



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 266 969 A1

4(51) B 01 D 13/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 D / 311 088 4	(22)	23.12.87	(44)	19.04.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke, Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Albrecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Gröbe, Volker, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Hartig, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem.; Klug, Paul, Dipl.-Chem.; Makschin, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Peter, Eberhard, Dipl.-Chem.; Weigel, Thomas, Dipl.-Chem., DD

(54)	Ebenflächige, hochasymmetrische, grobporige Membranen und Verfahren zu deren Herstellung
------	--

(55) Membran, grobporig, ebenflächig, hochasymmetrisch, Polymermischung, Polymermischungslösung, Koagulation, Fällmedien, Acrylnitrilpolymere, Zweischichtfilm

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ebenflächiger, hochasymmetrischer Membranen vom grobporigen Typ zur selektiven Abtrennung von flüssigen oder dispergierten Stoffen mit Molmassen $> 10^4$ Dalton oder entsprechend großer Partikel aus Flüssigkeiten oder Gasen. Die Membranen bestehen aus Mischungen unverträglicher Polymere im Verhältnis 60:40 bis 99:1 und besitzen in der trennaktiven Schicht Poren mit einem mittleren Porenöffnungsdurchmesser von 0,05 bis 5 μm und von 10 bis 100 μm in der gegenüberliegenden Begrenzungsschicht. Sie zeichnen sich durch Flußleistungen $> 10^3 \text{ l/m}^2\text{h}$ aus. Die Erfindung betrifft zugleich ein Verfahren zur Herstellung dieser Membranen aus Lösungen der Polymermischungen durch Koagulation mit Fällmedien vorgegebener Fällkraft unter intermediärer Bildung eines auf einer Gießunterlage fest haftenden Zweischichtfilmes aus der membranbildenden Polymermischungslösung und einer weiteren, damit unverträglichen Polymerlösung. Hauptbestandteil der Membranen sind vorzugsweise Acrylnitrilpolymere.

Patentansprüche:

