


Membranfunktionalisierung im Pilotmaßstab: Rolle-zu-Rolle-Elektronenstrahlsystem mit Inline-Kontaktwinkelbestimmung

Agnes Schulze*, Lutz Drößler, Steffen Weiß, Marco Went, Amira Abdul Latif, Daniel Breite und Kristina Fischer

DOI: 10.1002/cite.202100028

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Zur Steigerung von Permeationsleistung und Antifouling-Eigenschaften von Polymermembranen wurde eine einstufige Reaktion mittels Elektronenbestrahlung entwickelt. Dieses Verfahren kombiniert die Oberflächenaktivierung des Membranpolymers und die simultane permanente Immobilisierung von hydrophilen Molekülen. Die Technologie kann auf verschiedene Polymere, Flachfilter-/Hohlfaser-Membranen sowie auf alle Porenbereiche angewendet werden. Das dafür entwickelte Rolle-zu-Rolle-System ermöglicht alle Prozess-Schritte inkl. Inline-Analytik zur Qualitätskontrolle der Membranoberfläche in einer kontinuierlich betriebenen Anlage.

Schlagwörter: Elektronenbestrahlung, Hydrophilierung, Inline-Analytik, Polymermembran, Rolle-zu-Rolle-Modifizierung

Eingegangen: 15. April 2021; *akzeptiert:* 08. Juni 2021

Membrane Functionalization in Pilot Scale: Roll-to-Roll Electron Beam System with Inline Contact Angle Determination

To increase the permeation performance and antifouling properties of polymer membranes, a one-step reaction using electron irradiation was developed. This process combines the surface activation of the membrane polymer and the simultaneous permanent immobilization of hydrophilic molecules. This technology can be applied to various polymers, flat sheet/hollow fiber membranes and all pore ranges. The roll-to-roll system developed for this enables all process steps including inline analysis for quality control of the membrane surface in a continuously operated system.

Keywords: Electron beam irradiation, Hydrophilization, Inline analysis, Polymer membrane, Roll-to-roll modification

1 Einleitung

Mikrofiltrations- und Ultrafiltrationsmembranen für Wasserfiltrationsanwendungen werden häufig aus Polyethersulfon (PES) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) hergestellt. Diese Polymere haben ausgezeichnete physikalische und chemische Eigenschaften und werden in einer Vielzahl von Prozessbedingungen in verschiedenen Filtrationsanwendungen eingesetzt. Beide Polymere sind jedoch hydrophob, was eine schlechte Wasserbenetzbarkeit sowie hohe Foulinganfälligkeit zur Folge hat. Um diesen Nachteilen entgegenzuwirken, wird häufig eine Hydrophilierung der Membranoberfläche als allgemeine Strategie zur Verbesserung der Permeationsraten und zur Vermeidung von Fouling verfolgt [1].

Zur Membranhydrophilierung wurden unterschiedliche Methoden entwickelt, wie z. B. Pfropfreaktionen, Plasma-behandlung oder chemische Oberflächenoxidationen. In

früheren Studien wurde eine einstufige Elektronenstrahlmethode (E-Beam) zur effizienten Oberflächenfunktionalisierung von Polymermembranen entwickelt. Diese Technologie ermöglicht die direkte Immobilisierung von funktionellen organischen Molekülen [2, 3], technischen Polymeren [4] oder sogar Biomolekülen [5–8] auf der Oberfläche einer Membran. Die Verwendung von niederenergetischer Elektronenstrahlung kombiniert eine Oberflächenaktivierung (Bildung aktivierter Spezies) des Membranpolymers mit einer simultanen kovalenten Immobilisierung der gewünschten Verbindungen aus einer wäss-

Dr. Agnes Schulze, Lutz Drößler, Steffen Weiß, Marco Went, Amira Abdul Latif, Dr. Daniel Breite, Dr. Kristina Fischer
agnes.schulze@iom-leipzig.de

Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Abteilung Oberflächen poröser Membranfilter, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, Deutschland.

