ$ .

Ob die Membranen bei Temperaturen über  $32^\circ\text{C}$  durch PNIPAAm ihre Porengröße ändern, sich also schalten lassen, wurde mittels Flussmessungen in einer 10 ml Amiconzelle überprüft (Abbildung 5.47).

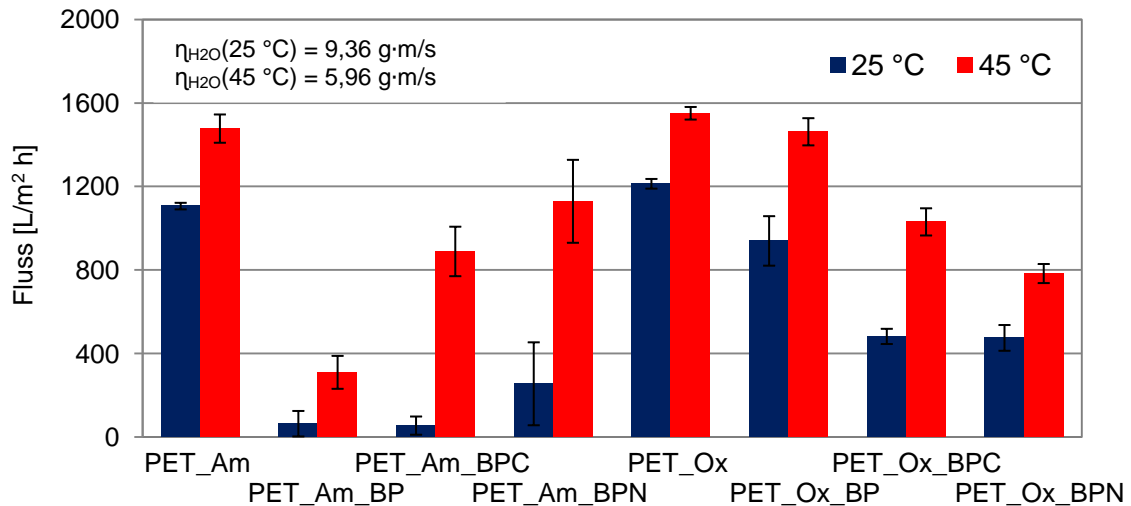


Abbildung 5.47: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten PET\_Am und PET\_Ox Membranen bei 25 °C und 45 °C (\*Verwendung einer Amiconzelle)

Die Änderung des Flusses durch Temperaturerhöhung auf 45 °C ist bei der Membran PET\_Am\_BP und PET\_Ox\_BPN gering und etwa gleich der Flussänderung der Membranen ohne PNIPAAm. Diese Änderung ist durch die Viskositätsabnahme von Wasser bei 45 °C bedingt. Bei 25 °C beträgt die Wasserviskosität ( $\eta$ ) 9,36 g·m/s und bei 45 °C 5,96 g·m/s. Dementsprechend ist die Viskosität bei 45 °C 36 % niedriger im Vergleich zu 25 °C und dadurch der Fluss bei 45 °C höher. Die anderen Membranen sind schaltbar, da zwischen dem Fluss bei 25 °C und 45 °C eine deutliche Differenz besteht. Die höchste Differenz zwischen dem Fluss bei 25 °C und 45 °C ist bei PET\_Am\_BPN zu sehen.

Durch die Funktionalisierung mit PNIPAAm sollte sich die Oberflächenladung im Vergleich zu der oxidierten und aminierten Membran ändern. Dies wurde mittels Zetapotentialmessungen nachverfolgt (Abbildung 5.48).

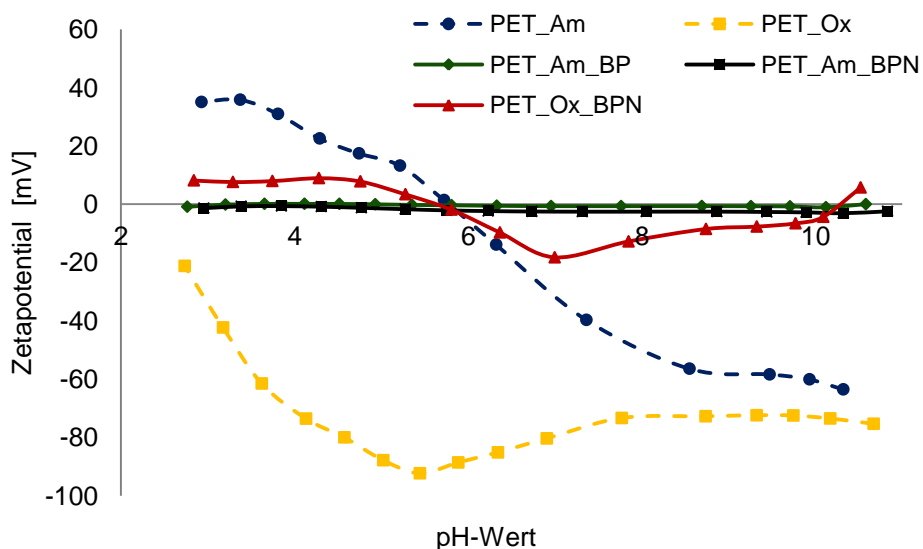


Abbildung 5.48: Transmembranes Zetapotential der mit PNIPAAm funktionalisierten PET\_Am und PET\_Ox Membranen

Das Zetapotential von PET\_Am\_BP und PET\_Am\_BPC beträgt im sauren und im basischen Milieu 0 mV. Dies zeigt, dass die Oberfläche neutral ist. Das Zetapotential der PET\_Ox\_BPN Membran befindet sich im Bereich von 8 bis 18 mV. Es ist also wenig positive Ladung auf der Oberfläche vorhanden. Der IEP der PET\_Ox\_BPN Membran stimmt genau mit dem IEP der aminierten Membran (5,8) überein.

Durch REM Aufnahmen wurde die mikroskopische Oberflächenänderung durch PNIPAAm auf den Membranen und in den Poren untersucht (Abbildung 5.49).

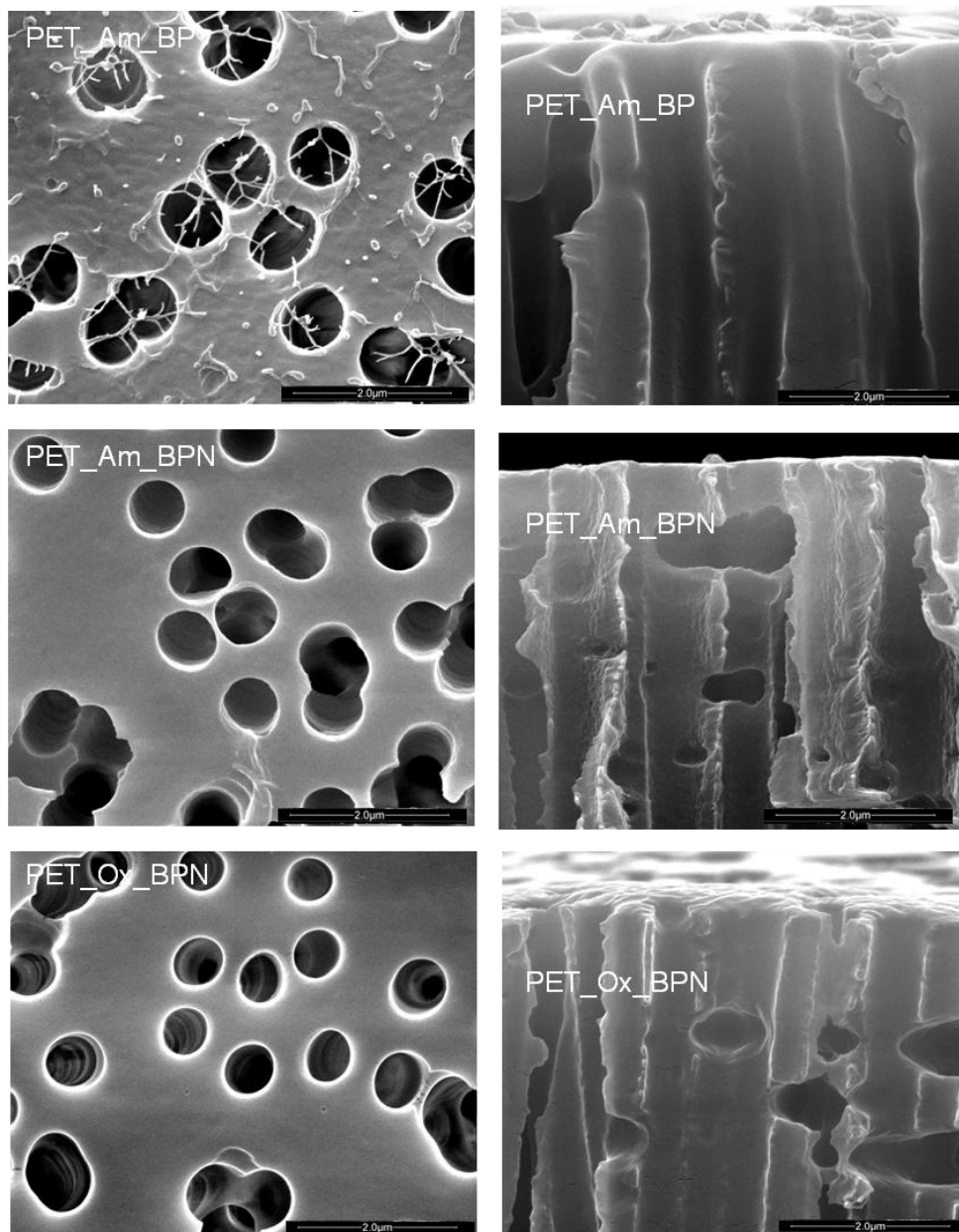


Abbildung 5.49: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der PET\_Am\_BP (oben), der PET\_Am\_BPN (mitte) und der PET\_Ox\_BPN (unten) Membran bei einer Vergrößerung von 50000x

Die REM Aufnahmen zeigen, dass sowohl die äußere, als auch die innere Membranoberfläche aller drei Membranen durch PNIPAAm auf den Bildern glatt und eben

aussehen. Auf der äußeren Oberfläche von PET\_Am\_BP ist eine Ausbildung von Polymerfasern zu kennen, welche sich über die Poren ausbreiten und diese so verkleinern.

## 5.9 PNIPAAm Funktionalisierung von PET\_NP Membranen

Die PNIPAAm Funktionalisierung von NP Membranen wurde mit zwei verschiedenen kationischen Initiatoren und durch PNIPAAm Funktionalisierung auf TEPA und PAA oder PAH Schichten auf der NP Schicht durchgeführt. Sofern der Initiatorname BPN oder MI am Ende des Probenamens steht, so handelt es sich um eine Membran sowohl mit Initiator, als auch mit der Funktionalisierung PNIPAAm.

### 5.9.1 PNIPAAm Funktionalisierung mit dem Initiator BPN

Die PNIPAAm Funktionalisierung der NP Membranen wurde wie die Funktionalisierung der PET\_Am und PET\_Ox Membranen durchgeführt. Die Bestrahlungsdauer variierte zwischen 15 und 30 Minuten. Als Initiator wurde BPN verwendet, da dieser aus den Ergebnissen in Kapitel 5.8 als bester Initiator für eine effektive Funktionalisierung befunden wurde. In Tabelle 5.28 sind die DGs und in Abbildung 5.50 die Flüsse der Membran mit NP (M\_NP15\_BPN) und ohne NP (PET\_Am\_BPN) gegenüber gestellt. Der Fluss wurde mit einer 1 cm flachen Filtrationszelle vermessen (Kap. 4.10.11) und die Ergebnisse der verschiedenen Bestrahlungszeiten sind aufgrund ihrer geringen Unterschiede zusammengefasst worden.

Tabelle 5.28: DG der mit PNIPAAm funktionalisierten PET\_Am\_BPN und M\_NP15\_BPN Membranen

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]
PET_Am_BPN	$1,20 \pm 0,29$
M_NP15_50_BPN	$0,90 \pm 0,45$

Der DG der mit PNIPAAm funktionalisierten Membran mit NP ist 25 % niedriger als der DG der Membran ohne NP. Der Fluss der NP Membran zeigt keine Schaltbarkeit durch PNIPAAm (Abbildung 5.50). Die Porengröße wurde durch PNIPAAm nicht reduziert, da der Fluss der NP Membran bei 25 °C genauso hoch ist wie der Fluss der aminierten Membran ohne PNIPAAm Funktionalisierung. Der höhere Fluss bei 45 °C resultiert aus der Viskositätsabnahme des Feeds bei 45 °C. Bei PET\_Am\_BPN wurde eine deutliche Flussänderung durch Erhöhung der Feedtemperatur auf 45 °C nachgewiesen.



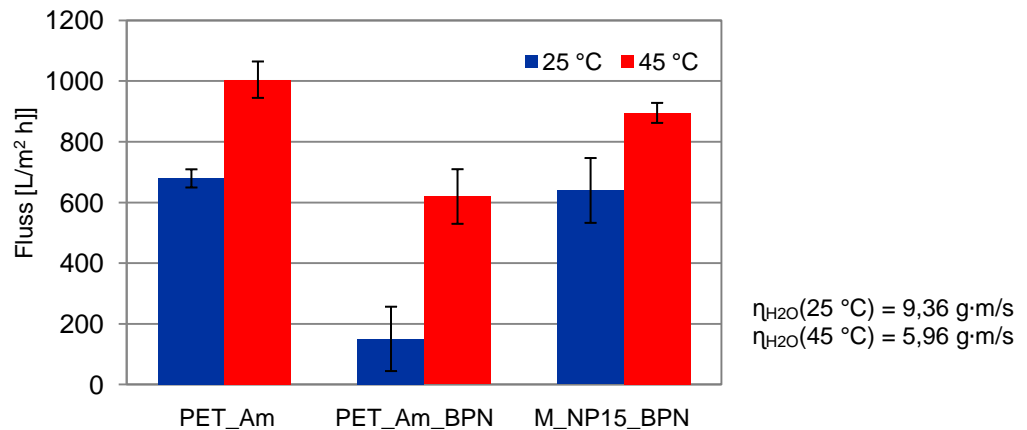


Abbildung 5.50: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten PET\_Am\_BPN und M\_NP15\_BPN Membran bei 25 °C und 45 °C

Da bei allen mit PNIPAAm funktionalisierten NP Membranen keine Schaltbarkeit der Porengröße durch Temperaturänderung über die LCST festgestellt wurde, wurde auf weitere Charakterisierungen verzichtet, da der Nachweis der Porengrößenänderung unmittelbar durch die Flussmessungen charakterisiert wird.

### 5.9.2 PNIPAAm Funktionalisierung von NP Tetraethylenpentamin Membranen mit dem Initiator BPN

Um mehr Wasserstoffabstraktionsstellen auf der Membranoberfläche zur photoinitierten PNIPAAm Funktionalisierung zur Verfügung zu stellen und die erhöhte Oberflächenrauigkeit durch die NP zu reduzieren, wurde die NP Membran mit TEPA und erst anschließend mit PNIPAAm funktionalisiert. Die DGs der Membranen sind in Tabelle 5.29 zusammengefasst.

Tabelle 5.29: DG der mit PNIPAAm funktionalisierten M\_NP\_TEPa Membranen

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]
PET_Am_BPN	$1,20 \pm 0,29$
M_NP15_50_TEPa_BPN	$0,12 \pm 0,07$
M_NP25_50_TEPa_BPN	$0,28 \pm 0,11$
M_NP40_35_TEPa_BPN	$0,15 \pm 0,10$

Der DG der NP Membranen ist unabhängig von der NP Größe mit kleiner  $0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  sehr niedrig. Der höchste DG der Membran mit 25 nm immobilisierten NP entspricht  $0,28 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  und ist circa 75 % niedriger als der DG der PNIPAAm Membran ohne NP.

Die Kontaktwinkel der einzelnen Funktionalisierungen (NP, TEPA, PNIPAAm) sind in Abbildung 5.51 zusammengefasst.

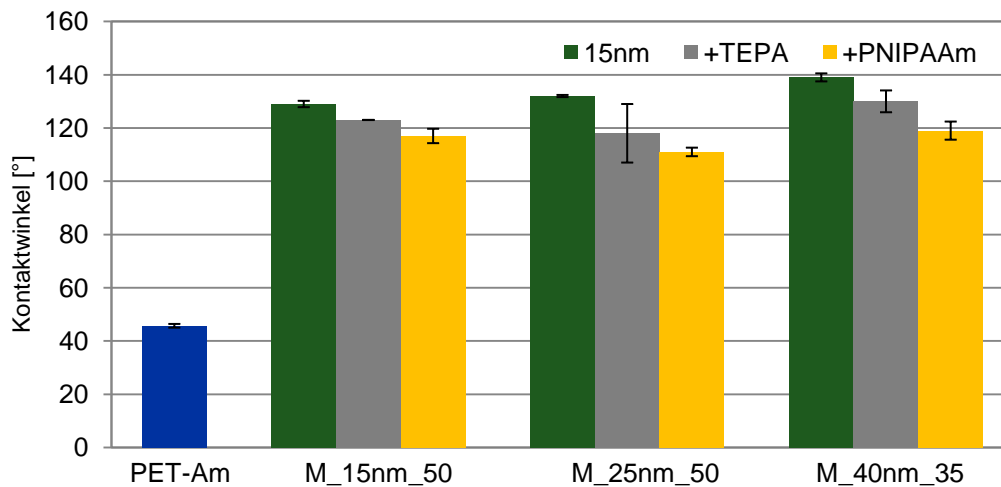


Abbildung 5.51: Kontaktwinkel der NP, TEPA, PNIPAAm Membranfunktionalisierungen im Schichtsystem

Die Kontaktwinkel zeigen eine geringe Änderung der Oberflächenhydrophilie durch TEPA und ebenfalls eine geringe Änderung durch PNIPAAm. Die geringe Änderung spricht für wenig TEPA und PNIPAAm auf den Membranen. Der Kontaktwinkel von TEPA auf den NP ist mit circa 120° deutlich größer als der, der nur mit TEPA aminierten Membran (44°). Auch der Kontaktwinkel einer PET\_Am\_BPN Membran ist mit 78° deutlich kleiner als die Kontaktwinkel der PNIPAAm Membranen mit NP (etwa 115°).

Der Fluss der NP PNIPAAm Membranen betrug ohne Ethanolvorbenetzung der Membran nahezu 0 L/m<sup>2</sup>h.

### 5.9.3 PNIPAAm Funktionalisierung mit Polyelektrolytzwischenschichten und dem Initiator BPN<sup>103</sup>

Zur Erhöhung der Initiatoradsorptionsfähigkeit und der dichte der Wasserstoffabstraktionsstellen auf den NP Membranen wurde auf die NP40 TEPA Membranen PAA adsorbiert. Unter Variation der UV Bestrahlungsdauer und Variation der Monomerkonzentration ist der DG und der Fluss der hergestellten NP TEPA PAA PNIPAAm Membranen in Tabelle 5.30 zusammengefasst.

Tabelle 5.30: DG und Fluss bei 25 °C und 45 °C der NP TEPA PAA PNIPAAm Membranen bei verschiedenen UV Bestrahlungszeiten und Monomerkonzentrationen (rot: PET\_Am\_BPN)

Bestrahlungszeit [min]	NIPAAm Konz. [mmol/L]	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	Fluss 25 °C [L/m <sup>2</sup> h]	Fluss 45 °C [L/m <sup>2</sup> h]
27	50	2,09	42	292
27	25	9,12	0	0
15	25	4,29	2	16
5	25	2,48	7	174
15	50	1,20	150	619

Die DG Werte geben hohe Mengen PNIPAAm auf den Membranen wieder. Da die Membran bei einer Bestrahlungszeit von 27 Minuten und einer Monomerkonzentration von 50 mmol/L einen DG von 2,09  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  und eine geringere Flussänderung (25 °C: 42 L/m<sup>2</sup>h; 45 °C: 292 L/m<sup>2</sup>h) durch Erhöhung der Temperatur ergab, wurde die Monomerkonzentration für weitere Funktionalisierungen um die Hälfte, auf 25 mmol/L, reduziert. Dennoch wurde bei gleichlanger Bestrahlungsdauer von 27 Minuten ein sehr hoher DG von 9,12  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  erhalten und der Fluss war bei beiden Temperaturen 0 L/m<sup>2</sup>h. Durch die Reduzierung der Bestrahlungszeit, zuerst auf 15 Minuten und dann auf 5 Minuten, gelang es den DG erneut auf 2,48  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  zu senken und eine Schaltbarkeit der Membran hervorzurufen (25 °C: 7 L/m<sup>2</sup>h; 45 °C: 174 L/m<sup>2</sup>h).

Die Kontaktwinkel jeder einzelnen Schicht sind in Abbildung 5.52 gezeigt.

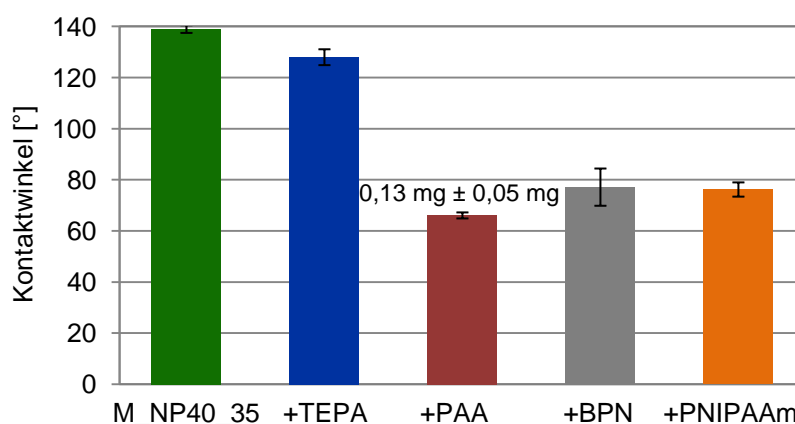


Abbildung 5.52: Kontaktwinkel der einzelnen Schichten der NP TEPA PAA BPN PNIPAAm Membran

Die Kontaktwinkel zeigen eine Änderung der Oberflächenhydrophilie durch jede aufgebraute Schicht. Lediglich die Kontaktwinkel von BPN und PNIPAAm sind nahezu identisch. Durch TEPA und PAA wird der Kontaktwinkel erniedrigt. Der Kontaktwinkel der mit

PNIPAAm funktionalisierten NP Membran weist mit 78 °C den gleichen Wert wie die PET\_Am\_BPN Membran auf.

Bei erneuten Flussmessungen kam es zu Rissen in den Membranen. Durch die Brüchigkeit der M\_NP40\_35\_TEPA\_PAA\_BPN Membranen konnten von einigen Membranen gar keine Flussmessungen gemacht werden, da diese bereits direkt nach der Funktionalisierung Risse aufwiesen. Um die Schichtdicke zu reduzieren, wurde keine TEPA Zwischenschicht mehr aufgebracht, sondern PAA oder PAH direkt auf die NP Membranen adsorbiert. Die adsorbierten PAA-, PAH- und Initiator Mengen, als auch der DG dieser Membranen ist in Tabelle 5.31 zusammengefasst.

Tabelle 5.31: DG und Masse von PAA, PAH und BPN auf den NP40 Membranen

Membran	M <sub>PAH/PAA</sub> [mg]/ [%]	M <sub>BPN</sub> [mg]/[%]	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]
PET_Am_BPN			1,20 ± 0,29
M_NP40_35_PAH_BPN	0,00 ± 0,00/0,00	0,08 ± 0,05/0,001	4,44 ± 1,24
M_NP40_35_PAA_BPN	0,24 ± 0,06/0,03	0,23 ± 0,06/0,001	7,82 ± 0,86

Die auf der NP Membran adsorbierte PAH Menge ist so gering, dass sie gravimetrisch nicht nachweisbar ist. Die PAA Menge dagegen beträgt 0,24 mg pro Membran. Durch eine wesentlich dünnere Schicht von PAH als PAA auf der Membran ist die Menge des adsorbierten Initiators auf PAH ebenfalls deutlich geringer. Folglich ist der DG von PNIPAAm auf PAH mit  $4,44 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  kleiner als der DG von PNIPAAm auf der PAA Membran ( $7,82 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Trotzdem ist er damit immer noch deutlich höher, als der DG der aminierten Membran ohne NP ( $1,20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

Die Flüsse der mit PNIPAAm funktionalisierten NP Membranen mit PAH oder PAA Zwischenschicht sind in Abbildung 5.53 dargestellt.

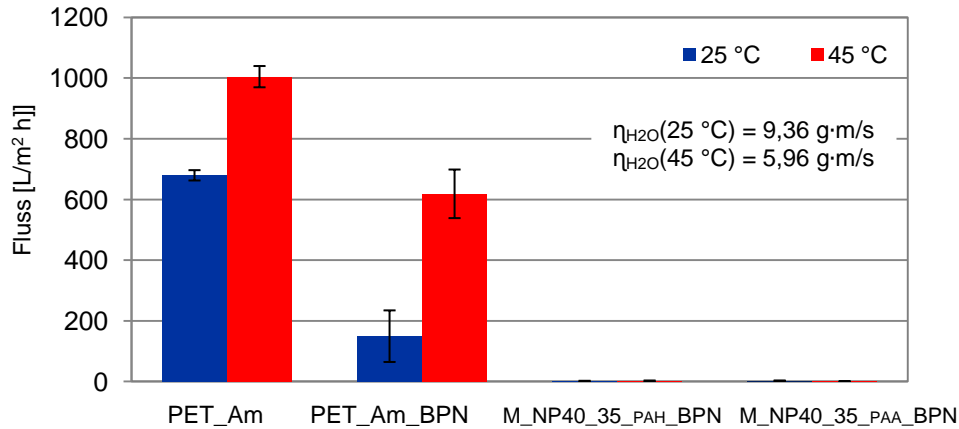


Abbildung 5.53: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten M\_NP40\_35\_PAA (PAH)\_BPN Membranen bei 25 °C und 45 °C

Die Flüsse der mit PNIPAAm funktionalisierten NP Membranen mit PAH oder PAA Zwischenschicht weisen sowohl bei 25 °C, als auch bei 45 °C Werte kleiner 3 L/m<sup>2</sup>h auf. Die Membranen zeigen keine Porengrößenänderung durch Temperaturänderung über die LCST von PNIPAAm. Eine Schaltbarkeit der Membranen kann nicht nachgewiesen werden. Die Kontaktwinkel in Abbildung 5.54 zeigen jedoch durch PNIPAAm Aufbringung eine Kontaktwinkelerniedrigung und weisen demnach, so wie der DG, PNIPAAm auf den Membranen nach. Der Kontaktwinkel wird durch PAH um circa 20° und durch PAA um circa 60° zu der M\_NP40\_35 Membran erniedrigt.

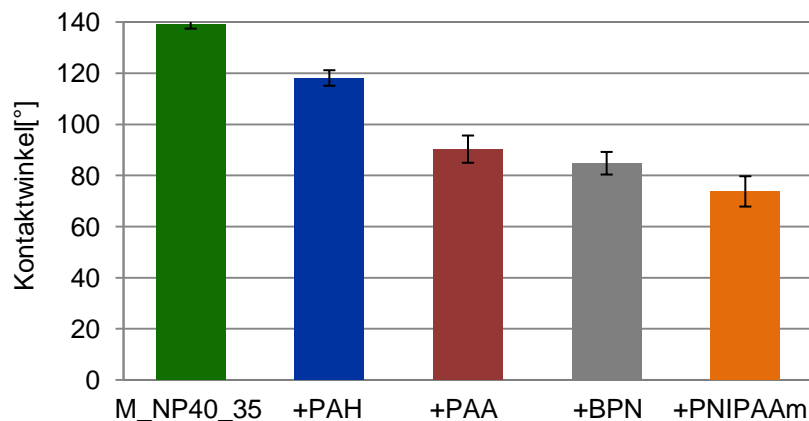


Abbildung 5.54: Kontaktwinkel der PAA, PAH, BPN und PNIPAAm Schichten auf NP40 Membranen  
Das Zetapotential von M\_NP40\_PAH/(PAA)\_BPN entspricht im gesamten Zetapotentialbereich 0 mV (siehe Anhang).

Es wurden REM Aufnahmen von Membranen mit einem niedrigen DG (0,40 µg/cm<sup>2</sup>) und mit einem hohen DG (6,95 µg/cm<sup>2</sup>) von der Membranoberfläche und dem Querschnitt angefertigt (Abbildung 5.55).

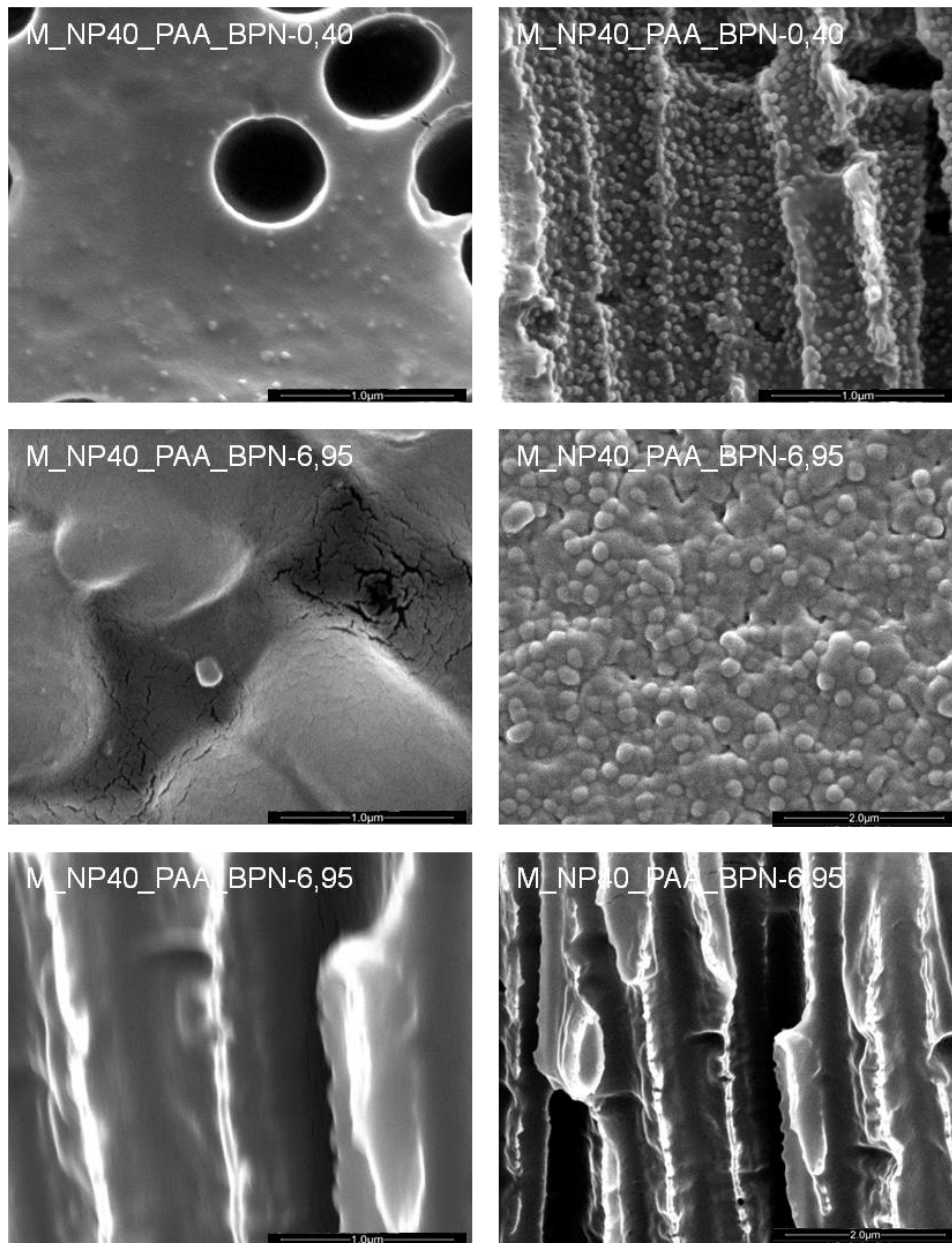


Abbildung 5.55: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche und des Querschnittes einer M\_NP40\_35\_PAA\_BPN Membran mit niedrigem DG bei einer Vergrößerung von 100000x (oben) und mit hohem DG bei einer Vergrößerung von 100000x (links) und 50000x (rechts)

Die REM Aufnahmen zeigen, dass durch die PNIPAAm Funktionalisierung bei einem niedrigen DG von  $0,40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  NP schwach auf der äußeren Oberfläche zu erkennen sind. Über den NP sieht man die Ausbildung einer glatten PNIPAAm Schicht. In den Poren sind die NP deutlich zu sehen. Die Porenwände wurden also nicht mit PNIPAAm funktionalisiert. Auf der Membran mit dem sehr hohen DG von  $6,95 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ist die Membranoberfläche und die Poren vollständig mit PNIPAAm bedeckt. Auf der äußeren Oberfläche haben sich kugelartige Strukturen ausgebildet die die Poren bedecken. Die Porenwände sehen durch die PNIPAAm Funktionalisierung glatt und aufgequollen aus. Die darunter liegenden NP sind nicht mehr zu erkennen.

### 5.9.4 PNIPAAm Funktionalisierung mit dem kationischen Makroinitiator

Um die NP40 Membranen auf der äußeren Oberfläche und in den Poren mit PNIPAAm so zu funktionalisieren, dass durch die Länge und Dichte der PNIPAAm Ketten eine Schaltbarkeit der Membranen über Temperaturerhöhung hervorgerufen wird, wurde zur Radikalbildung durch UV Strahlung ein kationischer Makroinitiator (MI) auf M\_NP40\_35 adsorbiert. Die adsorbierte Menge des Makroinitiators und der DG von PNIPAAm ist in Tabelle 5.32 wiedergegeben.

Tabelle 5.32: DG und Masse des Makroinitiators auf der NP40 Membran

Membran	$M_{MI}$ [mg]/[%]	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]
PET_Am_BPN		$1,20 \pm 0,29$
M_NP40_35_MI	$0,06 \pm 0,02/0,00$	$0,99 \pm 0,32$

Die Masse von 0,06 mg MI zeigt, dass die Adsorption des Makroinitiators auf die NP40 Membran erfolgreich war. Der DG ist mit  $0,99 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  nur 18 % geringer als der DG der aminierten Membran ohne NP. Die Flussergebnisse zeigen, dass die Poren der M\_NP40\_35\_MI Membran durch Temperaturänderung des Feeds auf  $45^\circ\text{C}$  schaltbar sind (Abbildung 5.56). Mittels Hagen-Poiseuille wurde aus den Flussdaten bei  $25^\circ\text{C}$  eine Reduzierung der Membranporengröße durch PNIPAAm auf 291 nm berechnet.

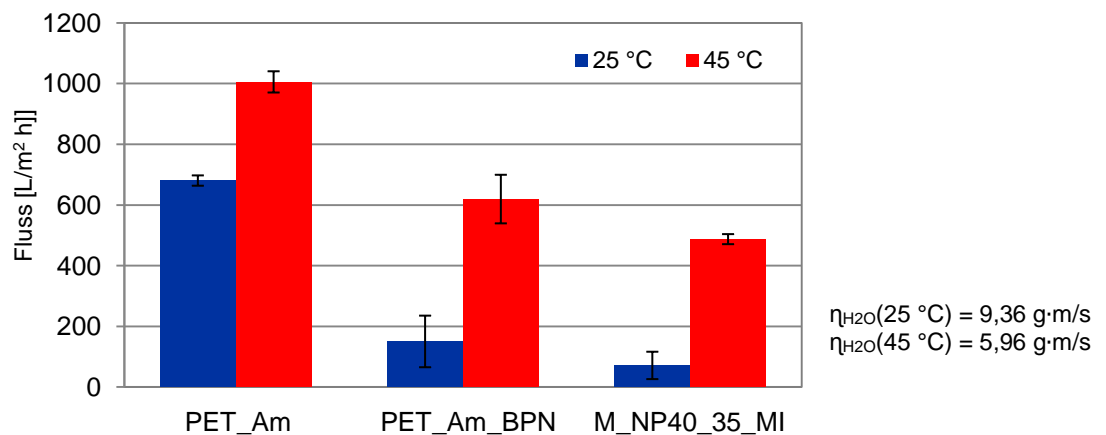


Abbildung 5.56: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten M\_NP40\_35\_MI Membran bei  $25^\circ\text{C}$  und  $45^\circ\text{C}$

Im der folgenden Abbildung sind die Kontaktwinkel des Makroinitiators und der PNIPAAm Funktionalisierung auf der M\_NP40\_35 Membran abgebildet.

