

**ELEKTRISCH LEITFÄHIGE UMKEHROSMOSEMEMBRANEN
ZUR VERMINDERUNG DES BIOFOULINGS**

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte Dissertation

von
Mathias C.M. Nolte

aus
Hamburg

2009

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Calmano (TUHH)
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Karl Schulte (TUHH)
Vorsitz des
Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Dr. h.c. Frerich Johannes Keil (TUHH)

*Tag der
mündlichen Prüfung: 3. August 2009*

„Ich weiß nicht, ob es besser wird, wenn es anders wird.
Aber es muss anders werden, wenn es besser werden soll.“

Georg Christoph Lichtenberg
deutscher Schriftsteller, Mathematiker und Physiker
(* 1.7.1742; † 24.2.1799)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft an der TU Hamburg–Harburg von Juli 2004 bis Juni 2008 entstanden. Den Menschen, die mit Unterstützung und Zuspruch zu ihrem erfolgreichen Entstehen beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr.–Ing. Wolfgang Calmano für das durch seine Beheimatung in diversen Fachgebieten äußerst spannende und herausfordernde Forschungsthema, welches er mir zur Bearbeitung anvertraut hat. Durch die gewährten großen Freiräume bei der Durchführung der Forschungsarbeiten und seine wissenschaftliche Anleitung hat er mich sehr in meiner fachlichen und persönlichen Entwicklung unterstützt. Auch meinem Zweitprüfer Prof. Dr.–Ing. Karl Schulte vom Institut für Kunst- und Verbundwerkstoffe möchte ich meinen großen Dank aussprechen. In seinem Institut stellte er mir zahlreiche Geräte und Vorrichtungen zur Durchführung meiner Untersuchungen zur Verfügung.

Meinen Kollegen des Instituts V–9 gebührt ebenfalls großer Dank. Insbesondere Dr. Joachim Gerth, Joachim Wiese, Irene Richardt–Brauer und Silke Hardtke für ihre unermüdliche Hilfe bei den vielen durchzuführenden Experimenten sowie Prof. Dr. Susanne Heise und PD Dr. Ahlf für ihre hilfreichen fachlichen Diskussionen. Weiterhin möchte ich den Kollegen Leif–Ole Meyer, Kirsten Prehn, Malte Wichmann, Dr. Luis Prado, Jan Sumfleth und Dr. Florian Gojny vom Institut M–11 für die nicht selbstverständliche große Hilfe in den verschiedensten Belan-

gen der Arbeit danken. Auch den Kollegen Holger Feindt, Svenja Riekeberg und Miguel Ramirez Wong vom Institut E-7 gebührt für die Hilfe bei der Probencharakterisierung großer Dank. Weiterhin haben meine Studien- und Diplomarbeiter Thomas Ingram, Gero Kock, Myrna Aguiar del Toro, Thomasz Golebiewski, Karolina Chudzinska, Golo Stollmann und Daniela Faika ihre ganz individuellen Beiträge zu dem Gelingen der Arbeit geleistet, für die ich ihnen ebenfalls ganz herzlich danken möchte.

Bei Prof. Dr. Klaus-Viktor Peinemann und seiner Arbeitsgruppe (insbesondere Karen Gerstandt und Holger Pingel) sowie Dr. Peter Simon (beide GKSS Geesthacht), bei Prof. Dr.-Ing. Jorg Thöming vom Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien der Uni Bremen und bei Prof. Dr. Franz Faupel vom Lehrstuhl für Materialverbunde an der Uni Kiel bedanke ich mich für die persönliche und apparative Unterstützung sowie die stets hohe Gastfreundschaft.

Mein ganz spezieller Dank richtet sich an meine Familie und Alejandra dafür, dass sie immer für mich da sind.

Hamburg, August 2009

Mathias Nolte

Kurzzusammenfassung

Umkehrosmose ist ein Ressourcen schonendes und ökologisch verträgliches Membranverfahren zur Wasseraufbereitung. Aufgrund ihres Rückhaltevermögens gegenüber gelösten Salzen, werden Umkehrosmosemembranen nicht nur zur Reinigung von Abwasser, sondern auch zur Herstellung von Ultrareinstwasser sowie zur Entsalzung von Meerwasser verwendet. Die insgesamt bereits sehr ausgereifte Technologie hat in dem so genannten Fouling einen Schwachpunkt. Hierunter versteht man die Verminderung der Effizienz mit fortschreitender Nutzungsdauer durch die Bildung einer Deckschicht auf der Membranoberfläche. Besonders hervorzuheben ist dabei das Biofouling, d.h. die Anheftung und Vermehrung von Mikroorganismen, welche einen Biofilm auf der Oberfläche bilden.

Die Bekämpfung von Biofouling wurde bereits in anderen Anwendungsbereichen, wie beispielsweise bei Schiffsanstrichen oder in der Medizintechnik, erfolgreich durch das Anlegen eines elektrischen Potentials an die zu schützende Oberfläche bewerkstelligt. In dem ersten Abschnitt der Arbeit wurde zur Übertragung dieser Methode auf die Umkehrosmosemembran eine Modifizierung der elektrischen Eigenschaften durchgeführt. Hierbei zielte ein Ansatz auf die Herstellung eines elektrisch leitfähigen Verbundwerkstoffs aus dem isolierenden Matrix-Polymer Celluloseacetat mit leitfähigen Carbon Nanotubes und der anschließenden eigenen Herstellung der Membran ab. Bei einem zweiten Ansatz wurde auf die Oberfläche kommerziell erhältlicher Polyamid-Membranen ein elektrisch leitfähiges Netzwerk aus Carbon Nanotubes aufgebracht. Eine gute Flächenleitfähigkeit gepaart mit möglichst geringer Beeinträchtigung der Membraneigenschaften wurde insbeson-

dere bei der Verwendung des letzteren Ansatzes erzielt.

Der zweite Abschnitt der Arbeit beinhaltet die Untersuchung der Antifouling-Wirkung der hergestellten Membranen auf den Testorganismus *Staphylococcus warneri* bei Anlegen eines elektrischen Potentials unter Variation verschiedener Parameter. Es konnte gezeigt werden, dass ein konstantes positives Potential von 2 V gegenüber Ag/AgCl in 3M KCl eine starke Abnahme der anhaftenden Bakterien zur Folge hat, während verschiedene andere Potentiale keinen Einfluss auf die bakterielle Belegung hatten. Basierend auf weiteren Ergebnissen wurde die elektrostatische Wechselwirkung der Mikroorganismen mit dem Membranpotential als Mechanismus für die Reduktion des Biofoulings identifiziert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein auf industriellem Maßstab anwendbares Verfahren entwickelt, durch das Umkehrosomemembranen mit einer elektrischen Flächenleitfähigkeit versehen werden können, ohne die Trenneigenschaften der Membran wesentlich zu verschlechtern. Auf der Basis der erzielten Erkenntnisse soll in nachfolgenden Arbeiten die Wirksamkeit der Methode gegenüber weiteren Mikroorganismen untersucht werden. Ebenfalls könnte die Antifouling-Wirkung durch die zusätzliche Einbeziehung weiterer bekannter Wirkmechanismen verstärkt werden.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xii
Tabellenverzeichnis	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xv
Formelzeichen	xvii
1 Einleitung	1
1.1 Einführung in die Thematik	1
1.2 Problemstellung	4
2 Stand der Technik	7
2.1 Membrantechnologie	7
2.2 Biofouling	15
2.3 Elektrisch leitfähige Membranwerkstoffe	33
3 Materialien und Methoden	43
3.1 Verwendete Materialien	43

3.1.1	Celluloseacetat	43
3.1.2	Celluloseacetat–Umkehrosomosemembranen	47
3.1.3	Polyamid–Umkehrosomosemembranen	50
3.1.4	Ausgerichtete multi–walled Carbon Nanotubes	53
3.1.5	Baytron	59
3.1.6	<i>Staphylococcus warneri</i>	61
3.1.7	Acridinorange	62
3.2	Analysemethoden	63
3.2.1	Selektivität und Durchfluss der Membranen durch Umkehr- osmosetests im Dead–End–Modul	63
3.2.2	Elektrische Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie und Flächenleitfähigkeitsmessungen	69
3.2.3	Elektrochemische Stabilität durch Zyklovoltammetrie	75
3.2.4	Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessungen nach der „Sessile Drop“-Methode	79
3.2.5	Strukturuntersuchungen durch Rasterelektronenmikroskopie	84
3.2.6	Gesamtzellzahlbestimmung mittels Epifluoreszenzmikrosko- pie	87
3.2.7	Lebendzellzahlbestimmung durch Ausplattieren	90
4	Experimentelle Durchführung	95
4.1	Synthese ausgerichteter Multi–walled Carbon Nanotubes	95
4.2	Herstellung der elektrisch leitfähigen Membranen	97

