



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **260 868 A1**4(51) **B 01 D 13/04****D 01 D 5/247****D 01 F 1/08****C 08 J 9/26****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 304 169 4

(22) 26.06.87

(44) 12.10.88

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Albrecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Klug, Paul, Dipl.-Chem.; Makschin, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Weigel, Thomas, Dipl.-Chem.; Gröbe, Volker, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Paul, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Holtz, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Nestler, Lothar, Dipl.-Chem.; Staps, Marie-Luise, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Hohlmembranen aus Acrylnitrilpolymerisaten**

(55) Hohlmembran, Herstellung, Acrylnitrilpolymerisat, Naßspinnprozeß, Aktivschicht, Asymmetriegrad, morphologische Struktur, flüssiges Innenmedium, flüssiges Außenmedium, Stofftrennung, Volumenfluß

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Hohlmembranen nach einem Naßspinnprozeß aus Acrylnitrilpolymerisaten mit innerer Aktivschicht, hohem Asymmetriegrad und spezifischer morphologischer Struktur. Die Hohlmembranen können für vielfältige Stofftrennungen mit hohen Volumenflüssen aus Flüssigkeiten und Gasen eingesetzt werden. Bei der Herstellung wird die verformte Spinnlösung unter annähernd gleichzeitiger oder aufeinanderfolgender Einwirkung eines jeweils speziell zusammengesetzten flüssigen Außen- und Innenmediums zur Hohlmembran verfestigt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Hohlmembranen aus Acrylnitrilpolymerisaten mit innerer trennaktiver Begrenzungsschicht, wobei man Acrylnitrilpolymerisate oder deren Gemische in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zu Spinnlösungen an sich bekannter Konzentration auflöst, diese Polymerlösungen unter Verwendung von Hohlkerndüsen verformt und unter Einwirkung flüssiger Medien auf die innere und die äußere Oberfläche der verformten Spinnlösungen verfestigt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die jeweilige Acrylnitrilpolymerisat-Spinnlösung in ein auf 0 bis 60°C temperiertes äußeres flüssiges Medium, bestehend aus 80 bis 100 Ma.-% eines für die verwendeten Acrylnitrilpolymerisate geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und 20 bis 0 Ma.-% Wasser extrudiert, unter annähernd gleichzeitiger oder aufeinanderfolgender Einwirkung eines auf 0 bis 60°C temperierten flüssigen inneren Mediums, bestehend aus 50 bis 100 Ma.-% Wasser und 50 bis 0 Ma.-% eines für die verwendeten Acrylnitrilpolymerisate geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, und des genannten äußeren flüssigen Mediums verfestigt, die gebildete gelfeuchte Hohlmembran anschließend in an sich bekannter Weise durch Waschen und/oder Extraktion von allen noch nicht entfernten Spinnbadbestandteilen sowie nicht membranbildenden Spinnlösungsbestandteilen, außer Wasser, befreit, gegebenenfalls vor, während oder nach dem Waschen und/oder der Extraktion bei 60 bis 150°C bis zu 400% reckt und erforderlichenfalls weiteren an sich bekannten Nachbehandlungsstufen unterzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung der Acrylnitrilpolymerisat-Spinnlösungen Acrylnitrilhomopolymerisate bzw. Copolymerisate des Acrylnitrils mit mindestens 60 Ma.-% Acrylnitril und ≤ 40 Ma.-% einer oder mehrerer mit Acrylnitril copolymerisierbarer ungesättigter Verbindungen, wie Acrylsäureester, Styren, Vinylacetat, halogenierte Vinylmonomere, Vinylsulfonate, Allylsulfonate, Styrensulfonate, oder Gemische dieser Acrylnitrilpolymerisate verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Acrylnitrilpolymerisat-Spinnlösungen vorzugsweise nach einem Lösungspolymerisationsverfahren im Spinnlösungsmittel hergestellte Acrylnitrilpolymerisatlösungen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung der Spinnlösung, des inneren flüssigen Mediums und/oder des äußeren flüssigen Mediums vorzugsweise gleiche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Lösungsmittel insbesondere Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder deren Gemische verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Hohlmembranen aus Acrylnitrilpolymerisaten, die für die Trennung von gelösten und dispergierten Stoffen aus Flüssigkeiten und Gasen in verschiedenen technischen sowie medizinischen und biotechnologischen Bereichen eingesetzt werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Hohlmembranen aus Acrylnitrilpolymerisaten werden nach dem Trocken-, Naß-, Trocken/Naß- bzw. Schmelzspinnverfahren hergestellt. Das Trocken/Naß- und insbesondere das Naßspinnverfahren besitzen eine bevorzugte Stellung. Charakteristisch für diese Spinnverfahren ist beim heutigen Stand der Technik die Verwendung von Hohlkerndüsen als Verformungselement. Es ist daher prinzipiell bekannt, Hohlmembranen durch Extrusion von Polymerlösungen aus Acrylnitrilpolymerisaten durch Hohlkerndüsen nach dem Phaseninversionsprinzip herzustellen, wobei simultan mit der Extrusion der Polymerlösung ein gasförmiger oder flüssiger Lumenfüller dosiert wird. Je nach Herstellungsverfahren und Führung der Phaseninversion erhält man Hohlmembranen mit unterschiedlichen Trenneigenschaften (vgl. z. B. I. Cabasso in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage 1980, S. 492-517). Dabei weisen Hohlmembranen mit innerer trennaktiver Begrenzungsschicht bei äußerer Abführung des Permeates wegen ihrer geringen Neigung zur Verstopfung für bestimmte Einsatzgebiete große Vorteile auf. Besonders signifikant sind diese Vorteile, wenn mit einer inneren trennaktiven Begrenzungsschicht gleichzeitig ein hoher Asymmetriegrad über die Hohlmembranwand vorhanden ist. Der Asymmetriegrad repräsentiert hierbei das Verhältnis des mittleren Porendurchmessers der äußeren Begrenzungsschicht der Hohlmembranwand zum mittleren Porendurchmesser der inneren trennaktiven Begrenzungsschicht. Es ist prinzipiell bekannt, Hohlmembranen mit innerer trennaktiver Begrenzungsschicht dadurch herzustellen, daß man bei der Verformung der Spinnlösung durch eine Hohlkerndüse simultan durch den Hohlkern dieses Verformungselementes ein Fällmedium dosiert und so die semipermeable Membranschicht durch Füllen von innen erzeugt.