rigen Lösung. Da die Elektronenstrahlen den gesamten Querschnitt von Polymermaterialien durchdringen können, kann auch die innere Oberfläche poröser Membranen für gewünschte Modifikationsreaktionen aktiviert werden. Dies umfasst sowohl Flachfilter- als auch Hohlfasermembranen. Dafür sind keine Katalysatoren, organischen Lösungsmittel oder andere toxische Reagenzien erforderlich. Darüber hinaus werden vorhergehende Oberflächenfunktionalisierungs- und anschließende Reinigungsschritte vermieden, da eine Synthese spezifischer Monomere/Polymere nicht erforderlich ist. Die Immobilisierung ist kovalent (stabil), und es konnte kein Verlust der Verbindungen von der Membranoberfläche beobachtet werden.

Die Elektronenstrahl-Technologie wurde nun weiterentwickelt, um eine Rolle-zu-Rolle-Anlage zur Behandlung von Membranen im Pilotmaßstab anzubieten. Ein modulares System ermöglicht die Behandlung von Polymermembranen mit unterschiedlicher Geometrie (Hohlfaser/Flachfilter) auf Basis unterschiedlicher Polymere ohne Einschränkung des Porengrößenbereichs. Auf dieser Anlage können alle notwendigen Schritte – Imprägnieren, Bestrahlen, Reinigen und Trocknen – durchgeführt werden. Darüber hinaus kann vor dem Aufwickeln der behandelten Flachfilter-Membran eine Inline-Kontaktwinkelbestimmung durchgeführt werden, um die erfolgreiche Membranmodifizierung zu kontrollieren und zu verifizieren.

2 Materialien und Methoden

2.1 Rolle-zu-Rolle-Elektronenbestrahlungs-Anlage

Die Pilotmaschine wurde modular konzipiert, um eine individuelle Behandlung für verschiedene Membranen (Anwendungen) zu ermöglichen (Abb. 1). Sowohl Hohlfaser- als auch Flachfiltermembranen können von Rolle zu Rolle modifiziert werden. Die maximale Membranbreite

beträgt 400 mm. Vor der Bestrahlung können Membranen gereinigt werden (um Additive wie z. B. Glycerin zu entfernen) oder einfach in eine wässrige Lösung des funktionellen Moleküls eingetaucht werden, die auf der Membranoberfläche immobilisiert werden soll (s. Bäder (1) in Abbildung 1).

Typische Konzentrationen der Modifizierungsreagenzien liegen im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-% (s. a. Abschn. 2.2). Anschließend wird das feuchte Membranmaterial mit einem niederenergetischen Elektronenstrahl (s. (2) in Abb. 1, E-Beam EBA400, Comet AG, Schweiz, 80–200 kV, typische Dosis 50–200 kGy) bestrahlt, gefolgt von Spülen mit Wasser, um nicht angebundene Substanzen von der Membranoberfläche zu entfernen. Auch hier ist eine zusätzliche, optionale Re-Imprägnierung mit Additiven (s. Bäder (3) in Abb. 1) möglich. Anschließend wird die Membran optional mit warmer Luft ($\sim 60^\circ\text{C}$) getrocknet (s. Trocknungskanal (4) in Abb. 1). Die erfolgreiche Hydrophilierung von Flachfiltermembranen wird permanent durch ein Inline-Kontaktwinkelanalyse-System (s. (5) in Abb. 1) kontrolliert. Abschließend werden die Hohlfaser- oder Flachfiltermembranen mittels Bahnkantensteuerung sauber aufgewickelt. Die Prozessgeschwindigkeit kann im Bereich von $1\text{--}10\text{ m min}^{-1}$ variiert werden.