4.2.1	Membranen aus Celluloseacetat	97
4.2.2	Membranen aus aromatischem Polyamid	103
4.3	Versuchsdurchführung	104
4.3.1	Membrankennwerte mittels Umkehrosometests im Dead- End-Modul	104
4.3.2	Elektrische Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie so- wie 4-Spitzen-Messung	105
4.3.3	Potentialverteilung auf der Membranoberfläche durch zy- klische Voltammetrie	107
4.3.4	Oberflächenenergie der Membranen durch Kontaktwinkel- messung	108
4.3.5	Strukturuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikrosko- pie	109
4.3.6	Nassabriebsfestigkeit der Beschichtung der PA-Membranen	111
4.3.7	Anhefteverhalten von <i>Staphylococcus warneri</i> an die poten- tialbeaufschlagte Membranoberfläche	112
5	Membranen auf der Basis von Celluloseacetat	121
5.1	Salzrückhalt und Durchfluss	121
5.1.1	Einfluss der Scherbehandlung	122
5.1.2	Einfluss der CNT	124
5.2	Strukturuntersuchungen	126
5.3	Elektrische Leitfähigkeit	135
5.4	Oberflächenenergie	141

6	Membranen auf der Basis von aromatischem Polyamid	145
6.1	Salzrückhalt und Durchfluss	145
6.2	Strukturuntersuchungen	152
6.3	Nassabriebfestigkeit	158
6.4	Elektrische Leitfähigkeit	163
6.5	Potentialverteilung	170
6.6	Oberflächenenergie	176
7	Antifoulingeeigenschaften	183
7.1	Einfluss des Potentialverlaufs	184
7.2	Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit	191
7.3	Einfluss der Testdauer	196
8	Zusammenfassung und Ausblick	199
	Literaturverzeichnis	204

Abbildungsverzeichnis

1.1	Weltweiter Jahresverbrauch an Süßwasser	2
2.1	Einteilung der zur Wasseraufbereitung verwendeten Membranverfahren	8
2.2	Schematische Darstellung der postulierten Modelle des Transportmechanismus durch Umkehrosmosemembranen	9
2.3	Darstellung der generellen Entwicklung von Biofilmen als Funktion der Zeit	18
2.4	REM–Aufnahmen von verknäuelten MWCNT des Herstellers Arkema	39
3.1	Chemische Struktur eines Kettenmoleküls aus 1–4 β –Cellulose . .	44
3.2	Chemische Struktur der Repetiereinheit von Celluloseacetat . .	45
3.3	Schematische Darstellung der Porenformierung bei Celluloseacetat–RO–Membranen im Phaseninversionsverfahren	49
3.4	Gegenüberstellung des Querschnitts einer Polyamid–TFC–Umkehrosmose–Membran als REM–Aufnahme sowie als schematische Darstellung	51
3.5	Schematische Darstellung des Prinzips der Membranherstellung mittels Grenzflächenpolymerisation	52

3.6	Chemische Struktur der selektiven Schicht aus aromatischen Polyamid bei der FT30-Membran von Filmtec	53
3.7	Schematische Darstellung der Struktur eines SWCNT	54
3.8	Schematische Darstellung der Struktur eines MWCNT	54
3.9	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten ausgerichteten MWCNT	58
3.10	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten MWCNT	59
3.11	Chemische Struktur der beiden in Baytron kolloidal gelöst vorliegenden Polymere PEDOT und PSS	60
3.12	Chemische Struktur von Silquest A187	60
3.13	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Mikroorganismen des Stamms <i>Staphylococcus</i>	61
3.14	Struktureinheit von Acridinorange	62
3.15	Schematische Darstellung eines Dead-End-Moduls zur Ermittlung der Performance-Parameter von RO-Membranen	65
3.16	Schematische Darstellung einer Widerstandsmessung nach der Methode von van der Pauw	70
3.17	Genereller Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit eines Verbundwerkstoffs als Funktion des Volumenanteils leitfähiger Partikel in einer isolierenden Matrix mit der Perkolationschwelle φ_c	73
3.18	Genereller Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen verschiedener Füllgrade φ als Funktion der Frequenz im doppeltlogarithmischen Diagramm	74

3.19	Beispiel für ein Strom–Potential–Diagramm ermittelt durch Zykovoltammetrie	76
3.20	Schematischer Aufbau einer elektrolytischen Doppelschicht	78
3.21	Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens auf der ebenen Oberfläche eines Festkörpers	82
3.22	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops	85
3.23	Herkunft und Detektierung der verschiedenen Signale im Rasterelektronenmikroskop	86
3.24	Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Aufsicht–Epifluoreszenzmikroskop	88
3.25	Chemische Struktur eines DNA– bzw. RNA–Bausteins	89
3.26	Gleichmäßiges Verteilen der Zellsuspension auf der Agaroberfläche mit einem Drigalskispatel im Spatelplattenverfahren	92
4.1	Schematische Darstellung des Aufbaus des zur Herstellung von ausgerichteten MWCNT verwendeten CVD–Reaktors	96
4.2	Foto des zur Herstellung von Celluloseacetat–MWCNT–Nanocomposites verwendeten Dreiwalzwerks 120S der Firma Exakt	98
4.3	Aufbauprinzip der Maschine zur Membranherstellung mittels Phaseninversion bei der GKSS Forschungsgesellschaft mbH Geesthacht	102
4.4	Beispiel eines mit der Digitalkamera des verwendeten Goniometers aufgenommenen Bilds zur Kontaktwinkelmessung	109
4.5	Probe einer CA–RO–Membran mit 15 Gew.% MWCNT eingespannt in einem PMMA–Rahmen zur Durchführung von Anheftungstests mit <i>Staphylococcus warneri</i>	113

4.6	Versuchsanordnung bei den Anheftungstests mit <i>Staphylococcus warneri</i>	114
4.7	Zur Untersuchung des Einflusses des Potentialverlaufs auf die Bakterienbelegung der Membranoberfläche geschaltete Spannungen der Arbeitselektrode gegenüber Ag/AgCl.	115
4.8	REM-Aufnahmen von Celluloseacetat-RO-Membranen, welche 45 h in einer Bakteriensuspension aus <i>Staphylococcus warneri</i> gelegen haben	117
5.1	Spezifischer Volumenfluss und Salzurückhalt der CA-RO-Membranen in Abhängigkeit von dem Grad der Scherbehandlung	123
5.2	Leistungsdaten der CA-basierten RO-Membranen als Funktion des CNT-Anteils	125
5.3	Repräsentative REM-Aufnahme des Querschnitts einer unmodifizierten Celluloseacetat-Umkehrosmosemembran	126
5.4	Repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahme hoher Vergrößerung der Feed-Seite einer unmodifizierten CA-RO-Membran	127
5.5	Repräsentative REM-Aufnahme hoher Vergrößerung von der Niederdruckseite einer unmodifizierten CA-Umkehrosmosemembran mit der die poröse Stützschrift abschließenden Haut.	128
5.6	REM-Aufnahme der porösen Stützschrift einer CA-RO-Membran mit 1 Gew.% MWCNT	129
5.7	REM-Aufnahme des Querschnitts einer mit 2,5 Gew.% MWCNT modifizierten CA-Umkehrosmosemembran nahe der selektiven Haut.	131
5.8	REM-Aufnahmen der semipermeablen Schicht modifizierter CA-RO-Membranen von oben betrachtet	132