So wird in der DE-AS 2236226 diese Vorgehensweise zur Herstellung von Hohlmembranen vom Prinzip her beansprucht. In der praktischen Ausführung finden sich jedoch keine Angaben zur Beschaffenheit des Außenmediums, in das die verformte Spinnlösung extrudiert wird. Hinweise zu einem ggf. vorhandenen Asymmetriegrad der Hohlmembranen wurden ebenfalls nicht gemacht.

Von Yoh et al. wurde ein Verfahren zur Herstellung von Hohlmembranen u.ä. aus Acrylnitrilpolymerisaten beschrieben (US-PS 4322381; US-PS 4323627), bei dem als inneres Koagulationsmedium wäßrige saure oder alkalische Salzlösungen (Salzgehalt 15 bis 50 %) und ein übliches Fällmedium als äußeres Koagulationsbad verwendet werden.

Es wurde auch vorgeschlagen, PAN-Hohlmembranen nach einem Naßspinnverfahren aus Lösungen von Acrylnitrilpolymerisaten in konzentrierter Salpetersäure unter Verwendung koagulierend wirkender Lumenfüller, z. B. 3%ige wäßrige Salpetersäure, durch Extrusion in ein Paraffinbad herzustellen (JP-OS 81 123408). Die Verwendung einer mit dem Spinnlösungsmittel nicht mischbaren Flüssigkeit als Fällbadmedium — und besonders des in der Patentschrift beanspruchten Paraffins — bedingt eine aufwendige Aufarbeitungstechnologie der beim Spinnprozeß anfallenden Gemische. Ganz besonders erschwerend auf die Prozeßführung wirkt sich aber die Sicherstellung einer vollständigen Extraktion des nicht wasserlöslichen Paraffins aus der Hohlmembran aus. Das ist ein Problem, dessen Nichtbeherrschbarkeit in der technischen Praxis u. a. auch zur Einstellung eines analogen großtechnisch betriebenen Verfahrens zur Herstellung textiler Polyacrylnitrilfäden (Stockholmer Superfosfat-Fabriks AB; Mellind Textilber. 38 [1957] S. 481–483) geführt hat.

Die Anwendbarkeit der nach den vorstehenden Verfahren hergestellten Hohlmembranen mit innerer Aktivschicht ist jedoch wegen der häufig zu geringen Leistungsparameter, besonders durch Durchflußraten, die vielfach unter den Erfordernissen bleiben, stark eingeschränkt, was in den meisten Fällen auf unzureichende Asymmetriegrade der Hohlmembranen zurückzuführen sein dürfte. Insgesamt resultieren dadurch unvermeidbar große Austauschflächen oder zu hohe Anströmgeschwindigkeiten bei der apparativen Lösung einer vorgegebenen Trennaufgabe mit diesen Membranen. Hinzu kommt, daß verfahrensbedingt durch veränderte Herstellungsbedingungen erzielte erhöhte Volumenströme der Hohlmembranen faktisch gleichzeitig immer zu wesentlichen Selektivitätsverlusten führen.