2.2 Modifizierungsparameter

Zur Imprägnierung werden wässrige Lösungen des Modifizierungsreagenzes eingesetzt, das auf der Membran immobilisiert werden soll. Mögliche Reagenzien, deren Konzentrationen und Bestrahlungsdosen sind in Tab. 1 aufgeführt. Diese unterscheiden sich in ihrer Ladung (negativ, positiv, zwitterionisch, neutral), können kleine organische Moleküle, katalytisch aktive organische Moleküle, synthetische Polymere oder auch Biomoleküle (z. B. Enzyme) sein.

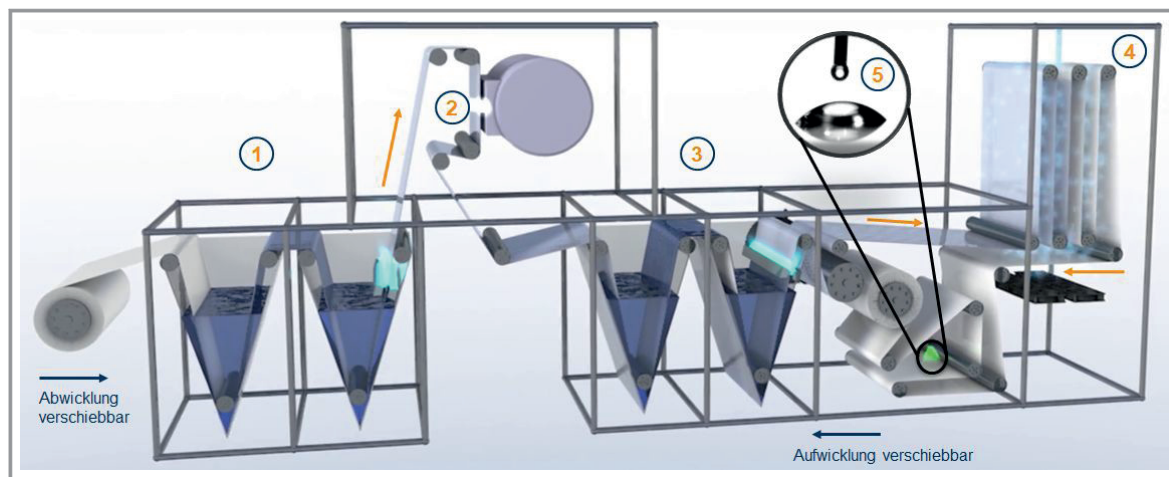


Abbildung 1. Schematische Darstellung der modularen Rolle-zu-Rolle-Elektronenbestrahlungs-Anlage zur Membranfunktionalisierung: (1) Imprägnierbäder vor der Bestrahlung, (2) Elektronenbestrahlung, (3) Reinigungs-/Imprägnierbäder nach der Bestrahlung, (4) Trocknen, (5) Inline-Kontaktwinkel-Bestimmung.

Tabelle 1. Auswahl möglicher Reagenzien (kleine organische Moleküle, Polymere, Biomoleküle) und dazugehörige Modifizierungsparameter.

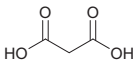
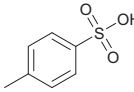
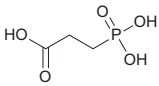
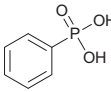

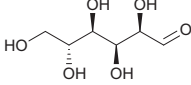
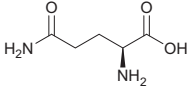
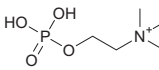
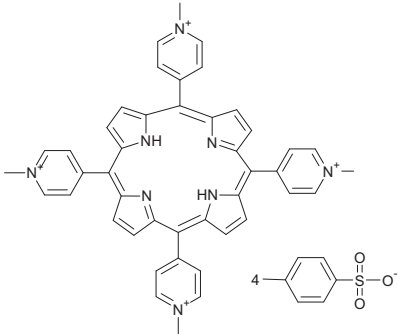
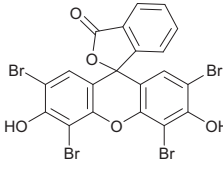
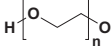
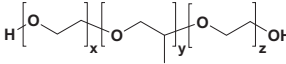