1. Ebenflächige, hochasymmetrische, grobporige Membranen, aus Mischungen miteinander unverträglicher Polymere, bestehend aus einem Haupt- und mindestens einem Zusatzpolymer, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Membranen aus 60 bis 99 Ma.-% eines Hauptpolymers und 40 bis 1 Ma.-% mindestens eines Zusatzpolymers bestehen und deren jeweilige morphologische Struktur hinsichtlich der trennaktiven Schicht, entsprechend Poren mit einem mittleren Porenöffnungsdurchmesser von 0,05 bis 5 µm, so beschaffen ist, daß flüssige und/oder dispergierte Substanzen mit einer Molmasse $\geq 10^4$ Dalton oder entsprechend große Partikel aus Flüssigkeiten oder Gasen selektiv abgetrennt werden und deren dieser Schicht gegenüberliegende Seite extrem offenporig ist und Poren mit einem mittleren Öffnungsdurchmesser von ≥ 10 bis 100 µm aufweist.
2. Membranen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Hauptpolymer vorzugsweise ein Acrylnitrilpolymer ist.
3. Membranen nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Hauptpolymer insbesondere Polyacrylnitril oder ein Copolymer des Acrylnitrils mit bis zu 20 Ma.-% einer oder mehrerer mit dem Acrylnitril copolymerisierbarer ungesättigter Verbindungen ist.
4. Membranen nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymermischung als Zusatzpolymere vorzugsweise Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Polyurethan, Celluloseacetat, Polystyren oder Copolymere des Styren mit Acrylnitril, insbesondere mit Styrenanteilen von 70 bis 90 Ma.-% enthalten.
5. Verfahren zur Herstellung ebenflächiger, hochasymmetrischer, grobporiger Membranen mit einem mittleren Porenöffnungsdurchmesser von 0,05 bis 5 µm in der trennaktiven Schicht und einer extrem offenporigen Struktur in der dieser Schicht gegenüberliegenden Seite aus Mischungen membranbildender miteinander unverträglicher, im gelösten Zustand mehrphasige Polymermischungslösungen bildenden Polymergemischen, jeweils bestehend aus einem Haupt- und mindestens einem Zusatzpolymer, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Lösung (Gießlösung A) eines membranbildenden Polymers (Polymer A) in einem Gießlösungsmittel A auf eine mit dem Gießlösungsmittel A gut benetzbare Gießunterlage so aufträgt und diesen Lösungsfilm mit einer 6- bis 15-Ma.-%igen mehrphasigen Lösung (Gießlösung B), bestehend aus einem Hauptpolymer und mindestens einem Zusatzpolymer, gelöst in einem gemeinsamen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch (Gießlösungsmittel B) flächenförmig so überschichtet — wobei der Anteil des Hauptpolymers im Polymergemisch 60 bis 99 Ma.-% und des Zusatzpolymers 40 bis 1 Ma.-% beträgt und wobei alle vorgenannten Polymere jeweils miteinander unverträglich sind —, und den entstandenen Zweischichtformkörper — mit oder ohne Zwischenschaltung einer an sich bekannten Andunst- oder Abkühlstrecke — anschließend durch ausschließliche Koagulation mit einem flüssigen Fällmedium, in dem die Zusatzpolymere faktisch unlöslich sind, und dessen koagulierend wirkender Bestandteil (Fällmittel) gegenüber einer 4-Ma.-%igen Lösung des Hauptpolymers im Gießlösungsmittel B einen Fällpunkt $\gamma \leq 0,20$ aufweist, so verfestigt, daß bei der Koagulation der Zweischichtformkörper verschlebungsfest auf der Gießunterlage haftet, darüber hinaus — von ggf. schmalen Randstreifen abgesehen — kein Fällmittel zwischen die formierten Gießlösungen A und B sowie zwischen die Lösung A und die Gießunterlage eindringt, anschließend den verfestigten Zweischichtformkörper von der Gießunterlage ablöst und in die untere Membran A und die hochasymmetrische, grobporige, obere Membran B auftrennt, wobei man den verfestigten Zweischichtformkörper vor und/oder während und/oder nach seiner Ablösung von der Gießunterlage und/oder die abgetrennte Membran B von den noch enthaltenen, nicht membranbildenden Bestandteilen, außer Wasser, durch Waschen und/oder Extraktion befreit, sowie abschließend ggf. weiteren üblichen Nachbehandlungsstufen, wie z. B. Fixieren, Präparieren oder Trocknen unterzieht.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Hauptpolymer vorzugsweise ein Acrylnitrilpolymer eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Hauptpolymer insbesondere Polyacrylnitril oder ein Copolymer des Acrylnitrils mit bis zu 20 Ma.-% einer oder mehrerer mit dem Acrylnitril copolymerisierbarer ungesättigter Verbindungen eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Zusatzpolymere vorzugsweise Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Polyurethane, Celluloseacetat, Polystyren oder Copolymere des Styrens mit Acrylnitril, insbesondere mit Styrenanteilen von 70 bis 90 Ma.-% eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Gießlösung B als weitere Zusatzstoffe geringe Anteile an Nichtlösern für die polymeren Komponenten oder Inertstoffe, die mit dem Gießlösungsmittel mischbar sind, vorzugsweise Wasser, ein- oder mehrwertige Alkohole, Polyole oder im verwendeten Gießlösungsmittel lösliche ionogene Substanzen, insbesondere Salze anorganischer und/oder organischer Verbindungen, enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 5 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Polymer A vorzugsweise Celluloseacetat eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 5 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel (Gießlösungsmittel) vorzugsweise N,N-Dimethylformamid verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 5 bis 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zur Koagulation eingesetzten Fällmedien mit dem Gießlösungsmittel mischbar sind.
13. Verfahren nach Anspruch 5 bis 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Fällmedien als koagulierend wirkenden Bestandteil vorzugsweise Wasser enthalten, insbesondere jedoch nur aus Wasser bestehen.
14. Verfahren nach Anspruch 5 bis 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Fällmedien vorzugsweise Mischungen des Gießlösungsmittels mit den koagulierend wirkenden Bestandteilen, insbesondere mit Wasser, eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Anwendungsgebiet der Erfindung betrifft ebenflächige, hochasymmetrische, grobporige Membranen, die zur Abtrennung von gelösten und/oder dispergierten Stoffen aus Flüssigkeiten und Gasen bei technischen Prozessen und im Bereich der Medizin — insbesondere für präparative oder analytische Zwecke —, sowie als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kompositmembranen einsetzbar sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Neben dem Trennvermögen von Membranen sind die damit erzielbaren flächenbezogenen Flußraten ein wichtiges Leistungskriterium.

Eine Erhöhung der Filtratstromleistung von Membranen ist daher Gegenstand ständiger Bemühungen der Membranhersteller. Beispielsweise wurden zur Erhöhung der Wasserdurchlässigkeit von Ultrafiltrationsmembranen aus Acrylnitrilpolymerisaten, unter Beibehaltung der Selektivität dieser Membranen, Lösungen von Acrylnitrilpolymeren darin lösliche polymere Substanzen zugesetzt, die in den zur Koagulation eingesetzten Membran unlöslich sind, d. h. in der sich bildenden Membran verbleiben (DD-PS 134447).