5.9	REM–Aufnahme einer Übersicht der Querschnittsfläche einer mit 15 Gew.% MWCNT modifizierten CA–RO–Membran.	133
5.10	REM–Aufnahme mit hoher Vergrößerung der Querschnittsfläche einer mit 15 Gew.% CNT modifizierten CA–Umkehrosmosemembran nahe der selektiven Haut.	134
5.11	REM–Aufnahme, die eine Ansicht der Oberseite einer mit 10 Gew.% MWCNT modifizierten CA–Umkehrosmosemembran zeigt.	135
5.12	Elektrische Leitfähigkeit der mittels Impedanzspektroskopie charakterisierten Vollproben aus Celluloseacetat und unterschiedlichen Füllgraden an MWCNT.	136
5.13	Doppeltlogarithmische Darstellung der mittels Impedanzspektroskopie ermittelten elektrischen Leitfähigkeit bei $f = 100$ Hz als Funktion des Füllstoffgehalts für die Nanocomposites basierend auf Celluloseacetat	138
5.14	Elektrische Flächenleitfähigkeit modifizierter Umkehrosmosemembranen aus Celluloseacetat–Nanocomposites als Funktion des Füllgrades MWCNT.	139
5.15	Kontaktwinkel von H_2O sowie CH_2I_2 ermittelt im „Sessile Drop“-Verfahren als Funktion des Füllgrades MWCNT der modifizierten Celluloseacetat–Membranen	142
5.16	Oberflächenenergie der modifizierten Celluloseacetat–Membranen als Funktion des MWCNT–Gehalts.	144
6.1	Salzrückhalt und Durchfluss der PA–Umkehrosmosemembran FT30 in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Auslagerung im Ofen für 20 Minuten.	146
6.2	Einfluss der elektrisch leitfähigen Beschichtung auf die Leistungsdaten der PA–basierten Umkehrosmosemembranen	147

6.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer mit 25 mg/m ² modifizierten Oberfläche einer Umkehrosmosemembran des Typs FT30	153
6.4	REM-Aufnahme einer mit 75 mg/m ² CNT beschichteten selektiven Oberfläche einer Umkehrosmosemembran aus aromatischem Polyamid.	154
6.5	REM-Aufnahmen der Aufsicht von FT30-Umkehrosmosemembranen modifiziert mit MWCNT in Kombination mit PEDOT/PSS .	156
6.6	REM-Aufnahme der Querschnittsfläche einer mit 13 mg PEDOT/PSS und 100 mg MWCNT pro m ² beschichteten PA-RO-Membran. . .	157
6.7	Ansicht von beschichteten PA-RO-Membranen vor und nach dem Test der Nassabriebsfestigkeit	159
6.8	Aufsicht von zur Charakterisierung der Nassabriebsfestigkeit von Beschichtungen unterschiedlicher Zusammensetzung verwendeter Proben nach dem Testvorgang	161
6.9	Flächenleitfähigkeit der modifizierten Polyamid-RO-Membranen in logarithmischer Darstellung über der aufgetragenen Masse MWCNT ermittelt durch 4-Spitzen-Messungen	164
6.10	Flächenleitfähigkeit der modifizierten Polyamid-RO-Membranen in logarithmischer Darstellung über der aufgetragenen Masse PEDOT/PSS ermittelt durch 4-Spitzen-Messungen	165
6.11	Zyklovoltammogramm von zwei mit reinem Baytron P beschichteten Umkehrosmosemembranen aus aromatischem Polyamid	171
6.12	Zyklovoltammogramme beschichteter Polyamid-Umkehrosmosemembranen mit unterschiedlich hohem Anteil MWCNT	173

6.13	Potential einer mit 800 mg/m ² PEDOT/PSS und 50 mg/m ² MW-CNT beschichteten Membran gegenüber Ag/AgCl-Referenzelektroden an unterschiedlichen Messpunkten.	175
6.14	Kontaktwinkel von H ₂ O sowie CH ₂ I ₂ ermittelt im „Sessile Drop“-Verfahren als Funktion der aufgetragenen Masse PEDOT/PSS für die modifizierten FT30-Membranen	177
6.15	Aus Kontaktwinkelmessungen errechnete Oberflächenenergie der modifizierten FT30-Membranen als Funktion der aufgetragenen Masse PEDOT/PSS sowie ihre Aufteilung in disperse und polare Anteile	179
7.1	Repräsentative Aufnahmen der zur Auswertung der Bakterien-Anheftetests verwendeten Auszählverfahren	184
7.2	Veränderung der Gesamtzellzahl sowie der Anzahl der koloniebildenden Einheiten (KBE) ermittelt in den Anheftetests mit <i>Staphylococcus warneri</i> in Abhängigkeit des Verlaufs des angelegten Potentials	185
7.3	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bewegung von <i>Staphylococcus warneri</i> in wässriger Suspension unter Einfluss eines elektrischen Feldes	189
7.4	Veränderung der Gesamtzellzahl sowie der Anzahl der koloniebildenden Einheiten (KBE) ermittelt in den Anheftetests mit <i>Staphylococcus warneri</i> in Abhängigkeit von der Flächenleitfähigkeit der Membran	191
7.5	Veränderung der Gesamtzellzahl sowie der Anzahl der koloniebildenden Einheiten (KBE) ermittelt in den Anheftetests mit <i>Staphylococcus warneri</i> in Abhängigkeit von der Testdauer	196

Tabellenverzeichnis

4.1	Rezeptur der Basisgiclösung für die Herstellung von CA–Umkehrosmosemembranen	99
4.2	Oberflächenspannungen (γ^{TOT}) der verwendeten Testflüssigkeiten sowie ihre Aufteilung in disperse (γ^D) und polare (γ^P) Anteile. . .	108
5.1	Spezifische Volumenleitfähigkeit der mit Carbon Nanotubes modifizierten CA–Nanocomposites.	137
5.2	Nach van der Pauw ermittelte Flächenleitfähigkeiten von CNT–modifizierten Umkehrosmosemembranen auf der Basis von Celluloseacetat.	140
6.1	Experimentell ermittelte Werte der Leistungsdaten unterschiedlich modifizierter PA–Umkehrosmosemembranen.	148
6.2	Werte der elektrischen Leitfähigkeit beschichteter RO–Membranen auf Polyamidbasis.	166
7.1	Absolutwerte der Gesamtzellzahl ermittelt bei der Untersuchung des Einflusses der Testdauer auf das bakterielle Anhefteverhalten.	198

Abkürzungsverzeichnis

aPA	aromatisches Polyamid
AO	Acridinorange
BSE	Rückstreuелеktronen (engl. „backscattered electrons“)
CA	Celluloseacetat
CDA	Cellulosediacetat
CNT	Carbon Nanotube
CTA	Cellulosetriacetat
CV	Zyklovoltammetrie (engl. „cyclic voltammetry“)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition“)
DS	Substitutionsgrad (engl. „degree of substitution“)
EPS	extrazelluläre polymere Substanz(en)
FTIR	Fourier–transformierte Infrarotspektroskopie
GZZ	Gesamtzellzahl
IS	Impedanzspektroskopie
KBE	koloniebildende Einheiten
LS–Ansatz	Loeb–Sourirajan–Ansatz
MWCNT	multi–walled Carbon Nanotube
PA	Polyamid
PEDOT/PSS	Poly-3,4-ethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonsäure
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen

PSU	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVOH	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskop
RO	Umkehrosmose (engl. „reverse osmosis“)
SCE	gesättigte Kalomel–Elektrode (engl. „saturated calomel electrode“)
SDS	Natriumdodecylsulfat (engl. „sodium dodecylsulphate“)
SE	Sekundärelektronen
SWCNT	single-walled Carbon Nanotube
TBT	Tributylzinn (engl. „Tributyltin“)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFC	Dünnschichtverbund (engl. „thin film composite“)
VE	vollentsalzt

Formelzeichen

A	Fläche [m ²]
b	Breite [m]
c_x	Zählergebnis KBE bei Verdünnungsstufe 10^x []
C	molare Konzentration [], Kondensatorkapazität [F]
d	(Schicht-)Dicke, Durchmesser [m]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
f	Frequenz [Hz]
I	Stromstärke [A]
J_v	Volumenfluss [l/(m ² ·h·bar)]
K	Stromdichte [A/m ²]
l	Länge [m]
m	Masse [kg], gewichteter Mittelwert KBE []
M_N	Zahlenmittel der Molmasse [g/mol]
M_W	Gewichtsmittel der Molmasse [g/mol]
P	Druck [N/m ²]
Q	elektrische Ladung [C]
r	Radius [m]
R	Rückhaltevermögen [%], elektrischer Widerstand [Ω] allgemeine Gaskonstante (8,314 J(mol·K) ⁻¹)
S	Selektivität []
t	Zeit [s], Leitfähigkeitsexponent []
T	Temperatur [°C, K]
T_d	Zersetzungstemperatur [°C]