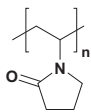
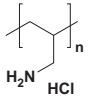
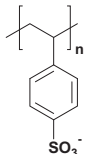
Nr.	Reagenz	Chemische Struktur	Konzentration [Gew.-%]	Bestrahlungsdosis [kGy]
1	Malonsäure [2]		0,10–0,25	50–125
2	Toluolsulfonsäure [2]		0,25–0,50	125
3	3-Phosphono-propionsäure [2]		0,10	100
4	Phenylphosphonsäure [2]		0,25	150
5	Triethylamin [2]		0,10–0,50	75–100
6	D-Glucose [2]		0,10	100
7	L-Glutamin [2]		2,00	100
8	Phosphorylcholin [2]		0,75	100
9	5,10,15,20-Tetrakis-(1-methyl-4-pyridinio)-porphyrin-tetra-(p-toluolsulfonat) [7, 9]		0,1–1,0	200
10	Eosin Y [9]		0,1	150
11	Polyethylenglycol [4]		0,20	100
12	Pluronic [4]		0,20	100
13	Polyvinylalkohol [4]		0,20	100

Tabelle 1. Fortsetzung.

Nr.	Reagenz	Chemische Struktur	Konzentration [Gew.-%]	Bestrahlungsdosis [kGy]
14	Polyvinylpyrrolidon [4]		0,50	100
15	Polyallylamin HCl [4]		0,50	100
16	Polystyrensulfononat [4]		0,20	100
17	Laccase [7]	Enzym (Oxidoreduktase)	0,001–0,060	150

3 Resultierende Membraneigenschaften

3.1 Wasserbenetzbarkeit (Wasserkontaktwinkel)

Zur Überprüfung der erfolgreichen Oberflächenhydrophilierung wird häufig der Wasserkontaktwinkel als Maß für die Wasserbenetzbarkeit herangezogen. Je nach Hydrophilie der zu modifizierenden Membran wird dabei bei hydrophoben Membranen (Kontaktwinkel $> 90^\circ$) ein stärkerer Effekt erzielt als bei Membranen, die bereits hydrophil sind (Kontaktwinkel $< 90^\circ$). Dies wird häufig durch Additive wie Polyvinylpyrrolidon (PVP), Glycerin o.ä. erreicht. Die in Tab. 1 angegebenen Reagenzien führten bei Modifizierungen von hydrophoben und hydrophilen PES und PVDF-Membranen durchweg zu Hydrophilierungen und damit zu einer Reduktion des Ausgangskontaktwinkels (Abb. 2).

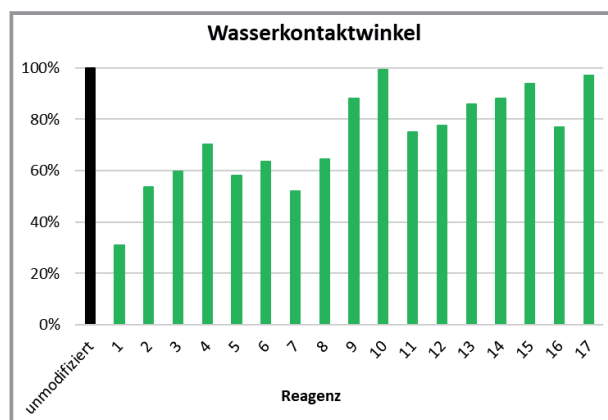


Abbildung 2. Wasserkontaktwinkel verschiedener Membranen nach Modifizierung mit den Reagenzien 1–17 aus Tab. 1. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden Relativwerte angegeben. Die Originalwerte sind in den Referenzen laut Tab. 1 nachschlagbar.