Im allgemeinen erhöht sich die Filtratstromleistung einer Membran mit steigendem Asymmetriegrad der Membranstruktur über den Querschnitt. So wurde auch ein Verfahren beschrieben, nach dem asymmetrische Membranen mit einem optimierten Filtratstrom/Selektivitäts-Verhältnis erhalten werden, indem zwei unterschiedliche Polymerlösungen unter Bildung eines Zweischichtförmkörpers zur Koagulation gebracht werden, der dann in zwei Einzelmembranen aus jeweils einem der Polymere aufgetrennt wird (DD-Anm. B 01 D/2943238). Das besondere Leistungsvermögen dieser Membranen beruht hinsichtlich eines guten Permeatflusses auf einem hohen Asymmetriegrad, der durch das Vorhandensein langgestreckter, durchgehender Hohlräume in der Membranstützschrift und einer extrem offenporigen Struktur an der von der Aktivschicht abgewandten Begrenzungschrift bedingt wird. Geeignet sind derartige Membranen auf Grund ihrer feinporigen trennaktiven Schicht jedoch nur für normale Ultrafiltrationszwecke. Für die Ultra- bzw. Mikrofiltration, zum selektiven Abtrennen von Substanzen mit Molmassen $> 10^4$ Dalton aus Stoffgemischen geeignete grobporige Membranen lassen sich nach diesem Verfahren nicht herstellen.

Grobporige Ultrafiltrationsmembranen und Mikrofilter stellen einen speziellen Membrantyp dar und erfordern auch besondere Herstellungsverfahren. Neben der Möglichkeit der Erzeugung solcher Membranen durch spezielle Technologien, wie z. B. die Verfahren zur Herstellung der sogenannten Kernspurfilter, wird dazu vorrangig die Methode der Phaseninversion von Polymerlösungen genutzt, indem man den Lösungen der membranbildenden Polymere porenbildende Substanzen zusetzt. Als solche können beispielsweise polymere Stoffe eingesetzt werden, die in den Lösungsmitteln und auch in den Fällmitteln löslich sind und daher während der Koagulation unter Ausbildung der Porenstruktur aus den Membranen entfernt werden (US-PS 4051300).

Als Porenbildner können den Membrangeißlösungen auch Nichtlöser zugesetzt werden. So modifizierte Geißlösungen können durch Andunsten der Lösungsfilme (vgl. z. B. K. H. Maier, E. A. Scheuermann: Kolloid-Z. 171 [1960] 2, S. 122–134) oder durch Veränderung der Temperatur der Lösung (thermische Phaseninversion) gezielt koaguliert werden (DE-PS 2933680, US-PS 4409162, EP-PS 100285). Auch die Kombination beider Verfahrensstufen wurde beschrieben oder die Einstellung ganz spezieller metastabiler Zustände der Membrangeißlösungen mit Nichtlöserzusatz (EP-PS 14493), wodurch besonders vorteilhafte Herstellungsbedingungen und Membraneigenschaften herbeiführbar sein sollen.

Die thermische Phaseninversion bietet, abgesehen von den erheblichen technischen Aufwendungen für die Handhabung der instabilen Lösungen bei erhöhter Temperatur und der Notwendigkeit einer umfangreichen Steuer- und Regelungstechnik für die gezielte Abkühlung der verformten Polymerlösungen, jedoch nur die Möglichkeit zur Erzeugung weitgehend isotroper Membranstrukturen — mit ihren bekanntermaßen ungünstigen Fließeigenschaften —, wenn nicht extreme Aufwendungen für die Aufrechterhaltung eines Temperaturgradienten über den Querschnitt des verformten Polymerlösungsfilmes unternommen werden (vgl. G. T. Canessa, D. S. Soong: *Macromolecules* 18 [1985] 2632-2645).

Nachteilig ist es bei den vorgenannten Verfahren zur Herstellung grobporiger Polymermembranen, daß sowohl die Nichtlöser, als auch die als Porenbildner verwendeten polymeren Zusatzstoffe aus den Membranen — spätestens vor deren Gebrauch — quantitativ entfernt werden müssen. Zugleich erfordern solche Verfahren zusätzliche Vorrichtungen und ökonomische Aufwendungen für die Abtrennung, Beseitigung oder Rückgewinnung der oft erheblichen Mengen an Zusatzstoffen aus den Koagulations-, Wasch- oder Extraktionsbädern.