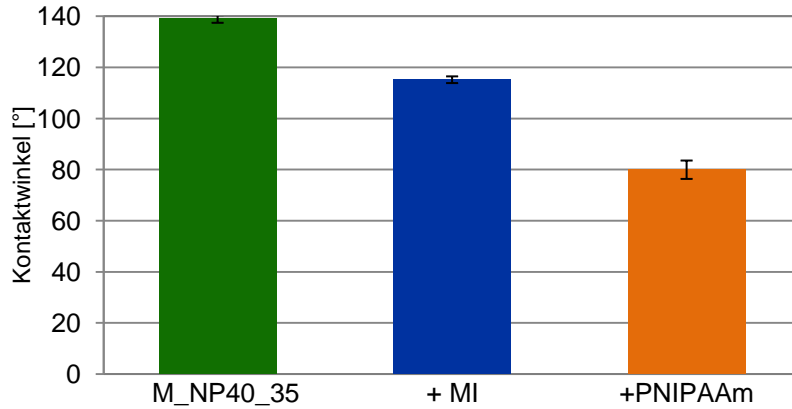


Abbildung 5.57: Kontaktwinkel der Makroinitiator und PNIPAAm Schicht auf der NP40 Membran  
 Der Kontaktwinkel des Makroinitiators ist etwa 22° niedriger als der Kontaktwinkel der NP 40 Membran. Der Kontaktwinkel der NP Membran mit PNIPAAm funktionalisiert beträgt circa 80° und entspricht dem Kontaktwinkel der mit PNIPAAm funktionalisierten Membran ohne NP (PET\_Am\_BPN: 78°).

Das Zetapotential von M\_NP40\_35\_MI entspricht im gesamten Zetapotentialbereich 0 mV (siehe Anhang). Die REM Aufnahmen von M\_NP40\_35\_MI sind in Abbildung 5.58 gezeigt.

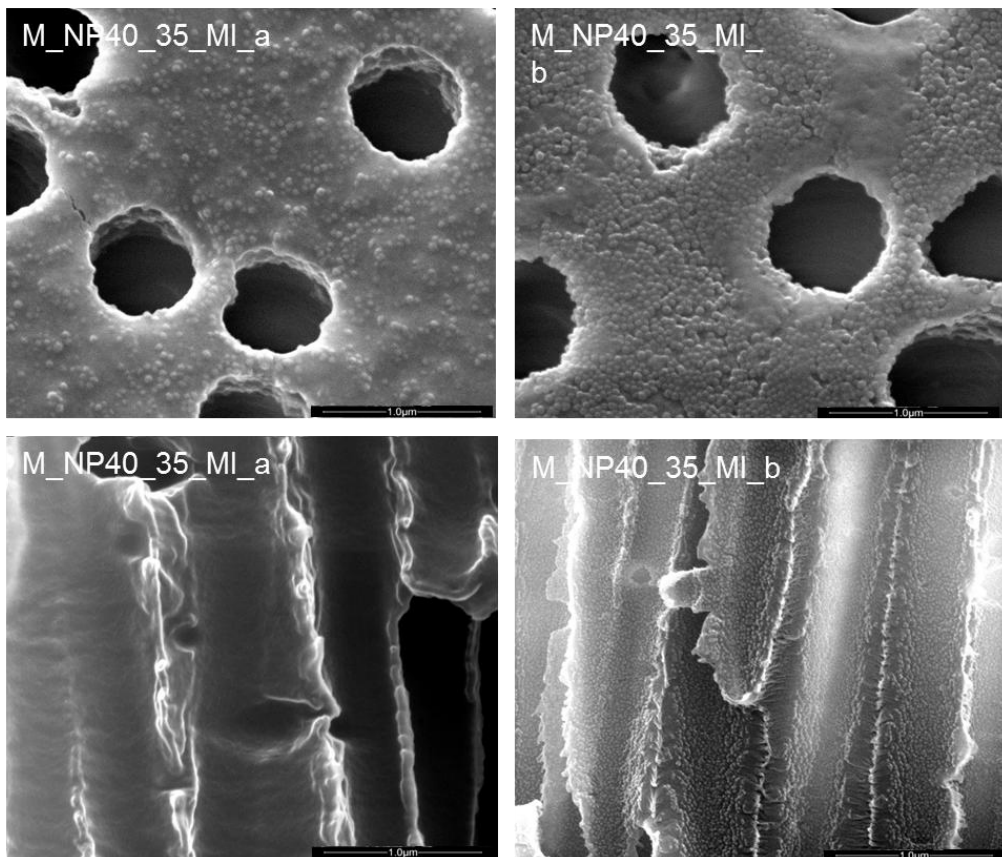


Abbildung 5.58: REM Aufnahmen der äußeren und inneren Oberfläche der M\_NP40\_MI Membran bei einer Vergrößerung von 100000x



Die REM Aufnahmen der äußeren Membranoberfläche zeigen, dass die PNIPAAm Schicht unterschiedlich stark auf der Membran ausgeprägt ist. Auf dem linken Bild sind die NP durch eine dickere PNIPAAm Schicht schlechter zu erkennen als auf dem rechten Bild. Das gleiche gilt für den Querschnitt. Im Membranquerschnitt von M\_NP40\_35\_MI\_a sind nach der PNIPAAm Funktionalisierung keine NP mehr zu erkennen. In den Poren von M\_NP40\_35\_MI\_b sind weiterhin unter der PNIPAAm Schicht NP ersichtlich.

Die Reproduzierbarkeit der PNIPAAm Funktionalisierung hinsichtlich der Schaltbarkeit war in weiteren Untersuchungen nur bedingt möglich.

### 5.9.5 PNIPAAm-Funktionalisierung auf NP PET800 Membranen mit dem Initiator BPN

Die PET800 Membranen auf denen drei NP40 Schichten über PAH immobilisiert wurden (Kapitel 5.6), wurden bei unterschiedlicher UV Bestrahlungszeit mit PNIPAAm funktionalisiert. Als Initiator wurde BPN verwendet. Die DG Werte sind in Tabelle 5.33 zusammengefasst.

Tabelle 5.33: DG der mit PNIPAAm funktionalisierten M800\_NP40 Membranen

Membran	Bestrahlungszeit [min]	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]
PET800_Am_BPN <sup>15,25,30,40,45</sup>	15, 25, 30, 40, 45	3,16
M800_NP40 <sup>25</sup>	25	0,28
M800_NP40 <sup>32</sup>	32	2,95
M800_NP40 <sup>35</sup>	35	9,02
M800_NP40 <sup>40</sup>	40	9,98

Die DGs der aminierten Membran ohne NP unterscheiden sich in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit nicht und wurden zusammengefasst. Ähnliche Werte der PET800\_Am\_BPN\* wurden ebenfalls bei den Flüssen erhalten (Abbildung 5.59). Der DG von PNIPAAm der NP Membranen steigt mit der Erhöhung der Bestrahlungsdauer. Ebenfalls nimmt der Fluss bei 25 °C und 45 °C mit der Bestrahlungsdauer ab. Während bei einer Bestrahlungsdauer von 25 und 32 Minuten die Membranen schaltbar sind, wird die Schaltbarkeit bei einer Bestrahlung von 35 und 40 Minuten aufgehoben

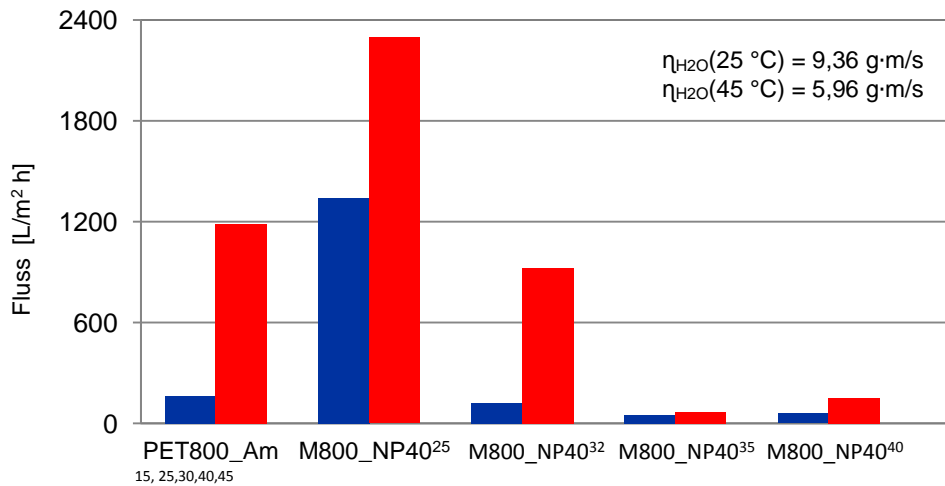


Abbildung 5.59: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten M800\_NP40 Membranen bei 25 °C und 45 °C

Die REM Aufnahmen in Abbildung 5.60 zeigen eine glatte Membranoberfläche durch PNIPAAm, auf der keine NP zu sehen sind. Im Querschnitt sind weiterhin NP zu erkennen.

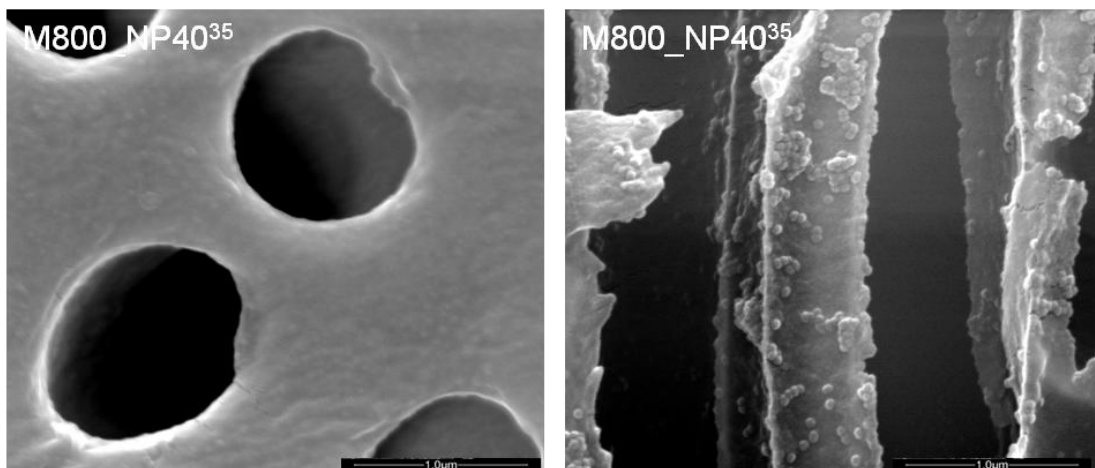


Abbildung 5.60: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche der M800\_NP40<sup>35</sup> Membran bei einer Vergrößerung von 100000x

### 5.10 Immobilisierung von Nanopartikeln auf PET PNIPAAm Membranen

Im weiteren wurde untersucht, ob es möglich ist, die NP auf eine bereits mit PNIPAAm funktionalisierte Membran sowohl auf die äußere, als auch auf die innere Membranoberfläche zu immobilisieren. Zur Immobilisierung wurden NP40 verwendet. Die immobilisierte NP Menge auf der PNIPAAm Membran ist in Tabelle 5.34 zu sehen.

Tabelle 5.34: DG und NP Menge einer zuerst mit PNIPAAm funktionalisierten Membran und anschließend immobilisierten NP40

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$M_{\text{NP}}$ [mg]	$M_{\text{NP}}$ [w/w%]
M_NP40_35		0,29	2,42
PET_Am_BPN_NP40	1,20	0,08	0,67

Die NP Menge (0,08 mg) auf der zuerst mit PNIPAAm funktionalisierten Membran ist um 72 % geringer als durch direkte NP Immobilisierung auf die aminierte Membran (0,29 mg). Der Kontaktwinkel gibt ebenfalls einen deutlich kleineren Wert von etwa  $100^\circ$  im Vergleich zur M\_NP40\_35 Membran von circa  $140^\circ$  an (Abbildung 5.61).

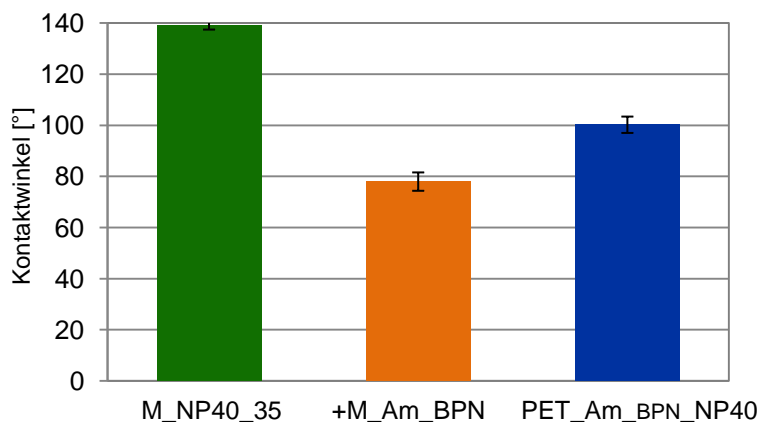


Abbildung 5.61: Kontaktwinkel einer zuerst mit PNIPAAm funktionalisierten Membran und anschließend immobilisierten NP40

Das transmembrane Zetapotential in Abbildung 5.62 liegt für die PET\_Am\_BPN\_NP40 Membran im gesamten pH-Bereich bei 0 mV. Dies zeigt, dass nur die Ladung von PNIPAAm gemessen wurde. Durch immobilisierte NP auf der Membran sollte eine Zetapotentialkurve ähnlich der Kurve der M\_NP40\_35 Membran entstehen.

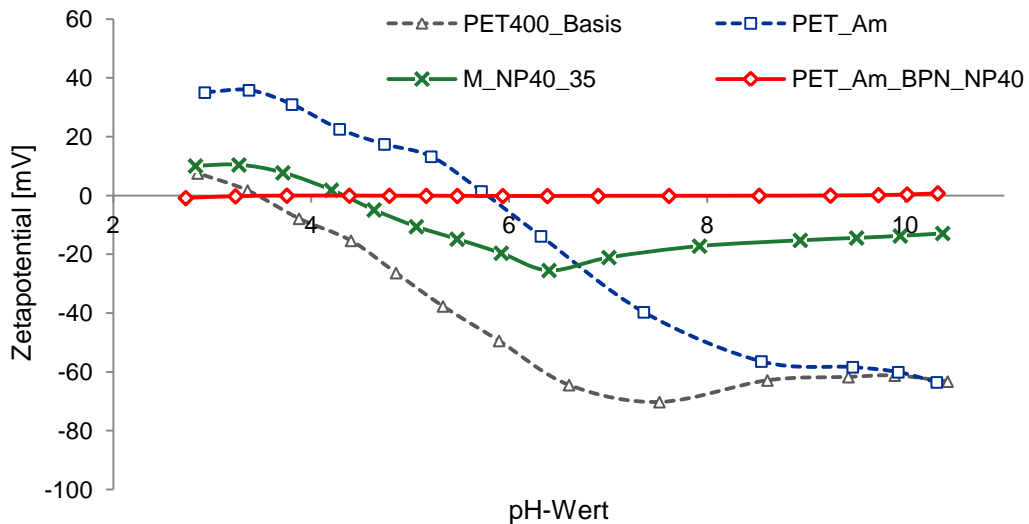


Abbildung 5.62: Transmembranes Zetapotential einer zuerst mit PNIPAAm funktionalisierten Membran und anschließend immobilisierten NP40

In Abbildung 5.63 sind die REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche und des Querschnittes einer PET\_Am\_BPN\_NP40 Membran abgebildet.

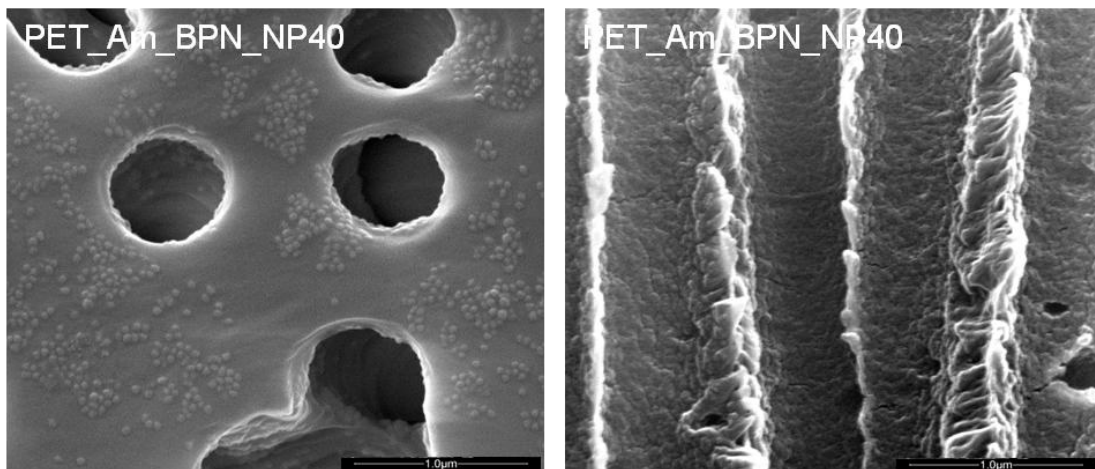


Abbildung 5.63: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der PET\_Am\_BPN\_NP40 Membran bei einer Vergrößerung von 100000x

Auf der äußeren Membranoberfläche sind auf der PNIPAAm Funktionalisierung NP zu sehen. In den Membranporen sind keine NP zu erkennen.

### 5.11 Elektromagnetfeldexperimente

Zur Untersuchung, ob die Porengröße der NP PNIPAAm Membranen extern über ein hochfrequentes Magnetfeld gesteuert werden kann, wurden Flussmessungen der Membranen im Elektromagnetfeld bei verschiedenen Stromstärken und Frequenzen durchgeführt. Um optimale Bedingungen des Elektromagnetfeldes für die Flussmessungen

einstellen zu können, wurde die Erwärmung der NP Dispersionen bei verschiedenen Stromstärken und Frequenzen gemessen.

### 5.11.1 Experimente mit Nanopartikel Dispersionen<sup>104</sup>

Um die Effektivität der NP Erwärmung zu untersuchen, wurden NP Dispersionen für 1,5 und 5 Minuten dem Magnetfeld bei verschiedenen Stromstärken und Frequenzen ausgesetzt. Die Temperatur der Dispersion wurde vor und nach der Aussetzung im Magnetfeld gemessen. Parallel wurde reines Wasser untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich das reine Wasser im Magnetfeld erwärmt. Die Daten sind in Abbildung 5.64 dargestellt.

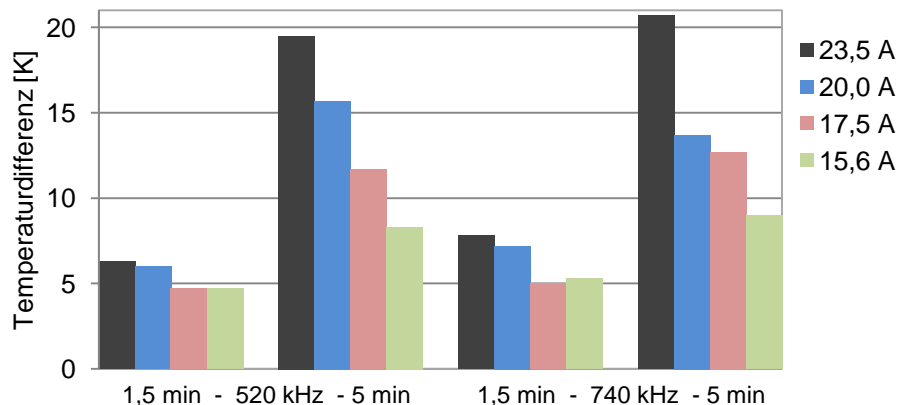


Abbildung 5.64: Erwärmung von reinem Wasser im Magnetfeld bei unterschiedlichen Stromstärken und Frequenzen.

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass je länger das reine Wasser dem Magnetfeld ausgesetzt ist, desto stärker die Erwärmung. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Wassererwärmung mit der Frequenzerhöhung steigt. So hat sich das Wasser bei 15,6 A und 5 Minuten bei einer Frequenz von 520 kHz um 8,3 °C und bei 740 kHz um 9,0 °C erwärmt. Je höher der eingestellte Strom, desto stärker die Wassererwärmung. Die höchste Wassererwärmung ist nach 5 Minuten im Magnetfeld bei 23,5 A und 740 kHz zu verzeichnen. Sie beträgt 20,7 °C.

Bei den Untersuchungen der NP Dispersionen wurde die Wassererwärmung von der Gesamterwärmung der NP Dispersion subtrahiert, so dass in Abbildung 5.65 nur die Erwärmung für die NP dargestellt ist.

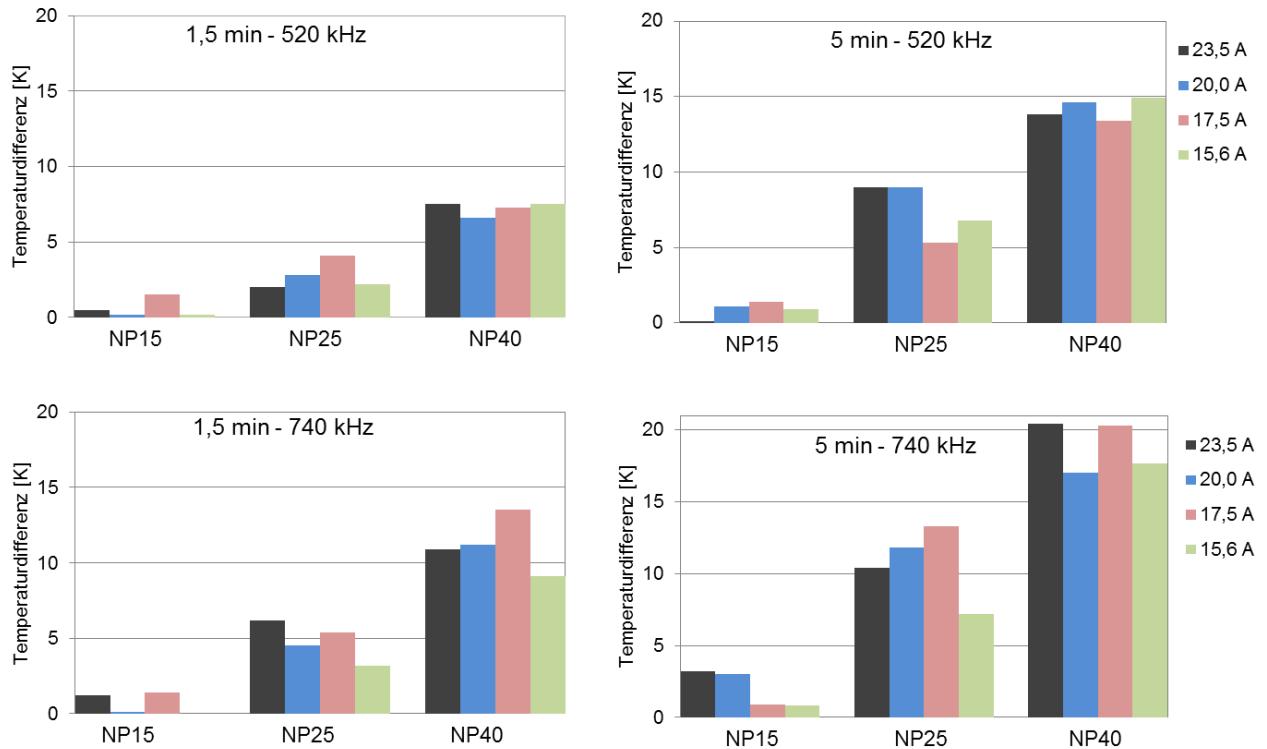


Abbildung 5.65: Erwärmung von Wasser durch die NP verschiedener Größen im Magnetfeld bei verschiedenen Stromstärken und Frequenzen

Aus Abbildung 5.65 wird entnommen, dass je länger die NP dem Magnetfeld ausgesetzt sind, diese eine stärkere Wärmeentwicklung zeigen. Bei höherer Frequenz erhöht sich der Wärmeeffekt. So wurde für NP40 nach 5 Minuten bei 15,6 A und 520 kHz eine Temperaturdifferenz von 14,9 °C und bei 740 kHz von 17,7 °C gemessen. Aus den Diagrammen wird keine deutliche Abhängigkeit der NP Erwärmung von dem eingestellten Strom entnommen. Deutlich ist jedoch, dass der Wärmeeffekt mit der NP Größe zunimmt. Der stärkste Wärmeeffekt von 20,4 °C resultiert für die 40 nm NP bei einem für 5 Minuten angelegten Magnetfeld, sowie einer Stromstärke von 23,5 A und einer Frequenz von 740 kHz. Die produzierte Wärme der 15 nm NP ist bei gleichen Bedingungen jedoch mit 3,2 °C relativ gering

### 5.11.2 Untersuchung des Flusses im elektromagnetischen Feld der Hybridmembranen nur mit Nanopartikeln auf der äußeren Oberfläche

Die Membranen welche nur NP auf der äußeren Membranoberfläche, nicht aber in den Membranporen aufwiesen, wurden im Magnetfeld bei unterschiedlichen Stromstärken und Frequenzen vermessen.

#### 5.11.2.1 Untersuchung von unterschiedlichen Stromeinstellungen

Die M\_NP15aa\_BPN Membran wurde bei unterschiedlichen Stromstärken bei 550 kHz und 2200 Pa im Magnetfeld vermessen. Als Referenz wurde die PET\_Am\_BPN1 Membran ohne

NP Beschichtung herangezogen. Die jeweilige Stromstärke wurde während der Messung für 15 Minuten beibehalten und anschließend höher gestellt. Die Ergebnisse der Flüsse im Magnetfeld und bei 25 °C und 45 °C sind in Abbildung 5.66 abgebildet.

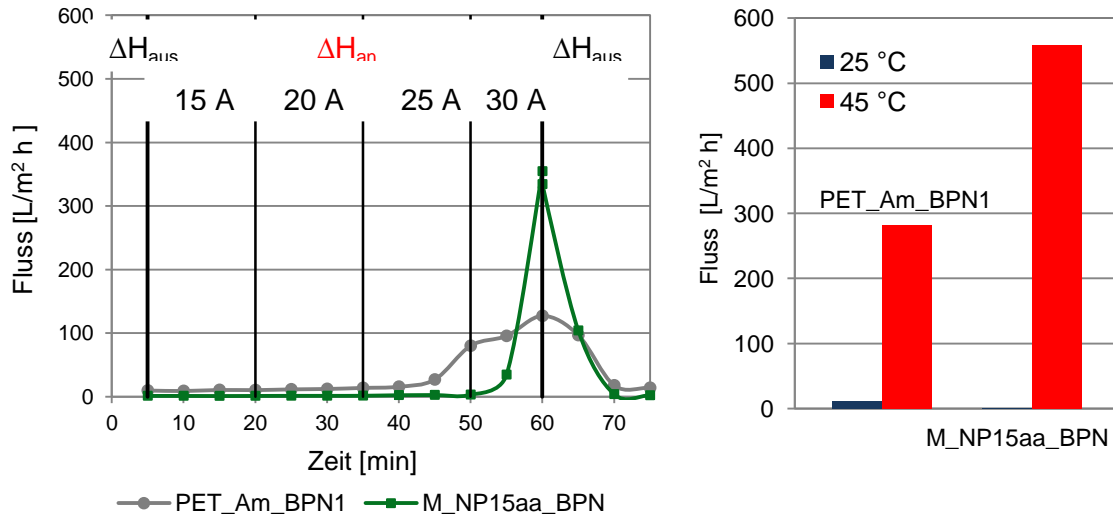


Abbildung 5.66: Fluss der M\_NP15aa\_BPN Membran im Magnetfeld bei verschiedenen Stromstärken bei 550 kHz (links) und Fluss bei 25 °C und 45 °C (rechts)

Eine Erhöhung des Flusses der M\_NP15aa\_BPN Membran im Magnetfeld resultiert erst bei einer Stromstärke von 30 A und steigt steil an. Nach dem Abschalten des Magnetfeldes nimmt der Fluss wieder den gleichen Wert wie vor der Einschaltung des Magnetfeldes an. Der Fluss der Referenzmembran PET\_Am\_BPN1 steigt bereits bei 25 A an und erhöht sich bei 30 A. Nach Abschalten des Magnetfeldes ist der Flusswert auch dieser Membran nahezu gleich dem Startwert ohne Magnetfeld. Im Vergleich zu dem Fluss bei 45 °C (rechtes Diagramm) erreichen beide Membranen unter Magnetfeldeinfluss nicht den Maximalfluss.

Um die Erhöhung des Flusses der M\_NP15aa\_BPN Membran im Vergleich zur PET\_Am\_BPN1 Membran genauer zu betrachten, wurden Messungen der Membranen jeweils 20 Minuten bei einer bestimmten Stromstärke durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.67 zusammengefasst.

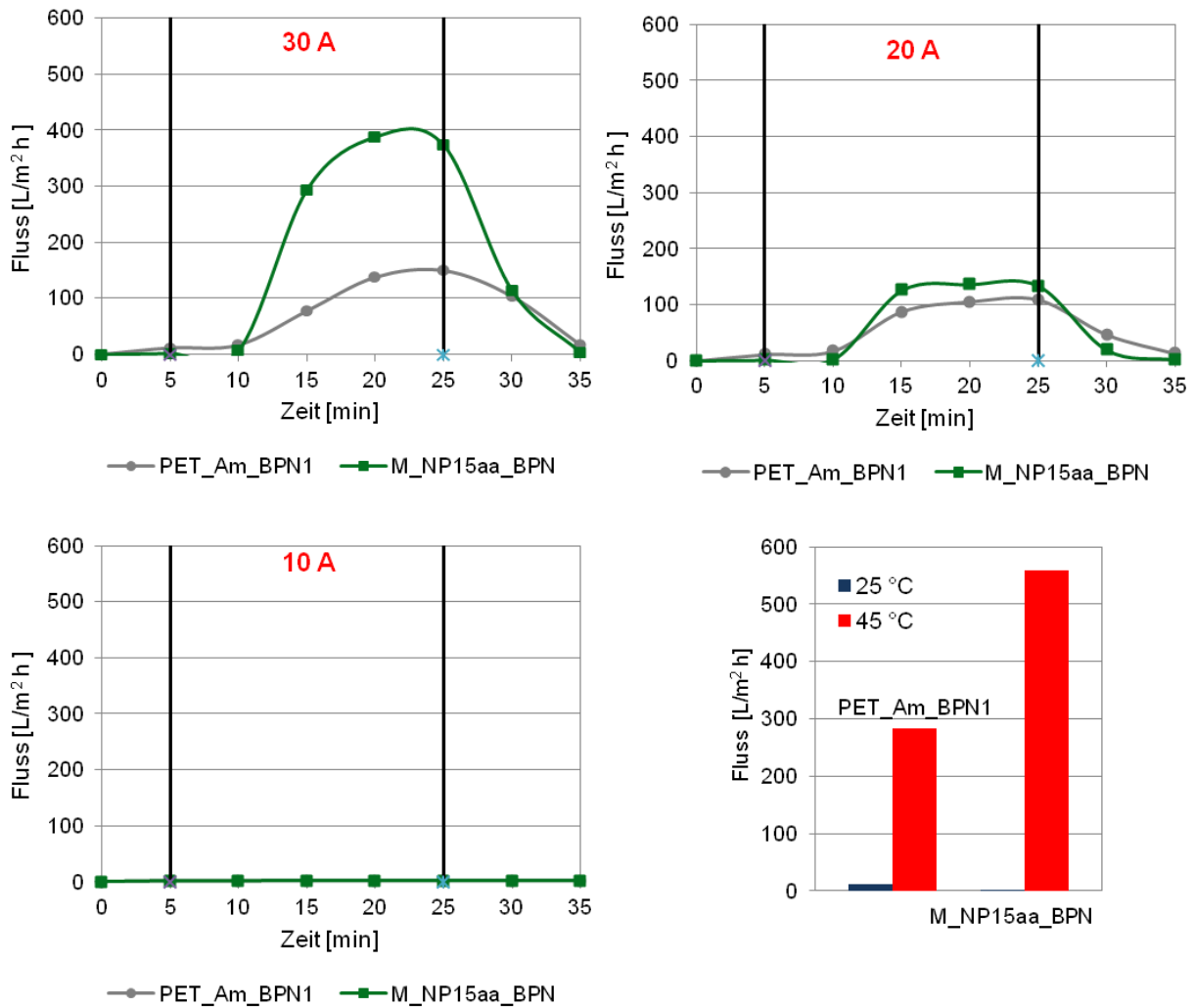


Abbildung 5.67: Fluss der M\_NP15aa\_BPN Membran im Magnetfeld bei 30 A (links oben), 20 A (rechts oben) und 10 A (links unten) bei 550 kHz und Fluss bei 25 °C und 45 °C

Bei einer Stromstärke von 30 A steigt der Fluss der M\_NP15aa\_BPN nach 15 Minuten eingeschaltetem Magnetfeld auf einen Maximalwert von 388 L/m<sup>2</sup>h. Der Fluss der Referenzmembran ohne NP (PET\_Am\_BPN1) steigt jedoch ebenfalls und erreicht nach 20 Minuten den maximalen Wert von 150 L/m<sup>2</sup>h. Der Maximalfluss im Magnetfeld der PET\_Am\_BPN1 Membran ist über die Hälfte niedriger als der Fluss der M\_NP15aa\_BPN Membran. Bei 45 °C Feedtemperatur erreicht jedoch die PET\_Am\_BPN1 Membran ebenfalls einen um circa die Hälfte geringeren Fluss als M\_NP15aa\_BPN. Bei 20 A erreicht der Fluss für beide Membranen einen deutlich geringeren Maximalwert (M\_NP15aa\_BPN: 135 L/m<sup>2</sup>h; PET\_Am\_BPN1: 107 L/m<sup>2</sup>h). Der Unterschied zwischen den Flüssen der Membranen beträgt hier nur 20,7 %. Bei 10 A ist keine Flusserhöhung zu erkennen.

In der folgenden Messung wurde ein Strom von 17,5 A angelegt. Um die NP Menge auf der Membran zu erhöhen und gegebenenfalls eine stärkere Flusserhöhung im Magnetfeld der Membran zu erhalten, wurden NP40 zusätzlich auf die PNIPAAm Ketten von



M\_NP15aa\_BPN adsorbiert (siehe Kap. 5.10). Die NP sind nur auf der äußeren Membranoberfläche adsorbiert (Kapitel 5.10). Die Ergebnisse der Flüsse im Magnetfeld sind in Abbildung 5.68 abgebildet.