Zur Umgehung der vorstehend geschilderten Nachteile, die bei Naßspinnverfahren auftraten, fand als weiteres technologisches Prinzip zur Herstellung von Hohlmembranen mit innerer Aktivschicht und hohen Leistungsparametern deshalb das Trocken-/Naß-Spinnverfahren Verbreitung. Dabei wird die Phaseninversion in den verformten Polymerlösungen bereits abgeschlossen, bevor ein äußeres flüssiges Medium auf die Hohlmembran einwirkt (siehe z. B. I. Cabasso in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage 1980, S. 492–517). Bei zielgerichteter Optimierung dieses Verfahrensprinzips können Hohlmembranen mit großen Volumenflüssen erzeugt werden. So ist die Herstellung von Membranen mit hoher Wasserpermeabilität in EP-PS 98392 beschrieben. Dabei ist es erforderlich, daß das Lösungsmittel in der verformten Spinnlösung vollständig gegen die verwendete Lumenfüllerflüssigkeit ausgetauscht wird, bevor die verformte Spinnlösung in das erste Bad eintaucht. Dafür ist z. B. das Durchlaufen einer Luftstrecke von 1 m Länge erforderlich. Eine stabile Medienführung in der Umgebung der Hohlmembran ist dabei jedoch verfahrenstechnisch und regelungsseitig eine äußerst anspruchsvolle Aufgabe, von der sowohl die Stabilität als auch die Wirtschaftlichkeit des gesamten Herstellungsverfahrens entscheidend abhängen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines technisch einfachen und ökonomisch vorteilhaften Verfahrens zur Herstellung von Hohlmembranen aus Acrylnitrilpolymerisaten, die infolge ihrer spezifisch einstellbaren Beschaffenheit für die Durchführung unterschiedlichster Trennaufgaben hinsichtlich Selektivität und Volumenfluß weitgehend optimal geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, unter Verwendung üblicher Vorrichtungen der Naßspinn Technologie ein Verfahren auf Basis von Acrylnitrilpolymerisaten zur Herstellung von Hohlmembranen zu entwickeln, das zu Hohlmembranen mit jeweils an sich bekannter innerer trennaktiver Begrenzungsschicht, aber durch das erfindungsgemäße Verfahren gezielt beeinflussbarer besonderer morphologischer Struktur der Hohlmembranstützschicht mit Porendurchmessern in der äußeren Begrenzungsschicht von 1...50 µm, überdurchschnittlich hohem Asymmetriegrad und so erzielbaren hohen Durchlässigkeiten bei Trennaufgaben führt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man als die Hohlmembranwand bildende Polymere Acrylnitrilpolymerisate oder deren Gemische verwendet, in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch zu in für Spinnlösungen an sich bekannter, vorzugsweise 6 bis 20 Ma.-%iger Konzentration auflöst, diese Polymerlösungen unter Verwendung von Hohlkerndüsen entsprechend verformt und unter annähernd gleichzeitiger oder aufeinanderfolgender Einwirkung flüssiger Medien auf die innere und die äußere Oberfläche der verformten Spinnlösung verfestigt, wobei als inneres flüssiges Medium (Lumenfüller) eine Flüssigkeit, bestehend aus 50 bis 100 Ma.-% Wasser und 50 bis 0 Ma.-% Lösungsmittel, auf 0 bis 60°C temperiert, und als äußeres flüssiges Medium, in das die Extrusion erfolgt, eine Flüssigkeit, bestehend aus 80 bis 100 Ma.-% Lösungsmittel und 20 bis 0 Ma.-% Wasser, vorzugsweise 90 bis 98 Ma.-% Lösungsmittel und 10 bis 2 Ma.-% Wasser, ebenfalls auf 0 bis 60°C temperiert, eingesetzt werden.