T_g	Glasübergangstemperatur [°C]
T_m	Schmelztemperatur [°C]
U	Spannung, Potential [V]
V	Volumen [m ³]
w	Gewichtsanteil []
W	Arbeit [J]
x	Abstand [], Zählergebnis []
Y	Admittanz [S]
Z	Impedanz [Ω]
α	Dissoziationsgrad []
β	osmotischer Koeffizient []
γ	Grenzflächenspannung [N/m]
$\dot{\gamma}$	Scherrate [s ⁻¹]
Δ	Biofilmparameter []
ϵ	dielektrische Konstante []
θ	elektrischer Phasenwinkel [°]
Θ	Randwinkel [°]
λ	Wellenlänge [m]
μ	Konfidenzgrenze []
ν	stöchiometrischer Koeffizient []
π	osmotischer Druck [N/m ²]
ρ	Dichte [kg/m ³], spezifischer elektrischer Widerstand [Ωm]
ρ_{\square}	elektrischer Flächenwiderstand [Ω/Sq.]
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit [S/m] Oberflächenspannung [N/m]
φ	Volumenteil []
φ_c	Perkolationsschwelle []
Φ	Wechselwirkungsfunktion []
ω	Kreisfrequenz [Hz]

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einführung in die Thematik

Trinken in ausreichender Menge ist überlebenswichtig für den menschlichen Körper, da Wassermangel zu einer mehr oder minder starken Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit des Menschen führt. Aus leichter Austrocknung (Wasserverlust von etwa 0,5 % des Körpergewichts) folgen Durstgefühl sowie Mundtrockenheit und Harnaufkonzentration zur Minimierung des weiteren Wasserverlustes. Mit steigendem Wassermangel (5–12 % Wasserverlust) folgen schwere Ausfallerscheinung wie u.a. Hitzegefühl, Durstfieber, Versagen von Schweiß- und Harnsekretion, bis es schließlich (15–20 % Wasserverlust) zum Eintritt von Bewusstlosigkeit und des Todes durch Nierenversagen oder mangelnde Sauerstoffversorgung aufgrund von Blutverdickung kommt [1].

Seinen Wasserhaushalt kann der Mensch durch Trinken von Süßwasser, d.h. Wasser mit einem geringen Salzgehalt bis 0,1 %, regulieren. Wasser mit einer Salzkonzentration über 0,3 % hingegen kann der Körper nicht verwerten, es trägt sogar im Gegenteil zur Dehydrierung bei. Empfohlen wird eine Salzkonzentration im Trinkwasser von 0,05 bis 0,075 %. Unglücklicherweise fallen die Wässer sämtlicher Weltmeere, welche mit etwa 1,3 Billionen km^3 Volumen 96,5 % des auf der Erde vorhandenen Wassers enthalten, mit ihrem mittleren Salzgehalt von

ca. 3,5 % nicht in diese Kategorie [1].

Neben der Verwendung als Trinkwasser wird Süßwasser in großem Maße in der Landwirtschaft z.B. zur Bewässerung von Pflanzen sowie in der Industrie als Prozesswasser benötigt. Wie aus der Grafik in Abbildung 1.1 ersichtlich, entfiel von den weltweit im Jahr 2000 verbrauchten 4 Bill. m³ Süßwasser mit etwa 2,7 Bill. m³ der Großteil auf die landwirtschaftliche Nutzung. In Haushalten wurde mit 450 Mrd. m³ noch erheblich weniger Süßwasser verbraucht als von der Industrie (850 Mrd. m³). Es ist weiterhin gut zu erkennen, dass aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung und Weltwirtschaft in allen Bereichen die Nachfrage an Süßwasser stetig gestiegen ist. Für die Zukunft wird ein weiterer starker Anstieg prognostiziert.

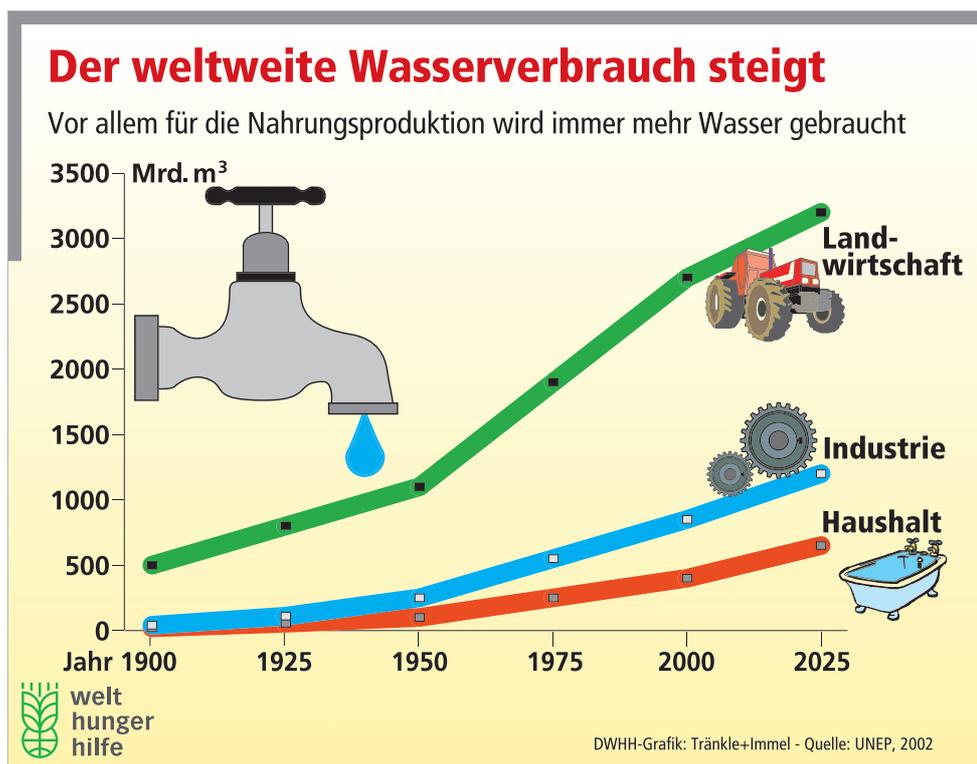


Abbildung 1.1: Weltweiter Jahresverbrauch an Süßwasser, aktuelle Daten und Prognose, aufgeteilt nach der Verwendung [2].

Der durch zunehmende Industrialisierung und stetiges Bevölkerungswachstum steigende Süßwasserbedarf wird durch Entnahme aus Oberflächengewässern, Grundwasserreservoirs, Niederschlagsauffang sowie Entsalzung von Meerwasser ge-

deckt [3]. Während die drei erstgenannten Quellen nur eine begrenzte Menge Süßwasser zur Verfügung stellen und es bei einer nicht nachhaltigen Nutzung zu schwerwiegenden Auswirkungen auf das Ökosystem kommt, steht Meerwasser in quasi unbegrenzter Menge zur Verfügung. Die Meerwasserentsalzung ist damit ein eleganter Weg, der Trinkwasserknappheit entgegenzutreten.

Für die Entsalzung von Meerwasser im industriellen Maßstab stehen heutzutage zwei generelle Verfahrensweisen zur Verfügung: Die Destillation und die Umkehrosmose. Während bei dem erstgenannten Prozess das Wasser durch Verdampfen vom Salz getrennt und nach dem Kondensieren wieder aufgefangen wird, findet bei der Umkehrosmose eine semipermeable Membran Anwendung. Das aufzubereitende Wasser diffundiert mittels Druckbeaufschlagung durch die Membran, während das Salz diese nicht passieren kann. Neben der Meerwasserentsalzung kann dieses Verfahren auch zur Trinkwasseraufbereitung aus Abwasser angewendet werden, da neben Salzen auch eine Vielzahl anderer Stoffe durch die Umkehrosmosemembran zurückgehalten werden. In Kalifornien, U.S.A., wird aus diesem Grund daran gearbeitet, zukünftig durch Umkehrosmose einen bedeutenden Teil zur Trinkwasserversorgung beizutragen [4].

