



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 262 169 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 / 304 170 0

(22) 26.06.87

(44) 23.11.88

(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.; 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 aus Acrylnitrilpolymerisaten mit äußerer Aktivschicht, hohem Asymmetriegrad und spezifischer morphologischer Struktur nach einem Naßspinnprozeß. 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 Außen- und Innenmediums zur Hohlmembran verfestigt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Hohlmembranen aus Acrylnitrilpolymerisaten mit äußerer 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 0 bis 50 Ma.-% eines für die verwendeten Acrylnitrilpolymerisate geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und 100 bis 50 Ma.-% Wasser, extrudiert, unter annähernd gleichzeitiger oder aufeinanderfolgender Einwirkung eines auf -5°C bis 35°C temperierten flüssigen inneren Mediums, bestehend aus 70 bis 98 Ma.-% eines für die verwendeten Acrylnitrilpolymerisate geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und 30 bis 2 Ma.-% Wasser, und des genannten äußeren flüssigen Mediums verfestigt, die gebildete Hohlmembran anschließend in an sich bekannter Weise durch Waschen und/oder Extraktion von allen noch nicht entfernten Spinnbadbestandteilen und/oder Bestandteilen des inneren flüssigen Mediums 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 äußeren flüssigen Mediums und/oder des inneren 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 und medizinischen Bereichen sowie als Träger z. B. für Composite-Membranen eingesetzt werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Hohlmembranen aus Acrylnitrilpolymerisaten werden nach dem Trocken-, Naß-, Trocken/Naß- und Schmelzspinnverfahren hergestellt. Das Naß- bzw. das Trocken/Naß-Spinnverfahren besitzt eine bevorzugte Stellung. Charakteristisch für beide 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. Aufl. 1980, S. 492–517). Dabei weisen Hohlmembranen mit äußerer trennaktiver Begrenzungsschicht bei innerer Abführung des Permeates wegen ihrer geringen Neigung zur Verstopfung große Vorteile auf. Besonders signifikant sind diese Vorteile, wenn mit einer äußeren trennaktiven Begrenzungsschicht gleichzeitig ein hoher Asymmetriegrad über den Querschnitt der Hohlmembranwand vorhanden ist. Der Asymmetriegrad repräsentiert hierbei das Verhältnis des mittleren Porendurchmessers der inneren Begrenzungsschicht der Hohlmembranwand zum mittleren Porendurchmesser der äußeren trennaktiven Begrenzungsschicht.

Es wurde bereits ein Verfahren beschrieben (WO-PS 86/00028), um Hohlmembranen mit äußerer trennaktiver Begrenzungsschicht und innerer offenporiger Struktur bei gleichzeitig hohem Asymmetriegrad über den Membranquerschnitt herzustellen. Charakteristisch für dieses Verfahren ist, daß der Spinnlösung erhebliche Mengen (> 15 Ma.-%) an speziellen, im

Spinnlösungsmittel, den Fällmedien und ggf. den Lumenfüllern löslichen Substanzen mit einer Molmasse $> 500 \text{ g/mol}$ (wie z. B. Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin) oder speziellen oberflächenaktiven Mitteln zugesetzt werden, wobei als Lumenfüller eine Flüssigkeit oder ein Gas verwendet wird, welche auf die Spinnlösung keine koagulierende Wirkung ausüben. Bevorzugtes membranbildendes Polymer ist Polysulfon; beansprucht wird jedoch auch die Möglichkeit, andere fadenbildende Polymere, z. B. auch Acrylnitrilpolymere, einzusetzen, ohne dazu jedoch nähere Angaben zu machen. Dieses für die zu erzeugenden besonderen morphologischen Hohlmembranstrukturen zwar prinzipiell anwendbare, offenbar vorzugsweise für den Trocken-/Naß-Spinnprozeß geeignete Verfahren besitzt nicht nur den Nachteil, an den Zusatz spezieller Substanzen entsprechend den oben genannten Forderungen gebunden zu sein, sondern bedingt, daß diese nicht-membranbildenden Zusätze in der Spinnlösung homogen gelöst bzw. verteilt werden müssen, was einen verschlechterten Lösungszustand der Spinnlösung durch Lösungsinhomogenitäten und infolgedessen Spinnstörungen hervorrufen kann. Hinzu kommt, daß diese erheblichen Mengen an nichtmembranbildenden Stoffen nach der Membranbildung durch Waschen und/oder Extraktion aus der Hohlmembran faktisch restlos entfernt und, um die ökonomische Bilanz des Verfahrens nicht noch weiter zu belasten, in den meisten Fällen durch Aufarbeitung erheblicher Mengen an kompliziert zusammengesetzten Flüssigkeitsgemischen zurückgewonnen werden müssen.