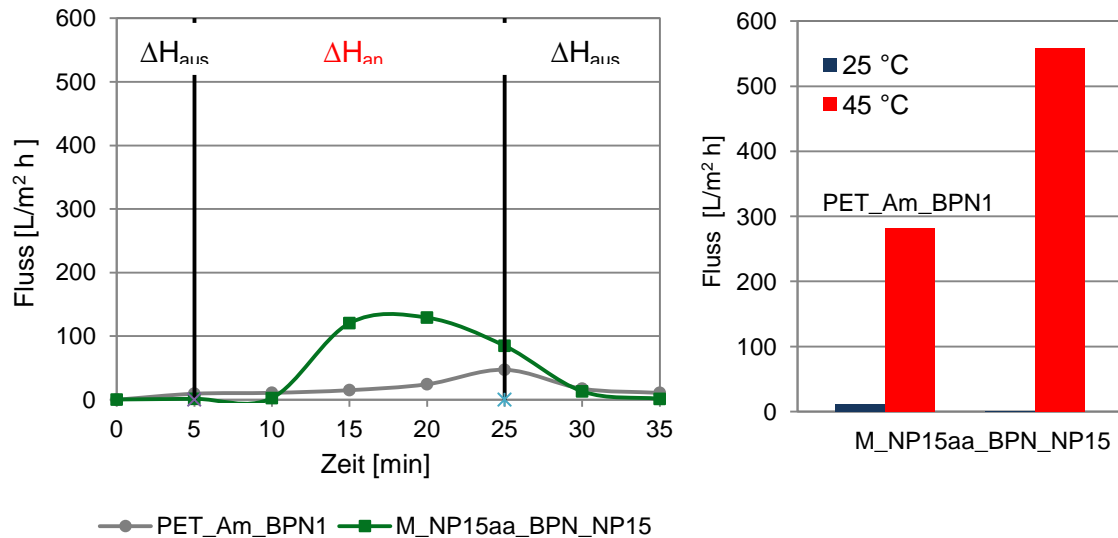


Abbildung 5.68: Fluss der M\_NP15aa\_BPN\_NP15 Membran im Magnetfeld bei 17,5 A und 550 kHz (links), sowie Fluss bei 25 °C und 45 °C (rechts)

Der Fluss der M\_NP15aa\_BPN\_NP15 Membran erhöht sich nach 5 Minuten im Magnetfeld und erreicht nach 15 Minuten einen Maximalwert von 129  $\text{L/m}^2 \text{h}$ . Danach fällt der Fluss auf 84  $\text{L/m}^2 \text{h}$ . Der Fluss der PET\_Am\_BPN1 Membran steigt deutlich langsamer. Nach 15 Minuten beträgt der Fluss 24  $\text{L/m}^2 \text{h}$  und nach 20 Minuten 46  $\text{L/m}^2 \text{h}$ . Der Maximalwert des Flusses von M\_NP15aa\_BPN\_NP15 ist 63,6 % höher als der Fluss von PET\_Am\_BPN1. Nach 15 Minuten eingeschaltetes Magnetfeld beträgt der Unterschied des Flusses zwischen den beiden Membranen 81,2 %.

### 5.11.2.2 Untersuchung von unterschiedlichen Frequenzen

Zur Untersuchung inwiefern die Frequenz einen Einfluss auf die Erwärmung der NP und somit der Änderung des Flusses ausübt, wurden Flussmessungen der M\_NP15aa\_BPN Membran bei 30 A und einer Frequenz von 280 kHz sowie 550 kHz gemacht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.69 dargestellt.

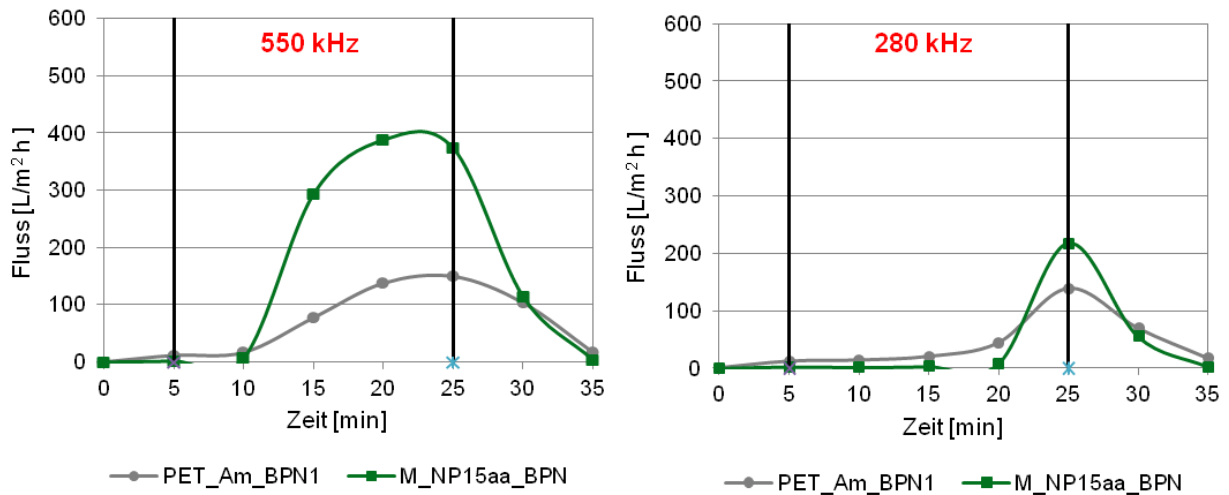


Abbildung 5.69: Fluss der M\_NP15aa\_BPN Membran im Magnetfeld bei 30 A bei 550 kHz (links) und 280 kHz (rechts)

Bei 550 kHz steigt der Fluss der M\_NP15aa\_BPN nach 15 Minuten angelegtem Magnetfeld auf 388 L/m<sup>2</sup>h. Der Fluss von PET\_Am\_BPN1 erreicht nach 20 Minuten einen Wert von 150 L/m<sup>2</sup>h. Bei 280 kHz steigt der Fluss der M\_NP15aa\_BPN Membran deutlich geringer an. Nach 20 Minuten resultiert ein Fluss von 217 L/m<sup>2</sup>h. Der Fluss von PET\_Am\_BPN1 beträgt nach 20 Minuten 138,61 L/m<sup>2</sup>h. Die Differenz des Flusses der beiden Membranen ist bei 280 kHz (61,3 %) wesentlich niedriger als bei 550 kHz (36,1%). Außerdem steigt der Fluss bei 280 kHz deutlich langsamer an. Während bei 550 kHz der Fluss bereits nach einem 5 Minuten angelegten Magnetfeld ansteigt, steigt dieser bei 280 kHz erst nach einem 15 Minuten angelegten Magnetfeld an.

### 5.11.3 Untersuchung des Flusses im elektromagnetischen Feld der Hybridmembranen mit Nanopartikeln auf der gesamten Oberfläche

Da NP40 den größten Wärmeeffekt erzeugt (Kapitel 5.11.1), wurden für weitere Flussmessungen im Magnetfeld nur M\_NP40\_35\_BPN Membranen verwendet. Diese weisen eine homogene, dichte NP Verteilung auf der äußeren und inneren Membranoberfläche auf. Für die Erzeugung des Magnetfeldes wurde ein Strom von 15,6 A und eine Frequenz von 745 kHz eingestellt. Die Flussmessungen im Magnetfeld der M\_NP40\_35\_BPN Membranen und einer Referenzmembranen mit einem nahezu identischen Fluss sind in Abbildung 5.70 gezeigt.

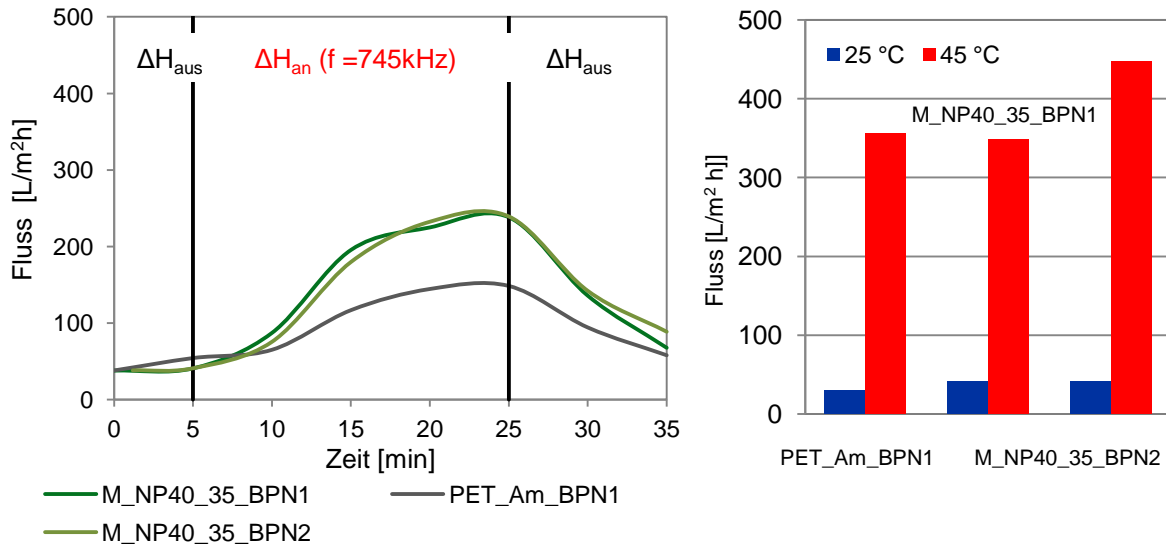


Abbildung 5.70: Fluss der M\_NP40\_35\_BPN Membranen im Magnetfeld bei 15,6 A, 745 kHz, 2100 Pa (links) und Fluss bei 25 °C und 45 °C (rechts)

Beide Membranen weisen bei einer Temperatur von 25 °C und 45 °C etwa den gleichen Fluss auf. Durch das Anlegen des Magnetfeldes steigt der Fluss der M\_NP40\_35\_BPN Membran nach 5 Minuten leicht an und erreicht nach 20 Minuten Magnetfeld einen Wert von 238  $L/m^2h$ . Durch Abschalten des Magnetfeldes fällt der Fluss wieder auf den Anfangswert bei einer Feedtemperatur von 22 °C. Der Fluss der PET\_Am\_BPN1 Membran steigt durch das angelegte Magnetfeld langsamer an und erreicht den höchsten Wert von 138  $L/m^2h$  nach 20 Minuten im Magnetfeld. Durch Abschaltung des Magnetfeldes stellt sich der Anfangsfluss ein. Der Fluss bei 45 °C Feedtemperatur wird durch das Magnetfeld von beiden Membranen nicht erreicht (M\_NP40\_35\_BPN: 355  $L/m^2h$ ; PET\_Am\_BPN1: 348  $L/m^2h$ ). Die Membran M\_NP40\_35\_BPN2 weist bei 45 °C einen höheren Fluss auf (446  $L/m^2h$ ) als die M\_NP40\_35\_BPN1 Membran, dennoch wird im Magnetfeld ein Maximalfluss entsprechend von M\_NP40\_35\_BPN1 erhalten.

#### 5.11.4 Untersuchung der konvektiven Kühlung durch die Einstellung verschiedener Drücke bei den Flussmessungen

Um den Druckeinfluss auf die Flussänderung und die Flussdifferenz zwischen der Membran mit und ohne NP, bedingt durch das Magnetfeld, zu untersuchen, wurden die Messungen bei einem niedrigeren Druck von 600 Pa und einem höheren Druck von 6700 Pa gemacht. Die Flüsse von M\_NP40\_35\_BPN und PET\_Am\_BPN1 sind bei allen drei Drücken in Abbildung 5.71 zusammengefasst.

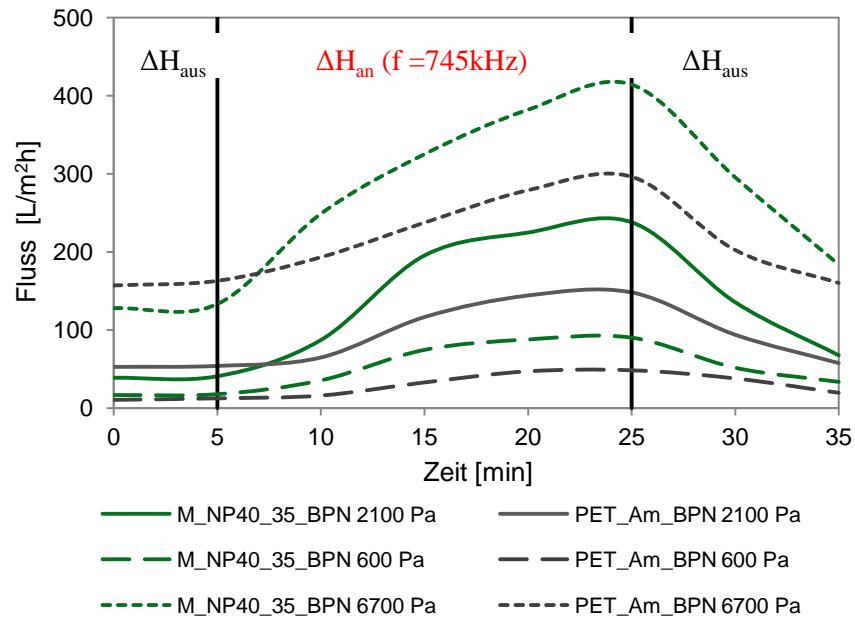


Abbildung 5.71: Fluss der M\_NP40\_35\_BPN Membran im Magnetfeld bei 15,6 A und 745 kHz unter Einfluss von verschiedenen hydrostatischen Drücken

Aus der Abbildung 5.71 ist ersichtlich, dass unabhängig von dem eingestellten Druck M\_NP40\_35\_BPN einen höheren Fluss im Magnetfeld als PET\_Am\_BPN1 aufweist. Insgesamt ist der Fluss der Membranen im Magnetfeld höher, je höher der angelegte Druck ist. Die einzelnen Flusskurven in Abhängigkeit vom Druck sind zur Verdeutlichung in Abbildung 5.72 gezeigt. Der Flusswert beider Membranen nach 20 Minuten im Magnetfeld ist bei allen drei Drücken in Tabelle 5.34 zusammengefasst. Weiterhin gibt die Tabelle die Differenz zwischen dem Fluss der Membran mit und ohne NP nach 20 Minuten wieder. Ebenfalls wurde die prozentuale Differenz der Flüsse berechnet.

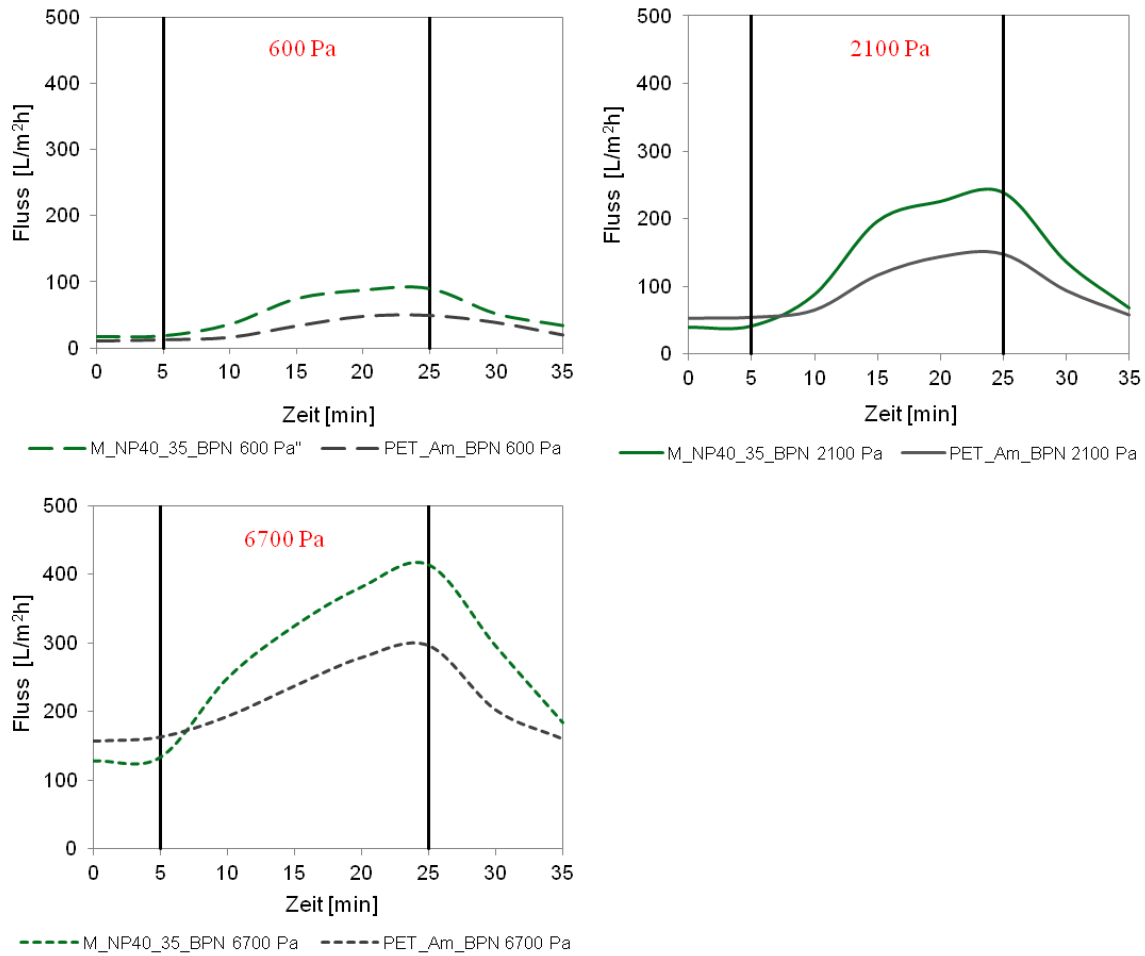


Abbildung 5.72: Fluss der M\_NP40\_35\_BPN Membran im Magnetfeld bei 15,6 A, 745 kHz und einem Druck von 600 Pa (links oben), 2100 Pa (rechts oben) und 6700 Pa (links unten)

Aus den Diagrammen in Abbildung 5.72 ist nicht ersichtlich, ob die Differenz der Flüsse zwischen M\_NP40\_35\_BPN und PET\_Am\_BPN1 sich durch das Anlegen unterschiedlich hoher Drücke ändert. Dies ist in Tabelle 5.34 wiedergegeben. Zudem wird deutlich, dass bei höheren Flüssen kein stationärer Zustand nach 20 Minuten im Magnetfeld erreicht wird. Die Ergebnisse der Untersuchung dafür ist in Kapitel 5.11.5 wiedergegeben.

Tabelle 5.35: Prozentuale Flussänderung durch immobilisierte NP auf der Membran mit nachfolgender PNIPPA m Funktionalisierung

Membran	Druck [Pa]	Fluss J [L/m²bar]	$\Delta J$ [L/m²bar]	$\Delta J$ [%]
M_NP40_35_BPN	6700	414	117,9	28,5
PET_Am_BPN		296		
M_NP40_35_BPN	2100	238	99,61	41,8
PET_Am_BPN		138		
M_NP40_35_BPN	600	90	41,86	46,3
PET_Am_BPN		48,		

Da die Flüsse durch niedrigere Drücke kleiner werden, wird auch die Differenz des Flusses der M\_NP40\_35\_BPN und PET\_Am\_BPN1 Membran nach 20 Minuten Magnetfeld durch Erniedrigung des Druckes geringer. Betrachtet man die Differenz jedoch durch die Angabe in Prozent wird deutlich, dass durch Druckverringerung diese steigt. Der Fluss der Membran mit NP ist bei einem Druck von 6700 Pa 28,5 % höher als bei der Membran ohne NP. Bei einem Druck von 2100 Pa ist der Fluss um 41,8 % höher und bei einem Druck von 600 Pa 46,3 %.

### 5.11.5 Langzeitstudie des Flusses im elektromagnetischen Feld

Die Flussmessungen wurden 55 Minuten im Magnetfeld durchgeführt, um eine Flussstabilität oder Flussänderung nach der Zeit von 20 Minuten im Magnetfeld zu untersuchen. Die Ergebnisse bei 600 Pa sind in Abbildung 5.73 gezeigt.

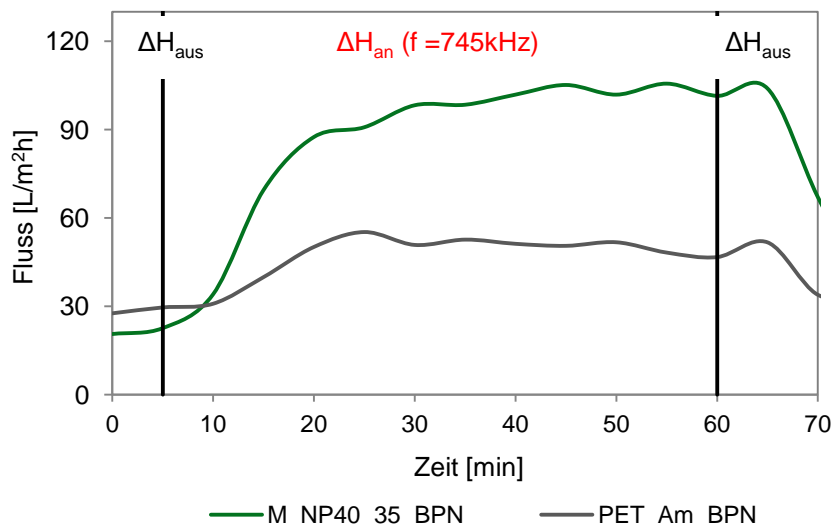


Abbildung 5.73: Langzeitflussstudie der M\_NP40\_35\_BPN Membran im Magnetfeld bei 15,6 A, 745 kHz und einem Druck von 600 Pa

Aus den Ergebnissen der Langzeitflussstudie ist ab 20 Minuten Magnetfeld eine Schwankung des Flusses beider Membranen zu erkennen. Der Fluss der M\_NP40\_35\_BPN Membran steigt zwar insgesamt auf 105 L/m²h an, sinkt jedoch immer wieder um etwa 3 bis 4 L/m²h. Der Fluss der PET\_Am\_BPN1 Membran hat nach 20 Minuten Magnetfeld den Maximalfluss erreicht und sinkt dann um 4 bis 5 L/m²h. Insgesamt kommt es bei beiden Membranen nur zu geringen Fluktuationen des Flusses in Abhängigkeit der Zeit des angelegten Magnetfeldes. Insgesamt kann das System als stationär, aber dynamisch instabil bezeichnet werden.

## 5.12 Viskositäts- und Quellungseffekt der Membranstruktur im elektromagnetischen Feld

Um die Änderung des Flusses durch die Erniedrigung der Viskosität durch Zunahme der Feedtemperatur im Magnetfeld zu untersuchen, wurden Messungen im Magnetfeld bei 15,6 A, 745 kHz und 600 Pa mit einer PET100\_Am und einer PET100\_NP40\_f Membran durchgeführt. PET\_100\_Am bei 600 Pa und 22 °C Feedtemperatur weist einen Fluss von 39 L/m<sup>2</sup>h auf. Dieser entspricht dem Fluss der M\_NP40\_35\_BPN1 Membran bei einem Druck von 2100 Pa.

Der Quellungseffekt des Polymers wurde durch Flussmessungen im Magnetfeld bestimmt. Dafür wurde eine mit PAA funktionalisierte PET400 Membran und eine PAA NP PET400 Membran verwendet. PAA ist ein pH-responsives Polymer und sollte bei stabilem pH-Wert und unabhängig der Temperatur die Polymerstruktur nicht ändern. Die Ergebnisse der Flussmessungen im Magnetfeld der vier unterschiedlichen Membranen sind in Abbildung 5.74 zusammengefasst.

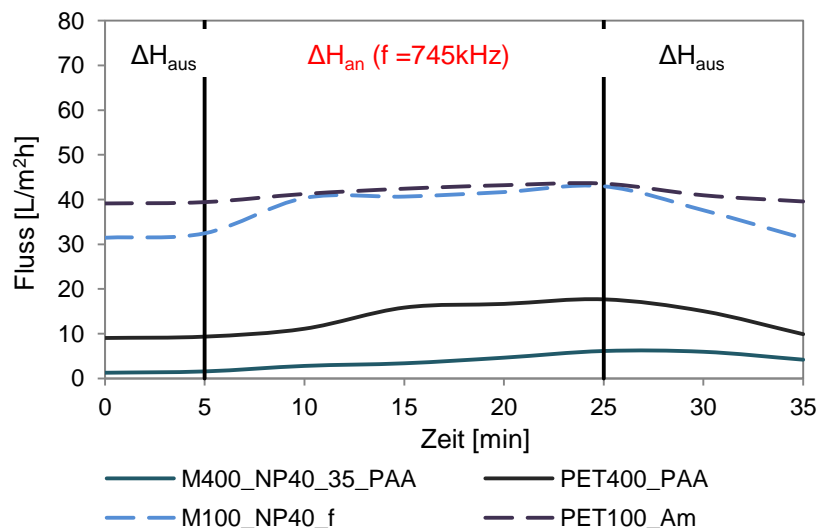


Abbildung 5.74: Fluss von PET400\_(NP40)\_PAA und PET100\_(NP) im Magnetfeld bei 15,6 A, 745 kHz und einem Druck von 600 Pa zur Ermittlung des Viskositäts- und Quellungseffektes

Aus der Abbildung 5.74 ist ein Flussanstieg der M100\_NP40\_f Membran durch eine Viskositätserhöhung des Feeds aufgrund des angelegten Magnetfeldes zu entnehmen. Der Fluss hat sich im Vergleich zum Anfangswert ohne Magnetfeld um 18,7 % erhöht. Bei PET100\_Am erhöht sich der Fluss um 9,5 %. Eine Flusserhöhung durch die Änderung der PAA Polymerstruktur im Magnetfeld kann nicht nachgewiesen werden (siehe M400\_NP40\_35\_PAA und PET400\_PAA). Der leichte Flussanstieg ist ebenfalls auf die Viskositätsabnahme des Feeds zurück zu führen. Somit wurde durch die Nachbildung beider möglichen Effekte gezeigt, dass der Schalteffekt der Hybridmembran im Magnetfeld (NP + PNIPAAm) nicht durch den Quellungs und/oder Viskositätseffekt entsteht, sondern durch die Wärmeerzeugung der NP.

## 6 Diskussion

### 6.1 Herstellung von MagSilica Dispersionen

Aus den REM Aufnahmen ist ersichtlich, dass die Partikelgröße des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NP Pulvers (MagSilica) 37 - 70 nm beträgt. Den TEM Aufnahmen wird dagegen eine NP Größe von  $28 \pm 8$  nm entnommen. In der REM Aufnahme sind überwiegend kleinere NP von 37 nm zu sehen, aber auch wenige große NP von 70 nm die mit in die Ausmessung einbezogen wurden. Insgesamt geben beide Mikroskopiemethoden einen ähnlichen Partikeldurchmesser an. Die ermittelte Größe der NP stimmt mit der Charakterisierung und Größenbestimmung mittels TEM (35 nm) von Pacull et al. überein.<sup>105</sup>

Eine stabile Dispersion aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Wasser konnte durch die Behandlung mittels Ultraschallbad, Ultraschallsonotrode und Planetenmühle nicht hergestellt werden. Mit der Ultraschallsonotrode wurden ohne Stabilisatoren die kleinsten Teilchen von 114 nm und mit Stabilisatoren von 104 nm hergestellt. Da die NP Größe mittels REM und TEM als deutlich kleiner bestimmt wurde, handelt es sich bei den 104 nm und 114 nm Teilchen um Agglomerate oder Aggregate der NP. Durch Zugabe der Stabilisatoren wurden mit der DLS zusätzlich zu den 104 nm Partikeln mit Reotan LA Partikel von 300 nm beziehungsweise bei Zugabe von Dolapix PC21 Partikel von 600 nm in der Dispersion nachgewiesen. Es ist möglich, dass sich Mizellen der Stabilisatormoleküle bilden, welche einen Störfaktor während der DLS Messung darstellen. Bei der Ultraschallsonotrode muss die Amplitudenstärke und die Behandlungsdauer der NP Suspension präzise auf die jeweiligen NP in Abhängigkeit des Kerns, der Kernschale und der NP Größe abgestimmt sein. Durch die Einbringung von zu wenig Energie verbleiben die NP in der Agglomeratstruktur, da nicht genügend Energie vorhanden ist, um die elektrostatischen anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln aufzuheben. Bei zu viel Energie im System werden die elektrostatischen anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zwar aufgehoben, aber anschließend kommt es durch die ungenutzte Energie im System wieder zur Agglomeration der Partikel. Mit Wasser bei pH 7 als Lösungsmittel wurde für eine Herstellung von 114 nm eine Sonotrodenstärke von 50 % eingestellt und die NP Suspension 1 h behandelt. Die Feststellung, dass die Aggregate durch die Ultraschallsonotrode nicht zerstört werden können, wurde ebenfalls von Rodrigues et al. gemacht. Auch diese Gruppe geht von Aggregaten in dem NP Pulver von 300 – 500 nm aus.<sup>106</sup> Die MagSilica Partikel wurden in anderen Arbeiten als Suspensionen eingesetzt, wie zum Beispiel als Katalysator, bei denen die NP Verwendung nicht als Dispersion notwendig ist.<sup>107</sup>

Mit der Planetenmühle wurden noch größere NP Agglomerate als mit der Ultraschallsonotrode erzielt. Die kleinste Größe von 342 nm wurde bei einer Drehzahl der



Mühle von 900 rph und 9 Minuten Mahlung erhalten. Als Trend ist zu sehen, dass mit steigender Drehzahl und mit steigender Mahldauer die Agglomerate kleiner werden. Als Maximaldrehzahl können 1000 rph eingestellt werden, so dass bei weiteren Experimenten die Mahlung der Agglomerate zu kleineren Partikeln über eine längere Bahandlungsdauer eingestellt werden sollte. Die Größe der Mahlkugeln wurde in dieser Arbeit nicht variiert. Kleinere Mahlkugeln als 0,5 mm (die hier verwendet wurden), haben ebenfalls einen Einfluss auf den Mahlvorgang. Durch die Kollision von kleineren Mahlkugeln mit den NP Agglomeraten kann es zur weiteren Größenreduzierung kommen. Je kleiner jedoch die Mahlkugeln sind, desto schwerer ist die Abtrennung der NP Dispersion von dem Mahlgut und desto höher der Verlust des Produktes.

Da die Herstellung der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Dispersionen nicht erfolgreich war, wurde auf eine kommerziell erhältliche NP Dispersion aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP mit einer Ölsäure und amphiphilen Polymerbeschichtung zurückgegriffen.

## 6.2 Nanopartikelcharakterisierung von $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Die verwendete 5 g/L Eisen Dispersion besteht aus NP mit einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Kern und einer Ölsäureschale sowie aus einer äußeren amphiphilen Polymerschale, welche aktive Carboxylgruppen aufweist. Der Einfluss der NP Hülle auf die magnetischen Eigenschaften wurde von Duan et al. bereits untersucht und es wurde keine Einschränkung der speziellen magnetischen Eigenschaften festgestellt.<sup>108</sup> Yang et al. untersuchten die magnetischen Eigenschaften dieser NP unterschiedlicher Größen vorallem im Bereich der Bildgebung (z.B. Bildgebung von Brustkrebs<sup>109</sup>, Molekulare Bildgebung<sup>77</sup>).

In dieser Arbeit wurden NP mit einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Kern von 15 nm, 25 nm, 40 nm und 50 nm untersucht und verwendet. Die Dicken der Ölsäure- und die amphiphile Polymerschale betragen jeweils 2 nm, so dass insgesamt 8 nm Schale zur Kerngröße addiert werden (Herstellerangabe)<sup>101</sup>. Die Größe der 15 nm, 25 nm und 40 nm NP wurde mittels DLS und REM ermittelt und diese stimmt mit der Kerngröße überein (Tabelle 5.3). Eine zusätzliche Größenänderung des NP Durchmessers durch die Schalen konnte nicht nachgewiesen werden. Demnach sind entweder die Dicken der Schalen wesentlich kleiner oder aber der Kern der NP. Die über DLS bestimmte Größe der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  50 nm NP ist 10 nm kleiner als die vom Hersteller angegebene und die bestimmte Größe über REM 13 nm größer als 50 nm. Die unterschiedlichen Größen durch die beiden Methoden können aufgrund nicht uniformer Partikelgrößenverteilung vorliegen. Aufgrund einer nicht uniformen Größenverteilung wurde die 50 nm NP Dispersion vom Hersteller vom Markt genommen. Die ermittelte NP Größe durch TEM Aufnahmen ist bei den 15 nm, 25 nm und 40 nm NP 4 - 5 nm kleiner als die

Größe, welche über DLS ermittelt wurde. Da die Schalen der NP nicht deutlich in den TEM Aufnahmen zu sehen sind, sondern sich nur grob abschätzen lassen, wurden diese bei der Größenbestimmung außer Betracht gelassen. Durch diese Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die durch den Hersteller angegebene Kerngröße der NP tatsächlich kleiner ist. Mittels DLS und REM Aufnahmen wurde die Gesamtgröße der NP gemessen, so dass die beiden Schalen einen Beitrag von 4 – 5 nm zur NP Gesamtgröße beitragen.

Das Zetapotential der NP befindet sich aufgrund der Carboxylgruppen des amphiphilen Polymers auf der Oberfläche im negativen Bereich von -32 mV für die 40 nm NP, -11 mV für 15 nm NP und -12 mV für die 25 nm NP bei einem pH von 5,6. Der IEP im Bereich von pH 2 zeigt ebenfalls aufgrund der Carboxylgruppen eine äußere negative Ladung der NP (Tabelle 5.5). Der Eisenanteil der NP wurde mittels AAS ermittelt. Dieser steigt mit der Größe der NP (NP15 = 52,2 %; NP25 = 60,8 %; NP40 = 69,3 %). Da der Gehalt von Eisen unabhängig der NP Größe 5 g/L in der Dispersion beträgt, sind durch eine steigende NP Größe weniger NP in der Dispersion erhalten. Je größer ein NP ist, desto größer der Kern bei gleichbleibender Schalendicke der beiden Funktionalisierungen. Dadurch resultiert eine prozentuale Abnahme der Schale im Vergleich zum Kern. Somit ist der Anteil der Elemente in den Schalen der 40 nm NP geringer als der Elementanteil in den Schalen der 15 nm NP. Es resultiert ein Kohlenstoffanteil für die 15 nm NP von 18,5 % des Gesamtanteils des NP, für die 25 nm NP von 10,7 % und für die 40 nm NP von 5,1 %. Dementsprechend sinkt der Wasserstoff-, Stickstoff-, und organischer Sauerstoffanteil ebenfalls mit steigender NP Größe. Der Anteil des anorganischen Sauerstoffes steigt dagegen mit zunehmender NP Größe (Tabelle 5.4).

Durch die Zugabe verschiedener NaCl Konzentrationen zu den NP Dispersionen unterschiedlicher NP Größen wurde der Einfluss des Salzes auf die NP Größe mittels zwei DLS Geräten unterschiedlicher Firmen untersucht. Durch die Zugabe von NaCl Konzentrationen zwischen 35 und 100 mmol/L kommt es zu keiner Größenänderung der NP, dass heißt es kommt zu keiner Agglomeration der Partikel und die Dispersion bleibt durch die Zugabe von NaCl stabil (Tabelle 5.5). Auch auf das Strömungspotential der NP Dispersion der 15 nm, 25 nm und 40 nm NP hat eine NaCl Konzentration von 30 mmol/L und 50 mmol/L keinen eindeutigen Einfluss (Abbildung 5.4).

### **6.3 Charakterisierung der Basismembran und der vorfunktionalisierten Membranen**

Die Porendurchmesser der PET Membranen verschiedener Porengrößen wurden mittels Permporometrie bestimmt und die ermittelten Werte weisen erhebliche Abweichungen von dem nominellen Durchmesser auf. Dies wurde ebenfalls in anderen Arbeiten festgestellt und

diskutiert.<sup>26,50</sup> In Tabelle 6.1 sind der direkte Vergleich und die Abweichung ersichtlich. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass mit steigender nomineller Porengröße auch die Abweichung zunimmt. Während bei PET80 die Abweichung 50 % beträgt, weicht die Porengröße bei der 10 Mal so großen nominellen Porengröße der PET800 Membran um 88,5 % ab. Ebenfalls gibt die Permporometrie eine enge Porenradienverteilung der Basismembran wieder.