Bei den nach der DD-PS 13447 einzusetzenden Polymermischungen entfällt die aufwendige Rückgewinnung des Zusatzpolymers aus den Fäll- und Waschbädern. Diese Membranen weisen jedoch entsprechend den Beispielen der Erfindungsbeschreibung gegenüber Polyethylenglykol der Molmasse 4000 Dalton bereits ein Rückhaltevermögen (Selektivität) von 90 bis 100% auf, d. h. sie besitzen in der Aktivschicht nur einen mittleren Porendurchmesser von $< 0,01 \mu\text{m}$. Diesem angestrebten Porendurchmesser entsprechend arbeitet das Verfahren auch mit 10- bis 30-Ma.-%igen, nach den Erfindungsbeispielen vorzugsweise mit 15-Ma.-%igen Polymerlösungen. Grobporige Membrantypen für die Ultra- oder Mikrofiltration, die zur Abtrennung von Stoffen mit höherer Molmasse, insbesondere solchen mit Molmassen > 40000 Dalton geeignet sind, werden nach dem Verfahren nicht erhalten.

Beschrieben wurde des weiteren, daß sich grobporige, d. h. zur Abtrennung von Stoffen der Molmasse $\geq 10^4$ Dalton oder entsprechend großer Partikel geeignete, in der Aktivschicht also einen mittleren Porendurchmesser von etwa $0,05$ bis $5 \mu\text{m}$ besitzende asymmetrische Hohlmembran aus unverträglichen Polymergemischen herstellen lassen, wenn 6- bis 15-Ma.-%ige Lösungen der Polymergemische eingesetzt werden, die zur Koagulation verwendeten Fällmittel gegenüber dem Hauptbestandteil der Polymermischung einen Fällpunkt von $\gamma \leq 0,20$ aufweisen und die Hohlmembranen im Verhältnis $1: > 1,2$ gereckt werden.

Der kombinierten, aufeinander abgestimmten Anwendung dieser Merkmale und insbesondere der Reckung der Hohlmembranen im Verhältnis $1: > 1,2$ kommt bei diesem speziellen Hohlmembran-Herstellungsverfahren eine besondere Bedeutung zu, um die Ausbildung der erforderlichen Porencharakteristik und die sonstigen Eigenschaften im Sinne der genannten, grobporigen Hohlmembranen zu erzielen.

Die Übertragung dieses Verfahrens auf die Herstellung ebenflächiger Membranen wurde dagegen bisher nicht beschrieben. Die Ursache dafür könnte sein, daß bei einer der vorstehend geschilderten Herstellungstechnologie für Hohlmembranen entsprechenden Verfahrensweise zur Herstellung ebenflächiger Membranen vergleichbarer Porencharakteristik und Trenneigenschaften von der Notwendigkeit einer biaxialen Reckung des koagulierten Gießfilmes auszugehen ist. Die dafür erforderliche diffizile Einstellung des plastischen Zustandes des biaxial zu reckenden Filmes wäre äußerst problematisch, müßte für jedes einzelne Membranbildungssystem gesondert ermittelt werden und würde bei einem kontinuierlichen Herstellungsverfahren zusätzlich eine aufwendige technische Ausrüstung und erhebliche Kostenaufwendungen erfordern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung ebenflächiger, hochasymmetrischer, grobporiger Membranen für die Ultra- oder Mikrofiltration gelöster und/oder dispergierter Stoffe mit Molmassen $\geq 10^4$ Dalton, bzw. entsprechend großer Partikel, aus Flüssigkeiten und Gasen sowie die Entwicklung eines technisch einfachen und ökonomisch vorteilhaften Verfahrens zur Herstellung solcher Membranen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines neuen, ebenflächigen, hochasymmetrischen, grobporigen Membrantyps, der eine neuartige morphologische Struktur besitzt, so daß in der trennaktiven Schicht ein ausreichender Porendurchmesser zum Abtrennen von Substanzen mit einer Molmasse $\geq 10^4$ Dalton (oder entsprechend großer Partikel) vorhanden und dessen, der trennaktiven Schicht gegenüberliegende Seite extrem offenporig ist, wodurch sehr hohe Filtrationsleistungen erreicht werden. Des weiteren besteht die Aufgabe der Erfindung darin, für die Herstellung dieses neuen Membrantyps ein einfaches, reckstufenlos, nach dem Phaseninversionsprinzip arbeitendes, abproduktarmes Verfahren auf der Basis von Lösungen miteinander unverträglicher Polymermischungen zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe zum einen dadurch gelöst, daß die Membran neuen Typs in an sich bekannter Weise aus Mischungen miteinander unverträglicher Polymere, mit einem Anteil von 60 bis 99 Ma.-% eines Hauptpolymers und 40 bis 1 Ma.-% mindestens eines Zusatzpolymers besteht und über langgestreckte, durchgehende Hohlräume in der Membranstützschrift verfügt, und deren neue morphologische Struktur durch Poren mit einem mittleren Öffnungsdurchmesser von $0,05$ bis $5 \mu\text{m}$ in der trennaktiven Schicht gekennzeichnet ist, so daß flüssige und/oder dispergierte Partikel mit einer Molmasse $\geq 10^4$ Dalton, bzw. entsprechend große Partikel, aus Flüssigkeiten oder Gasen abgetrennt werden, und deren dieser Schicht gegenüberliegende Seite eine extrem offenporige Struktur mit Porenöffnungen eines mittleren Öffnungsdurchmessers von ≥ 10 bis $100 \mu\text{m}$, vorzugsweise ≥ 10 bis $60 \mu\text{m}$ aufweist. Dieser strukturell neue Membrantyp weist besonders günstige Leistungsparameter hinsichtlich Permeabilität und Volumenfluß auf.