Zur Herstellung der jeweiligen Spinnlösung, des äußeren flüssigen Mediums und ggf. des Lumenfüllers verwendet man für die die Hohlmembranwand bildenden Acrylnitrilpolymerisate geeignete Lösungsmittel bzw. deren Gemische, vorzugsweise gleiche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, insbesondere Dimethylformamid, Dimethylacetamid bzw. deren Gemische. Unter den genannten Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wirkt überraschenderweise das jeweils als äußeres flüssiges Medium verwendete Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel/Wasser-Gemisch in Kombination mit der Anwendung des Lumenfüllers vorzugsweise weder als Lösungsmittel bzw. Fällmittel für die verformte Spinnlösung, sondern als variabel einsetzbares spezifisch strukturbildendes Medium, wodurch Porendurchmesser von 1...50 µm in der äußeren Begrenzungsschicht der Hohlmembran, überdurchschnittlich hohe Asymmetriegrade und darüber hinaus eine besondere morphologische Struktur der Hohlmembranstützschicht, welche die hohen Durchlässigkeiten bei Trennaufgaben zusätzlich

positiv beeinflusst, erhalten werden. Besonders überraschend ist es des weiteren, daß trotz der erzielbaren hohen Volumenflüsse die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hohlmembranen faktisch keine Verschlechterung in der Selektivität aufweisen.

Vorteilhaft kann die im Gelzustand vorliegende Hohlmembran zur zusätzlich gezielten Variation des mittleren Porendurchmessers in der inneren trennaktiven Begrenzungsschicht vor, während oder nach einer partiellen oder vollständigen Auswaschung von Spinnbadbestandteilen und nicht membranbildenden Spinnlösungsbestandteilen, außer Wasser, bei Temperaturen von 60 bis 150°C, insbesondere 90 bis 110°C, bis zu 400% gereckt werden. Ebenso hat es sich in einigen Fällen als vorteilhaft erwiesen, die gelfeuchte Hohlmembran oberhalb der Glasumwandlungstemperatur in Wasser spannungsarm thermisch zu behandeln, um die poröse Struktur der Hohlmembranwand weiter zu stabilisieren.