Tabelle 6.1: Vergleich der nominellen Porengröße der PET Membranen mit der Porengröße, die mittels Permporometrie bestimmt wurde

<b>Membran</b>	<b>Permporometrie [nm]</b>	<b>Abweichung [%]</b>
PET80	120	50,0
PET100	151	51,0
PET400	644	61,0
PET800	1508	88,5

Die Vorfunktionalisierung der PET Membranen durch Oxidation und Aminierung hat keinen Einfluss auf die Porengröße (Abbildung 5.5). Durch eine zu lange, beziehungsweise zu starke Oxidation würden die Poren vergrößert werden und durch das kleine TEPA Molekül wurde kein sichtbarer Effekt erwartet.

Die Kontaktwinkel mittels „sessile drop“ und „captive bubble“ stimmen in ihren Werten für die Basis- und die vorfunktionalisierten Membranen überein. Durch Oxidation der PET Membran wurde der Kontaktwinkel erniedrigt. Dies ist durch hydrophile Carboxylgruppen auf der gesamten Membranoberfläche bedingt. Bei der PET Basismembran sind etwa 50:50 % Carboxyl- und Hydroxylgruppen auf der Membranoberfläche vorhanden. Durch die erhöhte Hydrophilität der oxidierten und aminierten Membran resultiert ein höherer Fluss.

Das Zetapotential weist durch deutliche Ladungsverschiebung die Oxidation und Aminierung der Membran nach. Durch eine erhöhte Anzahl von Carboxylgruppen auf der oxidierten Membran im Vergleich zur Basismembran verschiebt sich die Zetapotentialkurve aufgrund der negativen Oberflächenladung zu einem niedrigeren Zetapotentialwert. Umgekehrt verschiebt sich die Zetapotentialkurve durch Aminierung aufgrund der positiven Oberflächenladung der Aminogruppen im wässrigen Medium zu höheren Zetapotentialwerten (Abbildung 5.8). Die Verschiebung des transmembranen Zetapotentials, also der inneren Membranoberfläche, ist deutlicher ausgeprägt als die Verschiebung der äußeren Membranoberfläche.

Die REM Aufnahmen zeigen eine raue Membranoberfläche, welche zylindrische Poren ähnlichen Durchmessers aufweist. Die Membranstruktur entspricht einer Kernspurmembran.

## 6.4 Nanopartikelimmobilisierung

### 6.4.1 PET\_NP 400 Membranen bei unterschiedlichen Bedingungen

Die NP Immobilisierung wurde zunächst mit einer reinen NP15 Wasserdispersion mit unterschiedlichen Konzentrationen der NP durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen bei allen Membranen, dass NP auf der Membran adsorbiert sind. Die Menge ist jedoch so gering, dass sie gravimetrisch und mittels AAS nicht nachzuweisen ist. Mit dieser einfachen Methode konnte Himstedt et al. bereits die 15 nm NP mit reaktiven Carboxylgruppen auf der Oberfläche von Nanofiltrationsmembranen immobilisieren. Die REM Aufnahmen dieser Nanofiltrationsmembranen zeigen zwar deutlich NP auf der Membranoberfläche, jedoch konnte die NP Masse ebenfalls nicht bestimmt werden.<sup>17,18</sup>

Die stärkste Änderung der Oberflächeneigenschaften wird mittels Kontaktwinkel von der M\_NP15aa Membran nachgewiesen. Diese Membran ist mit 78° deutlich hydrophober als die aminierte Referenzmembran (45°). Bei den Membranen M\_NP15a; M\_NP15b und M\_NP15c ist ein Trend in Abhängigkeit der zugegebenen NP Menge zu erkennen. Mit steigender NP Konzentration steigt der Kontaktwinkel der Membran und die Differenz zur aminierten Membran wird größer (Abbildung 5.10). Die Kontaktwinkel dieser Membranen entsprechen den ermittelten Kontaktwinkeln der NP Nanofiltrationsmembranen mit hoher (ca. 76°) und mit niedriger (ca. 52°) NP Dichte von Himstedt et al.<sup>18</sup> Dies kann mit der steigenden Rauigkeit der Oberfläche und der relativ hydrophoben NP erklärt werden. Feng et al. zeigte, dass Nanostrukturen die Hydrophobizität von Oberflächen erhöhen.<sup>110</sup>

Auch mittels transmembranem Zetapotential werden NP auf der Membran nachgewiesen. So verschieben sich die Zetapotentialkurven der NP Membranen aufgrund der Carboxylgruppen auf der NP Oberfläche in Richtung zur Kurve der PET Basismembran. Durch die negativ geladenen Carboxylgruppen sollte sich der IEP im Vergleich zur aminierten Membran mit den positiv geladenen Aminogruppen zu niedrigeren pH Werten verschieben.<sup>92</sup> Grundsätzlich gilt, dass je mehr NP auf der Oberfläche immobilisiert sind, desto stärker ist die IEP Verschiebung zu niedrigeren pH Werten. Die IEP der M\_NP15a, MNP15b und M\_NP15c Membran stimmen mit 3,6 – 3,7 fast mit dem IEP der Basismembran (3,5) überein. Der IEP der M\_NP15aa Membran ist jedoch um 0,7 höher. Den Zetapotentialergebnissen zu Folge sollten sich in den Poren der M\_NP15a, MNP15b und M\_NP15c Membranen mehr NP als in den Poren der M\_NP15aa Membran befinden.

Die REM Aufnahmen der M\_NP15a und M\_NP15aa Membran geben andere Ergebnisse wieder. Bei beiden Membranen sind im Membranquerschnitt kaum NP zu sehen. Auf der äußeren Oberfläche beider Membranen sind dagegen viele NP immobilisiert. Die NP Verteilung auf der Oberfläche ist jedoch nicht homogen. Manche Stellen der Membranoberfläche sind mit mehreren NP Schichten bedeckt, während auf anderen keine NP vorhanden sind. Diese Beobachtung wurde ebenfalls von Himstedt et al. gemacht. Die NP Verteilung auf der Oberfläche von Nanofiltrationsmembranen und in den Poren von PET400 Mikrofiltrationsmembranen stellte sich als inhomogen heraus.<sup>18,19</sup> Die Adsorption der NP an die Membran findet unabhängig der Reihenfolge, ob die NP zuerst aktiviert oder zuerst an die Membran adsorbiert wurden, nicht uniform statt. Die REM Aufnahmen bestätigen die Zetapotentialergebnisse nicht und geben als effektivere Methode zuerst die Adsorption der NP an die Membran und anschließend die Aktivierung an. Dadurch sind mehr NP in den Poren immobilisiert. Bei der Berechnung wird allerdings angenommen, dass die Dicke der Sternschicht wesentlich geringer als der Porendurchmesser der Membran ist. Demnach sollte das Zetapotential an der Scherfläche zwischen Sternschicht und diffuser Doppelschicht gemessen werden.<sup>92</sup> Bei kleinen Porendurchmessern kann es zur Überlappung der Sternschicht kommen und dadurch zu weniger aussagekräftigen Daten.

Mit dieser Versuchsreihe wurde nachgewiesen, dass eine Immobilisierung von NP mittels einer simplen Methode auf die äußere Membranoberfläche möglich ist. Diese muss jedoch optimiert werden, so dass die äußere und innere Membranoberfläche uniform mit einer NP Monoschicht bedeckt ist. Da die äußere Oberfläche direkt für die NP zugänglich ist, wohingegen die NP erst in die Membranporen hinein diffundieren müssen, findet die NP Adsorption zuerst an der äußeren Oberfläche statt. Durch die Carboxylgruppen auf der NP Oberfläche wird die Membranoberfläche negativ geladen und es kommt zur Abstoßung (repulsive Kraft) weiterer NP. Aufgrund der Abstoßungskräfte können diese die äußere Oberfläche nicht passieren um in die Poren zu diffundieren. In einer niedrig konzentrierten Elektrolytlösung, wie zum Beispiel in Reinstwasser, ist die Reichweite der elektrostatischen Kräfte und der Abstand der Moleküle groß. Durch die Zugabe eines Salzes zu einer schwachen Elektrolytlösung wird die Ionenstärke und dadurch die Wechselwirkung mit einer geladenen Oberfläche beeinflusst. In Abhängigkeit der Salzkonzentration kann also die Reichweite einer elektrisch geladenen Oberfläche mit dem umgebenden Medium reduziert werden. Dagegen wird bei einer hohen Salzkonzentration die Ionenwolke in der Salzlösung verdichtet, so dass die Wechselwirkung mit der elektrisch geladenen Oberfläche nicht mehr maximal reduziert werden kann (siehe Debye-Länge; Debye-Hückel-Theorie)<sup>49,97</sup> Yaroshchuk et al. beschäftigten sich genauer mit den elektrostatischen und kinetischen Transportmechanismen und Transporteigenschaften in Nanokanälen.<sup>111,112</sup> Die

Verminderung der Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den NP durch Salzzugabe ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

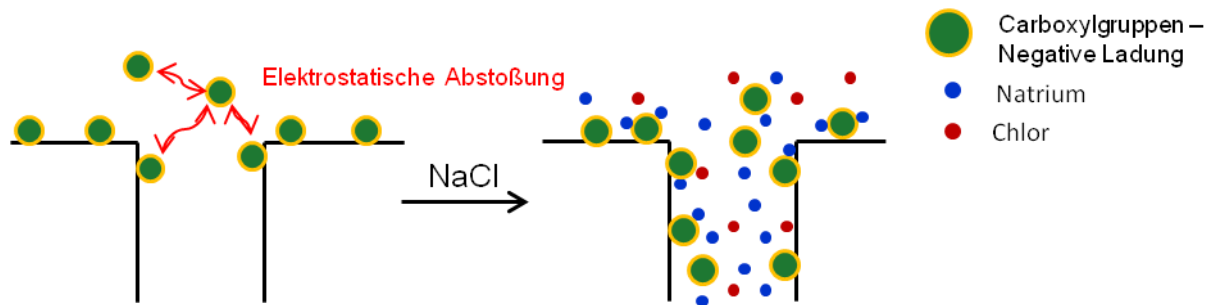


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Reduzierung der Reichweite der Ionenkräfte zwischen den NP

Zu der NP Dispersion wurden folgend verschiedene NaCl Konzentrationen hinzugegeben. Direkt nach dem Immobilisierungsprozess konnte noch im nassen Zustand eine visuelle Änderung der Membranfarbe von weiß zu braun festgestellt werden. In Anhängigkeit der Größe der NP und der NaCl Konzentrationen war die Intensität der Färbung unterschiedlich stark ausgeprägt (Abbildung 5.13). Die Annahme, dass die NaCl Konzentration einen Einfluss auf die Menge der immobilisierten NP hat, wird mittels gravimetrischer Ergebnisse bestätigt. Die maximale Masse der 15 nm und 25 nm NP und dementsprechend die maximale Masse von Eisen liegt bei einer NaCl Konzentration von 50 mmol/L. Das Maximum der Masse der 40 nm NP liegt bei 35 mmol/L NaCl und spiegelt die höchste Menge Eisen auf der Membran im Vergleich zu den 15 nm und 25 nm NP wieder (Abbildung 6.2). Die NaCl Konzentrationsabhängigkeit der Immobilisierung ist durch die unterschiedlich hohe negative Ladungsdichte durch die Carboxylgruppen der NP bedingt. Mit steigender NP Größe nimmt die Carboxylgruppenanzahl auf einem NP zu und gleichzeitig in der NP Dispersion ab, da die Konzentration unabhängig der NP Größe 5 g/L beträgt. Die Reichweite der Ionenkräfte wird somit mit der NaCl Konzentration eingestellt. Bei hohen Carboxylgruppensdichten wird für eine geringere Reichweite eine hohe NaCl Konzentration benötigt und bei niedrigen Carboxylgruppensdichten eine niedrige NaCl Konzentration.

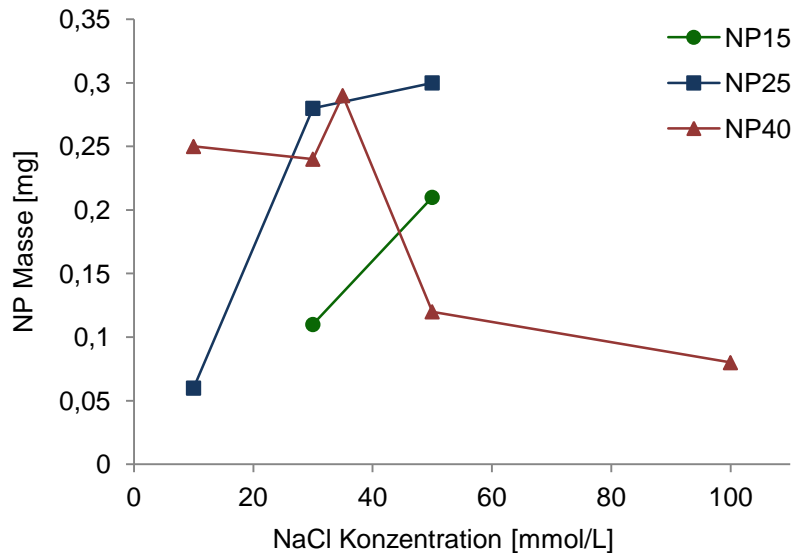


Abbildung 6.2: Masse der NP auf den Membranen in Abhängigkeit der NP Größe und NaCl Konzentration während des Immobilisierungsprozesses

Der aus Gravimetrieergebnissen berechnete Eisengehalt wurde dem aus AAS Messungen gegenübergestellt. Die Daten weichen bei M\_NP15\_50 um 11 %, bei M\_NP25\_50 um 3 % und bei M\_NP40\_35 um 8 % voneinander ab (Tabelle 5.10). Die unterschiedlichen Ergebnisse können aus dem Fehlerbereich der Waage resultieren und es ist nicht geklärt ob die NP vollständig von der Membran für die AAS Messung abgelöst und aufgeschossen wurden. Insgesamt ist die Abweichung der Daten, hinsichtlich der Durchführung der Methoden, als gering zu betrachten.

Die REM Aufnahmen der äußeren und inneren Membranoberfläche bestätigen die NP Immobilisierung durch die Hinzugabe von NaCl. Die 15 nm NP sind bei einer NaCl Konzentration von 50 mmol/L homogen und dicht auf der äußeren Oberfläche und in den Poren verteilt. Die REM Aufnahmen der M\_NP40 Membranen zeigen die dichteste NP Schicht bei einer Konzentration von 35 mmol/L. Eine Konzentration von 10 mmol/L NaCl erwies sich als zu schwach und von 100 mmol/L als zu stark für eine homogene, dichte NP Verteilung auf der gesamten Membranoberfläche. Es ist anzunehmen, dass in der 100 mmol/L NaCl Lösung die NP aggregieren. Dies konnte allerdings nicht mit der DLS bestätigt werden (Tabelle 5.6). Eine homogene, dichte NP Immobilisierung in der gesamten Membranporenstruktur wurde von Hicke et al. bereits auf einer aminierten PET Kernspurmembran mit einem Porendurchmesser von 1000 nm erreicht. Sie verwendeten jedoch Latexpartikel mit einer epoxy reaktiven Schale im Größenbereich von 200 - 230 nm.<sup>113</sup> Die REM Bilder dieser Membranen geben eine ähnliche NP Verteilung wie der hier hergestellten Membranen mit den 40 nm NP wieder.

Die Abhängigkeit der NP Immobilisierung durch die NaCl Konzentration ist durch die NP Größe, die Carboxylgruppenanzahl auf der NP Oberfläche und daraus resultierend der Carboxylgruppenanzahl auf der Membranoberfläche bedingt. Wenn im Vergleich zu der Carboxylgruppenanzahl auf der NP Oberfläche zu wenig NaCl zu der NP Dispersion hinzugefügt wird, werden die Carboxylgruppen nicht vollständig durch das Salz abgeschirmt und die elektrostatischen Abstoßungskräfte wirken weiterhin bei den nicht abgeschirmten Carboxylgruppen. Durch zu viel NaCl in der Dispersion kommt es erneut zu einem starken Ladungsüberschuss in der Dispersion und die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den NP werden nicht gehemmt. Die NaCl Konzentration muss auf die Größe der NP, beziehungsweise daraus resultierend auf die Anzahl der negativen Ladung der Carboxylgruppen, genau abgestimmt sein um die Reichweite der elektrostatischen Kräfte zu verringern. Da ein 40 nm NP 38 % größer als ein 25 nm NP ist und es demnach 38 % mehr Eisen enthält, sind in einer NP Dispersion, unabhängig von der Partikelgröße (5 g/L Fe), weniger 40 nm NP als 25 nm NP vorhanden. Dadurch ist die Gesamtanzahl der Carboxylgruppen in der 40 nm NP Dispersion geringer als in der 25 nm NP Dispersion. Die NaCl Konzentration wurde für die 40 nm NP 30 % niedriger im Vergleich zu den 25 nm NP eingestellt. Die 15 nm NP sind 40 % kleiner als die 25 nm NP. Es ist anzunehmen, dass für diese Dispersion eine höhere NaCl Konzentration als 50 mmol/L für die NP Immobilisierung eingesetzt werden konnte. Dies wurde jedoch nicht ausprobiert, da die 15 nm NP bei 50 mmol/L NaCl die äußere und innere Membranoberfläche vollständig monolagig bedecken (siehe REM Aufnahmen in Kapitel 5.4.2).

Die NaCl Konzentrationsabhängigkeit der verschiedenen NP Größen wird ebenfalls durch die Kontaktwinkelmessungen gezeigt. Der Kontaktwinkel ist umso höher, je mehr NP auf der Membran immobilisiert sind und je größer die NP sind. M\_NP40\_35 weist mit 139° den höchsten Kontaktwinkel auf. Bei Konzentrationen unter und über 35 mmol/L ist der Kontaktwinkel niedriger als 139° (Abbildung 6.3).



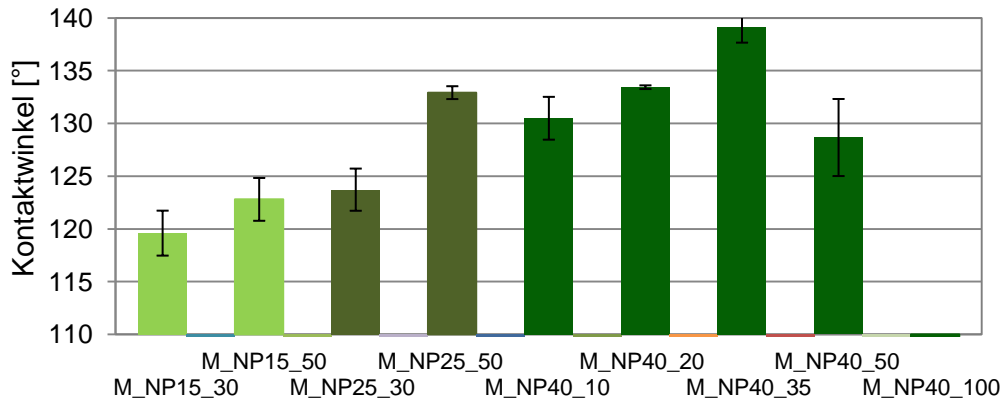


Abbildung 6.3: Genaue Betrachtung der Kontaktwinkel der NP Membranen unterschiedlicher NP Größen bei unterschiedlichen NaCl Konzentrationen

Die Kontaktwinkel weisen alle NP Membranen unabhängig der NP Größe als hydrophob nach. Dies ist ungewöhnlich, da durch die Carboxylgruppen des amphiphilen Polymers auf der NP Oberfläche hydrophile Membranen resultieren sollten. Durch die Kombination der Porenstruktur der Membranoberfläche und der immobilisierten NP kann jedoch eine superhydrophobe Oberfläche entstehen.<sup>110</sup> Mit steigender NP Größe wird die Rauigkeit der Membranoberfläche erhöht und dadurch ist der superhydrophobe Effekt (Lotus Effekt) stärker ausgeprägt.

Um festzustellen, ob während des Immobilisierungsprozesses eine Änderung der funktionellen Gruppen auf der NP Oberfläche erfolgt, wurden NP Schichten auf Glasträgern hergestellt und deren Kontaktwinkel vermessen. Der Kontaktwinkel der 15 nm (40°) und 25 nm (24°) NP gibt deutlich eine hydrophile Oberfläche der NP Schicht wieder. Der Kontaktwinkel der 40 nm NP liegt bei 91° und liegt nach Definition im hydrophoben Bereich (Abbildung 5.17).<sup>88</sup> Da die NP alle mit einer Ölsäureschale und einer äußeren amphiphilen Polymerschale funktionalisiert sind, sollten keine Unterschiede der Oberflächeneigenschaften zwischen den verschiedenen NP Größen vorhanden sein. Durch weniger Carboxylgruppen der 15 nm Schicht im Vergleich zur 25 nm Schicht ist ein höherer Kontaktwinkel erklärbar. Der wesentlich höhere Kontaktwinkel der 40 nm NP Schicht kann mit der Rauheit der Oberfläche erklärt werden.

Denkbar ist, dass während der Aktivierung der Carboxylgruppen bei dem Immobilisierungsprozess der NP auf die Membran eine Umorientierung des amphiphilen Polymers stattfinden könnte und dadurch die hydrophoben Alkylgruppen des Polymers auf der Oberfläche liegen. Als Anhaltspunkt, welches amphiphile Polymer verwendet wurde und wie die Struktur der Schalen der NP aussehen, wurde die Publikation von Yang<sup>77</sup> hinzugezogen (Abbildung 3.4). Hypothetisch könnte es auch sein, dass eines der Aktivierungsreagenzien (1-Ethyl-3-(3-di)carbodiimid; N-Hydroxysuccinimid) nicht von den Carboxylgruppen des amphiphilen Polymers abgespalten wird. Da der Vorgang jedoch sehr

schnell stattfindet und durch die Abspaltung die Energie des Systems gesenkt wird, ist diese Theorie relativ unwahrscheinlich. In Abbildung 6.4 ist der Mechanismus der Carboxylgruppenaktivierung gezeigt. Sollte keine Abspaltung von 1-Ethyl-3-(3-di)carbodiimid oder N-Hydroxysuccinimid stattfinden, wird die Oberfläche durch die Isopropylgruppen des 1-ethyl-3-(3-di)carbodiimide oder durch die Benzylgruppe des N-Hydroxysuccinimid hydrophober (siehe S. 117).

Die sinnvollste Erklärung der starken Hydrophobizität der NP Membranen ist die Bildung des Lotus Effektes durch die Kombination von Membranporen und NP und der daraus resultierenden Rauigkeit.<sup>110</sup>

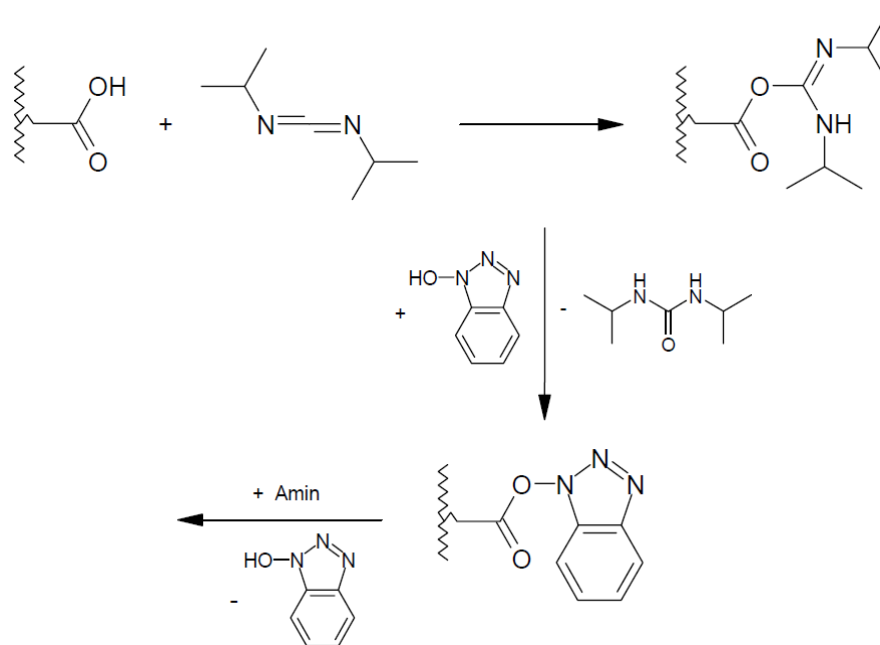


Abbildung 6.4: Aktivierung der carboxylierten Oberfläche<sup>114</sup>

Die Messungen des Kontaktwinkels der NP Membranen via „captive bubble“ bestätigen die hohen Kontaktwinkel via „sessile drop“ (Abbildung 5.18). Und auch der Fluss der Membranen ist durch die starke Oberflächenhydrophobizität nicht ohne Vorbenetzung mit Ethanol messbar. Dies resultiert nur aus der Hydrophobizität der Oberfläche und nicht aus der Porenverkleinerung durch die immobilisierten NP (Tabelle 5.11; Abbildung 5.20).

Der Porendurchmesser wurde aus dem Fluss, der mit Ethanol vorbenetzten Membranen, mittels Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnet.<sup>115</sup> Diese Methode zur Porengrößenbestimmung wurde bereits von Geismann et al. und Friebe et al. verwendet.<sup>49,50</sup> Die berechneten Porendurchmesser geben wieder, dass durch die immobilisierten NP die Poren der Membran unabhängig der NP Größe verkleinert wurden. Die Permporometrie Daten zeigen dagegen eine Verkleinerung der Poren in Abhängigkeit der NP Größe (Abbildung 5.20). Die Reduzierung der Poren beträgt jedoch nicht die zu erwartende Größe in Hinsicht auf die Größe der NP. Da die NP an der Membranwand im Porenquerschnitt

immobilisiert sind, sollte das Durchmesser der Membranpore um das Doppelte der NP Größe reduziert werden.

Die Entnetzung der Poren ist abhängig vom Druck, dennoch übt die Oberflächencharakteristik, also Hydrophilitätsgrad und Rauheit, einen geringen Einfluss auf die Entnetzung aus. Außerdem werden nur Poren detektiert, die die gesamte Membrandicke durchqueren, da nur in diesen Poren ein Volumenstrom aufgrund der Verdrängung der Flüssigkeit durch das Gas entstehen kann.<sup>95</sup> Bei der verwendeten dry/wet Methode wurde zur Benetzung der Membranen Hexafluorpropen verwendet. Dieses ist oleophob und adsorbiert sowohl gut an hydrophoben als auch auf hydrophilen Oberflächen. Es ist jedoch möglich, dass durch die Superhydrophobizität der Membranoberfläche die Poren nicht vollständig mit Hexafluorpropen benetzt werden und deswegen weniger Gas als durch den Porendurchmesser erwartet, verdrängt wird. Somit werden größere Porendurchmesser erhalten.

Bei den berechneten Porendurchmessern aus der Hagen-Poiseuille-Gleichung kommt es zu Fehlern durch die Annahme, dass es sich bei der Kernspurmembraan um eine Membran mit zylindrischen, gleichgroßen und gleichmäßig verteilten Poren handelt.<sup>115</sup> Diese Modellvorstellung wird durch die Permporometrie bestätigt, doch die REM Aufnahmen zeigen, dass die Poren nicht vollkommen gleichmäßig über der Membranoberfläche verteilt und nicht alle gleich groß sind.

Der Einfluss der Poren auf die Kontaktwinkel wurde durch Messungen mit PET Schichten ohne Poren untersucht. Dabei weist der aminierte PET Film einen höheren Kontaktwinkel als die aminierte Membran auf. Der Kontaktwinkel ist ein Maß für die Oberflächeneigenschaften, hier ist jedoch zu erkennen, dass der Wassertropfen bei der Kontaktwinkelmessung durch die Membranporen einsickert und dadurch ein kleinerer Kontaktwinkel als bei der aminierten porenlosen Schicht erhalten wird. Bei den NP Membranen ist der gegensätzliche Effekt zu den PET NP Schichten zu erkennen. Die Kontaktwinkel der PET NP Schichten sind mit allen NP Größen kleiner als die Kontaktwinkel der NP Membranen. Dies liegt an der Kombination der Porenstruktur der äußeren Membranoberfläche mit den NP. Durch diese Kombination entsteht der Lotus-Effekt, also eine superhydrophobe Oberfläche wie von Feng et al. beschrieben.<sup>110</sup> Da die spezifische Oberfläche der Membranen wesentlich größer als die der PET Schichten ist, können wesentlich mehr NP auf eine Membran als auf eine porenlose Struktur immobilisiert werden. Die Poren sind durch die NP hydrophob und ein Einsickern des Wassertropfens wird so verhindert. Durch weniger NP auf der Oberfläche der PET Schicht resultiert ein niedrigerer Kontaktwinkel als auf den NP Membranen (Abbildung 5.19). Die transmembranen Zetapotentialmessungen bestätigen ebenfalls immobilisierte NP auf den Membranen in Abhängigkeit der NaCl Konzentration und der NP Größe. Je mehr NP auf

der Membran vorhanden sind, und demnach Carboxylgruppen auf der Membranoberfläche, desto stärker wird die Zetapotentialkurve und der IEP zu kleineren Werten verschoben.<sup>92</sup> Die positive Ladung der aminierten Membran wird durch die negative Ladung, aufgrund der Carboxylgruppen der NP, ersetzt. In Abbildung 5.22 ist die Verschiebung der Zetapotentialkurve durch die immobilisierten NP auf der aminierten Membran ersichtlich. Mit steigender NaCl Konzentration verschiebt sich die Zetapotentialkurve stärker zu niedrigeren Werten, so dass niedrigere IEP resultieren (Tabelle 5.13). Auch der IEP spiegelt, wie schon die NP Masse, wieder, dass für die 15 nm und 25 nm NP zur Immobilisierung sehr gut eine NaCl Konzentration von 50 mmol/L und für die 40 nm NP eine NaCl Konzentration von 35 mmol/L verwendet werden kann (Abbildung 5.23; Abbildung 6.5).

In Abbildung 6.5 wird der IEP in Abhängigkeit der NaCl Konzentration während der Immobilisierung und der NP Größe wiedergegeben. Je niedriger der IEP, desto mehr NP sind auf der Membran immobilisiert und demnach desto besser geeignet ist die eingesetzte NaCl Konzentration für den Immobilisierungsprozess.

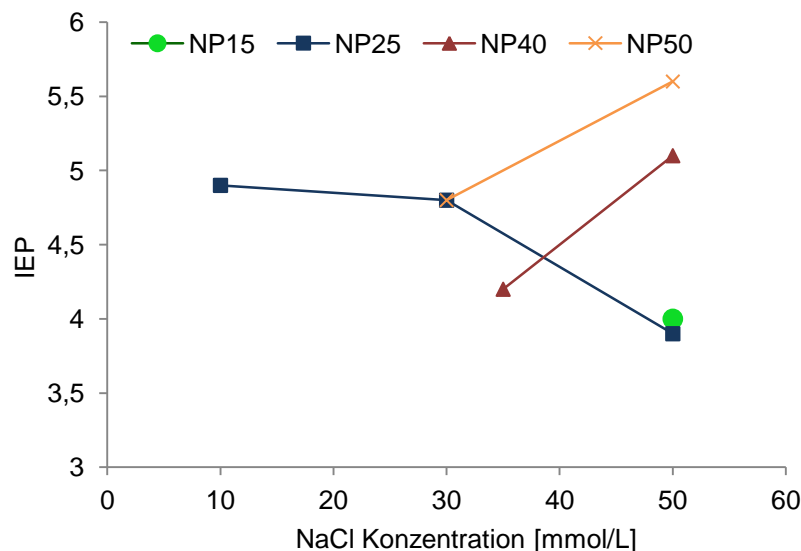


Abbildung 6.5: Abhängigkeit des IEP der NP Membranen von der NaCl Konzentration während des Immobilisierungsprozesses

Da die NP über eine Peptidbindung kovalent an die Membran gebunden sind, sollten diese stabil auf der Membran immobilisiert sein. Nach einer sechs stündigen Filtration bei 25 °C und 45 °C und nach 4 h Einlegen der Membran in Ethanol tritt kein Gewichtsverlust auf. Ebenfalls zeigen die REM Aufnahmen weiterhin NP auf der äußeren Oberfläche und in den Poren. Die Stabilität der immobilisierten NP auf der Membran wird mit diesen Ergebnissen bestätigt (Kapitel 5.4.6).

Insgesamt konnte eine stabile NP Immobilisierung auf der äußeren und inneren Membranoberfläche realisiert werden. Die Verteilung der NP ist sowohl homogen, als auch dicht auf der Membran.

#### 6.4.2 Erhöhung der Nanopartikelmenge auf der Membran durch Zwischenschichten

Die NP Menge auf der Membran sollte durch mehrere NP Schichten erhöht werden. Da die Aminogruppen der aminierten Membran durch die NP sterisch blockiert sind, können auf diese Weise keine weiteren NP an die Membran gebunden werden. Mit der „layer by layer Technik“ konnten bereits Gold- und Silbernanopartikel in PAA Schichten eingebettet werden.<sup>116</sup>

Deshalb wurde eine weitere TEPA Schicht auf die NP Membranen aufgebracht, welche ebenfalls durch eine Peptidbindung zwischen Carboxylgruppe des NP und Aminogruppe des TEPA kovalent gebunden ist. Dann konnte eine weitere Schicht NP durch eine Peptidbindung zwischen TEPA und den NP stabil immobilisiert werden. Anstelle von kovalent gebundenen NP der zweiten und dritten Schicht durch die TEPA Zwischenschichten können die NP auch durch elektrostatische Wechselwirkungen durch Polyelektrolytzwischenschichten physikalisch an die Membran gebunden werden. Aufgrund der negativen Ladung der NP, die durch die Carboxylgruppen auf der Oberfläche resultieren, eignet sich besonders das positiv geladene PAH als Zwischenschicht. Es wurde jedoch auch die Verwendung von PAA mit negativer Ladung untersucht (siehe Abb. 2.2). Die Strukturformel der Polyelektrolyte PAH und PAA wird in Abbildung 6.6 gezeigt.

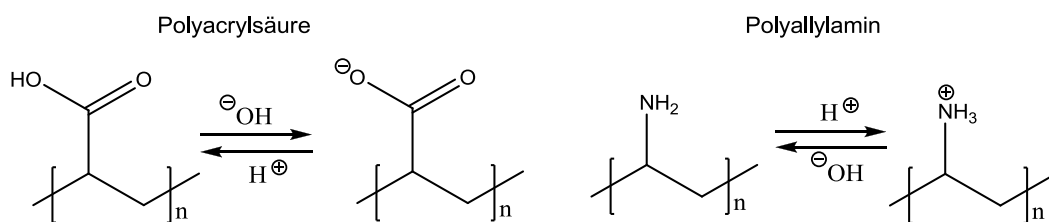


Abbildung 6.6: Strukturformel von PAH und PAA im festen und in Wasser gelöstem Zustand

Unabhängig von der Zwischenschicht und der Ladung (TEPA oder Polyelektrolyt) können NP durch die „layer by layer Methode“ auf der Membran immobilisiert werden. Die Beladung der Membranen mit drei Schichten NP mit TEPA (4,01 w/w%) und PAH (4,17 w/w%) Zwischenschichten sind fast identisch. Durch PAA als Zwischenschicht ist die immobilisierte NP Menge um 20 % geringer (3,33 w/w%). Da PAA und die NP eine negative Ladung aufweisen, sollte sich das PAA Molekül und das Partikel abstoßen, so dass PAA nicht an die NP Membran adsorbiert und die NP nicht an die Membran immobilisiert werden können. Dennoch weist die Gravimetrie nach, dass NP als zweite und dritte Schicht auf der NP Membran immobilisiert werden. Dies kann durch elektrostatische Kräfte zwischen den freien

–NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Gruppen der aminierten Membran und dem negativ geladenem PAA zu stande kommen.