Die Wasserdurchlässigkeiten liegen in der Größenordnung $> 10^3 \text{ l/m}^2\text{h}$. Die Membranen sind besonders vorteilhaft sowohl für die Ultra- bzw. Mikrofiltration von in Flüssigkeiten oder Gasen gelösten und/oder dispergierten Stoffen mit Molmassen $\geq 10^4$, vorzugsweise $\geq 10^6$, insbesondere $\geq 2 \cdot 10^6$ Dalton bzw. entsprechend großer Partikel, als auch für die Herstellung von Kompositmembranen mit besonders günstigem Abströmverhalten, einsetzbar.

Als Hauptpolymer der Polymermischung sind alle membranbildenden Polymere zu verstehen, soweit sie mit den Zusatzpolymeren unverträglich sind, d. h. die einzelnen Phasen der Polymermischung jeweils > 75 Ma.-%, bevorzugt > 90 Ma.-% eine der polymeren Komponenten enthalten.

Bevorzugtes Hauptpolymer ist ein Acrylnitrilpolymer, insbesondere Polyacrylnitril oder Acrylnitrilcopolymerisate mit mindestens 80 Ma.-% Acrylnitril und bis zu 20 Ma.-% einer oder mehrerer mit Acrylnitril copolymerisierbarer ungesättigter Verbindungen, vorzugsweise Vinylacetat, (Meth)Acrylsäureester, Vinylidenchlorid, Vinyl-, Allyl-, Styrensulfonat, Vinylpyridin. Die Zusatzpolymere sind unverträglich mit dem Hauptpolymer. Vorzugsweise geeignete Zusatzpolymere sind solche Polymere wie Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Polystyren, Polyurethane, Celluloseacetat und Copolymere des Acrylnitrils mit verschiedenen Comonomeren — wie Styren, Acrylsäureester, halogenierte Vinylverbindungen, Maleinsäureanhydrid, Vinyl-, Allyl-, Styrensulfonate. In Kombination mit Acrylnitrilpolymerisaten als Hauptpolymer sind als Zusatzpolymere vorzugsweise Styren-Acrylnitril-Copolymere, insbesondere mit 70 bis 90 Ma.-% Styren, geeignet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe zum anderen dadurch gelöst, daß die Membranen nach folgendem Verfahren hergestellt werden: Die Lösung (Gießlösung A) eines membranbildenden Polymers (Polymer A) in einem Gießlösungsmittel A wird auf eine mit dem Gießlösungsmittel A gut benetzbare Gießunterlage aufgetragen und dieser Lösungsfilm mit einer 8 bis 15 ma.-%igen mehrphasigen Lösung (Gießlösung B), bestehend aus einem Hauptpolymer und mindestens einem Zusatzpolymer, gelöst in einem gemeinsamen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch (Gießlösungsmittel B) flächenförmig überschichtet, wobei der Anteil des Hauptpolymers im Polymergemisch 60 bis 99 Ma.-% und des Zusatzpolymers 40 bis 1 Ma.-% beträgt, und wobei alle vorgenannten Polymere jeweils miteinander unverträglich sind. Dabei werden die Gießlösungen A und B so aufgetragen und der entstehende Zweischichtformkörper, mit oder ohne Zwischenschaltung einer an sich bekannten Abdunst- oder Abkühlstrecke anschließend — durch ausschließliche Koagulation mit einem flüssigen Fällmedium, in dem die Zusatzpolymere faktisch unlöslich sind, und dessen koagulierend wirkender Bestandteil (Fällmittel) gegenüber einer 4 ma.-%igen Lösung des Hauptpolymers im Gießlösungsmittel B einen Fällpunkt $\gamma \leq 0,20$ aufweist — so verfestigt, daß bei der Koagulation der Zweischichtformkörper verschiebungsfest auf der Gießunterlage haftet und darüber hinaus — von ggf. schmalen Randstreifen abgesehen — kein Fällmittel zwischen die formierten Gießlösungen A und B sowie zwischen die Gießlösung A und die Gießunterlage eindringt. Anschließend wird der verfestigte Zweischichtformkörper von der Gießunterlage abgelöst und in die aus der Gießlösung A entstandene (untere) Membran A und die aus der Gießlösung B entstandene hochasymmetrische, grobporige (obere) Membran B aufgetrennt, wobei man den verfestigten Zweischichtformkörper vor und/oder während und/oder nach seiner Ablösung von der Gießunterlage und/oder die abgetrennte Membran B von den noch darin enthaltenen, nicht membranbildenden Bestandteilen, außer Wasser, durch Waschen und/oder Extraktion befreit, soweit abschließend ggf. weiteren üblichen Nachbehandlungsstufen, wie z. B. Fixieren, Präparieren oder Trocknen unterzieht.