Abschließend wird die gebildete Hohlmembran in an sich bekannter Weise durch Waschen und/oder Extraktion von allen noch nicht entfernten Spinnbadbestandteilen sowie nicht membranbildenden Spinnlösungsbestandteilen, außer Wasser, befreit und erforderlichenfalls weiteren an sich bekannten Nachbehandlungsstufen, wie Präparierung und/oder Trocknung unterworfen. Als die Hohlmembran bildende Polymere können alle Acrylnitrilpolymerisate mit ≥ 60 Ma.-% Acrylnitril und ≤ 40 Ma.-% einer oder mehrerer mit Acrylnitril copolymerisierbarer ungesättigter Verbindungen wie Acrylsäureester, Styren, Vinylacetat, halogenierte Vinylmonomere, Vinyl-, Allyl-, Styrensulfonate usw. sowie vorzugsweise Acrylnitrilhomopolymerisate und Gemische von Acrylnitrilpolymerisaten verwendet werden. Vorzugsweise werden Acrylnitrilpolymerisat-Spinnlösungen eingesetzt, die nach einem Lösungspolymerisationsverfahren im Spinnlösungsmittel der Hohlmembranherstellung hergestellt wurden.

Geringe Anteile an mit dem Spinnlösungsmittel mischbaren Nichtlösungsmitteln, wie Wasser, Alkohole, Polyole und/oder weitere, in den verwendeten Spinnlösungsmitteln lösliche Stoffe, wie z. B. ionogene Substanzen, die möglicherweise mit den verwendeten Substanzen oder auf andere Weise während des Herstellungsprozesses eingebracht werden, stören den Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht, so daß auf die Verwendung besonders reiner Substanzen verzichtet werden kann. In bestimmten Einzelfällen können sich solche Substanzen sogar zusätzlich vorteilhaft auf den Membranbildungsprozeß auswirken.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß übliche, mit einer Hohlkerndüse ausgestattete und für Acrylnitrilpolymere ausgelegte Naßspinnapparaturen zur Herstellung dieses morphologisch speziell strukturierten Hohlmembrantyps eingesetzt werden können und das gesamte Verfahren sich gut in die entsprechenden technologischen Stoffkreisläufe einpaßt, wodurch die Rentabilität des Verfahrens wesentlich mitbestimmt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hohlmembranen weisen jeweils eine an sich bekannte innere trennaktive Begrenzungsschicht auf und zeichnen sich durch eine spezifische morphologische Struktur der Hohlmembranstützschicht mit einer besonderen Porencharakteristik der äußeren Begrenzungsschicht sowie durch einen überdurchschnittlich hohen Asymmetriegrad und einen überdurchschnittlich hohen Volumenfluß bei im Vergleich zu bekannten Hohlmembranstandardtypen faktisch nicht verminderter Selektivität aus.

Bei den erhaltenen speziellen morphologischen Hohlmembranstrukturen handelt es sich faktisch um gleichartige Porenstrukturen, wie sie in der Zeitschrift *spectrum* Heft 7 (1982) S. 1 und 21 für nach dem Bikomponentenprinzip hergestellte ebenflächige Membranen beschrieben wurden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Hohlmembranen können bei hoher Leistungsfähigkeit, d. h. überdurchschnittlich hohen Volumenflüssen bei im Vergleich zu bekannten Standardhohlmembrantypen nicht nennenswert reduzierten Selektivitäten, für die Trennung von gelösten und dispergierten Stoffen aus Flüssigkeiten und Gasen in verschiedenen technischen sowie medizinischen und biotechnologischen Bereichen eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft sind sie für die High-Flux-Dialyse und Hämofiltration einsetzbar.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

Ausführungsbeispiele

Als Untersuchungsmethode zur Charakterisierung des Volumenflusses wurde die Wasserdurchlässigkeit nach einem literaturkundigen Meßverfahren für Ultrafiltrationshohlmembranen bestimmt (M. Holtz; E. Bossin; H.-J. Gensrich; Ch. Brechling; K. Müller, K. Brethauer, K. Gärtner: Meßverfahren zur Bestimmung von Stoffdurchsatzwerten an Hohlmembranen, *Medizintechnik* 21 [1981] 1, S. 2-6). Aussagen über den Porendurchmesser der äußeren Begrenzungsschicht und über den erreichten Asymmetriegrad wurden durch Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie erhalten. Wenn in der REM-Aufnahme die innere Hohlmembranoberfläche bei einer Vergrößerung von 3000 nicht auflösbar ist, d. h. keine Poren erkennbar sind, entsprechen die Porendurchmesser Werten von $< 0,1 \mu\text{m}$. Unter diesen Bedingungen wurde der mittlere Porendurchmesser der inneren Hohlmembranoberfläche anhand der bei den jeweiligen Hohlmembranen bestimmten Selektivitäten gegenüber Testsubstanzen (Dextran) indirekt in bekannter Weise ermittelt und zur Bestimmung des Asymmetriegrades in die entsprechende Relation zum mittels REM direkt ermittelten mittleren Porendurchmesser der äußeren Hohlmembranoberfläche gesetzt.