Die REM Aufnahmen der Membranoberfläche und des Querschnittes der Membranen mit drei Schichten NP zeigen in Abhängigkeit der Zwischenschicht unterschiedliche Strukturen. Die äußere Oberfläche der Membran mit TEPA Zwischenschichten zeigt große Kugeln. Diese Kugeln sind die NP, welche deutlich größer erscheinen, da durch TEPA eine vernetzte Struktur gebildet wird und die Zwischenräume zwischen den Partikeln ausgefüllt werden. Dadurch wird die Rauheit der NP Membranoberfläche herabgesetzt und sie erscheint glatter. Die Oberfläche wirkt durch das Netzwerk zwischen TEPA und NP geschwollen. Sie erinnert an die hergestellten Membranen von Pirmoradi et al. aus Polydimethylsiloxan mit eingebetteten Eisenoxidpartikeln. Die Partikel sind allerdings fest in der Membranstruktur vernetzt.<sup>21</sup> Im Querschnitt ist diese Struktur nicht zu erkennen (Abbildung 5.25). Das bedeutet, dass in den Poren deutlich weniger NP immobilisiert, beziehungsweise durch TEPA vernetzt worden sind.

Durch die PAH Zwischenschichten sind eindeutig mehrere NP Schichten auf der äußeren Membranoberfläche zu erkennen. Im Querschnitt dagegen ist nur eine Schicht zu sehen (Abbildung 5.30). Durch die Polymerschicht wird die Oberflächenelektrostatik der Membran und somit die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen im gesamten System während des Immobilisierungsprozesses geändert. Dementsprechend hätte eine andere Salzkonzentration oder ein anderer Elektrolyt als Zusatz verwendet werden sollen. Dies wurde jedoch nicht untersucht, sondern durchgehend eine NaCl Konzentration von 35 mmol/L eingesetzt. Außerdem kann es sein, dass das Polymer in der NP Dispersion quillt und die Poren dadurch verkleinert werden und dadurch eine NP Diffusion in die Poren erschwert wird.

Die Berechnung der Porengrößenach der NP Immobilisierung mittels Hagen-Poiseuille-Gleichung aus den Flussdaten zeigt eine Verkleinerung dieser durch die drei NP Schichten (Tabelle 6.2). Mittels Permporometrie wird dies allerdings nicht nachgewiesen. Auch hier ist es möglich, dass die Poren aufgrund ihrer Rauigkeit und Superhydrophobizität nicht vollständig mit Hexafluorpropen benetzt worden sind

Tabelle 6.2: Vergleich der Porengröße der Membranen mit drei Schichten NP über die Berechnung mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung und der Permporometrie

Porengröße [nm]	PET_Am	M_NP40_35	M_NP40 <sub>3</sub> _T <sub>2</sub>	M_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub>
Hagen-Poiseuille		612	555	551
Permporometrie	651	601	606	609

Die REM Aufnahmen zeigen auf der äußeren Oberfläche mehrere NP Schichten. Demnach sollte der Porendurchmesser in Nähe der äußeren Oberfläche durch die NP Schichten verkleinert worden sein und diese engste Stelle als Porendurchmesser mittels Permporometrie detektiert werden (Abbildung 6.7).

Der Membranfluss wird jedoch durch die NP Schichten an der engsten Stelle der Pore erniedrigt. Dementsprechend resultieren durch die Berechnung nach Hagen-Poiseuille kleinere Porendurchmesser als mit einer NP Schicht. Aus den Flussdaten wird sowohl für die M\_NP40<sub>3</sub>\_T<sub>2</sub> Membran, als auch für die M\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> Membran der gleiche Porendurchmesser ermittelt. Dies zeigt, dass unabhängig von der Zwischenschicht in einem Teil der Pore mehrere Schichten NP immobilisiert sind.

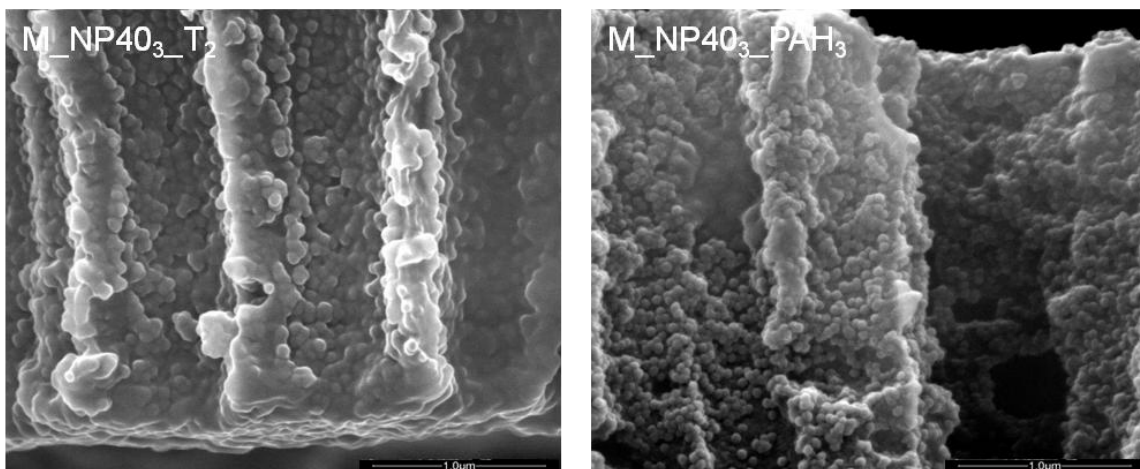


Abbildung 6.7: REM Aufnahmen des Querschnittes nahe der Membranoberfläche von M\_NP40<sub>3</sub>\_T<sub>2</sub> (links) und M\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> (rechts) bei einer Vergrößerung von 100000x

Die Kontaktwinkel geben jede Schicht auf der Membranoberfläche durch Änderung der Oberflächenhydrophilie wieder. So ist der Kontaktwinkel jeder NP Schicht 10-20° höher als der Kontaktwinkel jeder TEPA Zwischenschicht (Abbildung 5.26). Dies wird ebenfalls bei den NP Membranen mit PAH als Zwischenschicht deutlich. Der Kontaktwinkel der zweiten und dritten PAH Schicht ist jedoch mit 107° deutlich größer als der der ersten Schicht. Das heißt, dass entweder die Adsorption von PAH auf der zweiten und dritten NP Schicht nicht homogen verläuft, so dass der Kontaktwinkel der darunterliegenden NP Schicht

mitgemessen wird oder das die Rauheit der Membran mit steigender Schichtanzahl zunimmt und dadurch ein höherer Kontaktwinkel erhalten wird.

Bei der Verwendung von PAA weist die erste aufgetragene Schicht einen Kontaktwinkel auf, der um 21° niedriger als der der ersten NP Schicht (118°) ist. PAA bedeckt die Membranoberfläche also nicht vollständig. Da wenig PAA auf der Membran vorhanden ist, können nur wenige NP auf der Membran adsorbieren. Der Kontaktwinkel der zweiten NP Schicht nimmt auf 87° ab und erhöht sich bei der dritten Schicht nur leicht auf 90°. Die Kontaktwinkel zeigen, dass nur wenige NP in der zweiten und dritten Schicht auf der Membran immobilisiert sind. Dies korreliert mit den gravimetrischen Ergebnissen.

Aus dem Zetapotential geht für die M\_NP40<sub>3</sub>\_T<sub>2</sub> Membran ein höherer IEP als für die einfach beschichtete NP Membran hervor (Abbildung 5.28; Tabelle 6.3). Der höhere IEP wird durch TEPA hervorgerufen, welches nicht vollständig mit NP bedeckt ist. In der REM Aufnahme der äußeren Oberfläche ist zu erkennen, dass TEPA Einfluss auf die Oberflächenstruktur nimmt und somit auch auf das Zetapotential (Abbildung 5.25).

Derselbe Effekt wie bei M\_NP40<sub>3</sub>\_T<sub>2</sub> ist auch bei M\_NP40<sub>3</sub>\_T<sub>PAH</sub> zu beobachten. Hier ist der IEP dieser Membran höher als der IEP der einfach beschichteten NP Membran. Die IEP der Membranen mit drei Schichten, mit TEPA und PAH als Zwischenschicht, weisen einen nahezu gleichen Wert auf (Tabelle 6.3). Dies zeigt den Einfluss der Zwischenschichten auf die Oberflächenladung.

Tabelle 6.3: IEP der M\_NP40<sub>3</sub>\_T<sub>2</sub> und der M\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> Membran

	M_NP40_35	M_NP40 <sub>3</sub> _T <sub>2</sub>	M_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub>
IEP	4,2	5,1	5,2

Insgesamt wird mittels der Gravimetrieergebnisse und REM Aufnahmen deutlich dargestellt, dass eine zweite und dritte NP Schicht auf der äußeren Membranoberfläche immobilisiert ist. Die Permporometriewerte geben wieder, dass in den Poren nur eine Schicht NP immobilisiert ist. Die Kontaktwinkel und das transmembrane Zetapotential weisen jede einzelne Schicht auf der Membran nach. Die Immobilisierung mehrerer Schichten ist demnach nur auf der äußeren, nicht aber auf der inneren Membranoberfläche erfolgreich.

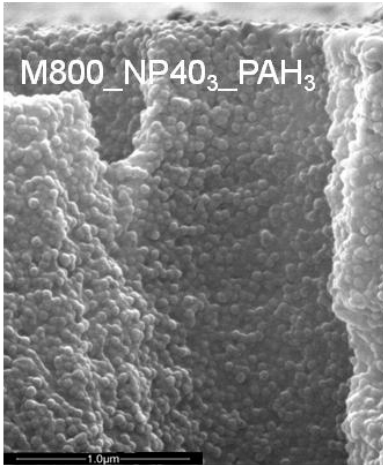
#### 6.4.3 PET\_NP 800 Membranen

Die Immobilisierung von mehreren 40 nm NP Schichten mittels PAA und PAH Zwischenschichten wurde ebenfalls in größeren Poren (1501 nm) untersucht. Die NP Beladung der ersten NP Schicht ist mit 1,92 w/w% geringer als auf der PET 400 Membran



(2,42 w/w%). Die Gesamtbeladung der NP auf der Membran beträgt bei drei NP Schichten, unabhängig ob PAA oder PAH als Zwischenschicht verwendet wurde, 3,92 w/w% und weist demnach fast die gleiche Menge wie die PET400 Membran mit drei NP Schichten auf (4,2 w/w%; Tabelle 5.21). Zu beachten ist jedoch, dass die spezifische Oberfläche der PET800 Membran um 51 % kleiner als die spezifische Oberfläche der PET400 Membran ist (PET800: 43,12 cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>; PET400: 87,8 cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>). Demnach kann ausgehend von nur einer NP Schicht eine geringere NP Menge auf der PET800 Membran als auf der PET400 Membran immobilisiert werden. Da insgesamt in den drei Schichten die NP Menge bei PET800 und PET400 fast gleich ist, wird demnach die zweite und dritte NP Schicht auf der PET800 Membran dichter als auf der PET400 Membran sein. In den Membranporen ist jedoch bei den REM Aufnahmen des Membranquerschnittes, wie auch schon bei der PET400 Membran, nur eine NP Schicht zu erkennen (Abbildung 5.35). Auf der äußeren Membranoberfläche sind dagegen deutlich mehrere NP Schichten zu sehen. Die Diffusion der NP in die Poren wird offensichtlich auch bei größeren Membranporen durch die ionischen Wechselwirkungen der NP durch die erste Schicht gestört (siehe Kapitel 6.4.2).

Die mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung berechneten und die mit der Permporometrie bestimmten Werte der Porengrößen nach der ersten NP Schicht Immobilisierung stimmen gut überein. Die Reduzierung der Porengröße durch drei NP Schichten findet jedoch nur in der Nähe der äußeren Oberfläche statt (Abbildung 6.8) Bei M800\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> besteht zwischen den beiden Methoden eine Differenz von 51 nm. Aus den Permporometrie Werten resultiert aus der ersten NP Schicht eine Porenverkleinerung von 43 nm und durch drei NP Schichten von 126 nm. Dies spiegelt wie bei den PET400 Membranen nur die Verkleinerung der Poren um die Hälfte der NP Größe wieder (Tabelle 6.4). Da in den REM Aufnahmen im ganzen Querschnitt der Pore NP zu sehen sind, wird diese Abweichung aus der Messmethode resultieren. Also aufgrund der Rauigkeit und der Superhydrophobizität der Porenwände (vergleiche Kapitel 6.4.1).



Porengröße [nm]	PET800_Am	M800_NP40_35	M800_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub>
H.-P.		1453	1331
Permporometrie	1508	1465	1382

Abbildung 6.8: REM Aufnahme des Querschnitts nahe der Membranoberfläche von M800\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>3</sub> (links) bei einer Vergrößerung von 100000x; Tabelle 6.4: Vergleich der Porengröße der PET800 Membran mit drei NP Schichten über die Berechnung mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung und der Permporometrie

Die Kontaktwinkelmessungen weisen durch ihre Änderung jede einzelne Schicht der NP Membranen, die mit PAH beschichtet wurden, nach. Der Kontaktwinkel der NP Schichten ist stets größer als der der PAH Schichten. Der Kontaktwinkel der PAH Schichten liegt jedoch ebenfalls im hohen Bereich zwischen 100° und 115°. Anzunehmen ist, dass die PAH Schichten nicht homogen auf den NP funktionalisiert sind und dadurch zum Teil die NP Oberfläche zu den hohen Kontaktwinkeln der PAH Schichten beiträgt.

Bei dem „layer by layer“ System mit PAA weist die erste PAA Zwischenschicht einen ähnlichen Kontaktwinkel wie die erste NP Schicht auf. PAA konnte also nicht vollständig auf die Membran aufgebracht werden. Dies liegt an den repulsiven Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen NP und dem negativ geladenem Polymer. Da wenig PAA auf der Membran vorhanden ist, können wenige NP auf der Membran adsorbieren, weil auch von den immobilisierten NP abstoßende Kräfte wirken. Die Kontaktwinkel zeigen, dass keine dritte NP Schicht auf der Membran vorhanden ist (Abbildung 5.36).

Das Zetapotential und der IEP sind durch die NP auf der Membranoberfläche zu niedrigeren Werten verschoben. Der IEP der M800\_NP40<sub>3</sub>\_PAH<sub>2</sub> Membran ist um 0,4 höher als der IEP der M800\_NP40\_35 Membran (Abbildung 5.38). Dieser wird durch die darunter liegende positiv geladene PAH Schicht erhöht.

Mittels Gravimetrie und REM wurde nachgewiesen, dass mehrere NP Schichten auf der Membranoberfläche immobilisiert wurden. Allerdings stellte sich heraus, dass dies nur auf die äußere Membranoberfläche zutrifft und in den Poren nur eine NP Schicht immobilisiert ist. Die einfache NP Immobilisierung der inneren Membranoberfläche konnte mittels Zetapotential bestätigt werden.

#### 6.4.4 PET\_NP 100/80 Membranen

Die Immobilisierung der 40 nm NP wurde in Porengrößen von 120 nm und 151 nm untersucht. Durch die Zugabe von NaCl zu der NP Dispersion wurde eine niedrigere NP Beladung auf den Membranen, als durch Filtration erreicht. Unter Variation der NaCl Konzentration wurde bei der PET100 Membran die höchste NP Beladung von 1,28 w/w% erhalten. Durch das Hindurchzwingen der NP durch die Poren mittels kontinuierlicher Filtration der Dispersion wurden 2,05 w/w% NP gravimetrisch bestimmt. Auf der Membranoberfläche der PET80 Membran wurden mit der gleichen Methode nur 0,75 w/w% immobilisiert (Tabelle 5.24). Je kleiner die Poren sind, desto schwerer die Diffusion der NP in die Membranporen. Zum einen muss die Reichweite der repulsiven Wechselwirkungen stark minimiert werden und zum anderen ist die Porenverstopfung durch die 40 nm NP leicht möglich. Auch durch die Filtration wird bei kleineren Porengrößen das Hindurchdrücken der NP erschwert, sodass sich die NP bevorzugt an der äußeren Membranoberfläche ansammeln oder die Poren blockieren.

Die REM Aufnahmen zeigen warum eine geringe NP Menge auf den Membranen vorhanden ist (Abbildung 5.40; Abbildung 5.41). Unabhängig der Porengröße, NaCl Konzentration und Anwendung von einem äußeren Zwang durch Filtration, ist die äußere Membranoberfläche homogen von NP bedeckt. Die Immobilisierung stellt auf der äußeren Oberfläche keine Probleme dar, da diese direkt für die NP zugänglich ist. Bei einer NaCl Konzentration von 35 mmol/L sind NP bis zu einer Porentiefe von 1,5  $\mu\text{m}$  immobilisiert und nicht in der gesamten Pore zu sehen. Da der Porendurchmesser im Vergleich zu der NP Größe klein ist, haben die in die Pore diffundierten NP schnell Kontakt zur Porenwand und werden direkt kovalent gebunden. Für weitere NP wird das Passieren weiterer NP durch die Porenverkleinerung durch die bereits immobilisierten NP erschwert. Durch die Filtration dagegen sind auch in der Porenmitte NP immobilisiert. Allerdings sind diese nicht homogen verteilt. In einigen Poren sind keine NP zu sehen, dies erklärt auch die geringe NP Beladung der Membran. Durch den angelegten Filtrationsdruck werden die NP auch in kleine Poren gezwungen. Allerdings scheint sich der Druck nicht gleichmäßig über der Membran zu verteilen, sodass die Dispersion nur durch einen Teil der Poren hindurchgezwungen wird.

Bei der PET80 Membran konnte auch durch Filtration der Dispersion keine Immobilisierung der NP in den Poren erreicht werden. Lediglich der äußerste Teil der Poren, bis zu einer Porentiefe von 0,5  $\mu\text{m}$ , weist NP auf. Dies liegt daran, dass die Poren im Vergleich zur NP Größe nur drei Mal so groß sind. Wenn also am Porenanfang im gesamten Porendurchmesser NP immobilisiert werden, können keine weiteren NP die verengte Pore passieren.

Die Kontaktwinkel weisen ebenfalls eine erfolgreiche NP Immobilisierung auf der äußeren Membranoberfläche nach. Diese sind bei beiden NP Membranen (PET80 und PET100) deutlich größer als die Kontaktwinkel der aminierten Membran. Auch hier wird eine superhydrophobe Oberfläche durch Kombination der Porenverteilung und der NP erzeugt.<sup>110</sup>

Die mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnete Porengröße der PET100 Membran wird durch die NP um 36 nm reduziert. Auch die Permporometrie Ergebnisse geben eine Reduzierung der Porengröße um 27 nm wieder. Beide Methoden weisen ein ähnliches Porengrößendurchmesser nach (Tabelle 5.25; Abbildung 5.43). Die Zetapotentialkurven der NP PET400 und NP PET100\_f Membran liegen fast aufeinander und haben den gleichen IEP von 4,2. Dies zeigt, dass NP in den Poren beider Membranen der verschiedenen Porengröße immobilisiert wurden (Vergleiche Kapitel 6.4.1).

Es wurde festgestellt, dass sich die Immobilisierung der 40 nm NP in kleinen Poren als schwierig gestaltet. Dennoch konnten mittels Filtration NP in Porengrößen von 151 nm immobilisiert werden. In noch kleinere Poren erwies sich dies als nicht möglich

#### 6.4.5 Vergleich der Nanopartikel-Immobilisierung bei verschiedenen Membranporengrößen

Die NP Immobilisierung mit den 40 nm NP war, außer bei der PET80 Membran, auf der äußeren und inneren Membranoberfläche erfolgreich. Zur Immobilisierung auf die PET100 Membran war allerdings eine kontinuierliche Filtration durch die Membran zur Einbringung der NP in die Poren notwendig. Die Beladung der immobilisierten NP variiert in Abhängigkeit der Porengröße (Abbildung 6.9).

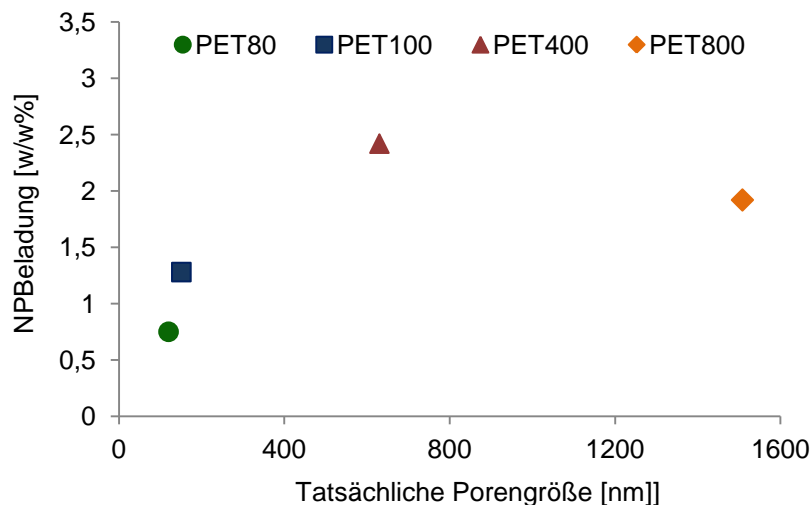


Abbildung 6.9: NP Beladung in Abhängigkeit der tatsächlichen Porengröße der Membran

Die NP Beladung ist auf der PET80 Membran mit 0,75 w/w% am geringsten, da NP nur auf der äußeren Membranoberfläche immobilisiert sind. Die Beladung auf der PET100 Membran beträgt 1,28 w/w% und ist damit niedriger als auf der PET400 (2,42 w/w%) und PET800 (1,92 w/w%) Membran. Dies resultiert daraus, dass nicht in allen Poren NP vorhanden sind (Abbildung 5.40). Theoretisch könnten mehr NP auf die PET80 und PET100 Membran als auf die PET400 und PET800 Membran immobilisiert werden, da diese aufgrund der kleineren Poren, aber gleicher Membrangröße, eine größere spezifische Membranoberfläche aufweisen. Auf der PET800 Membran sind trotz dicht immobilisierter NP auf der inneren und der äußeren Oberfläche weniger NP als auf der PET400 Membran vorhanden. Dies ist mit der weniger zur Verfügung stehenden spezifischen Membranoberfläche der PET800 Membran zu erklären. Die theoretische NP Beladung der PET400 Membranoberfläche wurde zu 3,9 % (vs. exp. ermittelte: 2,4 %) und der PET800 Membranoberfläche zu 2,1 % (vs. exp. ermittelte: 1,9 %) berechnet. Dies zeigt, dass vor allem die PET400 Membran nicht in der dichtesten Packung von den NP bedeckt ist und dies ist damit zu erklären, dass die NP Diffusion in die 651 nm großen Poren schwieriger ist als in die 1501 nm großen Poren.

Die Kontaktwinkel weisen bei allen Membranen eine Erhöhung der Hydrophobizität der äußeren Oberfläche durch die NP nach. Desweiteren wird die Porengrößenverkleinerung durch die NP mittels Permporometrie und der Berechnung aus den Flussmessungen bestätigt. Das Zetapotential wird bei allen Membranen durch die negative Ladung der Carboxylgruppen auf der Oberfläche zu niedrigeren Werten, weg von dem Zetapotential der aminierten und in Richtung des Zetapotentials der Basismembran, verschoben. Dies wird besonders aus den IEP der Membranen deutlich (Tabelle 6.5).

Tabelle 6.5: IEP der NP Membranen verschiedener Porengrößen

	PET400_Basis	PET_Am	M100_NP40_f	M400_NP40_35	M800_NP40_35
<b>IEP</b>	3,5	5,8	4,2	4,2	4,1

Der IEP aller NP Membranen mit unterschiedlichen Porengrößen ist fast gleich. Dies zeigt, dass in allen Porengrößen die Porenwände mit NP bedeckt sind. Das transmembrane Zetapotential der NP PET80 Membran wurde nicht gemessen und demnach wurde kein IEP ermittelt, da aus den REM Aufnahmen deutlich hervorging, dass in den Poren keine NP immobilisiert sind.

Die Immobilisierung der NP in größere Poren ist einfacher als in kleinere Poren, da die Diffusion der NP in große Poren leichter von statten geht. Durch die Zugabe von NaCl während des Immobilisierungsprozesses konnte die Reichweite der ionischen

Wechselwirkungen soweit reduziert werden, dass die zuerst immobilisierten NP auf der äußeren Membranoberfläche nicht die ungebundenen NP abstoßen und somit deren Diffusion in die Poren verhindern. Mit sinkender Porengröße muss auch die repulsive Kraft sinken. Dies wird bei der PET80 und PET100 Membran nicht erreicht. Zudem muss unter Betracht gezogen werden, dass die 40 nm NP in Relation zu der Porengröße von PET80 und PET100 groß sind.

### **6.5 PNIPAAm Funktionalisierung von PET-(NP)-Membranen**

Das „grafting from“ mit PNIPAAm wurde zuerst in Hinsicht auf die Vorfunktionalisierung und in Abhängigkeit des verwendeten TypII Initiators untersucht. Durch UV Bestrahlung wird die Carbonylgruppe des TypII Initiators angeregt und in Folge ein Wasserstoffatom abstrahiert und somit ein Radikal generiert.<sup>117</sup> Infolge der Adsorption des Initiators an der Membranoberfläche greift das gebildete Radikal diese direkt an, sodass die Funktionalisierungsdichte von der adsorbierten Masse und Verteilung des adsorbierten Initiators abhängt. In dieser Arbeit wurde der Initiator so gewählt, dass er elektrostatisch an die Membranoberfläche adsorbiert werden soll. Das positiv geladene BPN sollte hohe Funktionalisierungsdichten auf der oxidierten Oberfläche hervorrufen. Gleiches gilt für BPC auf aminierten Oberflächen. Das neutrale BP sollte auf beiden Oberflächen adsorbieren, jedoch schwächer als die positiv und negativ geladenen Moleküle.

Es wurde festgestellt, dass BP für beide vorfunktionalisierten Oberflächen nicht gut für die PNIPAAm Funktionalisierung geeignet ist. Auf der aminierten Oberfläche ist soviel PNIPAAm vorhanden, dass kein Schalteffekt der Membranporen erzielt werden kann, da diese durch die langen PNIPAAm Ketten verstopft sind. (Abbildung 5.47). Die REM Aufnahmen zeigen, dass PNIPAAm nicht homogen auf der Membranoberfläche funktionalisiert ist und ein Netzwerk über den Poren ausbildet und diese somit verkleinert (Abbildung 5.49).

Auf der oxidierten Oberfläche tritt der gegesätzliche Effekt auf. Es ist so wenig PNIPAAm funktionalisiert, dass keine Schaltbarkeit der Membran durch die kurzen PNIPAAm Ketten erreicht werden kann. BP hat als neutrales Molekül zwar eine schwache Affinität zu den vorfunktionalisierten Oberflächen, aber dementsprechend wirken keine repulsiven Kräfte zwischen den BP Molekülen. Dadurch kann es sich in hohen Mengen an der Oberfläche anlagern. Ursache für die hohe Funktionalisierungseffizienz der aminierten Oberfläche sind die vielen möglichen H-Abstraktionsstellen des TEPA (Abbildung 6.10).<sup>43</sup> Die oxidierte Oberfläche weist dagegen nur die H-Abstraktionsstellen des PETs auf.

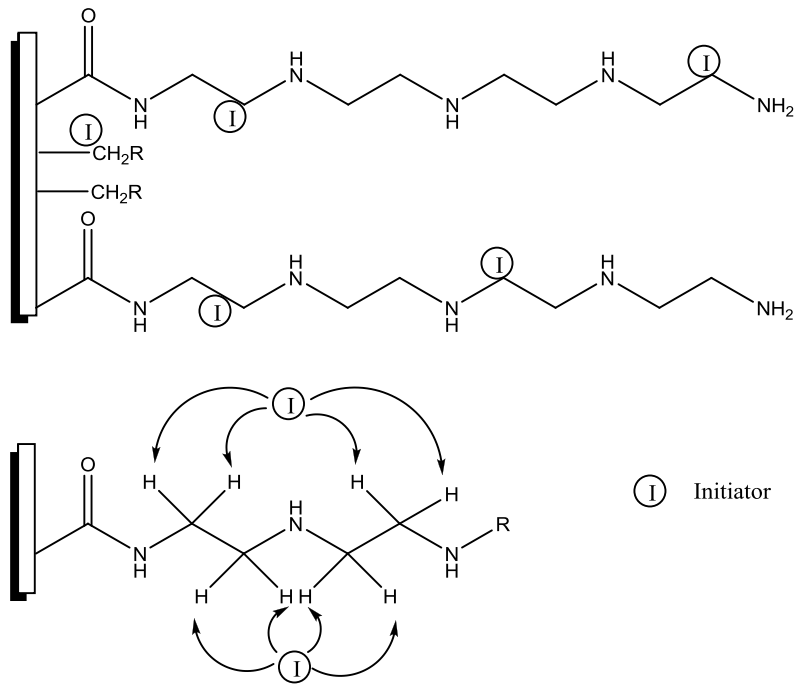


Abbildung 6.10: Ursache der sehr hohen Funktionalisierungseffizienz der aminierten Membranoberfläche<sup>43</sup>

Bei der Kombination der oxidierten Membran mit BPN wurde ein DG von  $1,20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  erhalten. Der DG der aminierten Membran mit BPN ist mit  $1,12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  zwar ähnlich, aber die Flussdifferenz der PET\_Am\_BPN Membran ist wesentlich höher und somit die Schaltbarkeit deutlich besser. Da der DG der beiden Membranen ähnlich, die Schaltbarkeit jedoch unterschiedlich ist, ist davon auszugehen, dass die PNIPAAm Funktionalisierung auf der PET\_Ox\_BPN Membran nur auf der äußeren Oberfläche stattgefunden hat, während die PET\_Am\_Membran homogen auf der äußeren und der inneren Oberfläche mit PNIPAAm funktionalisiert ist. Die oxidierte Membran ist negativ und BPN ist positiv geladen, dadurch sollte die elektrostatische Adsorption durch die Anziehungskräfte zwischen den Ladungen gut von statten gehen. Wenn BPN jedoch zuerst an der äußeren Oberfläche adsorbiert, bildet sich auf der Membranoberfläche eine neutrale Schicht. Diese Schicht sollte die Diffusion weiterer BPN Moleküle ermöglichen, allerdings nicht favorisieren, da keine attraktiven Kräfte vorhanden sind. Trotz der positiven Ladung der aminierten Oberfläche und der positiven Ladung des BPNs scheinen die attraktiven Wechselwirkungen stärker zu sein als die repulsiven Wechselwirkungen. Diese stehen in Balance zueinander.<sup>118</sup> Dadurch kann BPN in die Poren diffundieren und dort adsorbieren. Somit wird eine Funktionalisierung mit PNIPAAm auf der inneren und äußeren Membranoberfläche ermöglicht.

PET\_Am\_BPC und PET\_Ox\_BPC weisen ebenfalls einen ähnlichen DG auf. Die Flussdifferenz ist jedoch bei PET\_Am\_BPC stärker ausgeprägt und damit die Schaltbarkeit besser. Das zeigt, dass PNIPAAm bei beiden Membranen in den Poren und auf der äußeren Membranoberfläche funktionalisiert ist. In diesem Fall wurde die Annahme, dass die

Adsorption der positiv geladenen Oberfläche und des negativ geladenen Initiators durch elektrostatische Anziehung besser erfolgt als bei dem System aus beiden negativ geladenen Komponenten bestätigt. Bereits Geismann untersuchte die Wechselwirkung zwischen Initiator- und Oberflächenladung auf die PAA Funktionalisierung. Auch er erhielt nicht immer den elektrostatischen Wechselwirkungen zutreffende Ergebnisse.<sup>26,43</sup> Bei PNIPAAm erhielt er jedoch die höchsten Funktionalisierungsdichten mit der aminierten Membranoberfläche und BPC.<sup>43,49</sup>

Das transmembrane Zetapotential zeigt eindeutig eine Porenfunktionalisierung der PET\_Am\_BP und PET\_Am\_BPN Membran. Da PNIPAAm ein neutrales Molekül ist, welches die Membranoberfläche abschirmt, liegt das Zetapotential im gesamten pH-Bereich bei 0 mV.<sup>49</sup> Die Zetapotentialkurve von PET\_Am\_BPC zeigt eine negativ geladene Oberfläche, welche jedoch nicht so stark negativ geladen ist wie die PET\_Ox Membran. Dies zeigt, dass die Membranoberfläche nicht vollständig oder nicht dicht mit PNIPAAm funktionalisiert ist (Abbildung 5.48).

Trotz der erfolgreichen Funktionalisierung mit PNIPAAm war es nicht möglich den DG über die Bestrahlungszeit einzustellen. Die Kettenabbruchreaktion durch Luft wurde durch Experimente mit vorheriger Entgasung der Lösung ausgeschlossen. Es sind jedoch Reaktionen in der Polymerlösung und an dem Cellulosefilter (siehe Kapitel 4.8) möglich, welche nicht kontrolliert werden können. Dementsprechend konnte keine 100 %ige Reproduzierbarkeit erreicht werden. Eine gute Kontrolle der Polymerisation über die Zeit ist mit der ATRP möglich.<sup>50, 119,120</sup>

Da die beste Schaltbarkeit zwischen den beiden Feedtemperaturen von 25 °C und 45 °C mit einem Fluss von 874 L/m<sup>2</sup>h bei PET\_Am\_BPN erhalten wurde, wurde der Initiator BPN weiterhin für die PNIPAAm Funktionalisierung der NP Membranen verwendet. Der DG der NP Membran mit PNIPAAm unter Verwendung des Initiators BPN ist 25 % niedriger als der DG von PET\_Am\_BPN (0,90 µg/cm<sup>2</sup>). Dieser sollte für eine Schaltung der Porengröße ausreichend sein, da auch die Membran PET\_Am\_BPC mit einem DG von 0,69 µg/cm<sup>2</sup> schaltbar ist. Die Flussdaten geben jedoch keine Schaltbarkeit der Membran wieder (Abbildung 5.50). Da die Oberfläche der NP Membran durch die Carboxylgruppen der NP negativ geladen ist, entspricht das System der PET\_Ox\_BPN Membran. Diese wies ebenfalls keine Schaltbarkeit auf, da nur PNIPAAm auf die äußere Membranoberfläche und nicht oder nur gering auf die innere Membranoberfläche funktionalisiert wurde. Als weiteren Grund ist anzuführen, dass durch die NP auf der Membranoberfläche das auf die Membran



auftreffende hochenergetische UV Licht abgeschwächt wird und weniger Startradikale erzeugt werden können.

Um die NP Oberfläche abzuschirmen, wurde nach der NP Immobilisierung die Membran erneut mit TEPA funktionalisiert. Erst anschließend wurde der Initiator BPN adsorbiert und die Funktionalisierung mit PNIPAAm durchgeführt. Der DG ist jedoch bei dieser Kombination sehr niedrig ( $< 0,30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ; Tabelle 5.29). Eine Schaltbarkeit der Membran ist deshalb nicht zu erwarten und konnte auch nicht nachgewiesen werden (Abbildung 5.50). Die Kontaktwinkel zeigen, dass wenig TEPA auf der äußeren Oberfläche der NP Membranen aufgebracht und demnach die NP Membranoberflächenstruktur gering verändert wurde. Die mit TEPA und PNIPAAm funktionalisierten Membranoberflächen weisen einen um  $5 - 10^\circ$  niedrigeren Kontaktwinkel als die NP Membranen auf (Abbildung 5.51). Weder TEPA ( $45^\circ$ ), noch PNIPAAm ( $78^\circ$ ) kann also auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Trotz der attraktiven Wechselwirkungen zwischen NP Membranoberfläche und TEPA und der Hydrophobizität findet nur eine geringe Adsorption des Moleküls statt. Es ist nicht klar warum das Molekül nicht adsorbiert wird, aber es ist möglich, dass auch in diesem Schritt die Superhydrophobizität der Membranoberfläche oder aber die Umorientierung der NP Hülle dafür verantwortlich sind (Vgl. Kapitel 6.4).