Der Fällpunkt wird durch Trübungtitration einer 4 ma.-%igen Lösung des Hauptpolymers im Gießlösungsmittel B mit dem Fällmittel (F) bestimmt nach:

$$\gamma = \frac{\text{Fällmittelverbrauch (ml F)}}{\text{ml F} + \text{vorgelegte Lösung des Hauptpolymers (ml)}}$$

Als Hauptpolymer der Polymermischung sind alle membranbildenden Polymere einsetzbar, soweit sie die Forderung erfüllen, unter den vorstehend genannten Bedingungen einen Fällpunkt $\gamma \leq 0,20$ aufzuweisen. Bevorzugte Hauptpolymere sind Polyacrylnitril sowie Acrylnitrilcopolymerisate mit mindestens 80 Ma.-% Acrylnitril und bis zu 20 Ma.-% einer oder mehrerer mit Acrylnitril copolymerisierbarer ungesättigter Verbindungen, vorzugsweise Vinylacetat, (Meth)Acrylsäureester, Vinylidenchlorid, Vinyl-, Allyl-, Styrensulfonat, Vinylpyridin. Besonders vorteilhaft können durch Lösungspolymerisation im Gießlösungsmittel direkt aus den Monomeren hergestellte Lösungen von Acrylnitrilpolymerisaten, insbesondere Acrylnitrilcopolymerisate, eingesetzt werden.

Die Zusatzpolymere sind in den bei der Koagulation und der Nachbehandlung der Membranen eingesetzten flüssigen Medien unlöslich und verbleiben daher in den Membranen.

In der jeweils verwendeten Gießlösung B liegen 75 bis 100 Ma.-% des Zusatzpolymers in einer eigenen Lösungsphase vor, die zur Erzielung der gewünschten Porencharakteristik und morphologischen Struktur der Membran B mindestens über die verfahrensbedingt notwendige Zeitdauer von der Vermischung von Haupt-, Zusatzpolymer und Lösungsmittel bis zur Verfestigung der Membran stabil bleiben muß.

Als Zusatzpolymere können alle im Gießlösungsmittel bzw. -gemisch B löslichen und die vorstehend genannten Anforderungen erfüllenden Polymere verwendet werden, wie z. B. Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Polystyren, Polyurethane, Celluloseacetat und Copolymere des Acrylnitrils mit verschiedenen Comonomeren — wie Styren, Acrylsäureester, halogenierte Vinylverbindungen, Maleinsäureanhydrid, Vinyl-, Allyl-, Styrensulfonate.

Für die Kombination mit Acrylnitrilpolymerisaten als Hauptpolymer sind als Zusatzpolymere vorzugsweise Styren-Acrylnitril-Copolymere, insbesondere mit 70 bis 90 Ma.-% Styren, geeignet.

Als weitere Zusatzstoffe können der Gießlösung B Nichtlöser für die polymeren Komponenten oder Inertstoffe, die mit dem Gießlösungsmittel mischbar sind, wie Wasser, ein- oder mehrwertige Alkohole, Polyole usw. oder in der verwendeten Gießlösungsmittel lösliche ionogene bzw. nichtionogene Substanzen, wie anorganische oder organische Salze, zugesetzt werden.

Als Polymer A können alle in dem verwendeten Gießlösungsmittel A löslichen, aus diesem durch ein Fällmittel ausfällbare und zur Membranbildung geeigneten Polymere eingesetzt werden, soweit sie die Eigenschaft besitzen, beim Vermischen ihrer Lösungen (Gießlösung A) mit einer Lösung des Hauptpolymers bzw. mit einer Lösung des Zusatzpolymers im Gießlösungsmittel B eine mehrphasige Polymermischungslösung zu bilden, d. h. miteinander unverträglich zu sein. Besonders geeignet sind Celluloseacetat, Acrylnitrilpolymere oder Polysulfone.