Beispiel 1

Acrylnitrilhomopolymerisat, hergestellt aus Fällungspolymerisation, mit einer Molmasse von 60000 g/mol wurde in N,N-Dimethylformamid (DMF) im Verlauf von 2 h bei 80°C zu einer 10 Ma.-%igen Polymerlösung aufgelöst, filtriert, entgast und als Spinnlösung für die Herstellung einer Hohlmembran eingesetzt. Hierzu wurde eine übliche Naßspinnapparatur mit getrennter Dosierung von Spinnlösung und Innenmedium (Lumenfüller) und mit einer geeigneten Düsenhalterung verwendet, wobei die Spinnlösung in senkrechter Richtung von unten nach oben, bei annähernd gleichzeitiger Einwirkung des äußeren flüssigen Mediums auf die verformte Spinnlösung, extrudiert wurde. Als Verformungselement wurde eine Hohlkerndüse in den Abmessungen 190 μm /360 μm /660 μm (Hohlkerndurchmesser/innerer Schlitzdurchmesser/äußerer Schlitzdurchmesser) verwendet. Der Lumenfüller bestand aus Wasser und war auf 20°C temperiert. Er wurde simultan zur Spinnlösung dosiert. Als äußeres flüssiges Medium wurde eine Lösung aus 95 Ma.-% DMF und 5 Ma.-% Wasser verwendet, die ebenfalls auf 20°C temperiert war.

Der Spinnverzug (Verhältnis der Ausspritzgeschwindigkeit der Spinnlösung zur Abzugsgeschwindigkeit der Hohlmembran) betrug 0,8; die Höhe des äußeren flüssigen Mediums 60 cm. Aus der erhaltenen gelfeuchten Hohlmembran wurden durch Waschen mit Wasser die nicht entfernten Spinnbadbestandteile sowie die nicht membranbildenden Spinnlösungsbestandteile, außer Wasser, entfernt. Anschließend wurde die Hohlmembran bei Raumtemperatur getrocknet. Die erhaltene Hohlmembran besaß einen Innendurchmesser von 374 µm und eine Wandstärke von 156 µm. Die REM-Aufnahme der äußeren Hohlmembranoberfläche wies einheitlich verteilte Makroporen mit einem mittleren Porendurchmesser von ca. 19 µm auf, wobei das dazwischenliegende Stegmaterial mikroporös war. Die innere Hohlmembranoberfläche war bei einer Vergrößerung von 3000 nicht auflösbar. Aus der Selektivität ergab sich eine mittlere Porengröße für die innere Hohlmembranwand von ca. 0,04 µm. Daraus resultiert ein Asymmetriegrad über den Querschnitt der Hohlmembranwand von ca. 475. Die Wasserdurchlässigkeit einer so hergestellten Hohlmembran wies einen Wert von 9,23 l/m² h kPa auf.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Versuchsbedingungen wurde eine Hohlmembran mit dem Unterschied hergestellt, daß als äußeres flüssiges Medium Wasser, das auf 20°C temperiert war, verwendet wurde. Die resultierende Hohlmembran besaß einen Innendurchmesser von 366 µm bei einer Wandstärke von 129 µm. Sowohl die innere als auch die äußere Hohlmembranoberfläche waren im REM bei 3000facher Vergrößerung nicht auflösbar. Diese Hohlmembran besitzt einen entsprechend ermittelten Asymmetriegrad von ca. 1. Die Wasserdurchlässigkeit betrug 5,18 l/m² h kPa.