Spezielle morphologische Polymerstrukturen ebenflächiger Membranen, wie sie bereits in der Zeitschrift spectrum, Heft 7 (1982) S. 1 und 21 beschrieben wurden, dürften mit denen in WO-PS 86/00028 verbal und bildlich dargestellten faktisch übereinstimmen. Ohne den Zusatz der genannten speziellen Substanzen werden jedoch, wie ein Vergleichsbeispiel in WO-PS 86/00028 zeigt, diese speziellen morphologischen Hohlmembranstrukturen überhaupt nicht, sondern asymmetrische Hohlmembranen mit Standardtypstruktur und geringen Volumenflüssen erhalten.

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 Naßspinntechnologie ein Verfahren auf Basis von Acrylnitrilpolymerisaten zur Herstellung von Hohlmembranen zu entwickeln, das zu Hohlmembranen mit jeweils an sich bekannter äußerer trennaktiver Begrenzungsschicht, aber durch das erfindungsgemäße Verfahren gezielt beeinflussbarer besonderer morphologische Struktur der Hohlmembranstützschicht mit Porendurchmessern in der inneren Begrenzungsschicht von $1 \dots 50 \mu\text{m}$, überdurchschnittlich hohem Asymmetriegrad und so erreichbaren 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 auf -5°C bis 35°C , vorzugsweise 0°C bis 15°C temperierte Flüssigkeit, bestehend aus 70 bis 98 Ma.-% eines Lösungsmittels und 30 bis 2 Ma.-% Wasser, vorzugsweise 75 bis 90 Ma.-% Lösungsmittel und 25 bis 10 Ma.-% Wasser, und als äußeres flüssiges Medium, in das die Extrusion erfolgt, eine auf 0 bis 60°C , vorzugsweise 25 bis 55°C temperierte Flüssigkeit, bestehend aus 0 bis 50 Ma.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Ma.-% Lösungsmittel und 100 bis 50 Ma.-%, vorzugsweise 100 bis 80 Ma.-% Wasser eingesetzt werden.

Zur Herstellung der jeweiligen Spinnlösung, des Lumenfüllers und ggf. des äußeren flüssigen Mediums 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 inneres flüssiges Medium verwendete Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel/Wasser-Gemisch in Kombination mit der Anwendung des äußeren flüssigen Mediums vorzugsweise weder als Lösungs- bzw. Fällmittel für die verformte Spinnlösung, sondern als variabel einsetzbares spezifisch strukturbildendes Medium, wodurch Porendurchmesser von $1 \dots 50 \mu\text{m}$ in der inneren 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 äußeren trennaktiven Begrenzungsschicht vor, während oder nach einer partiellen oder vollständigen Auswaschung von Spinnbadbestandteilen und/oder Bestandteilen des inneren flüssigen Mediums sowie nicht membranbildenden Spinnlösungsbestandteilen, außer Wasser, bei Temperaturen von 60°C bis 150°C , insbesondere 90°C bis 110°C , bis zu 400% gereckt werden. Ebenso hat es sich in einigen Fällen als vorteilhaft erwiesen, die gefeuchte 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 und/oder Bestandteilen des inneren flüssigen Mediums sowie nicht membranbildenden Spinnlösungsbestandteilen, außer Wasser, befreit und erforderlichenfalls weiteren an sich bekannten Nachbehandlungsstufen, wie Präparierung und/oder Trocknung unterzogen.