Für das Verdampfen des Wassers im Destillationsprozess muss ein hoher thermischer wie auch elektrischer Energieaufwand betrieben werden, so dass ein ökonomisch sinnvolles Betreiben einer solchen Anlage nur in Kombination mit einem Kraftwerk möglich ist, bei dem bereits vorgewärmtes Prozesswasser vorhanden ist. Die Wirtschaftlichkeit des Destillationsverfahrens ist dementsprechend sehr stark abhängig von den Energiepreisen. Bei der Umkehrosmose ist der Beitrag der Energie zu den Gesamtkosten weitaus geringer, die aufwändige Vorbehandlung des aufzubereitenden Wassers fällt hier mehr ins Gewicht [5]. Die Bildung einer ungewollten Deckschicht auf der Membran, das sogenannte „Fouling“, führt zu einer starken Beeinträchtigung des Wirkungsgrades des Prozesses und ist die „Achillesferse“ der Membranverfahren zur Wasseraufbereitung. Insbesondere das Ansiedeln von Mikroorganismen auf der Membranoberfläche (Biofouling) spielt hierbei eine große Rolle. Da die Lebewesen sich im Gegensatz zu anderen sich anla-

gernden Materialien selbst vermehren können, reicht schon das Passieren von einer geringen Menge Mikroorganismen durch die Vorbehandlung, um starke negative Auswirkungen auf die Leistung der Wasseraufbereitungsanlage zu haben [6]. Eine Abschätzung der allein durch das Biofouling anfallenden Kosten in einer Wasseraufbereitungsanlage in Kalifornien bezifferte diese beispielsweise auf etwa 30 % der Gesamtbetriebskosten [7].

Das Biofouling hat auch in vielen anderen Bereichen, wie Kühlsystemen, Schifffahrt, Trinkwasserversorgung usw., negative Auswirkungen, was zur Ausbildung einer eigenen Antifouling-Technologiebranche geführt hat. Je nach Anwendungsfall wurden dabei unterschiedliche Verfahren und Techniken entwickelt, wie z.B. Chlorierung, UV-Bestrahlung, Ozonierung oder Biozideinsatz [8–10]. Ein relativ neues Verfahren ist die Verwendung von elektrischem Strom, dessen Antifouling-Wirkung bereits in verschiedenen Bereichen gezeigt werden konnte. Die Vermeidung des Einsatzes von Giftstoffen und Chemikalien macht diese Methode besonders interessant für die Anwendung in der Wasseraufbereitung.

1.2 Problemstellung

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, verursacht das Biofouling bei der Wasseraufbereitung durch Umkehrosmose einen nicht unerheblichen Anteil der Betriebskosten. In anderen technischen Anwendungen konnte mikrobieller Bewuchs durch das Anlegen eines elektrischen Potentials verhindert bzw. deutlich reduziert werden. Eine Übertragung dieses Verfahrens auf den Umkehrosmoseprozess verspricht eine umweltfreundliche Möglichkeit zur Reduktion des bestehenden Biofoulingproblems. Es wurde, dem hohen potentiellen Nutzen zum Trotz, bisher nicht in der Literatur darüber berichtet.

Um diese Antifouling-Methode bei der Umkehrosmose anwenden zu können, muss die relevante Oberfläche, d.h. die semipermeable Haut der verwendeten Membran, eine minimale elektrische Leitfähigkeit überschreiten. Die für diese

Schicht verwendeten Kunststoffe zeichnen sich jedoch sämtlich durch ein elektrisch isolierendes Verhalten aus.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Umkehrosmosemembran zu entwickeln, welche eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzt, um ein elektrisches Potential mit Antifouling-Wirkung anlegen zu können. Gleichzeitig sollen darüber hinaus sowohl die Trenneigenschaften der Membran möglichst nicht negativ beeinflusst werden, als auch eine großtechnische Herstellung möglich sein.

Kapitel 2

Stand der Technik

2.1 Membrantechnologie

Es existieren verschiedene Membranverfahren zur Wasseraufbereitung, welche sich nach der Triebkraft, dem Trennmechanismus sowie der permeierenden Partikel- bzw. Molekülgröße unterscheiden lassen. In Abbildung 2.1 sind die für Flüssigkeiten anwendbaren Verfahren nach diesen Gesichtspunkten eingeteilt dargestellt. So gibt es, neben den durch Druckdifferenz angetriebenen Verfahren, noch die verschiedenen Dialyse-Prozesse, welche eine Differenz in der Konzentration oder im elektrischen Potential für den Trennprozess ausnutzen. Trotz der dichten (nicht porösen) Membran wird die Umkehrosmose (RO, engl. „reverse osmosis“) zu den nach dem Siebmechanismus funktionierenden Verfahren gezählt. Sie zeichnet sich gegenüber den anderen Membranverfahren nach dem Siebmechanismus durch die geringste permeierende Molekülgröße aus. Von der Nanofiltration, mit der gelöste Schwermetalle und andere Moleküle mit einer Molmasse von über 300 g/Mol abgetrennt werden können, unterscheidet sich die Umkehrosmose dadurch, dass auch fast alle anderen Stoffe, wie beispielsweise Salze, zurückgehalten werden [11].

Das Funktionsprinzip der Umkehrosmose lässt sich leicht aus der Bezeichnung ableiten. Wie bei der Osmose trennt eine semipermeable Membran zwei Lösungen

Triebkraft	Trennmechanismus	permeierende Partikel- / Molekülgröße		
Druckdifferenz (Diff. d. Chem. Potentials)	Siebmechanism. (Deckschichtfiltration) Sorption + Diffusion	Mikrofiltration		
		Ultrafiltration		
		Nanofiltration		
		Umkehrosmose		
Konzentrations- (Aktivitäts-) Differenz	Sorption + Diffusion	Dialyse		
		Diffusionsdialyse		
El. Potentialdifferenz	Elektrophoretische Mobilität	Elektrodialyse		
		Bipolare Elektrodialyse		

1 nm 0,1 µm 10 µm

Abbildung 2.1: Einteilung der zur Wasseraufbereitung verwendeten Membranverfahren nach Triebkraft, Trennmechanismus und permeierender Partikel- bzw. Molekülgröße [11].

unterschiedlicher Konzentration. Es entsteht ein osmotischer Druck in Richtung Konzentrationsausgleich, welcher einen Lösungsmittelfluss durch die Membran hin zur höheren Konzentration bewirkt, da der gelöste Stoff sie nicht durchdringen kann. Durch Überkompensation des osmotischen Druckes mit einem externen Druck kommt es zu einer Flussumkehr, welche zur Herstellung von einer Lösung niedriger Konzentration genutzt werden kann [12].

Für die Funktionsweise des Trennprinzips einer Umkehrosmosemembran wurden verschiedene Modelle aufgestellt, welche schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Die am weitesten verbreitete Theorie ist das Lösungs-Diffusions-Modell (Abbildung 2.2 a)) nach Lonsdale *et al.* [14]. Wie bei der Gasseparation wird die Membran als porenfrei angesehen. Alle Komponenten der zu trennenden Lösung besitzen eine bestimmte Löslichkeit sowie einen bestimmten Diffusionskoeffizienten bezüglich des Polymers, aus dem die Membran besteht. Für RO-Membranen sind sowohl die Löslichkeit als auch der Diffusionskoeffizient von Wasser um ein Vielfaches höher als für andere Stoffe, was in der faktischen Semi-permeabilität der Membran resultiert.

Im Gegensatz dazu geht das Siebmodell nach Banks und Sharples [15] von einer reinen Selektivität nach der Molekülgröße durch einen definierten Porendurchmesser aus (Abbildung 2.2 b)). Auf der Annahme einer porösen Membran