An die Gießlösungsmittel sind außer dem Lösevermögen für die Polymere keine besonderen Anforderungen zu stellen, so daß an sich bekannte Lösungsmittel oder deren Gemische verwendet werden können. Selbstverständlich darf das Gießlösungsmittel A für die Gießlösung B und das Gießlösungsmittel B für die Gießlösung A kein Fällmittel darstellen. Vorzugsweise sind die Gießlösungsmittel A und B identisch. Bevorzugtes Lösungsmittel des erfindungsgemäßen Verfahrens ist N,N-Dimethylformamid.

Das jeweils eingesetzte Fällmedium ist mit den Gleißlösungsmitteln bzw. -gemischen mischbar und enthält einen koagulierend wirkenden Bestandteil. Als vorteilhaft hat sich dabei die Verwendung einer Mischung aus dem Gleißlösungsmittel bzw. -gemisch mit Wasser, insbesondere jedoch die alleinige Verwendung des koagulierend wirkenden Bestandteils, insbesondere von Wasser, erwiesen.

Als koagulierend wirkende Bestandteile (Fällmittel) müssen erfindungsgemäß solche flüssigen Medien eingesetzt werden in denen das Hauptpolymer einen Fällpunkt $\gamma \leq 0,02$ aufweist. Fällmittel mit einem Fällpunkt $\gamma > 0,20$ sind zur Herstellung von grobporigen Membranen ungeeignet.

Des weiteren ist es erfindungswesentlich, daß die Verfestigung des formierten Zwischschichtfilmes nach der Verformung ausschließlich durch Koagulation mit dem Fällmedium bewirkt wird, d. h. eine dieser Koagulation vorgelagerte Aundunst- oder Abkühlstrecke darf selbst noch keine Phaseninversion in den Polymerlösungen des formierten Zwischschichtfilmes bewirken. Die Gleißlösung A wird in an sich für die Herstellung ebenflächiger Membranen bekannter Weise mittels Ziehkasten, Filmgießer, Rakele o. ä. zu einem Film gewünschter Dicke auf eine Gleißunterlage, wie z. B. Metall- oder Glasplatte, Metallband oder -trommel, aufgetragen und nachfolgend auf gleiche Weise mit einem Film der Gleißlösung B flächenförmig überzogen. Vorteilhaft können die beiden Gleißlösungen unter Zuhilfenahme eines Doppelziehkastens simultan zum Zwischschichtformkörper verformt werden.

Infolge der Unverträglichkeit der Polymere (Polymer A, Hauptpolymer und Zusatzpolymer) lassen sich die flächig aneinandergefügten Komponenten des Zwischschichtformkörpers leicht voneinander trennen und dadurch in die erfindungsgemäße (obere) Membran B aus der Gleißlösung B und die Membran A aufteilen. Die Membran A kann entsprechend ihren Kenndaten für Trennzwecke verwendet werden oder nach Wiederauflösung erneut als Gleißlösung A eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele noch näher erläutert werden.

Zur Charakterisierung des Volumenflusses und des Trennverhaltens der erfindungsgemäßen Membranen werden die Wasserdurchlässigkeit sowie die Filtratstromdichte und die Selektivität mit Dextran der Molmasse 2 Mio Dalton bei einem Arbeitsdruck von 0,2 MPa bestimmt.

Die Größe der Porenöffnungen auf der der trennaktiven Schicht gegenüberliegenden Membranoberfläche wurde durch Ausmessen der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt. Der mittlere Porendurchmesser der nach den nachfolgend beschriebenen Beispielen hergestellten Membranen wurde stets zu $\geq 10 \mu\text{m}$ (etwa $15-18 \mu\text{m}$) bestimmt. Für die Ermittlung der mittleren Porengröße in der trennaktiven Schicht der Membranen — die in den nach den Ausführungsbeispielen hergestellten Membranen zwischen $0,05$ und $5 \mu\text{m}$ liegen — wurde als vorteilhafte, äquivalente Methode die Bestimmung der molekularen Trenngrenze der Membranen (vgl. a. H. Strathmann: Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen Steinkopff, Darmstadt 1979, S. 41) herangezogen, da dadurch direkt eine Aussage über die Trennleistung der Membranen erhalten wird. Für die interessierenden Porengrößenbereich wurde dazu ebenfalls die Selektivität gegenüber Dextran der Molmasse 2 Mio Dalton herangezogen.