Um die BPN Adsorption und Diffusion in die Membranporen zu erleichtern, die Dichte des Initiators auf der Membranoberfläche, und somit die Startradikaldichte zu erhöhen, wurde auf die TEPA Schicht der NP Membranen eine Polyelektrolytschicht aufgebracht. Als Polyelektrolyt wurde PAA verwendet. Der Kontaktwinkel der PAA Schicht auf der NP40 Membran ist um ca.  $90^\circ$  niedriger als der Kontaktwinkel der TEPA und NP Schicht. Das hydrophile PAA Molekül konnte also auf die (super)hydrophobe Membranoberfläche adsorbiert werden. Es kann jedoch nicht erklärt werden, ob die attraktiven Kräfte die einzige Triebkraft für diesen Prozess sind.

Nach der PNIPAAm Funktionalisierung steigt der Kontaktwinkel auf  $78^\circ$ . Dieser Wert ist identisch zu den PNIPAAm Membranen ohne NP (Abbildung 5.52). Dies zeigt eindeutig, dass die PNIPAAm Funktionalisierung auf der äußeren Membranoberfläche erfolgreich ist. Der DG der Membranen ist nach 15 Minuten Bestrahlungsdauer bei  $25 \text{ mmol/L}$  Monomerkonzentration 3,6 Mal höher als der DG der PNIPAAm Membran ohne NP. Auch durch die Reduzierung der Bestrahlungsdauer auf 5 Minuten wird ein doppelt so hoher DG erhalten. Da BPN positiv geladen ist, adsorbiert es gut auf dem negativ geladenen PAA, so dass eine dichte Beöadung und damit viele Startradikale auf der gesamten Membranoberfläche generiert werden. Bei höheren DGs als  $2,5 \text{ g}/\text{cm}^2$  ist jedoch keine Schaltbarkeit der Membran mehr möglich. Es konnten zwei schaltbare Membranen mit

einem DG von  $2,09 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  und  $2,48 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (Tabelle 5.30) hergestellt werden. Bei erneuter Flussmessung derselben Membran war der Wasserfluss unabhängig der Temperatur deutlich höher und es wurde eine Rissbildung der Membranen festgestellt. Durch die vielen unterschiedlichen Schichten und die zunehmende Polymerdicke auf dem Basismaterial wird die Membran brüchig. Das „Grundgerüst“ bricht sozusagen durch die Masse der funktionalisierten Schichten zusammen und kann nicht weiter verwendet werden. Durch die poröse Struktur ist die Stabilität der Basismembran begrenzt und geringer als die Stabilität eines nicht porösen Materials.

Da die PNIPAAm Funktionalisierung mit PAA auf der NP Membran gut funktioniert, wurde im Weiteren die Schichtanzahl durch das Weglassen der TEPA Schicht vermindert. Somit sollte die Rissbildung der Membran umgangen werden. Da nun durch die NP eine negative Ladung die Membranoberfläche dominiert, sollte ein positiv geladenes Polymer wie PAH gut an der Oberfläche adsorbiert werden. Dennoch kann die PAH Adsorption im Gegensatz zur PAA Adsorption nicht gravimetrisch nachgewiesen werden. Dies ist nicht mit den elektrostatischen Wechselwirkungen zu erklären. BPN wird ebenfalls auf beiden Membranoberflächen (PAH und PAA) adsorbiert. Da weniger BPN auf der Membran mit PAH als mit PAA adsorbiert wurde, ist die Funktionalisierung mit PNIPAAm auf der Membran mit PAH geringer als auf der Membran mit PAA (Tabelle 5.31). Die DGs sind bei einer Bestrahlungsdauer von 15 Minuten jedoch so hoch ( $4,44 \mu\text{m}/\text{cm}^2$  /  $6,95 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ ), dass die Poren vollständig zugepropft sind und keine Schaltbarkeit aufweisen (Abbildung 5.53). Die REM Aufnahmen in Abbildung 5.55 zeigen, dass bei einem solch hohen DG die äußere Oberfläche so stark mit PNIPAAm funktionalisiert ist, dass die Poren vollständig durch PNIPAAm verschlossen sind und die innere Oberfläche gequollen ist. Da die Polymerisation abhängig von der UV Bestrahlungszeit ist, wurde diese folgend verringert und die Abhängigkeit des DGs in Abbildung 6.11 dargestellt.

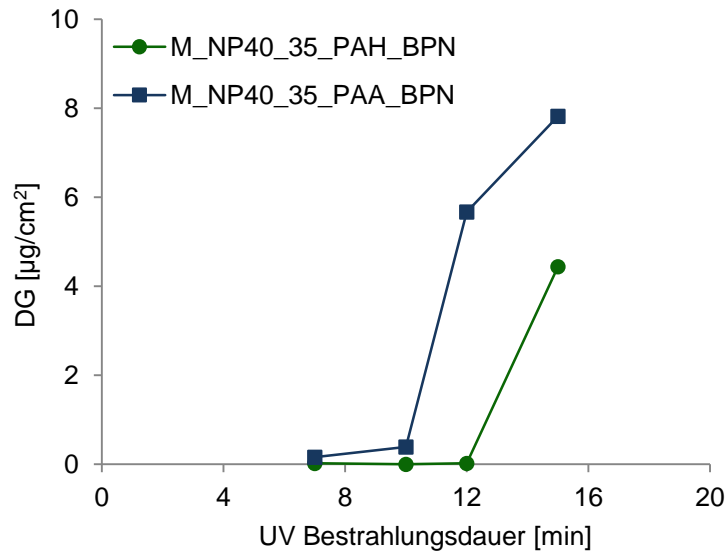


Abbildung 6.11: DG von PNIPAAm in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer der NP40 Membranen mit PAH und PAA Zwischenschichten

Die PNIPAAm Funktionalisierung geht sprunghaft bei einer definierten Zeit von statten. Bei 15 Minuten Bestrahlungsdauer wird die Membran so stark mit PNIPAAm funktionalisiert, dass die Membranporen durch PNIPAAm verschlossen werden. Durch unter 12 Minuten liegende Bestrahlungszeiten findet eine sehr geringe PNIPAAm Funktionalisierung der Membran statt. Verantwortlich für diesen Effekt kann die enthaltene Luft in der Polymerlösung sein. Dadurch werden zuerst Peroxidradikale gebildet, welche entweder zerfallen oder als Initiator weiter reagieren und sich somit auf die Inhibierung auswirken. Erst nach dem der Sauerstoff vollständig umgesetzt ist, findet die radikalische Kettenwachstumsreaktion ausschließlich mit NIPAAm statt. Insgesamt erfolgt die PNIPAAm Funktionalisierung auf PAH langsamer als auf PAA.

Als andere Methode zur Funktionalisierung der NP Membranen mit PNIPAAm wurde ein Initiator des Typ I eingesetzt. Das Radikal wird bei diesem Typ durch die Bindungsspaltung zwischen der Carbonylgruppe und dem  $\alpha$ -Kohlenstoff generiert (s. Abbildung 2.4).<sup>42</sup> Schwark et al. haben mit diesem Initiortyp die Polymerisation mit unterschiedlichen Monomeren auf PET und Cellulose Membranen etabliert. Der Initiator wurde durch eine kovalente Bindung an die Membran gebunden.<sup>80</sup> Lei et al. erweiterten die Initiatorstruktur zu einem positiv geladenem Makromolekül (Abb. 3.5). Durch die positive Ladung kann der Initiator einfach an Oberflächen adsorbiert werden.<sup>81</sup> Die negativ geladene NP Membranoberfläche bietet also einen guten Untergrund zur elektrostatischen Adsorption des kationischen Makroinitiators. Mit Hilfe dieses Initiators konnten schaltbare NP PNIPAAm Membranen hergestellt werden. Dabei weist der DG, sowie der Fluss ähnliche Werte wie die PET\_Am\_BPN Membran auf (Tabelle 5.32; Abbildung 5.56) und der Porenradius wurde durch die Funktionalisierung um 321 nm reduziert.

Die PET800 Membranen mit drei NP Schichten und PAH Zwischenschichten wurden unter Variation der Bestrahlungsdauer mit PNIPAAm funktionalisiert. Bei der aminierten PET800 Membran blieben der DG ( $3,16 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) und der Fluss unabhängig der Bestrahlungsdauer gleich. Dies ist ungewöhnlich, da bei einer Bestrahlung von 45 Minuten längere PNIPAAm Ketten wachsen sollten als bei einer Bestrahlungsdauer von 15 Minuten. Die Möglichkeit, dass nach 15 Minuten das vorhandene Monomer vollständig aufgebraucht ist, wird durch die Funktionalisierung der NP PET800 Membran bei einer Bestrahlungsdauer von 40 Minuten und Erhalt eines DGs von  $9,98 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  wiederlegt. Es muss also nach einer bestimmten Zeit die Kettenabbruchreaktion dem Kettenwachstum überwiegen. Es ist jedoch unklar was der Auslöser dafür sein könnte, da nichts am System während der Polymerisation verändert wurde. Die Funktionalisierung der NP PET800 Membranen nimmt dagegen mit steigender Bestrahlungszeit zu. Dies wird in Abbildung 6.12 deutlich. Die radikalische Polymerisation läuft zwischen der Bestrahlungszeit von 32 und 35 Minuten beschleunigt ab. Analog zu den PET400 Membranen kann dies an dem in der Polymerlösung enthaltenem Sauerstoff liegen (siehe S. 133). Die Schaltbarkeit der Membran sinkt mit steigendem DG (Abbildung 6.12). Es ist anzumerken, dass bei einer Bestrahlungszeit von 25 Minuten zwar die stärkste Schaltbarkeit erreicht wird, aber der Fluss bei  $25^\circ\text{C}$  relativ hoch ist ( $1335 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$ ) und somit die Funktionalisierung gering, beziehungsweise die PNIPAAm Ketten kurz sind. Die beste Schaltbarkeit der NP PET800 Membranen mit PNIPAAm wurde bei einer Bestrahlungszeit von 32 Minuten erhalten.

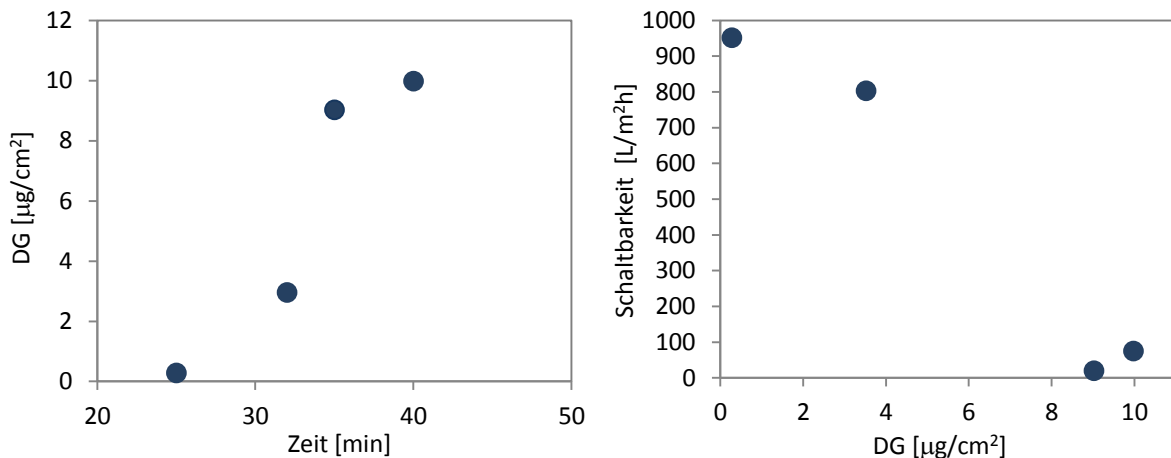


Abbildung 6.12: DG in Abhängigkeit der UV Bestrahlungsdauer (links) und Schaltbarkeit der Membranporen in Abhängigkeit vom DG (rechts)

Durch die Variation der Funktionalisierungsmethode konnten die PET400 und PET800 NP Membranen mit PNIPAAm funktionalisiert werden. Dabei wurde eine effiziente Schaltbarkeit der Membranen durch den Einsatz eines Makroinitiators erzielt. Die PNIPAAm Funktionalisierung stellte sich jedoch unabhängig von der Methode als schwer reproduzierbar heraus, da die NP auf der Membranoberfläche als störend wirken.

## 6.6 Immobilisierung von Nanopartikeln auf PNIPAAm Membranen

Die Menge der immobilisierten 40 nm NP auf der PET\_Am\_PNIPAAm Membran ist 72 % niedriger als auf der aminierten Membran. Auch die Kontaktwinkel, (Abbildung 5.61), das Zetapotential (Abbildung 5.62) und die REM Aufnahmen (Abbildung 5.63) weisen eine geringe NP Menge auf der Membran mit PNIPAAm nach. Bei der PNIPAAm Membran erfolgt die NP Immobilisierung durch Adsorption auf dem NIPAAm Polymer. Da dieses ein neutrales Molekül ist, stellt es kein gutes Adsorbens dar. Die Diffusion der NP in die Membranporen wird durch die PNIPAAm Ketten auf der Membran verhindert, obwohl die Temperatur von 45 °C eine Kollabierung der PNIPAAm Ketten hervorruft. Dadurch sind die Poren geöffnet und die Diffusion der Partikel in die Poren möglich. Da zudem die NP durch die Adsorption auf PNIPAAm nicht so stabil gebunden sind wie durch die Peptidbindung bei der Immobilisierung der NP auf die aminierte Membran, wurde auf weitere Experimente verzichtet.

## 6.7 Elektromagnetfeldexperimente mit Nanopartikel-Dispersionen

Um Rückschlüsse auf den NP Wärmeeffekt zu ziehen, wurden die NP Dispersionen der 15 nm, 25 nm und 40 nm NP im Elektromagnetfeld vermessen. Als Referenz wurde reines Wasser dem Magnetfeld ausgesetzt und die Temperatur aufgezeichnet. Dabei wurde festgestellt, dass auch reines Wasser in Abhängigkeit von der Stromstärke und der Frequenz erwärmt wird. Mit steigender Stromstärke und mit steigender Frequenz wird das Wasser stärker erwärmt. Die stärkste Erwärmung resultiert bei 23,5 A und 740 kHz auf 20,7 °C (Abbildung 5.64). Da Wasser diamagnetisch ist, also nur gepaarte Elektronen aufweist und demnach das magnetische Moment aufgehoben wird, sollte keine Erwärmung von Wasser durch ein magnetisches Feld stattfinden. Ueno et al. stellten jedoch fest, dass sich Wasser in einem starken magnetischen Feld wie ferromagnetische Fluide in einem schwachen magnetischen Feld verhalten.<sup>121</sup> Und ferromagnetische Materialien, wie zum Beispiel Eisen, werden gut durch ein magnetisches Feld erwärmt. Die Wassererwärmung folgt also dem Prinzip einer induktiven Heizung mit welcher sich Grundas et al. ausführlich beschäftigt haben.<sup>122</sup> Wasser ist ein guter elektrischer Leiter und bei der Anlegung eines elektromagnetischen Feldes wird Strom auch in der Umgebung des Spuleninduktors induziert, wodurch eine Wassererwärmung möglich ist. Durch die starke Abhängigkeit der Wassererwärmung von dem angelegten Strom wird diese Annahme bestätigt.

Die Wassererwärmung durch ein angelegtes Magnetfeld wurde von Chalkidou und Paya jedoch dadurch erklärt, dass die Wärme des Induktors an die Umgebung abgegeben und durch die äußere Temperaturerhöhung Wasser erwärmt wird.<sup>123,124</sup> Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde allerdings keine Erwärmung der Spule festgestellt und es ist davon auszugehen, dass die Wassererwärmung durch die induktive Heizung erfolgt.

Die Erwärmung des Wassers durch die 40 nm NP ist im Gegensatz zur reinen Wassererwärmung nicht eindeutig abhängig von dem eingestellten Strom. Diese ist allerdings deutlich von der Frequenz abhängig (Abbildung 6.13). Die produzierte Wärme der 40 nm NP ist bei 740 kHz wesentlich höher als bei 520 kHz. Es ist anzunehmen, dass mit zunehmender Frequenz die NP Erwärmung weiter steigt, da die Rotation der Spins schneller wird und somit auch die Wärmeentwicklung stärker (Néel-Relaxation).<sup>63</sup> Die 15 nm und 25 nm NP zeigen keine Frequenzabhängigkeit in dem gewählten Frequenzbereich. Eventuell ist bei diesen NP Größen ein deutlicher Wärmeeffekt erst bei höheren Frequenzen als 740 kHz sichtbar.

In Abbildung 6.13 wird ebenfalls deutlich, dass der Wärmeeffekt mit steigender NP Größe steigt. So wird bei 740 kHz, 15,6 A und 5 Minuten Magnetfeld eine Temperaturdifferenz vor und nach Anlegung des Magnetfeldes von 0,8 °C der 15 nm NP erreicht. Bei den 25 nm NP ergibt sich eine Differenz von 7,2 °C und bei den 40 nm NP von 17,7 °C.

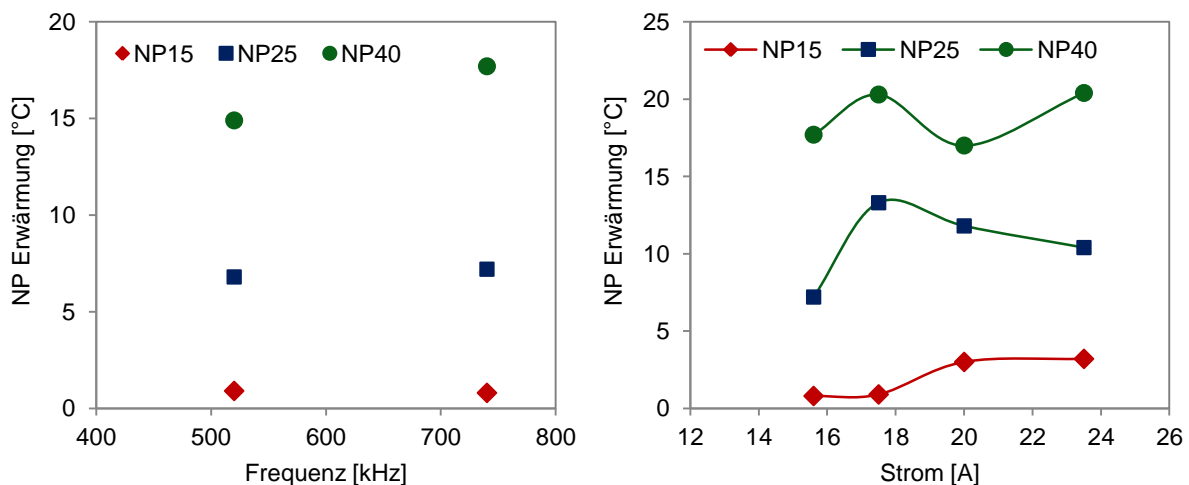


Abbildung 6.13: Temperaturdifferenz der NP15, NP25 und NP40 Dispersionen in Abhängigkeit der Frequenz (links) und in Abhängigkeit des Stroms (rechts)

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die NP Wärme erzeugen und geben ebenfalls einen Trend in Abhängigkeit von der Frequenz und dem Strom wieder. Es ist jedoch anzumerken, dass das System nicht wärmeisoliert war und dadurch Wärme an die Umgebung während der Aufwärmzeit abgegeben wurde. Der Induktor umfasste nicht das gesamte Gefäß mit der NP Dispersion (Abb. 4.8) und durch das Eintauchen des Thermometers wurde die geringe Menge der NP Dispersion direkt abgekühlt. Demnach sind die erhaltenen Temperaturen niedriger als die tatsächlichen Temperaturen der NP Dispersion direkt nach dem Abschalten des Magnetfeldes.

## 6.8 Untersuchung der Permeabilitäten von Hybridmembranen im elektromagnetischen Feld

Der Fluss der Membran mit immobilisierten 15 nm NP wurde bei 550 kHz unter Variation der Stromstärke vermessen. Dabei war jedoch sowohl ein Flussanstieg der NP Membran, als auch der Referenzmembran zu verzeichnen. Demnach ist anzunehmen, dass die Flussänderung aus der Erwärmung des Feeds Wasser resultiert. Dieses wird mit Zunahme der Stromstärke stärker im elektromagnetischen Feld erwärmt (Kapitel 6.7). Der Fluss der NP15 Membran ist im Magnetfeld jedoch höher als der Referenzmembran. Dies liegt allerdings an der stärkeren Schaltbarkeit der NP15 Membran (Vgl. direkte Erwärmung; Abbildung 5.66). Auch bei Experimenten mit ausschließlich einer Stromstärke während des Versuches wird deutlich, dass die Erhöhung des Flusses im Magnetfeld durch die Feederwärmung und nicht durch den NP Wärmeeffekt resultiert.

Um einen stärkeren Wärmeeffekt zu erhalten, wurde die NP Menge erhöht, indem zusätzlich 40 nm NP auf die PNIPAAm Ketten einer NP15 Membran adsorbiert wurden (2,42 w/w%; Kapitel 5.10). Dafür wurden 40 nm NP verwendet, da diese die größte Wärme im Magnetfeld generieren (siehe Abb. 6.13). Der eingestellte Strom sollte nicht die Erwärmung des reinen Wasserers dominieren, sondern die Wärmegenerierung durch die NP (17,5 A, 550 kHz). Durch die eingestellten Parameter und die Erhöhung des gesamten NP Wärmeeffektes auf der Membran war eine Flusserrhöhung im Magnetfeld durch den NP Heizeffekt zu erkennen. Der Fluss der NP Membran steigt schneller und stärker an als der Fluss der Referenzmembran (126 L/m<sup>2</sup>h vs. 47 L/m<sup>2</sup>h; Abbildung 5.68). Damit wurde gezeigt, dass die Membranporen von außen, mittels eines angelegten Magnetfeldes, durch die superparamagnetischen NP ferngesteuert werden können. Um den Beitrag der NP Wärmeentwicklung zur Steuerung der Membranporen zu erhöhen, sollte die NP Menge auf der Membran erhöht werden, größere NP verwendet werden und die Frequenz und Stromeinstellung auf das Membransystem optimiert werden.

Dass die Magnetfeldfrequenz einen Einfluss auf die NP Erwärmung und somit auf die Flussänderung der Membran durch das Magnetfeld hat, wird in Abbildung 5.69 verdeutlicht. Der Fluss der NP Membran steigt bei 550 kHz deutlich schneller und stärker an als bei 280 kHz. Der Fluss der Referenzmembran steigt zwar bei 550 kHz ebenfalls schneller an als bei 280 kHz, aber insgesamt kaum stärker (Tabelle 6.6). Die Differenz des Flusses nach 20 Minuten im Magnetfeld zwischen PET\_Am\_BPN1 und M\_NP15aa\_BPN beträgt bei 280 kHz 36,1 % und bei 550 kHz 61,3 %. Dieses Ergebnis basiert auf der schnelleren Spinrotation der NP bei höheren Frequenzen und dadurch folgend der Erzeugung von mehr Wärme (Néel-Relaxation).<sup>63</sup>

Tabelle 6.6: Fluss in Abhängigkeit der Frequenz ohne und mit Magnetfeld

Membran	Fluss bei 280 kHz [L/m <sup>2</sup> h]			Fluss bei 550 kHz [L/m <sup>2</sup> h]		
	25 °C	5 Min mit H	20 Min mit H	25 °C	5 Min mit H	20 Min mit H
PET_Am_BPN1	2	7	155	3	77	150
M_NP15aa_BPN	11	20	139	9	131	391

Für weitere Messungen wurden Membranen mit 40 nm NP, die auf der gesamten Membranoberfläche immobilisiert sind, verwendet. Dabei wurde der Strom aufgrund der Ergebnisse der NP Dispersionen in Kapitel 6.7 auf 15,6 A und die Frequenz auf 745 kHz eingestellt. Bei der verwendeten Spulengeometrie wurde eine Magnetfeldstärke von 1150 A/m berechnet.<sup>125</sup> Als Referenzmembran wurde eine Membran ohne NP, die bei 25 °C und 45 °C Feedtemperatur einen ähnlichen Fluss wie die Membran mit NP hat, gewählt. Trotz des nahezu identischen Flusses beider Membranen bei 45 °C, steigt im Magnetfeld der Fluss der NP Membran wesentlich stärker an (238 L/m<sup>2</sup>h) als der Fluss der Membran ohne NP (138 L/m<sup>2</sup>h). Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass der Effekt der NP Erwärmung kombiniert mit der Wassererwärmung eine gute externe Schaltbarkeit der Membranporen im hochfrequenten Magnetfeld ermöglicht.

Der maximale Flusswert bei 45 °C wird jedoch durch beide Membranen im Magnetfeld nicht erreicht (NP Membran: 67 % vs. Referenzmembran 40 %). Da aus dem Wasserreservoir das Wasser mit einer Temperatur von 22 °C in die Membranporen nachströmt, tritt eine konvektive Kühlung ein. Je höher die Temperatur um die Membran, desto stärker öffnen sich die Poren, so dass nicht nur die Durchströmung, sondern auch die konvektive Kühlung erhöht wird. Aufgrund der konkurrierenden Wärmebildung mit der konvektiven Kühlung sollte eine leichte Schwankung der Flusskurve der NP Membran entstehen. Diese Schwankung durch die konkurrierende Wärmebildung und konvektive Kühlung wird in Langzeitflussversuchen bestätigt. Insgesamt überwiegt dennoch deutlich der Wärmebildungseffekt der NP kombiniert mit der reinen Wassererwärmung.

Der Einfluss der konvektiven Kühlung auf den Fluss des Membransystems im magnetischen Feld wurde durch Druckvariation untersucht. Mit steigendem Druck wird der Fluss durch die Membran erhöht und somit wird der Einfluss der konvektiven Kühlung stärker (Abbildung 5.71,5.72). Die Vermutung, dass die konvektive Kühlung durch eine höhere Durchströmung einen stärkeren Einfluss auf den Fluss ausübt, wurde experimentell bestätigt (Tabelle 5.35). Der NP Wärmeeffekt wird bei niedrigerem Druck, und dementsprechend einer niedrigeren konvektiven Kühlung, stärker deutlich und ist der dominierende Effekt in dem System.



## 6.9 Berechnung der erzeugten Wärme im Membranhybridsystem

Ein wichtiges Merkmal des entwickelten schaltbaren Hybridsystems ist der Betrag der erzeugten Wärme durch die NP und dessen Auswirkung auf die elegante Ventilfunktion. Abbildung 6.14 zeigt den Wasserfluss als Funktion der Temperatur.

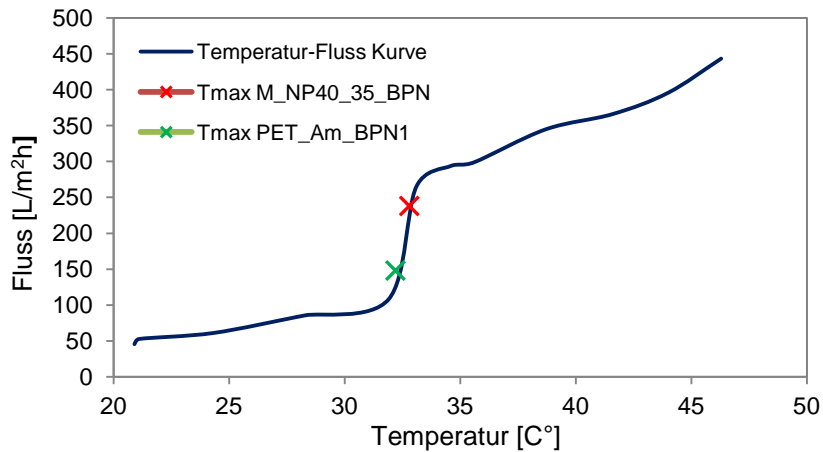


Abbildung 6.14: Fluss-Temperatur Kurve für eine mit PNIPAAm funktionalisierte Membran durch Feederwärmung bei 2100 Pa

Dabei kommt es zu einem starken Flussanstieg in einem relativ engen Bereich der LCST bei 32 – 33 °C. Durch Einbezug der Flussdaten der Messung im magnetischen Feld in Abbildung 5.70 wurde ein Temperaturunterschied von 0,5 °C zwischen der Referenzmembran und der Hybridmembran erhalten (32,4 °C von 150 L/m²h vs. 32,9 °C von 240 L/m²h). Dies veranschaulicht erneut den spezifischen Wärmeeffekt durch die immobilisierten NP. Allerdings erfahren die NP Membranen auch eine stärkere konvektive Kühlung. Dieser wichtige Einfluss der konvektiven Kühlung und der Betrag der Wärmeerzeugung der 40 nm NP auf das Membransystem wurden versucht zu berechnen.

Aus den erhaltenen Daten für die NP40 Dispersionen und der Information der NP Beladung der Membran wurde versucht den Wärmeeffekt in den Poren durch die NP und daraus die Zeit bis zum Erreichen von 32 °C in einer Pore durch das Magnetfeld quantitativ zu analysieren.

Die Anzahl der Poren einer Membran mit einem Durchmesser von 25 mm entspricht  $2,16 \cdot 10^8$  ( $N_{\text{Poren}}$ ). Die Anzahl der NP in einer Pore kann mit der Porenanzahl pro Membran, der Masse eines NP ( $m_{\text{NP}}$ ) und der gravimetrisch ermittelten Gesamtmasse der NP auf einer Membran ( $m_{\text{NP}/\text{Membr}}$ ) mit Gleichung 11 berechnet werden.

$$N_{\text{NP}/\text{Pore}} = (m_{\text{NP}/\text{Membr}} / m_{\text{NP}}) / N_{\text{Poren}} \quad (11)$$

$$m_{\text{NP}/\text{Membr}} = 0,29 \text{ mg (Kapitel 5.5.2)}$$

$$m_{\text{NP}} = 1,74 \cdot 10^{-16} \text{ g}$$

Es wurden 6786 NP pro Pore ( $N_{NP/Pore}$ ) aus der Berechnung erhalten. Die Anzahl der NP in einer 1 ml 0,25 g/L Dispersion wurde ebenfalls über  $m_{NP}$  berechnet und es wurden  $2,0 \cdot 10^{12}$  NP erhalten. Der Wärmestrom der NP Dispersion im Magnetfeld wurde mit  $\Delta T = 9,1$  K (Kapitel 5.11.1: NP40 – 1,5 Minuten; 15,6 A, 740 kHz) mittels Gleichung 12 berechnet (Daten in Tabelle 5.36). Aus  $\dot{Q}_{Disp}$  wurde der Wärmestrom der durch ein NP erzeugt wird erhalten (Gleichung 13).

$$\dot{Q}_{Disp} = (\Delta T \cdot m_{NP/Disp} \cdot c_w) / t \quad (12)$$

$$\dot{Q}_{NP} = \dot{Q}_{Disp} / N_{NP,Disp} \quad (13)$$

$m_{NP/Disp}$  = Masse der NP Dispersion (0,001 kg)  
 $c_w$  = Spezifische Wärmekapazität von H<sub>2</sub>O bei 20 °C (4182,6 J/kg K)  
 $t$  = Verbleibende Zeit im Magnetfeld (90 s)

Aus  $\dot{Q}_{NP}$  wurde mit  $N_{NP/Pore}$  der Wärmestrom in einer Membranpore ( $\dot{Q}_{Pore}$ ) berechnet. Mittels Gleichung 14 wurde die Zeit bis zum Erreichen von 32 °C ( $\Delta t$ ) in einer Membranpore unter Vernachlässigung der konvektiven Kühlung bestimmt. Wobei  $\Delta T$  10 K beträgt, da von einer Feedanfangstemperatur von 22 °C ausgegangen wird. Das Volumen einer Pore wurde über den Porendurchmesser von 630 nm und einer Porenlänge von 23  $\mu$ m auf einen Wert von  $6,86 \cdot 10^{-16}$  m<sup>3</sup> berechnet. Dieses entspricht dem Volumen von Wasser, welches sich während der Filtration in einer Pore befindet ( $m_{H2O/Pore}$ ).

$$\Delta t = (\Delta T \cdot m_{H2O/Pore} \cdot c_w) / \dot{Q}_{Pore} \quad (14)$$

Alle Berechnungen wurden ebenfalls für die Wärmeerzeugung von Wasser durchgeführt. Daraus wurde der spezifische Wärmestrom pro NP aus der Differenz des Wärmestroms von Wasser und des Wärmestroms der NP Membran gebildet. Die berechneten Wärmeströme und die Zeit bis zum Erreichen von 32 °C in einer Membranpore sind in Tabelle 5.36 zusammengefasst.

Tabelle 5.36: Durch NP40 erzeugte Wärmeströme und Zeit bis 32 °C in einer Membranpore im Magnetfeld, unter Vernachlässigung der konvektiven Kühlung, erreicht wird

	<b>NP+H<sub>2</sub>O</b>	<b>Nur H<sub>2</sub>O</b>	<b>NP</b>
$\dot{Q}_{Disp}$ (J/s)	0,70	0,25	0,42
$\dot{Q}_{NP}$ (J/s)	$3,4 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$\dot{Q}_{Pore}$ (J/s)	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
$\Delta t$ bis 32 °C (s)	12	34	20

Aus der Tabelle 5.36 geht hervor, dass die Wärmeerzeugung in einer Membranpore durch die NP ( $1,4 \cdot 10^{-9}$  J/s) ungefähr doppelt so hoch ist wie die des reinen Wassers ( $8,4 \cdot 10^{-10}$  J/s). Die größte Wärmeentwicklung von  $2,3 \cdot 10^{-9}$  J/s wird durch die Kombination von Wasser mit NP erhalten. Daraus resultieren 12 s bis zum Erreichen von 32 °C in der Membranpore. Dies ist fast doppelt so schnell wie die Zeit bis zum Erreichen von 32 °C nur durch NP (20 s) und drei Mal so schnell wie durch reines Wasser (34 s). Insgesamt ist die unspezifische Wassererwärmung als Vorteil für die Schaltbarkeit der Membranporen anzusehen. Durch Kombination der spezifischen NP Wärmeerzeugung und der unspezifischen Wassererwärmung ist die Zeit bis zum Erreichen von 32 °C in der Pore am geringsten und somit der Schalteffekt der Poren für dieses System kürzer als nur durch die NP Wärmebildung.

Die tatsächliche Zeit bis zur PNIPAAm Kollabierung ist jedoch in den Flussexperimenten deutlich länger als die berechneten Werte wiedergeben (Abbildung 5.73). So kommt es erst nach 9 Minuten angelegtem Magnetfeld zur Flusserhöhung der Membran mit NP und nach 16 Minuten zur Flusserhöhung der Referenzmembran. Diese enorme Verzögerung der Wärmebildung der NP kommt dadurch zustande, dass das Wasservolumen in der Messzelle um ein vielfaches höher (1 ml) als das zur Berechnung verwendete Porenvolumen ( $1,48 \cdot 10^{-4}$  ml) ist. Anzumerken ist, dass die Strukturänderung von PNIPAAm in einem Bereich von 100 nm Schichtdicke innerhalb weniger Mikrosekunden auf den Temperaturstimulus reagiert.<sup>126</sup>

Die konvektive Kühlung übt einen starken Einfluss auf die Schaltung des Hybridmembransystems aus und wird Folgend berechnet. Die konvektive Kühlung ( $\dot{Q}_{\text{Conv/Pore}}$ ) wurde mit der Gleichung 15 abgeschätzt. Dafür wurde der Massenstrom durch eine Pore ( $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O/Pore}} = 1,82 \cdot 10^{-14}$  Kg/s) aus den gemessenen Wasserflüssen und der Anzahl der Poren pro Membran berechnet.

$$\dot{Q}_{\text{Conv/Pore}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O/Pore}} * c_{\text{wH}_2\text{O}} * \Delta T \quad (15)$$

$\Delta T$  = Temperaturdifferenz zwischen Feed und Pore (K)

In Tabelle 5.37 sind die Ergebnisse des konvektiven Wärmestroms direkt nach dem Einschalten des Magnetfeldes und bei 32 °C in der Membranpore zusammengefasst. Die Feedtemperatur beträgt 22 °C.