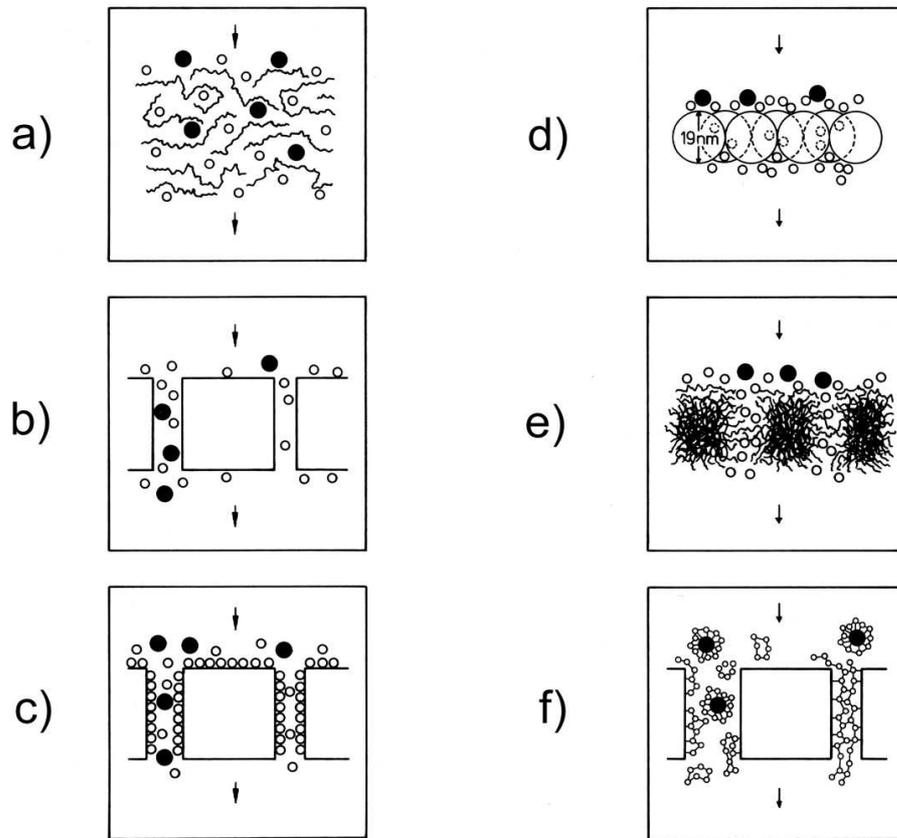


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der postulierten Modelle des Transportmechanismus durch Umkehrosmosemembranen. Große gefüllte Kreise repräsentieren dabei Salzionen, kleine ungefüllte Kreise Wassermoleküle. Die dem effektiven Druckgradienten folgende Flussrichtung ist durch die Pfeile markiert [13].

basiert auch das Modell der bevorzugten Sorption [16]. Wie in Abbildung 2.2 c) zu sehen, adsorbieren aufgrund der Eigenschaften der Membranoberfläche Wassermoleküle bevorzugt an ihr. Idealerweise entspricht die Porengröße der Dicke der adsorbierten Schicht, so dass nur Wassermoleküle die Poren durchqueren können. Ist der Porendurchmesser zu groß, können aber auch Salzionen durch die Membran transportiert werden.

Auf einer Beobachtung von sphärischen Strukturen bei Membranen, welche durch Phaseninversion hergestellt wurden, beruht das Modell des Transportes durch das Zwischenkornvolumen (Abbildung 2.2 d)) [17]. Es wird davon ausgegangen, dass die selektive Schicht der Membran aus Polymerknollen mit einem

mittleren Durchmesser von 19 nm geformt wird. Durch die Zwischenräume, welche bei der Anordnung der kugelförmigen Knollen entstehen, passen dann nur Wassermoleküle und keine Salzionen. Ebenfalls durch freies Volumen im Polymer permeiert das Wasser beim dynamischen Porenmodell, jedoch wird dieses durch Polymersegmentbewegungen gebildet (Abbildung 2.2 e)) [18]. Schließlich wurde ebenfalls das Wasserclustertransportmodell aufgestellt [19, 20]. Dies beruht auf der Annahme, dass das Wasser im freien Volumen des Polymers in Form von Clustern vorliegt, deren Größe von Material zu Material variiert. Wie auch in der Illustration in Abbildung 2.2 f) gezeigt wird, bilden hydratisierte Salzionen ebenfalls Cluster mit den Wassermolekülen, welche bei der Wahl eines entsprechenden Polymers aufgrund ihrer Größe nicht durch das freie Volumen permeieren können.

Unabhängig von dem für die Beschreibung des Trennvorgangs verwendeten Modell, ist derzeit nur eine kleine Anzahl an Kunststoffen bekannt, welche zur Umkehrosmose anwendbare semipermeable Eigenschaften besitzen. Bei weitem die größte Verbreitung besitzen dabei die Cellulosederivate sowie die Polyamide, da diese sich aufgrund ihrer besonders guten Eigenschaftskombination hinsichtlich Verarbeitbarkeit, Membranperformance, Haltbarkeit usw. durchgesetzt haben. Jedoch wurden auch RO-Membranen aus Polyharnstoff, Polyfuran, Polycarbonat und anderen Polymeren bereits erfolgreich hergestellt [21].

Den Ausgangspunkt der Entwicklung technischer Umkehrosmosemembranen aus Kunststoff stellt die Arbeit von Reid und Brenton aus dem Jahr 1959 dar [19]. Mit hohem Druck beaufschlagt konnte das Wasser einer NaCl-Lösung durch die untersuchte Folie aus Celluloseacetat (CA) um ein Vielfaches schneller permeieren als das gelöste Salz, so dass die Salzkonzentration des Permeats gegenüber der Ausgangslösung um über 97 % verringert war. Der Ertrag bezogen auf die Membranoberfläche war aber mit weniger als $0,2 \text{ ml}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ sehr gering und nahm mit zunehmender Membrandicke stark ab. Wegen der hohen mechanischen Belastung der Membran, aufgrund des für den Trennprozess nötigen Fluiddrucks, konnte die bereits nur wenige μm starke Celluloseacetatfolie jedoch nicht dünner gefertigt werden.

Bereits in den Folgejahren gelang Loeb und Sourirajan in einem Phasen-Inversionsverfahren die Herstellung von CA-Membranen mit einem um einige Dekaden erhöhten Permeatfluss [22, 23]. Dieser erhebliche Anstieg des Flusses wurde allein durch das Einstellen einer veränderten makroskopischen Struktur der Membran erreicht. Im Gegensatz zu der homogenen massiven Struktur einer Folie, bestand die neu entwickelte Membran aus einer sehr dünnen Außenhaut, welche für die Trenneigenschaften der Membran sorgte, sowie einer darunter liegenden offenporigen porösen Stützschrift, die die mechanische Stabilität gewährleistete. Aufgrund ihres Aufbaus und weil lediglich ein einziges Material Verwendung findet, wird diese Art Membran als integral-asymmetrisch bezeichnet [12].

Eine bedeutende Weiterentwicklung des Herstellungsprozesses von CA-Umkehrosomemembranen mittels Phaseninversion beschrieben Manjikian *et al.* im Jahr 1967 [24]. Durch die chemische Zusammensetzung der verwendeten Polymerlösung begründet, waren die Herstellungsbedingungen bei dem originalen Loeb-Sourirajan-Ansatz für die technische Anwendung relativ ungünstig. Die ausgestrichene Membran musste über einen recht langen Zeitraum von 4 Minuten bei einer Temperatur zwischen -10 und -5 °C zum Ausbilden der semipermeablen Haut abdampfen und im Anschluss in ein unter 5 °C kaltes Fällbad überführt werden. Die Gießlösung nach Manjikian hingegen konnte bei Raumtemperatur verarbeitet werden und das Fällbad musste nur auf 10 °C gekühlt werden. Weiterhin verkürzte sich die Abdampfzeit deutlich auf etwa 30 s. Dieses Verfahren stellt die grundsätzliche Basis der meisten industriell nach dem Phaseninversionsverfahren hergestellten CA-Umkehrosomemembranen dar.

Aus der Vielzahl der auf dem Manjikian-Ansatz basierenden Modifikationen des Herstellungsprozesses von cellulosischen RO-Membranen sticht weiterhin die Entwicklung der Interpolymermembran als besonders erwähnenswert hervor. In Abhängigkeit von dem Grad der Veresterung des CA (vergl. Abschnitt 3.1.1) ändern sich die Trenneigenschaften des Polymers. Mit steigendem Grad der Acetylierung steigt auch der Salzurückhalt, jedoch sinkt gleichzeitig der Durchfluss stark. Da der optimale Acetylierungsgrad von 2,6 technisch nicht realisierbar ist [12],

wurde eine Mischung aus erhaltlichem CA mit höherem und niedrigerem Acetylierungsgrad als Membranwerkstoff verwendet. Hierdurch konnten sowohl Salzzückhalt als auch Permeatfluss gegenüber Membranen aus Homopolymer deutlich verbessert werden [25, 26].