Alle Polymerlösungen wurden vor ihrer Verwendung filtriert und die Gleißlösungen entgast.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Acrylnitrilhomopolymerisat (Hauptpolymer), hergestellt durch Fällungspolymerisation in Wasser, mit einer Molmasse $\bar{M}_n = 60000$ Dalton, wird mit N,N-Dimethylformamid (DMF) unter Rühren bei 80°C im Verlauf von 2 h zu einer 14-Ma.-%igen Polymerlösung aufgelöst. Diese Lösung wird jeweils mit den in der Tabelle 1 aufgeführten Mengen einer Polyesterpolyurethanlösung (aus Diphenylmethandilisocyanat, Polyesteralkohol ($\bar{M}_n = 2000$) und Hydrazin synthetisiertes Polyurethan) in DMF vermischt (Gleißlösung B).

Außerdem wird eine 15-Ma.-%ige Lösung (Gleißlösung A) von Cellulose-2 1/2-acetat (CA) (Polymer A) in DMF hergestellt. Die beiden Lösungen werden mit einem Doppelkammerziehkasten auf einer entfetteten Spiegelglasplatte zu einem Zwischschichtfilm ausgezogen. Die Schlitzbreiten des Ziehkastens sind so eingestellt, daß die Schichtdicken jeweils $0,3 \text{ mm}$ betragen.

Die unmittelbar auf die Glasplatte aufgetragene Schicht ist die CA-Lösung (Gleißlösung A), die obere Schicht ist ein Film der Polyacrylnitril/Polyurethan-Mischlösung (Gleißlösung B). Der so ausgestrichene Zwischschichtfilm wird unmittelbar nach dem Ausstreichen durch Eintauchen in Wasser ($\gamma = 0,0736$) bei Raumtemperatur verfestigt und nach 30 min Verweilzeit im Koagulationsbad in die beiden Komponenten aufgetrennt. Nach intensiver Wässerung ergeben sich für die jeweils als Oberschicht erhaltenen Membranen (Membran B) die in der Tabelle 1 aufgeführten charakteristischen Daten.

Tabelle 1

Zusatzmenge Polyurethan (%)	Wasserdurch- lässigkeit ($\text{l/m}^2\text{h}$)	Filtratstrom- dichte ($\text{l/m}^2\text{h}$)	Selektivität (%)
5	1 658	66,0	45,3
10	2 429	212,0	14,5
20	6 498	513,7	13,7

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Die im Beispiel 1 verwendete Acrylnitrilhomopolymerisatlösung wird ohne Zusatz der Polyurethanlösung unter den Bedingungen des Beispiels 1 als Oberschicht (Gleißlösung B) des Zwischschichtfilmes eingesetzt und verarbeitet.

Membrankenndaten der Oberschicht (Membran B): Wasserdurchlässigkeit $1681 \text{ l/m}^2\text{h}$, Filtratstrom $30,21 \text{ l/m}^2\text{h}$, Selektivität $82,5\%$.

Beispiel 3

Eine 10-Ma.-%ige Polymermischungslösung in DMF (Gießlösung B), die 9 Masseteile des in Beispiel 1 verwendeten Acrylnitrilpolymers (Hauptpolymer) und 1 Masseteil eines Styren-Acrylnitril (84,6:15,4 Ma.-%)-Copolymeres (Zusatzpolymer) enthält, wird analog Beispiel 1 als Oberschicht eines Zweischnittformkörpers eingesetzt. Als Unterschicht wird eine 11-Ma.-%ige CA-Lösung in DMF (Gießlösung A) verwendet. Der Zweischnittformkörper wird entsprechend Beispiel 1 in Wasser koagulierte und weiter behandelt.

Membrankenndaten der abgetrennten Oberschicht (Membran B): Wasserdurchlässigkeit 13829 l/m²h, Filtratstrom 11022 l/m²h, Selektivität 1,2%.

Beispiel 4

1 Masseteil Natrilmallylsulfonat wird in 100 Teilen DMF gelöst und in dieser Lösung 9 Teile Polyacrylnitril (Hauptpolymer) und 1 Teil Polyesterurethan (Zusatzpolymer; Beschaffenheit wie in Beispiel 1) fein verteilt. Die Suspension wird 2 h unter Rühren bei 80°C zu einer Polymermischungslösung aufgelöst. Diese Lösung (Gießlösung B) wird wie in Beispiel 1 als Oberschicht eines Zweischnittformkörpers eingesetzt, verfestigt und weiter behandelt. Als Unterschicht (Gießlösung A) wird eine 11-Ma.-%ige CA-Lösung in DMF verwendet.

Membrankenndaten der Oberschicht (Membran B): Wasserdurchlässigkeit 6227 l/m²h, Filtratstrom 2769 l/m²h, Selektivität 3,5%.