Tabelle 5.37: Konvektiver Wärmestrom in der Membranpore und deren Verhältnis zum Wärmestrom in der Pore mit NP+H<sub>2</sub>O: 41 L/m<sup>2</sup>h; H<sub>2</sub>O: 54 L/m<sup>2</sup>h (aus Abbildung 5.70)

	NP+H <sub>2</sub> O	Nur H <sub>2</sub> O	NP
$\dot{Q}_{\text{Pore}} \text{ (J/s)}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
$\dot{Q}_{\text{Conv,Pore}} \text{ (J/s), } \Delta T = 1 \text{ K}$	$7,6 \cdot 10^{-11}$	$9,5 \cdot 10^{-11}$	$7,6 \cdot 10^{-11}$
→ ratio $\dot{Q}_{\text{Pore}} / \dot{Q}_{\text{Conv/Pore}}$	30,0	8,9	19,0
$\dot{Q}_{\text{Conv,Pore}} \text{ (J/s), } \Delta T = 10 \text{ K}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$
→ ratio $\dot{Q}_{\text{Pore}} / \dot{Q}_{\text{Conv/Pore}}$	0,52	0,15	0,33

Die konvektive Kühlung ist im Vergleich zum Wärmestrom in der Membranpore durch Wasser, NP und deren Kombination direkt nach dem Anschalten des Magnetfeldes sehr gering (NP+H<sub>2</sub>O: ratio = 30). Bei einer Temperatur von 32 °C in der Pore nimmt der Einfluss der konvektiven Kühlung auf das System um etwa 192 % zu (NP+H<sub>2</sub>O: ratio = 0,52). Weiterhin wurde herausgearbeitet, dass die konvektive Kühlung auf das Membransystem direkt nach dem Einschalten des Magnetfeldes einen geringen Einfluss von 3 % auf die Kombination von NP und Wasser hat. Bei einer Temperatur von 32 °C in der Pore nimmt der Einfluss der konvektiven Kühlung allerdings erheblich zu (191 %; Tabelle 5.37). Die Verzögerung des tatsächlichen Flussanstiegs im Magnetfeld ist damit nur zum Teil erklärt, da diese wesentlich höher als die berechnete Zeit zur Porengrößenänderung der Membran ist.

Zur Abweichung der Abschätzung des Wärmestroms und der konvektiven Kühlung trägt die Annahme der Porengeometrie nach der Kernspurmembran Modellvorstellung und die immobilisierten NP pro Pore bei. Zum anderen ist die Abschätzung des Wärmestroms pro NP aus der NP Dispersion nicht direkt auf das Membransystem übertragbar, da für beide Systeme unterschiedliche Induktorgeometrien verwendet wurden (siehe Abb. 4.8) und demnach unterschiedliche Magnetfelder und die Entfernung der NP zum Induktor resultieren. Angemerkt werden muss, dass ebenfalls keine hinreichende Wärmeisolation der Messzelle besteht. Weiterhin muss beachtet werden, dass die unspezifische Wassererwärmung auch vor und nach der Membran erfolgen kann. Außerdem entspricht die Annahme, dass keine axialen und radialen Temperaturgradienten in der Membranpore vorhanden sind, nicht der Realität.

Die Schaltbarkeit der Hybridmembran durch PNIPAAm und durch ein hochfrequentes magnetisches Feld wurde durch Flussmessungen bewiesen. Dabei trägt die unspezifische Wassererwärmung als Vorteil zur eleganten Ventilfunktion in einem externen hochfrequenten magnetischen Feld bei. Die Porengröße des Systems lässt sich durch die zusätzliche Wassererwärmung zur Wärmegenerierung durch die NP schneller und effektiver kontrollieren.

## 7 Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit sollten durch ein angelegtes hochfrequentes magnetisches Feld extern gesteuerte Hybridmembranen entwickelt werden. Dafür wurden Eisenoxidnanopartikel gewählt, welche einen superparamagnetischen Charakter in Abhängigkeit der Materialgröße, sowie der eingestellten Magnetfeldfrequenz aufweisen. Durch Spinrotation erzeugen diese im hochfrequenten magnetischen Wechselfeld Wärme.

Als weitere Komponente für das von außen steuerbare Membransystem wurde das temperatur-responsive Polymer PNIPAAm gewählt, welches in Abhängigkeit der Temperatur die Struktur und dementsprechend sprunghaft seine Eigenschaften ändert. Als Basis diente eine PET MF Kernspurmembraan, welche durch gleich große zylindrische Poren, eine gleichmäßige Porenverteilung und geringe Porosität, eine gleichmäßige NP Immobilisierung und PNIPAAm Funktionalisierung auf der Membran erleichtert, sowie einfache quantitative Charakterisierungen ermöglicht.

Die NP unterschiedlicher Größen (15 nm, 25 nm, 40 nm) konnten durch Zugabe von NaCl zur NP Dispersion während des Immobilisierungsprozesses auf Membranen eines Porendurchmessers von 651 nm erfolgreich auf der äußeren Membranoberfläche und homogen in der gesamten Porenstruktur immobilisiert werden. Für die unterschiedlichen NP Größen wurden unterschiedliche NaCl Konzentrationen verwendet, wobei festgestellt wurde, dass mit steigender NP Größe eine geringere NaCl Konzentration für eine erfolgreiche Immobilisierung benötigt wurde. Die NP konnten sowohl problemlos in 651 nm große Poren, als auch in 1501 nm große Poren immobilisiert werden, wobei in beiden Fällen die gleiche NaCl Konzentration (35 mmol/L) eingesetzt wurde. Da die 40 nm NP in kleinere Poren von 120 nm und 151 nm Durchmesser nicht durch einfaches Einlegen der Membran in die NP Dispersion mit NaCl immobilisiert werden konnten, wurde als äußerer Zwang die Filtration der NP Dispersion bei den kleineren Membranporengrößen verwendet. Dabei konnten die NP nicht nur auf der äußeren Membranoberfläche, sondern auch auf der inneren Membranoberfläche der Membran mit einer Porengröße von 151 nm immobilisiert werden. Die Immobilisierung der 40 nm NP in die 120 nm großen Poren blieb aufgrund der geringen Porengröße in Relation zu der Partikelgröße erfolglos.

Die NP Immobilisierung erfolgte innerhalb eines Schrittes als homogen und monolagig. Um mehrere NP Schichten aufzubringen wurde auf die erste NP Schicht TEPA über eine Peptidbindung kovalent gebunden oder Elektrolytpolymere elektrostatisch adsorbiert. Auf diese Schichten konnte eine weitere NP Schicht immobilisiert und somit die NP Menge auf

einer Membran erhöht werden. Zur Erhöhung der NP Menge auf einer Membran konnte die „layer by layer Technk“ als gut funktionierende Methode verwendet werden.

Die Funktionalisierung mit PNIPAAm durch photo-initiiertes „grafting from“ der NP Membranen gestaltete sich zunächst aufgrund der spezifischen NP Eigenschaften als schwierig. So konnten die NP Membranen nicht mit demselben Initiator wie die Membranen ohne NP mit PNIPAAm funktionalisiert werden. Neben Problemen den Initiator BPN auf die NP Oberfläche zu adsorbieren und Abstraktionstellen zur Startradikalgenerierung bereitzustellen, wurde angenommen, dass durch die NP und damit durch die Änderung der Membranfarbe von weiß nach braun die Energie der UV Strahlung, die die Membranoberfläche erreicht, reduziert wurde. Somit konnte keine effektive Radikalgenerierung durch den Initiator hervorgerufen werden. Da durch die TEPA- und die Polyelektrolytschichten auf der NP Membranoberfläche diese Probleme nicht behoben werden konnten, wurde anstelle des Initiators BPN ein kationischer Makroinitiator verwendet. Die Adsorption des Makroinitiators auf die NP Membranoberfläche erfolgte problemlos und folgend war die Polymerisation von PNIPAAm auf der NP Membranoberfläche möglich. Mit Hilfe des Makroinitiators wurden Hybridmembranen bestehend aus superparamagnetischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP und dem temperatur-responsiven Polymer PNIPAAm hergestellt und eine gute Schaltbarkeit durch Temperaturänderung des Feeds über die LCST von PNIPAAm erhalten

Im Anschluss wurde die externe Steuerung der Membranporen in einem hochfrequenten Magnetfeld getestet. Da die 40 nm NP mehr Wärme als die 15 nm und 25 nm NP generieren, konnte die Schaltbarkeit der Membranen mit den größeren immobilisierten NP durch ein äußeres angelegtes Magnetfeld nachgewiesen werden. Da die Wärmeerzeugung der NP durch schnellere Spinrotation bei höheren Frequenzen zunimmt, wurde die höchstmögliche Frequenz des Magnetfeldgenerators von 740 kHz eingestellt. Neben der Wärmeerzeugung der NP wurde durch Induktion auch eine Erwärmung des Feeds, welches in den Messungen Wasser war, festgestellt. Diese trägt zur schnelleren und intensiveren Wärmeerzeugung in den Poren bei und wird deswegen als Vorteil für die externe Schaltbarkeit des Membransystems angesehen. Es konnte durch externe Steuerung eine effektive, lokale Schaltbarkeit der Membran hervorgerufen werden, jedoch wurde durch konvektive Kühlung nicht der maximale Schalteffekt wie durch direkte Feederwärmung erhalten.

Der Einfluss der konvektiven Kühlung sollte im Weiteren noch genauer untersucht werden. Dafür sollten Experimente mit unterschiedlichen Feedtemperaturen gemacht werden. Um eine stärkere Wärmebildung der NP zu erhalten, sollten zum einen größere NP auf ihren Wärmeeffekt getestet werden und zum anderen höhere Frequenzen für das

Wechselmagnetfeld eingestellt werden. Dies war mit dem in dieser Arbeit verwendeten Magnetfeldgenerator nicht möglich. Weiterhin sollten weitere Eisennanopartikel mit anderer Eisenzusammensetzung und anderen Schalen zur Stabilisierung hinsichtlich der Wärmeerzeugung getestet werden. Abhängig von der Partikelzusammensetzung, also  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , und der äußeren Schalen, ist das magnetische Moment der NP unterschiedlich groß. Bei größerem magnetischen Moment ist die Wärmeerzeugung der NP größer. Ebenso können die Schalen um den Eisenkern Einfluss auf das magnetische Moment nehmen und in Abhängigkeit der verwendeten Elemente und Moleküle das magnetische Moment reduzieren oder erhöhen. Da die Reproduzierbarkeit der Funktionalisierung mit PNIPAAm Probleme bereitete, sollte die NP durch andere Polymerisationsmethoden, wie z.B. durch die kontrolliert lebende „Atom Transfer Radical Polymerisation“ funktionalisiert werden. Ebenso kann das Hybridmembransystem auf weitere Membrantypen erweitert werden, z.B. Einbettung der NP in ein PNIPAAm Gel, welches direkt in den Membranenporen funktionalisiert wird.<sup>31</sup> Außerdem kann eine Ausweitung des Systems auf andere Membrantypen z.B. in dichte Membranen durch Einbettung der NP in die Membranstruktur, erfolgen.

## 8 Literatur

1. Schomäcker, R.; Schmidt, A.; Frank, B., *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77*, 549-558.
2. Dittmeyer, R.; Svajda, K.; Reif, M., *Topics in Catalysis* **2004**, *29*, 3-27.
3. Ulbricht, M., *Polymer* **2006**, *47*, 2217-2262.
4. Klabunde, K. J., *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley-Interscience: New York, 2001.
5. Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F., *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 1242-1266.
6. Krishnan, K. M., *IEEE Transactions on Magnetism* **2010**, *46*, 2523-2558.
7. Zhang, L.; Dong, W.-F.; Sun, H.-B., *Nanoscale* **2013**, *5*, 7664-7684.
8. Mohr, R.; Kratz, K.; Weigel, T.; Lucka-Gabor, M.; Moneke, M.; Lendlein, A., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 3540-3545.
9. Vialle, G.; Di Prima, M.; Hocking, E.; Gall, K.; Garmestani, H.; Sanderson, T.; Arzberger, S., *Smart Materials and Structures* **2009**, *18*, 1-10.
10. Frauenhofer, M.; Dilger, K.; Böhm, S., *Innovative CFK-Fertigungsverfahren TU Braunschweig* **2008**, 337-339.
11. Hartwig, A.; Lühring, A.; Trautmann, J., *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *29*, 363-379.
12. Melin, T.; Rautenbach, R., *Membranverfahren*, Springer Verlag: Heidelberg, **2007**; 3. Auflage
13. Baker, R. W., *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, **2004**; 2. Auflage
14. Ohlrogge, K.; Ebert, K., *Membranen*, Wiley VCH: Weinheim, **2006**.
15. Vanherck, K.; Hermans, S.; Verbiest, T.; Vankelecom, I., *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 6079-6087.
16. Vanherck, K.; Vankelecom, I.; Verbiest, T., *Journal of Membrane Science* **2011**, *373*, 5-13.
17. Himstedt, H. H.; Yang, Q.; Dasi, L. P.; Qian, X.; Wickramasinghe, R. S.; Ulbricht, M., *Langmuir* **2011**, *27*, 5574-5581.
18. Yang, Q.; Himstedt, H. H.; Ulbricht, M.; Qian, X.; Wickramasinghe, R. S., *Journal of Membrane Science* **2013**, *430*, 70-78.
19. Himstedt, H. H.; Yang, Q.; Qian, X.; Wickramasinghe, R. S.; Ulbricht, M., *Journal of Membrane Science* **2012**, *423-424*, 257-266.
20. Hoare, T.; Timko, B. P.; Santamaria, J., *Nano Letters* **2011**, *11*, 1395-1400.
21. Pirmoradi, F.; Cheng, L.; Chiao, M., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2010**, *20*, 1-7.
22. Lecommandoux, S.; Sandre, O.; Chécot, F.; Perzynski, R., *Progress in Solid State Chemistry* **2006**, *34*, 171-179.
23. Ju, X.; Wei, J.; Xie, R.; Chu, L., *CN102258498 A20111130*, "Intelligent drug delivery carrier with adjustable release and mass transfer rate and its preparation", 2011.
24. Amstad, E.; J., K.; Müller, E.; Schweizer, T.; Textor, M., *Nano Letters*, **2011**; *11*, 1664-1670.
25. Hoare, T.; Santamaria, J.; Goya, G. F.; *Nano Letters* **2009**, *9*, 3651-3657.
26. Geismann, C.; Ulbricht, M., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 268-281.
27. Peeva, P. D.; Pieper, T.; Ulbricht, M., *Journal of Membrane Science* **2010**, *362*, 560-568.
28. Guo, H.; Ulbricht, M., *Journal of Membrane Science* **2010**, *349*, 312-320.



29. Pinnau, I.; Freeman, B. D., *American Chemical Society* **2000**, 1-22.
30. Hicke, H. G.; Lehmann, I.; Malsch, G.; Ulbricht, M.; Becker, *Journal of Membrane Science* **2002**, *198*, 187-196.
31. Adrus, N.; Ulbricht, M., *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 3088–3098.
32. Friebe, A.; Ulbricht, M., *Macromolecules* **2009**, *42*, 1838-1848.
33. Desai, N. P.; Hubell, J. A., *Biomaterials* **1991**, 144-153.
34. Bruening, M. L.; Sullivan, D. M., *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 3832-3837.
35. Bhattacharjee, S.; Dong, J.; Ma, Y.; Hovde, S.; Geiger, J. H.; Baker, G. L.; Bruening, M. L., *Langmuir* **2012**, *28*, 6885-6892.
36. Yang, Q.; Xu, Z. K.; Dai, Z. W., *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 3050-3058.
37. Meng, T.; Xie, R.; Chen, Y.-C.; Cheng, C.-J.; Li, P.-F.; Ju, X.-J.; Chu, L.-Y., *Journal of Membrane Science* **2010**, *349*, 258-267.
38. Gajda, A., *Masterarbeit*, Essen, **2010**.
39. Pieracci, J.; Crivello, J. V.; Belfort, G., *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 256-265.
40. Schwark, S., *Dissertation*, Essen, **2013**.
41. Wöhrle, D.; Tausch, M. W.; Stohrer, W., *Photochemie*, Wiley-VCH: Weinheim, **1998**;  
1. Auflage
42. Becker, H. G., *Einführung in die Photochemie*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1983; 2.  
Auflage
43. Geismann, C., *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2007**.
44. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K., *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
45. Hoffman, A. S., *Macromolecular Symposium* **1995**, *98*, 645-664.
46. Ista, L. K.; Perez-Luna, V. H.; Lopez, G. P., *Applied and Environmental Microbiology* **1999**, *65*,  
1603-1609.
47. Shibayama, M.; Tanaka, T., *Advanced Polymer Science* **1993**, *109*, 1-62.
48. Wandera, D.; Wickramasinghe, S. R.; Husson, R. M., *Journal of Membrane Science* **2010**,  
*357*, 6-35.
49. Geismann, C.; Yaroshchuk, A.; Ulbricht, M., *Langmuir* **2006**, *23*, 76-83.
50. Friebe, A.; Ulbricht, M., *Langmuir* **2007**, *23*, 10316-10322.
51. Yang, Q.; Adrus, N.; Tomicki, F.; Ulbricht, M., *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*.
52. Huber, D. L., *Small* **2005**, *1*, 482-501.
53. Schmid, G., *Nanoparticles*, WILEY-VCH, Weinheim, **2010**.
54. Dittmeyer, R.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E., *Chemische Technik*. WILEY-VCH, **2003**; Band 2.
55. Amendola, V.; Meneghetti, M., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 3805–3821.
56. Hahn, A.; Barcikowski, S.; Chikov, B., *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* **2008**, *3*, 73-77.
57. Barcikowski, S.; Compagnini, G., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 3022-3026.
58. Dörfler, H. D., *Grenzflächen und kolloid-disperse systeme*. Springer, Berlin, **2002**.
59. Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. V.; Muller, R. N., *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2064–2110.
60. Grote, C.; Cheema, T. A.; Garnweitner, G., *Langmuir* **2012**, *28*, 14395–14404.

61. Lourenco, C.; Teixeira, M.; Simoes, S.; Gaspar, R., *International Journal of Pharmaceutics* **1996**, *128*, 1-12.
62. Neuberger, T.; Schöpf, B.; Hofmann, H.; Hofmann, M.; von Rechenberg, B., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, *293*, 483-496.
63. Kötitz, R.; Weitschies, W.; Trahms, L.; Semmler, W., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, *201*, 102-104.
64. Schmidt, A., *Colloid and Polymer Science* **2007**, *285*, 953-966.
65. Kalambur, V. S.; Han, B.; Hammer, B. E.; Shield, T. W.; Bischof, J. C., *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1221-1233.
66. Weigel, T., *Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, München, **2009**.
67. Lendlein, A.; Langer, R., *Science* **2002**, *296*, 1673-1676.
68. Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J., *J. Phy. D. Appl.* **2003**, *36*, R167-R181.
69. Stoldt, R. C.; Larse, B. A.; Hurst, K. M.; Ashurst, R. W., *Journal of Material Research* **2012**, *27*, 1846-1852.
70. Kievit, F. M.; Zhang, M., *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 853-862.
71. Bakoglidis, K. D.; Simeonidis, K.; Sakellari, D.; Stefanou, G.; Angelakeris, M., *IEEE Transactions on Magnetics* **2012**, *48*, 1320-1323.
72. Hu, S.-H.; Liu, T.-Y.; Liu, D.-M.; Chen, S.-Y., *Macromolecules* **2007**, *40*, 6786-6788.
73. Yuan, Q.; Venkatasubramanian, R.; Hein, S.; Misra, R. D. K., *Acta Biomaterialia* **2008**, *4*, 1024-1037.
74. Ruiz-Hernández, E.; Baeza, A.; Vallet-Regí, M. A., *ACS Nano* **2011**, *5*, 1259-1266.
75. Lu, A.-H.; Schmidt, W.; Matoussevitch, N.; Bönnemann, H.; Spliethoff, B.; Tesche, B.; Bill, E.; Kiefer, W.; Schüth, F., *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 4403-4406.
76. Lu, A.-H.; Li, W.; Kiefer, A.; Schmidt, W.; Bill, E.; Fink, G.; Schüth, F., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8616-8617.
77. Yang, J.; Gunn, J.; Dave, S. R.; Zhang, M.; Wang, Y. A.; Gao, X., *Analyst* **2008**, *133* (2), 154-160.
78. Itoh, T.; Hall, H. K., *Macromolecules* **1990**, *23* (22), 4879-4881.
79. Hassoon, S.; Sarker, A.; Polykarpov, A. Y.; Rodgers, M. A. J.; Neckers, D. C., *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (30), 12386-12393.
80. Schwark, S.; Ulbricht, M., *European Polymer Journal* **2012**, *48* (11), 1914-1922.
81. Lei, J.; Ulbricht, M., *Journal of Membrane Science* **2014**, *455*, 207-218.
82. <http://www.hielscher.com/ultraschall/disperse.htm>, Hielscher. [Zitat von Februar.2014].
83. Firma Fritsch, Manual Book, **2012**.
84. Fulghum, T. M.; Estillore, N. C.; Vo, C.-D.; Armes, S. P.; Advincula, R. C., *Macromolecules* **2007**, *41*, 429-435.
85. Ahmad, H., *Journal of Macromolecular Science Part A* **1982**, *17*, 586-600.
86. Schwedt, G., *Analytische Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
87. Zetasizes Nano Series, *User Manual* **2005**.
88. Schwunger, M. J., *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Stuttgart, **1996**.

89. Elias, H. G., *Macromolecules*, Weinheim, **2005**.
90. Elimelech, M.; Chen, W. H.; Waypa, J. J., *Desalination* **1994**; 95, 269-286.
91. SurPASS, *Instruction Manual*, Anton Paar, **2009**.
92. Möckel, D.; Stauder, E.; Dal-Cin, M., *Journal of Membrane Science* **1998**, 145, 211-222.
93. Huang, Y. M.; Shao, P.; Feng, X., *AIChE Journal* **2004**, 50, 557-565.
94. Shao, P.; Huang, R. Y. M.; Feng, X.; Anderson, W. A. J., 50, 2004, 557, *AIChE Journal* **2004**, 50, 557-565.
95. Jena, A.; Gupta, K., *Fluid Particle Separation Journal* **2002**, 4, 227-241.
96. Coulter Electronics Inc., *Produkt handbuch*, Miami, **1998**.
97. Atkins, P. W.; De Paula, J., *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; 4. Auflage.
98. Bergbreiter, D. E., *Progress in Polymer Science* **1994**, 19, 529-560.
99. Fleger, S. L.; Heckman, J. W.; Klomparens, K. L., *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.
100. Oura, K.; Lifshits, V. G.; Saranain, A. A.; Zotov, A. V.; Katayama, M., *Surface Science*. Springer, Berlin Heidelberg, **2003**.
101. [www.OceanNanoTech.com](http://www.OceanNanoTech.com), *data sheet*, **2014**.
102. Nelsen, J., *Bachelor Arbeit*. Essen, **2011**.
103. Kirstein, K., *Bachelor Arbeit*. Essen, **2014**.
104. Evdoshenko, K., *Bachelor Arbeit*. Essen, **2012**.
105. Pacull, J.; Gonçalves, S.; Delgado, Á. V.; Durán, J. D. G.; Jiménez, M. A. L., *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 337, 254-259.
106. Rodrigues, J.; Rio, E.; Bobroff, J.; Langevin, D.; Drenckhan, W., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 384, 408 - 416.
107. Nador, F.; Volpe, M.; Alonso, F.; Feldhoff, A.; Kirschning, A.; Radivoy, G., *Applied Catalysis A: General* **2013**, 455, 39-45.
108. Duan, H.; Kuang, M.; Wang, X.; Wang, Y. A.; Mao, H.; Nie, S., *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 8127-8131.
109. Yang, L.; Peng, X.-H.; Wang, Y. A.; Wang, X.; Cao, Z.; Ni, C.; Karna, P.; Zhang, X.; Wood, W. C.; Gao, X.; Nie, S.; Mao, H., *Clinical Cancer Research* **2009**, 15, 4722-4732.
110. Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Jiang, L.; Zhu, D., *Advanced Materials* **2002**, 14, 1857-1860.
111. Yaroshchuk, A.; Zhukova, O.; Ulbricht, M.; Ribitsch, V., *Langmuir* **2005**, 21, 6872-6882.
112. Yaroshchuk, A., *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, 168, 278-291.
113. Hicke, H.-G.; Becker, M.; Paulke, B.-R.; Ulbricht, M., *Journal of Membrane Science* **2006**, 282, 413-422.
114. Brückner, R. R., Heidelberg, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
115. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, **1996**, 2nd edition.
116. Ventura, M. G.; Krasilnikova, D.; Silva, T.; Marques, C.; Silva, R. C.; Parola, A. J.; Pires de Matos, A., *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, 279, 80-88.

- 
117. Ulbricht, M.; Oechel, A.; Lehmann, C.; Tomaschewski, G.; Hicke, H.-G., *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, *55*, 1707-1723.
118. Israelachvili, J., *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, London, **2011**; 3rd edition.
119. Yang, Q.; Ulbricht, M., *Macromolecules* **2011**, *44*, 1303-1310.
120. Tomicki, F.; Krix, D.; Nienhaus, H.; Ulbricht, M., *Journal of Membrane Science* **2011**, *377*, 124-133.
121. Ueno, S.; Iwasaka, M., *Journal of Applied Physics* **1994**, *75*, 7177-7179.
122. Grundas, S., *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*. InTech, Rijeka, **2011**.
123. Chalkidou, A.; Simeonidis, K.; Angelakeris, M.; Samaras, T.; Martinez-Boubeta, C.; Balcells, L.; Papazisis, K.; Dendrinou-Samara, C.; Kalogirou, O., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2011**, *323*, 775-780.
124. Paya, B., *Przeglod Electroniczny*, **2008**; *84*, 129-133.
125. Erni, D.; Schäfer, D., *Persönliche Mitteilung*, Universität Duisburg-Essen, **2013**.
126. Naini, C. A.; Franzka, S.; Frost, S.; Ulbricht, M.; Hartmann, N., *Angewandte Chemie* **2011**, *50*, 4513-4516.

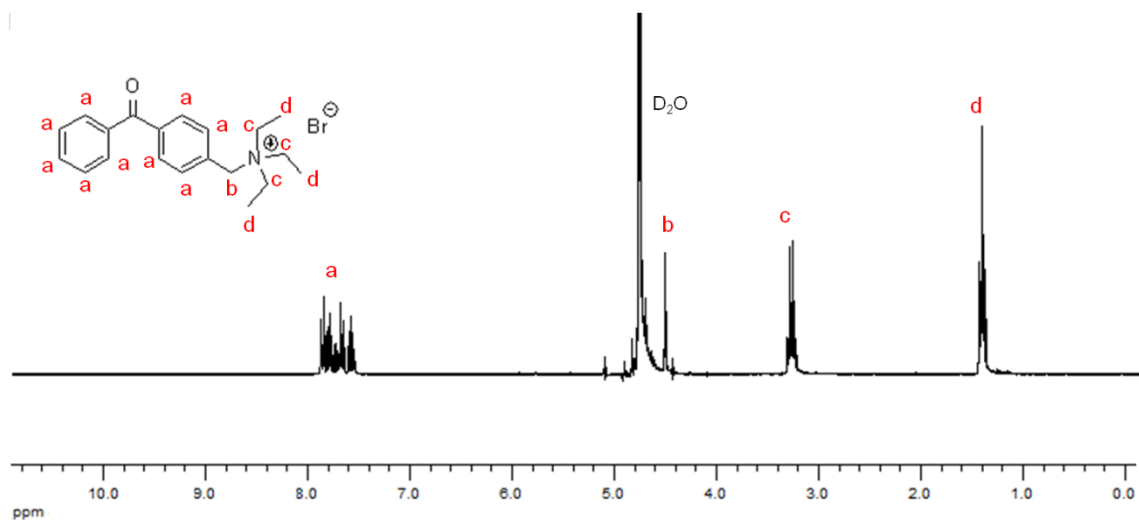
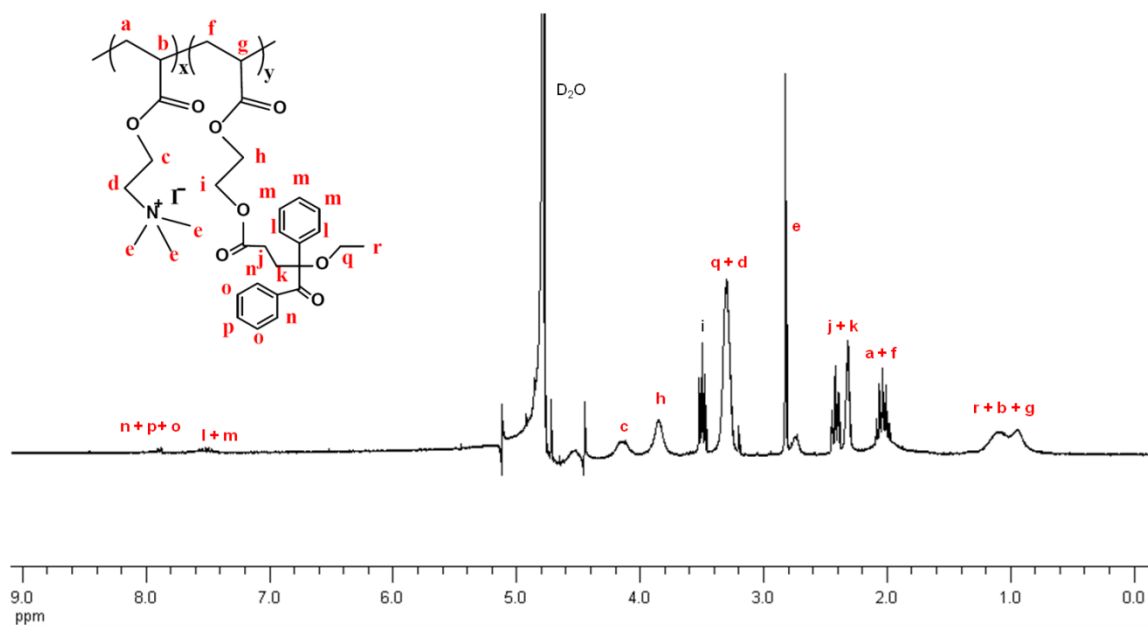
## 9 Anhang

### 9.1 Liste der verwendeten Chemikalien

<i>d</i> -Aceton, >99,5 %	Fluka
Azoisobutyronitril, 98 %	Sigma Aldrich
Benzoinethylether, 97 %	Sigma Aldrich
Benzophenon, 99 %	Sigma Aldrich
Benzophenoncarbonsäure, 99 %	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Bromsuccinimid, 99 %	Sigma Aldrich
Chloroform, p.a.	Acros Organics
<i>d</i> -Chloroform	Sigma Aldrich
Diethylether, > 99 %	Sigma Aldrich
<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid, 99 %	Fluka
2-Dimethylamino-ethyl methacrylat	Acros Organics
Dimethylformamid, p.a.	VWR
Dimethylsulfoxid, 99,9 %	Sigma Aldrich
Essigsäureethylester, 99,9 %	Sigma Aldrich
Ethanol, p.a.	VWR
Ethylacrylat	Sigma Aldrich
1-Ethyl-3-(3-di)carbodiimid, > 98 %	Fluka
Galwick	Porous Materials Inc.
<i>n</i> -Hexan, p.a.	Sigma-Aldrich
Hydroxybenzotriazol, > 97 %	Sigma Aldrich
2-Hydroxyethyl methacrylat, 97 %	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Hydroxysuccinimid, 98 %	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Isopropylacrylamid, 99 %	Acros Organics
Kaliumhydroxid	AnalaR NORMAPUR
Kaliumpermanganat, > 99 %	Fluka
MagSilica (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NP)	Evonik
Methanol, HPLC Grade	Fisher Chemical
4-Methylbenzophenon	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon, > 95 %	Merck
Natriumchlorid	AnalaR NORMAPUR
Natriumhydroxid	AnalaR NORMAPUR
Polyacrylsäure, M <sub>n</sub> = 239,300	Fluka
Polyallylamin, M <sub>w</sub> = 15000	Sigma Aldrich
Polyethylenterephthalat-Kernspurmembranen	Oxyphen

Salzsäure, 37 %	Sigma Aldrich
SHP (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NP)	Ocean NanoTech
Schwefelsäure, > 95 %	Fisher Scientific
Tetrachlorkohlenstoff, 99 %	Sigma Aldrich
Tetraethylenpentamin	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran, p.a.	Acros Organics
Toluol	Acros Organics
<i>d</i> -Wasser	Sigma Aldrich

## 9.2 Spektren und Rasterelektronenspektroskopie Aufnahmen

Abbildung 9.1: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von BPNAbbildung 9.2: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von BEE-TH

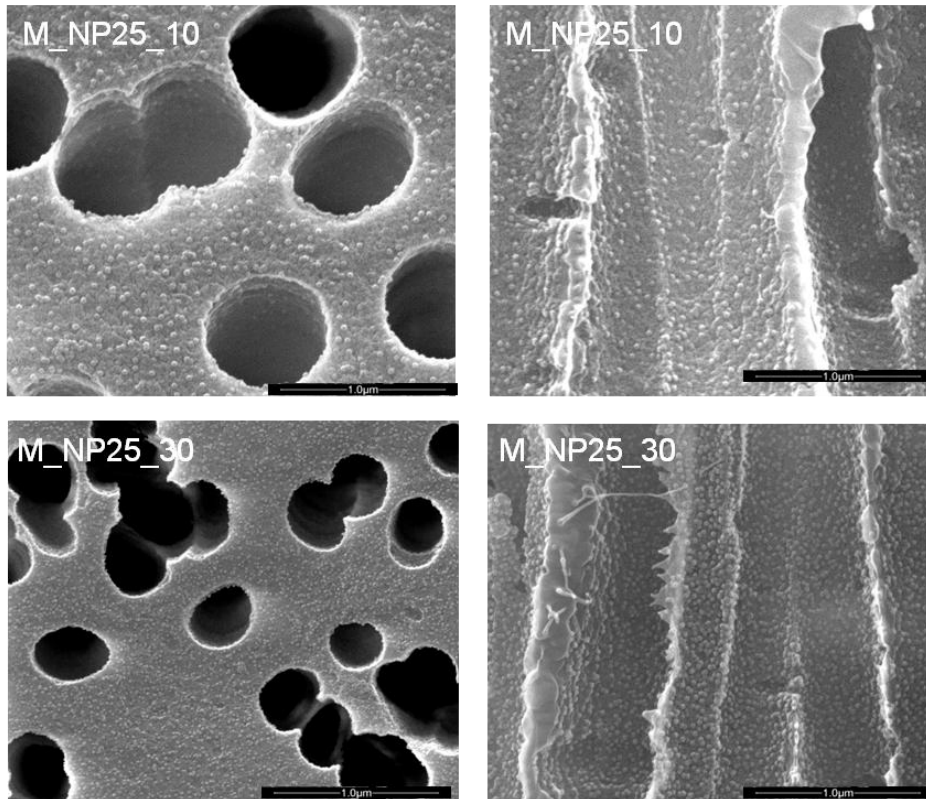


Abbildung 9.3: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 25 nm NP bei 10 mmol/L und 30 mmol/L NaCl (Vergrößerung: 100000x)