Auch RO-Membranen aus Polyamid (PA) lassen sich durch Ausstreichen einer Gießlösung herstellen, jedoch ist die Verarbeitung aufwändig und die Eigenschaften der Membranen sind denen der CA-Membran nicht ebenbürtig [12]. Den Durchbruch brachte die Anwendung von kreuzvernetztem aromatischem Polyamid (aPA) durch Cadotte im Jahr 1981 [27]. Dieses Polymer ist durch seine Vernetzung bedingt nicht löslich und die Membranherstellung kann somit nicht mittels Ausstreichen einer Gießlösung geschehen. In Cadottes Verfahren durch Grenzflächenkondensation (siehe Abschnitt 3.1.3) wird die Membran aus den beiden Monomeren direkt auf dem porösen Trägermaterial aus Poysulfon gebildet. Es wird dabei der Umstand ausgenutzt, dass die beiden Ausgangsreagenzien in nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln bereitgestellt werden. Durch die Unmischbarkeit bildet sich beim Zusammenführen der beiden Lösungen eine Grenzfläche aus, an der die Monomere aufeinander treffen und zu einem wenige Nanometer starken Film aus Polyamid reagieren. Durch geschicktes Legen dieser Grenzfläche auf die Oberfläche eines porösen Trägersubstrats entsteht so eine asymmetrische Umkehrosomemembran. Das Verwenden unterschiedlicher Materialien für Träger und semipermeable Schicht ist der Ursprung für die Bezeichnung „Composite-Membran“ im Unterschied zu den integralen (asymmetrischen) Membranen.

Das Konzept der Composite-Membran birgt den Vorteil, dass für die beiden vornehmlichen Aufgaben – Trennwirkung und mechanische Stabilität – ein jeweils optimales Material eingesetzt werden kann. Das problematische Zusammenfügen der beiden Komponenten wird durch das Cadotte-Verfahren kostengünstig und im industriellen Maßstab anwendbar gelöst. Es ist daher nicht verwunderlich, dass der Anteil der Composite-Membranen aus Polyamid stetig auf Kosten der vormals marktbeherrschenden CA-Membranen wächst, da vernetztes aromatisches

Polyamid in einem größeren pH- sowie Temperatur-Bereich einsetzbar ist und die hieraus hergestellten Membranen bessere Trenneigenschaften besitzen. Vorteile haben die CA-Membranen allerdings in der besseren Resistenz gegenüber freiem Chlor sowie der geringeren Empfindlichkeit gegen mechanische Belastungen, wie sie beispielsweise beim Reinigen auftreten. Folgerichtig finden weiterhin noch Module mit CA-Membranen verbreitete Verwendung [11].

Unabhängig davon, welche Art von Umkehrosmosemembran verwendet wird, kann es im Trennprozess durch verschiedene Mechanismen zu einer Verringerung des Wirkungsgrades kommen. Dies äußert sich bei diesem druckgetriebenen Verfahren durch die Erhöhung des zum Erzielen einer bestimmten Permeatmenge notwendigen Drucks. Ein Mechanismus ist die sogenannte Kompaktion der Membran durch den hohen Fluidruck, welcher auf die Membranoberfläche einwirkt und bei der Meerwasserentsalzung gängigerweise im Bereich zwischen 80 und 100 bar liegt [12]. Durch den Druck verformt sich die Membran und verdichtet sich, so dass es zu einem verringerten Permeatfluss kommt. Dabei gibt es einen reversiblen Anteil durch die elastische Verformung der Membran, plastische Deformation führt aber auch zu einer permanenten Erhöhung des transmembranen Drucks.

In erster Linie beeinflusst die Materialwahl das Kompaktionsverhalten, es kann aber auch durch Stabilisieren des Polymers mit einem hinzugefügten Füllstoff verbessert werden. Die Wahl des Füllstoffs ist dabei mit Bedacht zu treffen, da sie ebenfalls einen dramatischen Einfluss auf die Trenneigenschaften haben kann. Bei einer schlechten Anbindung zwischen den Partikeln und dem Polymer wird die Verbesserung des Kompaktionsverhaltens durch einen starken Rückgang des Salzzückhalts in Kombination mit einem massiven Anstieg des Volumenflusses begleitet. Dies ist beispielsweise bei der Paarung Celluloseacetat-Aluminiumsilicat der Fall [28]. Bei geschickter Wahl des Füllstoffs kann hingegen eine gleichzeitige Verbesserung sowohl der Trenneigenschaften als auch der mechanischen Langzeitstabilität erzielt werden [29]. Durch das Zufügen von 1000 ppm organophil modifizierter Schichtsilikate wurde die Kompaktion reduziert, zugleich

aber Salzzückhalt sowie Volumenfluss erhöht.

Ein weiterer Effekt, welcher die Effizienz des Verfahrens verringert, ist die Konzentrationspolarisation. Hierunter wird die lokale Aufkonzentrierung des abzutrennenden Stoffes an der Membranoberfläche verstanden, welche sich durch den Rückhalt zwangsläufig ergibt [30]. Durch die höhere Konzentration steigt der für den Trennprozess zu überwindende osmotische Druck und sinkt dementsprechend bei konstantem angelegtem Druck der Volumenfluss. Als geeignete Maßnahmen, um die Auswirkungen der Konzentrationspolarisation so gering wie möglich zu halten, haben sich eine hohe tangentiale Strömungsgeschwindigkeit über die Membranoberfläche sowie das Einbringen von Turbulenzen in die Strömung erwiesen. Vollkommen verhindern lässt sich der Effekt allerdings nicht [12].

Die weitaus größte Beeinträchtigung des Trennprozesses mittels Umkehrosmose stellt allerdings das Belegen und Verstopfen der Membran mit Inhaltsstoffen aus dem zu behandelnden Fluid dar, ein Prozess, der allgemein als „Fouling“ bezeichnet wird. Die wichtigsten Arten von Fouling sind nach Epstein [31]:

- **Scaling:** Anorganische Stoffe lagern sich in kristalliner Form auf der Membran ab, da Ihre Löslichkeitsgrenze überschritten wird.
- **Organisches Fouling:** Adhäsion organischer Stoffe wie Öl, Fett usw. auf der Oberfläche.
- **Partikuläres Fouling:** Im Fluid ungelöst vorliegende Partikel wie Ton, Huminstoffe etc. werden abgelagert.
- **Biofouling:** (Mikro-)Organismen besiedeln die Oberfläche.

Am effektivsten wird Fouling bekämpft, indem es vermieden wird. Durch Kontrolle von Ionenkonzentration, pH-Wert, Temperatur sowie Säure-/Basekapazität kann die Konzentration der gelösten Salze in dem Prozess unterhalb des Löslichkeitsprodukts gehalten und Scaling somit vermieden werden. Die drei anderen Foulingarten sind durch ungelöste Deckschichtbildner gekennzeichnet, welche als

Folge daraus durch eine Vorbehandlung mittels Filtration entfernt werden können. Dies kann beispielsweise durch Aktivkohle- oder Sandfilter, Mikro- oder Ultrafiltration, Flockung, Flotation u.ä. geschehen [11].

Da eine 100%ige Vermeidung des Foulings nicht möglich beziehungsweise wirtschaftlich zu aufwendig ist, sinkt mit steigender Betriebsdauer die Membranleistung und es wird eine Reinigung notwendig. Diese besteht in den meisten Fällen aus einer Kombination chemischer Reinigungsmittel, wie beispielsweise Zitronensäure oder Tensiden, mit dem Einbringen abtragend wirkender mechanischer Kräfte. Am einfachsten ist dabei eine Erhöhung der Querströmung sowie das Rückspülen, d.h. das Umkehren des Volumenflusses durch die Membran, zu bewerkstelligen. Es kommen aber auch die Spülung mit Luft oder Dampf sowie Schwämme, Bürsten oder Ultraschall zum Einsatz [11, 32].

2.2 Biofouling

Es besteht ein wichtiger Unterschied zwischen dem Biofouling und anderen auftretenden Foulingarten: Die komplette sich ablagernde Masse bei allen anderen Foulingprozessen muss sämtliche Vorbehandlungsstufen passieren und nur dieser Anteil kann anschließend beeinträchtigend wirken. Mikroorganismen, denen es gelingt bis zu der Membran vorzudringen, können sich hingegen dort vermehren. Das bedeutet, dass theoretisch nur ein Bakterium, welches durch die Rückhaltmaßnahmen hindurchkommt, schlimmstenfalls den Ausgangspunkt für eine komplette Verblockung der Membran darstellen kann. Es ist dadurch nachvollziehbar, dass die direkten und indirekten Kosten des Biofoulings, wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, etwa 30 % der gesamten Betriebskosten einer Wasseraufbereitungsanlage ausmachen können [7]. Aus diesem Grund wird das Biofouling auch als „Achillesferse der Membranprozesse“ bezeichnet [6].