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 mischbarem Nichtlösungsmittel, 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.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell unter Verwendung der dazu an sich bekannten Technologien für Hohlmembranen aus Acrylnitrilpolymerisaten, auch als Trocken-/Naß-Spinnverfahren betrieben werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hohlmembranen weisen jeweils eine an sich bekannte äußere trennaktive Begrenzungsschicht auf und zeichnen sich durch eine spezifische morphologische Struktur der Hohlmembranstützschiicht mit einer besonderen Porencharakteristik der inneren Begrenzungsschicht sowie durch einen überdurchschnittlich hohen Asymmetriegrad und einen überdurchschnittlich hohen Volumenfluß bei im Vergleich zu bekannten Hohlmembranstandardtypen praktisch 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 und medizinischen Bereichen sowie als Träger z. B. für Composite-Membranen eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft sind sie als Träger für Composite-Membranen für die Pervaporation und Gastrennung einsetzbar.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

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 inneren Begrenzungsschicht und über den erreichten Asymmetriegrad wurden durch Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie erhalten. Wenn in der REM-Aufnahme die äußere 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 äußeren Hohlmembranoberfläche anhand der bei den jeweiligen Hohlmembranen bestimmten Selektivitäten gegenüber Testsubstanzen (Dextrane) indirekt in bekannter Weise ermittelt und zur Bestimmung des Asymmetriegrades in die entsprechende Relation zum mittels REM direkt ermittelten mittleren Porendurchmesser der inneren Hohlmembranoberfläche gesetzt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Acrylnitrilhomopolymerisat, hergestellt durch 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 Hohlmembranherstellung eingesetzt. Hierzu wurde eine übliche Naßspinnapparatur mit getrennter Dosierung von Spinnlösung und Innenmedium (Lumenfüller) und mit geeigneter Düsenhalterung eingesetzt, 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 $190 \mu\text{m}/360 \mu\text{m}/660 \mu\text{m}$ (Hohlkerndurchmesser/innerer Schlitzdurchmesser/äußerer Schlitzdurchmesser) verwendet. Der Lumenfüller bestand aus einer auf 5°C temperierten Lösung aus 85 Ma.-% DMF und 15 Ma.-% Wasser und wurde simultan zur Spinnlösung dosiert. Das äußere flüssige Medium bestand aus Wasser und besaß eine Temperatur von 20°C. 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 gelbeuchten Hohlmembran wurden durch Waschen mit Wasser die nicht entfernten Lumenfüllerbestandteile sowie nicht membranbildenden Spinnlösungsbestandteile, außer Wasser, entfernt. Anschließend wurde die Hohlmembran bei Raumtemperatur getrocknet. Die erhaltene Hohlmembran besaß einen Innendurchmesser von $336 \mu\text{m}$ und eine Wandstärke von $105 \mu\text{m}$. Die REM-Aufnahme der inneren Hohlmembranoberfläche zeigte einheitlich verteilte Makroporen mit einem mittleren Porendurchmesser von ca. $14 \mu\text{m}$ bei mikroporöser Struktur der Polymermatrix. Die äußere Hohlmembranoberfläche war bei einer Vergrößerung von 3000 nicht auflösbar. Aus der Selektivität ergab sich eine mittlere Porengröße für die äußere Hohlmembranwand von ca. $0,04 \mu\text{m}$. Daraus resultiert ein Asymmetriegrad über den Querschnitt der Hohlmembranwand von ca. 350. Die Wasserdurchlässigkeit dieser Hohlmembran betrug $8,891/\text{m}^2 \text{ h kPa}$.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Die im Beispiel 1 verwendete Polymerlösung wurde unter den experimentellen Bedingungen des Beispiels 1 zu einer Hohlmembran mit dem Unterschied verformt, daß als Lumenfüller eine auf 5°C temperierte Lösung aus 60 Ma.-% DMF und 40 Ma.-% Wasser verwendet wurde. Sowohl die innere als auch die äußere Hohlmembranoberfläche waren im REM bei 3000facher Vergrößerung nicht auflösbar. Der Asymmetriegrad beträgt ca. 1. Die erhaltene Hohlmembran wies eine Wasserdurchlässigkeit von 3,32 l/m² h kPa auf.