Es ist erkennbar, dass insbesondere die Reagenzien 1–8 zu einer starken Reduktion des Kontaktwinkels führen, was mit einer Oberflächenhydrophilierung durch Anbindung der polaren, kleinen Moleküle erklärbar ist. Reagenzien 9 und 10 sind Photosensibilisatoren, die unter Bestrahlung mit Licht Singulett-Sauerstoff erzeugen, der zum Abbau von Mikroschadstoffen verwendet werden kann. Gleiches gilt für das Enzym 17. Diese Substanzen sind weniger für eine Hydrophilierung, sondern mehr zur Erzeugung einer katalytisch aktiven Membranoberfläche geeignet.

3.2 Permeabilität

In Folge einer Oberflächenhydrophilierung wird häufig auch eine Erhöhung der Permeabilität ermittelt (s. Abb. 3).

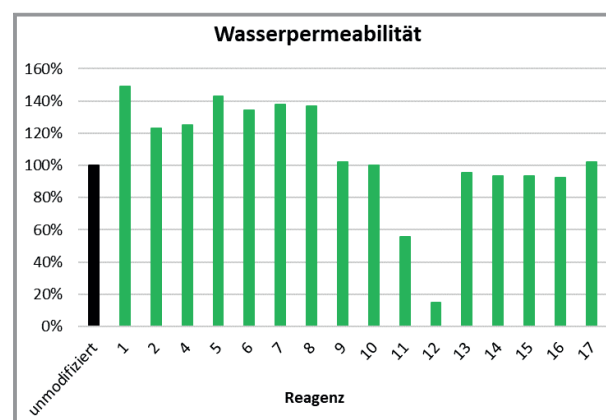


Abbildung 3. Wasserpermeabilität verschiedener Membranen nach Modifizierung mit den Reagenzien 1–17 aus Tab. 1. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden Relativwerte angegeben. Die Originalwerte sind in den Referenzen laut Tab. 1 nachschlagbar.

Dies konnte auch hier für die durch die Reagenzien 1–17 erfolgreich hydrophilierten Membranen bestätigt werden (s. Abb. 2). Dabei fällt auf, dass insbesondere die Modifizierung durch die kleinen, organischen Moleküle 1–8 zu einer Verbesserung auf bis zu 150 % der Permeabilität geführt haben. Die Modifizierung mit hydrophilen Polymeren 11–16 führte zwar laut Tab. 1 zu einer Hydrophilierung, die Permeabilität wurde jedoch stark verringert (4–85 %). Dies ist mit der Molekülgröße erklärbar. Durch die Elektronenbestrahlung werden die Reagenzien einzeln auf der Membran immobilisiert („grafting-to“-Reaktion). Im Falle der kleinen organischen Moleküle führt eine solche monomolekulare Anbindung nicht zu einer nachweisbaren Änderung der Porengrößen der Membran. Im Gegensatz dazu resultiert das Pfropfen von Polymeren auf die Membranoberfläche in einer nachweisbaren Beschichtung und damit Verringerung der Porengrößen. Damit lässt sich die Reduktion der Wasserpermeabilität im Falle von Polymeren mit höherem Molekulargewicht erklären.

3.3 Proteinadsorption/Fouling

Das Hauptproblem hydrophober Membranen ist ihre Tendenz, aufgrund von Fouling mit Substanzen aus dem zu filtrierenden Medium zu verstopfen, und damit an Leistungsfähigkeit zu verlieren. Die Oberflächenhydrophilierung soll hydrophobe Wechselwirkungen als Foulingursache verhindern. Dazu wurden die erfolgreich hydrophilierten Membranen 1–8 einem Proteinadsorptionstest ausgesetzt. Sie wurden für 1 h in eine wässrige Lösung des Proteins Albumin (BSA, 2 g L^{-1}) gelegt, gespült und anschließend die Menge an auf der Oberfläche gebundenem Albumin bestimmt [3]. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 zusammengestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die hydrophilierten Membranen eine erheblich reduzierte Proteinadsorption aufweisen (bis zu 87 % Reduktion für 5). Dies lässt sich durch einen mit der Hydrophilierung einhergehenden Wasserfilm erklären, der auf der Membranoberfläche gebildet wird. Dadurch werden hydrophobe Wechselwirkungen reduziert, die für die das Fouling initiiierende Proteinadsorption verantwortlich gemacht werden.