Beispiel 3

Eine nach dem Lösungspolymerisationsverfahren in DMF hergestellte 15 Ma.-%ige Lösung eines Acrylnitrilpolymers, bestehend aus 93 Ma.-% Acrylnitril, 6 Ma.-% Acrylsäuremethylester und 1 Ma.-% Natriumallylsulfonat, wurde unter den in Beispiel 1 angegebenen Spinnbedingungen zu einer Hohlmembran verformt. Die Hohlmembran besaß einen Innendurchmesser von 220 µm und eine Wandstärke von ca. 54 µm. Die innere Oberfläche der Hohlmembran war im REM bei 3000facher Vergrößerung nicht auflösbar, aus der Selektivität ergab sich eine mittlere Porengröße von ca. 0,008 µm. Die äußere Hohlmembranoberfläche wies regelmäßig verteilte Makroporen mit mittleren Porendurchmessern von ca. 14 µm auf, wobei das Stegmaterial bei 3000facher REM-Vergrößerung nicht auflösbar war. Es resultiert ein Asymmetriegrad von ca. 1750. Die Wasserdurchlässigkeit betrug 0,47 l/m² h kPa.

Beispiel 4

5 Teile der in Beispiel 1 verwendeten Polymerlösung wurden mit 5 Teilen einer 12 Ma.-%igen Polymerlösung des im Beispiel 3 verwendeten Acrylnitrilpolymerisates in DMF vermischt und unter den in Beispiel 1 angegebenen Versuchsbedingungen zu Hohlmembranen verformt. Die erhaltene Hohlmembran hatte einen Innendurchmesser von 350 µm und eine Wandstärke von 135 µm. Die innere Oberfläche der Hohlmembran konnte im REM bei 3000facher Vergrößerung nicht aufgelöst werden, der mittlere Porendurchmesser betrug ca. 0,03 µm. Die äußere Hohlmembranoberfläche wies regelmäßig verteilte Makroporen auf mit mittleren Porendurchmessern von ca. 15 µm bei mikroporöser Struktur des Stegmaterials. Daraus resultiert ein Asymmetriegrad von ca. 500. Sie besaß eine Wasserdurchlässigkeit von 8,95 l/m² h kPa.

Beispiel 5

Eine 9 Ma.-%ige Lösung des in Beispiel 1 verwendeten Acrylnitrilhomopolymerisates wurde unter den in Beispiel 1 angegebenen Versuchsbedingungen zur Hohlmembran mit den Unterschieden verformt, daß bei der Herstellung der Hohlmembran als äußeres flüssiges Medium eine Lösung aus 80 Ma.-% DMF und 20 Ma.-% Wasser verwendet, das innere flüssige Medium auf 4°C gekühlt und die erhaltene gelfeuchte Hohlmembran nach partieller Auswaschung von Spinnbadbestandteilen sowie nicht membranbildenden Spinnlösungsbestandteilen, außer Wasser, einer Reckung von 100% unterworfen wurde. Die resultierende Hohlmembran hatte einen Innendurchmesser von 283 µm und eine Wandstärke von 127 µm. Die äußere Oberfläche der Hohlmembran wies eine überwiegend mikroporöse Struktur mit regelmäßig verteilten Makroporen, deren Anteil im Vergleich zu den Beispielen 1, 3 und 4 verringert war, auf. Der mittlere Porendurchmesser der Mikroporen betrug ca. 0,55 µm, der der Makroporen ca. 8 µm. Die innere Oberfläche konnte bei 3000facher Vergrößerung nicht eindeutig aufgelöst werden. Der aus der Selektivität ermittelte mittlere Porendurchmesser betrug ca. 0,08 µm. Es resultiert ein Asymmetriegrad von ca. 100. Die Hohlmembran wies eine Wasserdurchlässigkeit von 12,93 l/m² h kPa auf.