Beispiel 3

Das im Beispiel 1 verwendete Acrylnitrilhomopolymerisat wurde entsprechend Tabelle 1 zu unterschiedlich konzentrierten Polymerlösungen in DMF aufgelöst und unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen zu Hohlmembranen mit dem Unterschied verformt, daß als Lumenfüller eine auf 5°C temperierte Lösung aus 80 Ma.-% DMF und 20 Ma.-% Wasser verwendet wurde. In Tabelle 1 sind die an diesen Hohlmembranen gemessenen Kenndaten zusammengestellt.

Tabelle 1:

Polymerlösungs- konzentration / % /	Wasserdurchlässigkeit / l/m ² h kPa /	Asymmetriegrad
17	0,35	200
15	0,95	835
12	4,31	1 200
10	7,23	460
8	10,15	225

Beispiel 4

Das im Beispiel 1 verwendete Acrylnitrilhomopolymerisat wurde im Verlauf von 2 h bei 80°C in DMF zu einer 8 ma.-%igen Lösung aufgelöst und unter den im Beispiel 1 angegebenen experimentellen Bedingungen zu Hohlmembranen mit den Unterschieden verformt, daß die Temperatur des äußeren flüssigen Mediums 50°C betrug und als Lumenfüller eine auf 5°C temperierte Lösung aus 90 Ma.-% DMF und 10 Ma.-% Wasser verwendet wurde. Die innere Hohlmembranoberfläche wies Poren mit Durchmessern von ca. 18 µm auf, während die äußere Oberfläche der Hohlmembran im REM bei 3000facher Vergrößerung nicht aufgelöst werden konnte. Der Asymmetriegrad beträgt ca. 200. Für die erhaltene Hohlmembran wurde eine Wasserdurchlässigkeit von 15,91 l/m² h kPa ermittelt.

Beispiel 5

Das im Beispiel 1 verwendete Acrylnitrilhomopolymerisat wurde zu einer 9 ma.-%igen Polymerlösung in DMF aufgelöst und unter den im Beispiel 1 angegebenen experimentellen Bedingungen zu Hohlmembranen mit den Unterschieden verformt, daß die Temperatur des äußeren flüssigen Mediums 50°C betrug und als Lumenfüller eine Lösung aus 80 Ma.-% DMF und 20 Ma.-% Wasser verwendet wurde. Die erhaltene Hohlmembran wurde nach dem Auswaschen der Lumenfüllerbestandteile und der nicht membranbildenden Spinnlösungsbestandteile, außer Wasser, bei 98°C um 50% gereckt. Die gereckte Hohlmembran wurde anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Aus der REM-Aufnahme der inneren Oberfläche resultierte ein mittlerer Porendurchmesser von ca. 18 µm. Auf der äußeren Hohlmembranoberfläche waren bei einer 3000fachen Vergrößerung Poren mit mittleren Durchmessern von ca. 0,2 µm erkennbar. Der Asymmetriegrad beträgt ca. 90. Die so hergestellte Hohlmembran besaß eine Wasserdurchlässigkeit von 18,25 l/m² h kPa.

Beispiel 6

Die in Beispiel 5 erhaltene Hohlmembran wurde nach der Reckung 5 s einer spannungsarmen hydrothermischen Behandlung bei 98°C unterworfen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Der Asymmetriegrad beträgt ca. 90, die Wasserdurchlässigkeit 20,57 l/m² h kPa.

Beispiel 7

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 innere Oberfläche der Hohlmembran besaß Poren mit mittleren Durchmessern von ca. 14 µm, während die äußere Oberfläche der Hohlmembran im REM bei 3000facher Vergrößerung nicht auflösbar war. Aus der Selektivität resultierte für diese Begrenzungsschicht eine mittlere Porengröße von ca. 0,01 µm. Der Asymmetriegrad beträgt ca. 1400. Diese Hohlmembran wies eine Wasserdurchlässigkeit von 1,45 l/m² h kPa auf.