Neben der statischen Proteinadsorption wurden an ausgewählten Membranen (1, 2, 5–8) auch Filtrationsexperimente mit Albumin (1 g L^{-1}) durchgeführt (s. Abb. 5). Dazu wurde ein konstantes Volumen der Proteinlösung filtriert und anschließend mit dem gleichen Volumen Reinstwasser rückgespült. Es ist deutlich erkennbar, dass die unmo-

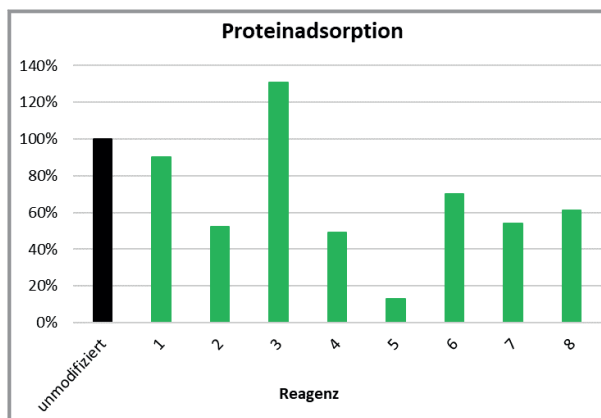


Abbildung 4. Proteinadsorption (Albumin) als Indikator für das Fouling verschiedener Membranen nach Modifizierung mit den Reagenzien 1–8 aus Tab. 1. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden Relativwerte angegeben. Die Originalwerte sind in den Referenzen laut Tab. 1 nachschlagbar.

difizierte Membran bereits nach 5 solcher Filtrations- und Rückspülzyklen 70 % ihrer Ausgangspermeationsleistung verloren hat. Nach jeder Wasser-Rückspülung ist eine Verbesserung der Permeation im Vergleich zur Proteinfiltration ersichtlich, jedoch sinkt die Permeationsverbesserung mit jedem weiteren Zyklus weiter und erreicht den Wert der Ausgangspermeationsleistung nicht mehr. Nach Modifizierung mit den hydrophilen Molekülen wird die Permeationsrate der Proteinlösung zwar ebenfalls im Vergleich zum Startwert reduziert, jedoch ist die Rückspülung im Vergleich zur unmodifizierten Membran erheblich effizienter. Dies

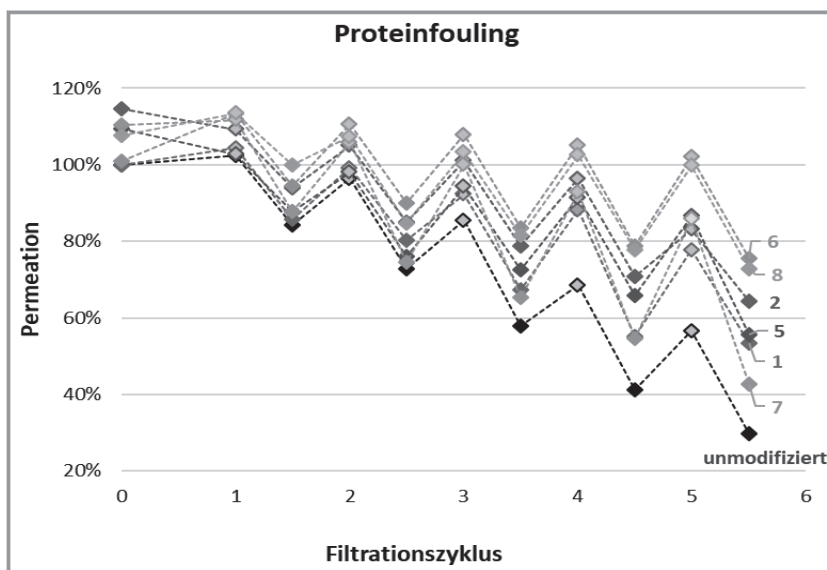


Abbildung 5. Proteinfouling (Albumin) verschiedener Membranen nach Modifizierung mit den Reagenzien 1, 2, 5–8 aus Tab. 1. Nach einer Filtration mit einem konstanten Volumen einer Albumin-Lösung (farbige Symbole) wurde mit dem gleichen Volumen Reinstwasser (hellblaue Symbole) rückgespült. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden Relativwerte angegeben. Die Originalwerte sind in den Referenzen laut Tab. 1 nachschlagbar.