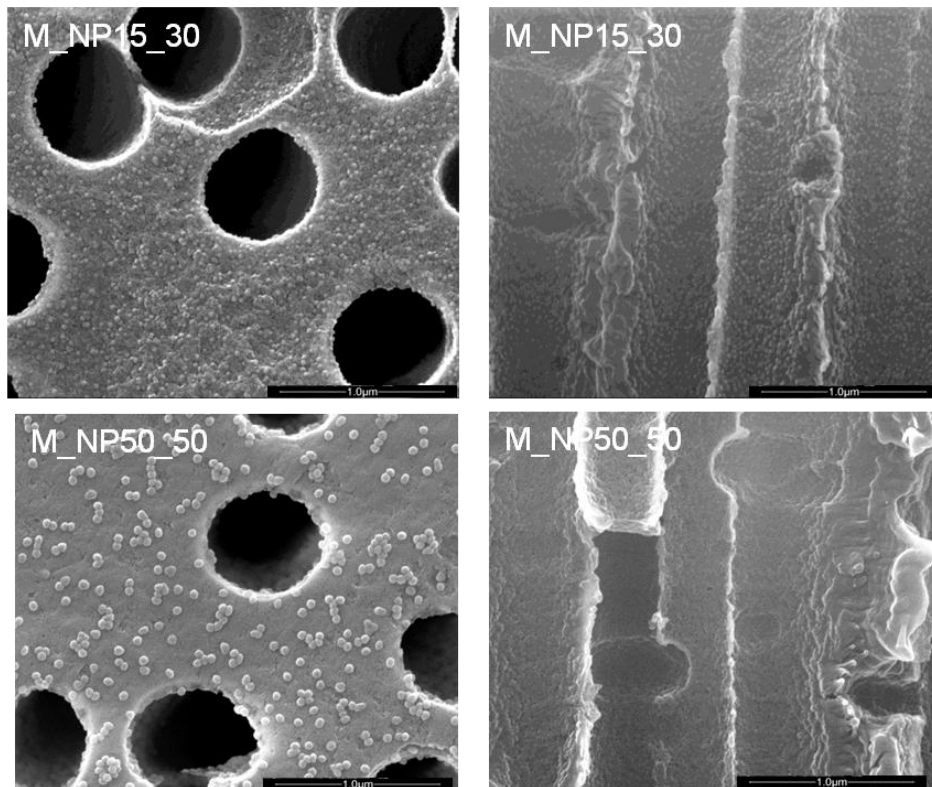


Abbildung 9.4: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 15 nm und 50 nm NP bei 30 mmol/L und 50 mmol/L NaCl (Vergrößerung: 100000x)



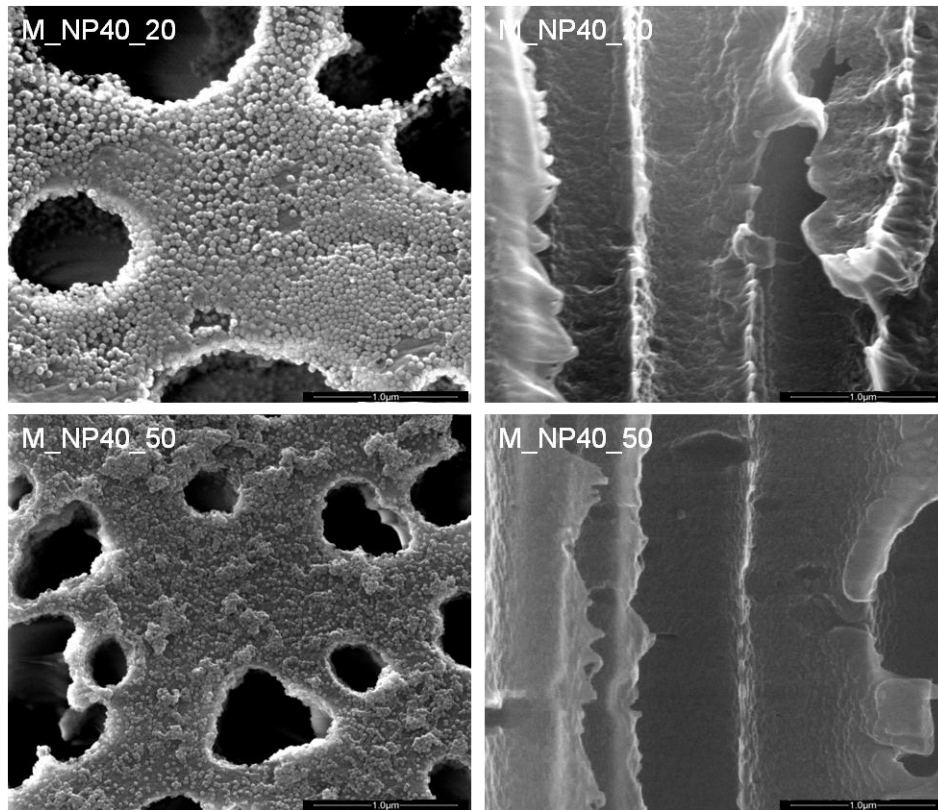


Abbildung 9.5: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 40 nm NP bei 20 mmol/L und 50 mmol/L NaCl (Vergrößerung: 100000x)

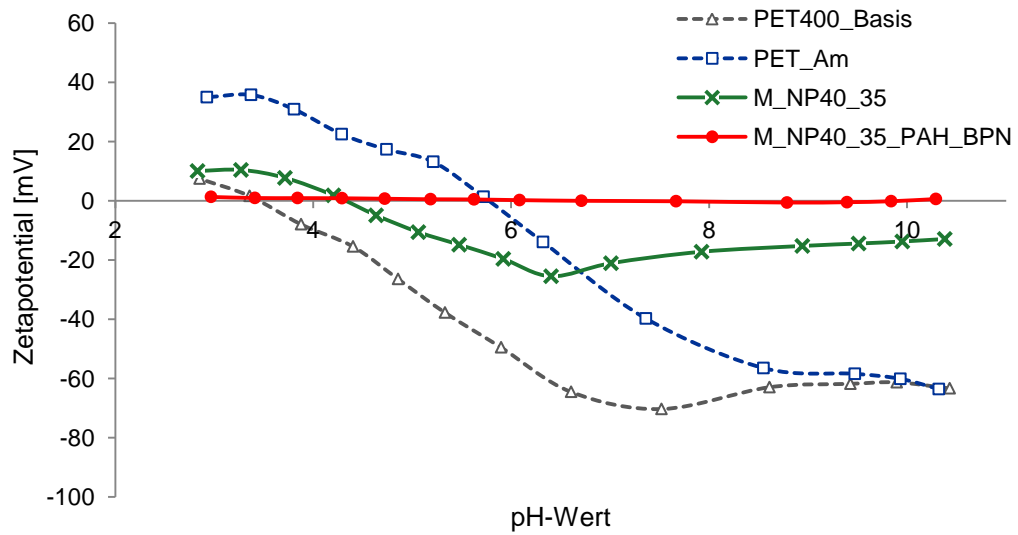


Abbildung 9.6: Transmembranes Zetapotential der M\_NP40\_35\_PAH\_BPN Membran

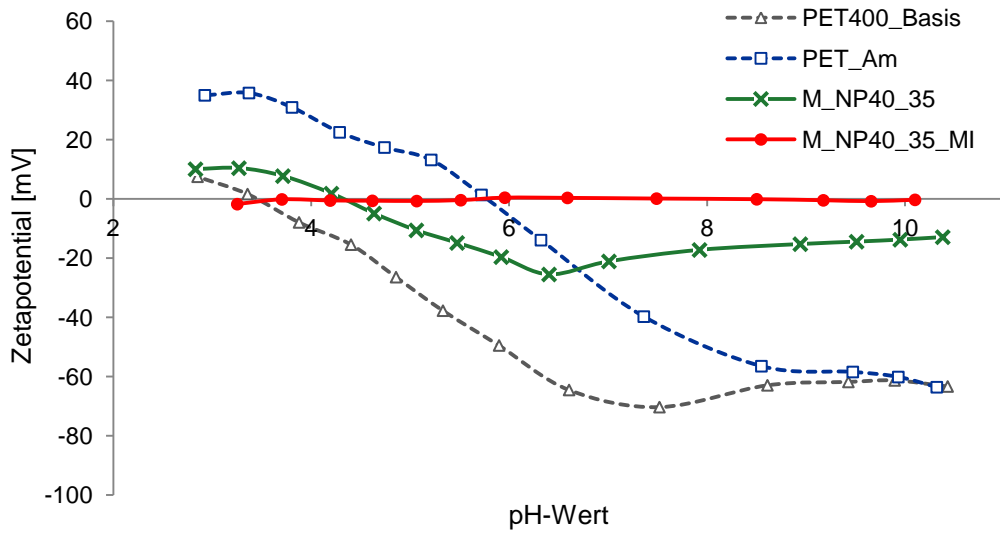


Abbildung 9.7: Transmembranes Zetapotential der M\_NP40\_35\_MI Membran

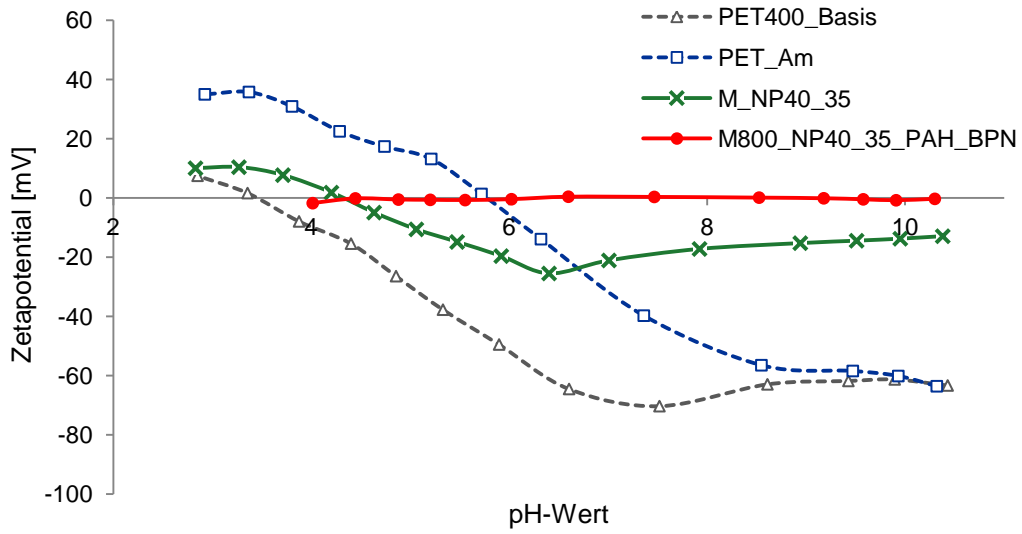


Abbildung 9.8: Transmembranes Zetapotential der M800\_NP40\_35\_PAH\_BPN Membran

### 9.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Mikromixer auf der Membranoberfläche <sup>17</sup> beruhend auf der Brownschen-Relaxation (links) und kontrolliert aktivierte Medikamentenfreisetzung durch eine magnetische Hydrogelmembran beruhend auf der Néel-Relaxation <sup>20</sup> (rechts) durch Anlegung eines Magnetfeldes .....	4
Abbildung 2.2: Darstellung der „layer by layer Technik“ mit NP und TEPA oder einem Polymer 1. Mittels chemischer Bindung (Peptidbindung) 2. Mittels physikalischer Bindung (elektrostatische Adsorption) .....	5
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der UV-initiierten „grafting-from“ Reaktion mit präadsorbierten Initiator .....	6
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Radikalgenerierung eines Typ-I und Typ-II Initiators .....	6
Abbildung 2.5: Struktur und kritischer Phasenübergang von PNIPAAm bei 32 °C.....	8
Abbildung 2.6: Darstellung der vier verschiedenen Porengrößen durch Wechsel der Temperatur und/oder pH-Wertes <sup>32</sup> .....	9
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der NP Herstellung mittels Laserablation aus einer Eisenplatte .....	10
Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht (links) und modellhafte Repräsentation der Konzentrationsabhängigkeit der sterischen Dispersionsstabilisierung (rechts) <sup>58</sup> .....	12
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Domänenbildung in magnetischen NP und in größeren Partikeln gleichen Materials .....	13
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Néel-Mechanismus (links) und des Brownschen-Mechanismus (rechts) .....	14
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Formgedächtniseffektes <sup>66</sup> .....	15
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Mechanismus der Hyperthermie und der lokalen Wirkstoffzustellung bei Verwendung von SPM NP <sup>6</sup> .....	16
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Wärmefreigebe über die NP und daraus resultierende Kollabierung der PNIPAAm-Ketten.....	18
Abbildung 3.2: Polyethylenterephthalat.....	18
Abbildung 3.3: Darstellung der Funktionalgruppenänderung nach der Funktionalisierung auf der Membranoberfläche .....	19
Abbildung 3.4: Darstellung der beiden Polymerschalen auf dem Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NP Kern <sup>77</sup> (links) und Kopplung der NP mit der Membran durch die Generierung einer Peptidbindung (rechts) .....	19
Abbildung 3.5: Darstellung der Strukturen der unterschiedlichen Initiatoren zur „grafting from“ Funktionalisierung.....	20
Abbildung 3.6: Schematische Illustration der Porengrößensteuerung via superparamagnetischer NP und einem temperatur-responsiven Polymer im hochfrequenten magnetischen Feld .....	20
Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Probenbehandlung mit einer Ultraschallsonotrode .....	23
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung beider Funktionalisierungsstufen .....	24
Abbildung 4.3: Prinzip der DLS-Messung <sup>38</sup> .....	27
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Definition des Zetapotentials <sup>38, 89, 90</sup> .....	28
Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Kontaktwinkel via <i>sessile drop</i> (links) und <i>captive bubble</i> (rechts) <sup>38</sup> .....	31
Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des REM Messprinzips <sup>38</sup> .....	32
Abbildung 4.7: Schematische Apparaturanordnung zur Messung des Flusses <sup>38</sup> .....	33
Abbildung 4.8: Vermessung der NP Dispersionen im maßgefertigten Spuleninduktor (links) und Flussmessungen der NP Membranen in einer flachen Filtrationszelle innerhalb eines Sandwichinduktors während ein hochfrequenten Magnetfeldes angelegt ist.....	35

Abbildung 5.1: REM Aufnahme (links, 100000x) und TEM Aufnahme (rechts) des MagSilica Pulvers	36
Abbildung 5.2: REM Aufnahmen der behandelten Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NP in Wasser bei pH 7 und einer Behandlungszeit von 60 Minuten bei 50 % Sonotrodenstärke (Vergrößerung: links 50000x; rechts 100000x)	37
Abbildung 5.3: REM (oben, 400000x) und TEM (unten) Aufnahmen der Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NP der verschiedenen Größen	40
Abbildung 5.4: Strömungspotential der Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NP Dispersionen in reinem H <sub>2</sub> O und unter Zugabe von NaCl	42
Abbildung 5.5: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung der PET400_Basis- und dervorfunktionalisierten Membranen	43
Abbildung 5.6: Kontaktwinkel der PET400_Basis und der vorfunktionalisierten Membranen: sessile drop (links); captive bubble (rechts)	44
Abbildung 5.7: Wasserfluss der PET400_Basis und der vorfunktionalisierten Membranen bei 25 °C und 2300 Pa.	44
Abbildung 5.8: Zetapotential der äußeren und der inneren Oberfläche (Of) der PET400_Basis und der vorfunktionalisierten Membranen	45
Abbildung 5.9: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer PET_Am Membran bei einer Vergrößerung von 100000x	46
Abbildung 5.10: Kontaktwinkel der NP15 Membranen nach der NP Immobilisierung mit reinem Wasser	47
Abbildung 5.11: Transmembranes Zetapotential der NP15 Membranen nach der NP Immobilisierung mit reinem Wasser	48
Abbildung 5.12: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der M_NP15a (oben) und M_NP15aa (unten) bei einer Vergrößerung von 100000x	49
Abbildung 5.13: Photographische Aufnahmen der NP Membranen unterschiedlicher NP Größen und unterschiedlichen NaCl Konzentrationen bei der Immobilisierung	50
Abbildung 5.14: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 15 nm, 25 nm und 50 nm NP unter Zugabe verschiedener NaCl Konzentration während des NP Immobilisierungsprozesses (Vergrößerung: 100000x)	52
Abbildung 5.15: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 40 nm NP unter Zugabe verschiedener NaCl Konzentration während des NP Immobilisierungsprozesses (Vergrößerung: 100000x)	53
Abbildung 5.16: Kontaktwinkel der NP Membranen unterschiedlicher NP Größen bei unterschiedlichen NaCl Konzentrationen via „sessile drop“	54
Abbildung 5.17: Kontaktwinkel von NP Schichten unterschiedlicher NP Größen auf einem Glaträger via „sessile drop“	55
Abbildung 5.18: Kontaktwinkel via „sessile drop“ und „captive bubble“ im Vergleich	55
Abbildung 5.19: Vergleich der Kontaktwinkel „via sessile drop“ von NP Membranen und PET_NP Filmen	56
Abbildung 5.20: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung der NP Membranen, welche mittels Permporometrie ermittelt wurden	57
Abbildung 5.21: Transmembranes Zetapotential der NP Membranen verschiedener NP Größen bei 50 mmol/L NaCl während der Immobilisierung	58
Abbildung 5.22: Transmembranes Zetapotential der NP25 Membranen bei verschiedenen NaCl Konzentrationen während der Immobilisierung	59
Abbildung 5.23: Transmembranes Zetapotential der NP Membranen verschiedener NP Größen bei bester geeigneter NaCl Konzentration für die Immobilisierung	60
Abbildung 5.24: Photographische Aufnahmen der Membranen mit einer Schicht (links) und mit drei Schichten (rechts) NP40	61

Abbildung 5.25: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer Membran mit drei Schichten NP40 (Vergrößerung: 100000x) .....	61
Abbildung 5.26: Kontaktwinkel der einzelnen Schichten der M_NP40 <sub>3</sub> _T <sub>2</sub> Membran .....	62
Abbildung 5.27: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung der Membran mit drei NP Schichten und mit TEPA Zwischenschichten (mittels Permporometrie ermittelt) .....	63
Abbildung 5.28: Transmembranes Zetapotential der Membran mit drei NP Schichten und mit TEPA Zwischenschichten.....	63
Abbildung 5.29: Fotografische Aufnahmen der PET400 Membran mit verschiedenen vielen Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten .....	64
Abbildung 5.30: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer Membran mit drei Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten (Vergrößerung: 100000x) .....	65
Abbildung 5.31: Kontaktwinkel der einzelnen Schichten der M400_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub> (oben) und M400_NP40 <sub>3</sub> _PAA <sub>3</sub> (unten) Membranen .....	66
Abbildung 5.32: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung einer PET400 Membran mit drei Schichten NP40 und PAH Zwischenschichten (mittels Permporometrie ermittelt) .....	67
Abbildung 5.33: Transmembranes Zetapotential der PET400 Membran mit PAA, mit PAH und mit drei Schichten NP40 .....	68
Abbildung 5.34: Fotografische Aufnahmen der PET800 Membranen mit verschiedenen vielen Schichten NP40 und mit PAH Zwischenschichten .....	69
Abbildung 5.35: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer PET800 Membran mit einer Schicht NP40 und mit drei Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten (Vergrößerung: 100000x) .....	70
Abbildung 5.36: Kontaktwinkel der einzelnen Schichten der M800_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub> (oben) und M800_NP40 <sub>3</sub> _PAA <sub>3</sub> (unten) Membranen .....	71
Abbildung 5.37: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung einer PET800 Membran mit drei Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten (mittels Permporometrie ermittelt).....	72
Abbildung 5.38: Transmembranes Zetapotential der PET800 Membran mit einer und drei Schichten NP40 .....	73
Abbildung 5.39: Fotografische Aufnahmen der PET80 und PET100 (NP) Membranen .....	74
Abbildung 5.40: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (oben) und des Querschnittes der PET100 NP Membranen bei verschiedenen Immobilisierungsbedingungen (Vergrößerung: 100000x; M100_NP40_f bei 50000x) .....	75
Abbildung 5.41: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes der PET80 NP Membran (Vergrößerung: 100000x) .....	76
Abbildung 5.42: Kontaktwinkel der PET100 NP und PET80 NP Membranen .....	76
Abbildung 5.43: Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung einer PET100 NP Membran (mittels Permporometrie ermittelt) .....	77
Abbildung 5.44: Transmembranes Zetapotential der PET100 NP Membran.....	78
Abbildung 5.45: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer Membran nach 4 h Einlegen in Ethanol (unten) und nach 6 h Wasserfiltration (Vergrößerung: 50000x) .....	79
Abbildung 5.46: Kontaktwinkel der mit PNIPAAm funktionalisierten PET_Am und PET_Ox Membranen .....	80
Abbildung 5.47: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten PET_Am und PET_Ox Membranen bei 25 °C und 45 °C (*Verwendung einer Amiconzelle) .....	81
Abbildung 5.48: Transmembranes Zetapotential der mit PNIPAAm funktionalisierten PET_Am und PET_Ox Membranen .....	81
Abbildung 5.49: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der PET_Am_BP (oben), der PET_Am_BPN (mitte) und der PET_Ox_BPN (unten) Membran bei einer Vergrößerung von 50000x .....	82

Abbildung 5.50: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten PET_Am_BPN und M_NP15_BPN Membran bei 25 °C und 45 °C.....	84
Abbildung 5.51: Kontaktwinkel der NP, TEPA, PNIPAAm Membranfunktionalisierungen im Schichtsystem.....	85
Abbildung 5.52: Kontaktwinkel der einzelnen Schichten der NP TEPA PAA BPN PNIPAAm Membran .....	86
Abbildung 5.53: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten M_NP40_35_PAA (PAH)_BPN Membranen bei 25 °C und 45 °C .....	88
Abbildung 5.54: Kontaktwinkel der PAA, PAH, BPN und PNIPAAm Schichten auf NP40 Membranen .....	88
Abbildung 5.55: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche und des Querschnittes einer M_NP40_35_PAA_BPN Membran mit niedrigen DG bei einer Vergrößerung von 100000x (oben) und mit hohen DG bei einer Vergrößerung von 100000x (links) und 50000x (rechts).....	89
Abbildung 5.56: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten M_NP40_35_MI Membran bei 25 °C und 45 °C .....	90
Abbildung 5.57: Kontaktwinkel der Makroinitiator und PNIPAAm Schicht auf der NP40 Membran .....	91
Abbildung 5.58: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche der M_NP40_MI Membran bei einer Vergrößerung von 100000x .....	91
Abbildung 5.59: Fluss der mit PNIPAAm funktionalisierten M800_NP40 Membranen bei 25 °C und 45 °C .....	93
Abbildung 5.60: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche der M800_NP40 <sup>35</sup> Membran bei einer Vergrößerung von 100000x .....	93
Abbildung 5.61: Kontaktwinkel einer zuerst mit PNIPAAm funktionalisierten Membran und anschließend immobilisierten NP40 .....	94
Abbildung 5.62: Transmembranes Zetapotential einer zuerst mit PNIPAAm funktionalisierten Membran und anschließend immobilisierten NP40 .....	95
Abbildung 5.63: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der PET_Am_BPN_NP40 Membran bei einer Vergrößerung von 100000x.....	95
Abbildung 5.64: Erwärmung von reinem Wasser im Magnetfeld bei unterschiedlichen Stromstärken und Frequenzen.....	96
Abbildung 5.65: Erwärmung von Wasser durch die NP verschiedener Größen im Magnetfeld bei verschiedenen Stromstärken und Frequenzen.....	97
Abbildung 5.66: Fluss der M_NP15aa_BPN Membran im Magnetfeld bei verschiedenen Stromstärken bei 550 kHz (links) und Fluss bei 25 °C und 45 °C (rechts).....	98
Abbildung 5.67: Fluss der M_NP15aa_BPN Membran im Magnetfeld bei 30 A (links oben), 20 A (rechts oben) und 10 A (links unten) bei 550 kHz und Fluss bei 25 °C und 45 °C.....	99
Abbildung 5.68: Fluss der M_NP15aa_BPN_NP15 Membran im Magnetfeld bei 17,5 A und 550 kHz (links), sowie Fluss bei 25 °C und 45 °C (rechts) .....	100
Abbildung 5.69: Fluss der M_NP15aa_BPN Membran im Magnetfeld bei 30 A bei 550 kHz (links) und 280 kHz (rechts).....	101
Abbildung 5.70: Fluss der M_NP40_35_BPN Membranen im Magnetfeld bei 15,6 A, 745 kHz, 2100 Pa (links) und Fluss bei 25 °C und 45 °C (rechts) .....	102
Abbildung 5.71: Fluss der M_NP40_35_BPN Membran im Magnetfeld bei 15,6 A und 745 kHz unter Einfluss von verschiedenen hydrostatischen Drücken .....	103
Abbildung 5.72: Fluss der M_NP40_35_BPN Membran im Magnetfeld bei 15,6 A, 745 kHz und einem Druck von 600 Pa (links oben), 2100 Pa (rechts oben) und 6700 Pa (links unten) .....	104
Abbildung 5.73: Langzeitflussstudie der M_NP40_35_BPN Membran im Magnetfeld bei 15,6 A, 745 kHz und einem Druck von 600 Pa .....	105
Abbildung 5.74: Fluss von PET400_(NP40)_PAA und PET100_(NP) im Magnetfeld bei 15,6 A, 745 kHz und einem Druck von 600 Pa zur Ermittlung des Viskositäts- und Quellungseffektes	106

Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Reduzierung der Reichweite der Ionenkräfte zwischen den NP .....	113
Abbildung 6.2: Masse der NP auf den Membranen in Abhängigkeit der NP Größe und NaCl Konzentration während des Immobilisierungsprozesses .....	114
Abbildung 6.3: Genaue Betrachtung der Kontaktwinkel der NP Membranen unterschiedlicher NP Größen bei unterschiedlichen NaCl Konzentrationen .....	116
Abbildung 6.4: Aktivierung der carboxylierten Oberfläche <sup>115</sup> .....	117
Abbildung 6.5: Abhängigkeit des IEP der NP Membranen von der NaCl Konzentration während des Immobilisierungsprozesses .....	119
Abbildung 6.6: Strukturformel von PAH und PAA im festen und in Wasser gelöstem Zustand.....	120
Abbildung 6.7: REM Aufnahmen des Querschnittes nahe der Membranoberfläche von M_NP40 <sub>3</sub> _T <sub>2</sub> (links) und M_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub> (rechts) bei einer Vergrößerung von 100000x .....	122
Abbildung 6.8: REM Aufnahme des Querschnittes nahe der Membranoberfläche von M800_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub> (links) bei einer Vergrößerung von 100000x; Tabelle 6.4: Vergleich der Porengröße der PET800 Membran mit drei NP Schichten über die Berechnung mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung und der Permporometrie .....	125
Abbildung 6.9: NP Beladung in Abhängigkeit der tatsächlichen Porengröße der Membran .....	127
Abbildung 6.10: Ursache der sehr hohen Funktionalisierungseffizienz der aminierten Membranoberfläche <sup>43</sup> .....	130
Abbildung 6.11: DG von PNIPAAm in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer der NP40 Membranen mit PAH und PAA Zwischenschichten .....	134
Abbildung 6.12: DG in Abhängigkeit der UV Bestrahlungsdauer (links) und Schaltbarkeit der Membranporen in Abhängigkeit vom DG (rechts) .....	135
Abbildung 6.13: Temperaturdifferenz der NP15, NP25 und NP40 Dispersionen in Abhängigkeit der Frequenz (links) und in Abhängigkeit des Stroms (rechts) .....	137
Abbildung 6.14: Fluss-Temperatur Kurve für eine mit PNIPAAm funktionalisierte Membran durch Feederwärmung bei 2100 Pa .....	140
Abbildung 9.1: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von BPN .....	154
Abbildung 9.2: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von BEE-TH.....	154
Abbildung 9.3: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 25 nm NP bei 10 mmol/L und 30 mmol/L NaCl (Vergrößerung: 100000x) .....	155
Abbildung 9.4: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 15 nm und 50 nm NP bei 30 mmol/L und 50 mmol/L NaCl (Vergrößerung: 100000x) .....	155
Abbildung 9.5: REM Aufnahmen der äußeren Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) der Membranen mit 40 nm NP bei 20 mmol/L und 50 mmol/L NaCl (Vergrößerung: 100000x) .....	156
Abbildung 9.6: Transmembranes Zetapotential der M_NP40_35_PAH_BPN Membran.....	156
Abbildung 9.7: Transmembranes Zetapotential der M_NP40_35_MI Membran.....	157
Abbildung 9.8: Transmembranes Zetapotential der M800_NP40_35_PAH_BPN Membran.....	157

## 9.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Sättigungsmagnetisierung und geschätzte Größe einer einzelnen Domäne für verschiedene Elemente .....	15
Tabelle 5.1: Größe der Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NP in den hergestellten Dispersionen (0,01 %) in Abhängigkeit der eingestellten Herstellungsparameter .....	37
Tabelle 5.2: Größe der Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NP in den hergestellten Dispersionen (0,01 %) in Abhängigkeit des eingesetzten Stabilisators und des Stabilisatoranteils.....	38
Tabelle 5.3: Größe der Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NP in den hergestellten Dispersionen in Abhängigkeit der Drehzahl der Planetenmühle und der Mahldauer.....	39
Tabelle 5.4: Größenbestimmung der Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NP über verschiedene Methoden .....	39
Tabelle 5.5: Analyse der Elementanteile in den verschiedenen großen Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NP .....	40
Tabelle 5.6: Charakterisierungsparameter unterschiedlicher Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NP Größen unter Zugabe verschiedener NaCl Konzentrationen .....	41
Tabelle 5.7: Charakteristische Parameter der PET400 Basis Membran (Probengröße: 4,9 cm <sup>2</sup> ).....	43
Tabelle 5.8: Isoelektrischer Punkt (IEP) der äußeren und der inneren Oberfläche der PET400_Basis und der vorfunktionalisierten Membranen .....	45
Tabelle 5.9: Isoelektrischer Punkt (IEP) der NP15 Membranen nach der NP Immobilisierung mit reinem Wasser .....	48
Tabelle 5.10: Gravimetrische und AAS Ergebnisse der NP und Fe Mengen auf den NP Membranen unterschiedlicher NP Größen und unterschiedlichen NaCl Konzentrationen bei der Immobilisierung.....	51
Tabelle 5.11: Berechneter Porendurchmesser der NP Membranen nach Hagen-Poiseuille.....	56
Tabelle 5.12: Isoelektrischer Punkt der NP Membranen verschiedener NP Größen bei 50 mmol/L NaCl .....	58
Tabelle 5.13: Isoelektrischer Punkt der NP25 Membranen bei verschiedenen NaCl Konzentrationen	59
Tabelle 5.14: Isoelektrischer Punkt der NP Membranen verschiedener NP Größen bei idealer NaCl Konzentration.....	60
Tabelle 5.15: Gravimetrisch ermittelte NP Massen auf der Membran mit drei NP Schichten .....	61
Tabelle 5.16: Berechneter Porendurchmesser der Membran mit drei NP Schichten und mit TEPA Zwischenschichten nach Hagen-Poiseuille .....	62
Tabelle 5.17: Isoelektrischer Punkt der Membran mit drei NP Schichten und mit TEPA Zwischenschichten.....	64
Tabelle 5.18: Gravimetrisch ermittelte NP Massen auf PET400 Membranen mit drei Schichten NP40 und PAH und PAA Zwischenschichten.....	65
Tabelle 5.19: Berechneter Porendurchmesser einer PET400 Membran mit drei Schichten NP40 und PAH Zwischenschichten nach Hagen-Poiseuille .....	67
Tabelle 5.20: Isoelektrischer Punkt der PET400 Membran mit PAA, mit PAH und mit drei Schichten NP40 und zwei Zwischenschichten PAH.....	68
Tabelle 5.21: Gravimetrisch ermittelte NP Massen der PET 800 Membranen mit drei Schichten NP40 mit PAH oder PAA Zwischenschichten.....	69
Tabelle 5.22: Berechneter Porendurchmesser einer PET800 Membran mit drei Schichten NP40 mit PAH Zwischenschichten nach Hagen-Poiseuille .....	72
Tabelle 5.23: Isoelektrischer Punkt der PET800 Membran mit einer und drei Schichten NP40.....	73
Tabelle 5.24: Gravimetrisch ermittelte NP Massen der PET80 und PET100 NP Membranen .....	74
Tabelle 5.25: Berechneter Porendurchmesser der M100_NP40_f Membran nach Hagen-Poiseuille..	77
Tabelle 5.26: Isoelektrischer Punkt der PET100 NP Membran.....	78
Tabelle 5.27: DG der mit PNIPAAm funktionalisierten PET_Am und PET_Ox Membranen .....	79
Tabelle 5.28: DG der mit PNIPAAm funktionalisierten PET_Am_BPN und M_NP15_BPN Membranen .....	83
Tabelle 5.29: DG der mit PNIPAAm funktionalisierten M_NP_TEPa Membranen .....	84



Tabelle 5.30: DG und Fluss bei 25 °C und 45 °C der NP TEPA PAA PNIPAAm Membranen bei verschiedenen UV Bestrahlungszeiten und Monomerkonzentrationen (rot: PET_Am_BPN) .....	86
Tabelle 5.31: DG und Masse von PAA, PAH und BPN auf den NP40 Membranen .....	87
Tabelle 5.32: DG und Masse des Makroinitiators auf der NP40 Membran.....	90
Tabelle 5.33: DG der mit PNIPAAm funktionalisierten M800_NP40 Membranen .....	92
Tabelle 5.34: DG und NP Menge einer zuerst mit PNIPAAm funktionalisierten Membran und anschließend immobilisierten NP40 .....	94
Tabelle 5.35: Prozentuale Flussänderung durch immobilisierte NP auf der Membran mit nachfolgender PNIPAAm Funktionalisierung .....	104
Tabelle 5.36: Durch NP40 erzeugte Wärmeströme und Zeit bis 32 °C in einer Membranpore im Magnetfeld, unter Vernachlässigung der konvektiven Kühlung, erreicht wird.....	141
Tabelle 5.37: Konvektiver Wärmestrom in der Membranpore und deren Verhältnis zum Wärmestrom in der Pore mit NP+H <sub>2</sub> O: 41 L/m <sup>2</sup> h; H <sub>2</sub> O: 54 L/m <sup>2</sup> h (aus Abbildung 5.70).....	143
Tabelle 6.1: Vergleich der nominellen Porengröße der PET Membranen mit der Porengröße, die mittels Permporometrie bestimmt wurde .....	110
Tabelle 6.2: Vergleich der Porengröße der Membranen mit drei Schichten NP über die Berechnung mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung und der Permporometrie.....	122
Tabelle 6.3: IEP der M_NP40 <sub>3</sub> _T <sub>2</sub> und der M_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub> Membran .....	123
Abbildung 6.8: REM Aufnahme des Querschnittes nahe der Membranoberfläche von M800_NP40 <sub>3</sub> _PAH <sub>3</sub> (links) bei einer Vergrößerung von 100000x; Tabelle 6.4: Vergleich der Porengröße der PET800 Membran mit drei NP Schichten über die Berechnung mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung und der Permporometrie .....	125
Tabelle 6.5: IEP der NP Membranen verschiedener Porengrößen.....	128
Tabelle 6.6: Fluss in Abhängigkeit der Frequenz ohne und mit Magnetfeld .....	139

## Publikationsliste

### Veröffentlichungen

Gajda, A.; Ulbricht, M., "Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle heaters in smart porous membrane valves", *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, 2, 1317–1326.

### Vorträge

A. Gajda, M. Ulbricht, "MAGNETIC Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOPARTICLE HEATERS IN SMART POROUS MEMBRANE VALVES", *Self Organized Nanomagnets 2012*, Guadarrama/Madrid.

A. Gajda, M. Ulbricht, "Temperature-Responsive Membranes by Integration of Nanoparticle Heaters", *CeNIDE 2011*, Essen / Germany. (including poster presentation).

### Poster

A. Gajda, M. Ulbricht, "Smart Porous Polymer Membrane Valves by Integration of Nanoparticle Heaters", *European Membrane Society Summer School 2013*, Essen / Germany.

A. Gajda, M. Ulbricht, "Smart Porous Polymer Membrane Valves by Integration of Nanoparticle Heaters", *EuroMembrane 2012*, London / United Kingdom.

A. Gajda, M. Ulbricht, "Temperature-Responsive Membranes by Integration of Nanoparticle Heaters", *European Membrane Society Summer School 2011*, Smardzewice / Poland.

A. Gajda, M. Ulbricht, "Pore Functionalization of Microfiltration Membranes by Functional Diblock Copolymers", *Frontiers in Polymer Science 2011*, Lyon / France.

## **Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.