lässt sich damit erklären, dass die Proteine nicht durch hydrophobe Wechselwirkungen fest an die Membranoberfläche gebunden werden und sich durch Rückspülung wieder ablösen lassen. Somit sinken die Permeationsraten nach Modifizierung mit den Molekülen 6 oder 8 am Ende der 5 Zyklen nur auf 80 % (zum Vergleich: 30 % für unmodifizierte Membran).

4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass Polymermembranen mittels Elektronenstrahl-Technologie effizient hydrophiliert und funktionalisiert werden können. Damit verbunden ist eine erhebliche Reduktion der Foulinganfälligkeit der modifizierten Membranen, was durch statische Proteinadsorption und Filtrationsversuche mit Albumin demonstriert wurde. Die einfache einstufige Reaktion wird in Wasser durchgeführt und verzichtet vollständig auf die Verwendung von Katalysatoren, Initiatoren, toxischen Verbindungen oder organischen Lösungsmitteln. Das Verfahren ermöglicht sogar die Immobilisierung aktiver Biomoleküle oder Photosensibilisatoren, um die Membranoberfläche mit der jeweiligen katalytischen Aktivität auszustatten. Diese Technologie wurde erfolgreich aufskaliert, um eine kontinuierliche Behandlung von Polymermembranen von Rolle zu Rolle zu ermöglichen. Die Anlage ermöglicht die Modifizierung von Flachfilter- sowie Hohlfaser-Membranen. Der modulare Aufbau berücksichtigt individuelle Behandlungsbedingungen für verschiedene Membrananwendungen (z. B. Imprägnierung von Additiven vor/nach der Elektronenbestrahlung). Schließlich wird die erfolgreiche Oberflächenmodifikation permanent durch ein Inline-Kontaktwinkelbestimmungssystem überwacht.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Literatur

- [1] M. Ulbricht, *Polymer* **2006**, *47* (7), 2217–2262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>
- [2] A. Schulze, B. Marquardt, S. Kaczmarek, R. Schubert, A. Prager, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 467–472. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.200900666>
- [3] A. Schulze, B. Marquardt, M. Went, A. Prager, M. R. Buchmeiser, *Water Sci. Technol.* **2012**, *65* (3), 574–580. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2012.890>
- [4] A. Schulze, M. F. Maitz, R. Zimmermann, B. Marquardt, M. Fischer, C. Werner, M. Went, I. Thomas, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22518–22526. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ra43659d>
- [5] A. Schulze, A. Stoelzer, K. Striegler, S. Starke, A. Prager, *Polymers* **2015**, *7*, 1837–1849. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym7091485>
- [6] A. Schulze, D. Breite, Y. Kim, M. Schmidt, I. Thomas, M. Went, K. Fischer, A. Prager, *Polymers* **2017**, *9*, 97. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym9030097>
- [7] E. Jahangiri, I. Thomas, A. Schulze, B. Seiwert, H. Cabana, D. Schlosser, *Sci. Total Environ.* **2018**, *624*, 309–322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.127>
- [8] A. Reinhardt, I. Thomas, J. Schmauck, R. Giernoth, A. Schulze, I. Neundorff, *J. Funct. Biomater.* **2018**, *9*, 21. DOI: <https://doi.org/10.3390/jfb9010021>
- [9] J. Becker-Jahn, P. Langowski, S. Nieß, J. Griebel, A. Schulze, *Catal. Today* **2021**, *364*, 256–262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.017>