In Membranprozessen bezieht sich Biofouling auf die Ausbildung von Biofilmen aus Mikroorganismen. Ein Biofilm entsteht, wenn sich Mikroorganismen

an einer Oberfläche anlagern und vermehren. Sie bilden in der Folge um sich herum sogenannte „extrazelluläre polymere Substanzen“ (EPS) aus, welche dann nach und nach zu einem geschlossenen Film werden, in den die Mikroorganismen eingebettet sind [33]. Die genaue Zusammensetzung eines Biofilms hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab (Spezies, Substrat, pH-Wert, Temperatur uvm.), prinzipiell besteht er aber aus nur fünf Komponenten [34]:

- Wasser (60–98 % des Nassgewichts)
- EPS (60–95 % des Trockengewichts)
- Mikroorganismen
- eingelagerte Partikel
- gelöste Substanzen

Wie den Gewichtsangaben zu entnehmen ist, besteht der Biofilm zu einem Großteil aus Wasser, welches durch die EPS gebunden ist, die wiederum den größten Anteil an der organischen Masse des Biofilms hat. Hieraus lässt sich bereits ein Vorteil ableiten, den Mikroorganismen in einem Biofilm haben: Durch die Bindung des Wassers wird ein gewisser Schutz gegenüber Substanzen wie Salzen, Metallionen, Bioziden oder Antibiotika gewährt. Darüber hinaus schützt dies vor Austrocknung, pH-Wert-Extremen und hydraulischer Belastung. Weitere Vorteile, die sich den Mikroorganismen durch die Ausbildung eines Biofilms erschließen, sind die Anreicherung von Nährstoffen in der EPS, die Möglichkeit zur Symbiose, zur Erschaffung günstigerer ökologischer Bedingungen (z.B. anaerobe Bereiche in aerober Umgebung) sowie zum Gen-Transfer [34].

Diese große Anzahl an Vorteilen des Lebens im Biofilm für Mikroorganismen hat diese Daseinsform so erfolgreich gemacht, dass in natürlicher Umgebung die Anzahl der Mikroorganismen in Biofilmen die der planktonisch vorkommenden um den Faktor 10^3 bis 10^4 übertrifft [35]. Es gibt kaum eine Oberfläche, welche nicht von einem Biofilm besiedelt werden kann [34]. Sogar Teile des menschlichen

Körpers sind mit Biofilmen belegt, welche in der Haut-, Darm- und Mundflora sehr nützlich sind [36]. Auch technische Anwendungen nutzen Biofilme aus, beispielsweise in der Abwasserreinigung oder der Essigproduktion [33].

Von Biofouling wird dann gesprochen, wenn unerwünschter biologischer Bewuchs zu spürbaren negativen Auswirkungen führt. Diese Auswirkungen können sich dadurch manifestieren, dass

- das umgebende Medium mikrobiell kontaminiert wird. Dies ist beispielsweise bei der Lebensmittelproduktion [37] oder der Trinkwasserversorgung [38] nicht akzeptabel, da pathogene Mikroorganismen die Gesundheit der Menschen gefährden.
- der Biofilm selbst störend wirkt. Beispiele hierfür sind die Verminderung des Wirkungsgrades von Wärmetauschern durch die Belegung mit einem Biofilm [31] und die unerwünschte Erhöhung der Reibbeiwertes bei Schiffsrümpfen, sowie dessen Verminderung, z.B. auf den Stufen in einem Swimming Pool [33].
- das Material, welches dem Biofilm als Substrat dient, geschädigt wird. Hier kann es zu der Korrosion von Metallen [39], der Verwitterung von Keramiken [40] sowie der Zersetzung/Schädigung von Kunststoffen [41] kommen.

Das Auftreten von Biofouling ist also durch die Auswirkungen des Biofilms definiert, nicht durch seine schiere Präsenz. Solange der Ablauf des jeweiligen Prozesses nicht wesentlich gestört ist, ist das Vorhandensein des Biofilms dem Betreiber nicht bewusst und wird dementsprechend nicht bekämpft. Erst wenn die negativen Auswirkungen einen gewissen Grad erreicht haben, wird das Problem offensichtlich und eine mehr oder weniger umfangreiche Zusammenstellung von Gegenmaßnahmen ergriffen.

Auf Characklis [33] und Flemming [32] geht das damit einhergehende Konzept der Toleranzschwelle zurück, welches anhand der in Abbildung 2.3 dargestellten

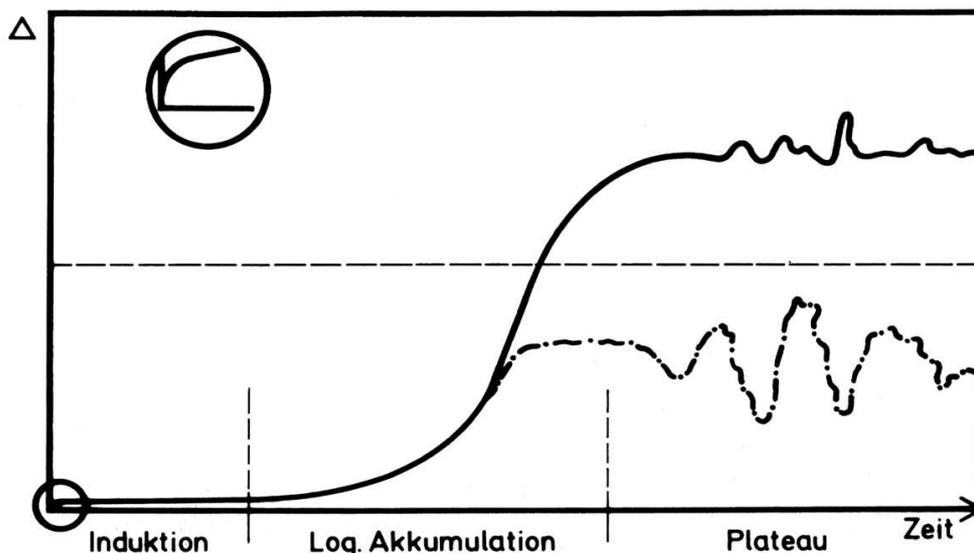


Abbildung 2.3: Darstellung der generellen Entwicklung von Biofilmen als Funktion der Zeit (aus [32]). Δ ist ein das Ausmaß des Biofilms charakterisierender Parameter und kann beispielsweise dessen Masse, Dicke, Zellzahl etc. sein.

zeitlichen Entwicklung eines Biofilms nachvollzogen werden kann. Wie gezeigt, erfolgt die Primärbesiedlung (im Kreis vergrößert dargestellt) in der Induktionsphase, in der sich die Mikroorganismen anheften und die Filmbildung beginnt. Im Anschluss findet eine Vermehrung statt, welche sich in der Phase der logarithmischen Akkumulation durch einen starken Anstieg des Biofilm-Parameters Δ äußert. Ab einer bestimmten, durch die Situation bedingten Größe von Δ kommen Zuwachs und Abbau des Biofilms in ein Gleichgewicht und es bildet sich ein Plateau aus. Verläuft dieses oberhalb der Toleranzschwelle (symbolisiert durch die waagerechte gestrichelte Linie in Abbildung 2.3), so liegt Biofouling vor. Bleibt Δ jedoch dauerhaft unterhalb der Toleranzschwelle (Verlauf der Strich-Punkt-Linie), ist das Ausmaß der Auswirkungen weitgehend unbemerkt.

Diese Toleranzschwelle liegt bei der Umkehrosmose relativ hoch. Die ersten Anzeichen für Biofouling werden dadurch meistens übersehen und das Biofouling erst spät als solches anhand des Anstiegs des transmembranen Drucks erkannt. Unglücklicherweise hat dies zur Folge, dass die mit dem Fouling verbundenen Kosten (u.a. Reinigungsmaßnahmen, Produkteinbußen) stark steigen [42]. Dies liegt unter anderem daran, dass mit steigendem Alter die Anhaftfestigkeit des

Biofilms steigt und er somit schwerer zu entfernen ist [43]. Von großer Bedeutung ist daher das Wissen um die Adhäsion von Mikroorganismen und die Ausbildung von Biofilmen in einem frühen Stadium.

Den Beginn des Anhaftungsprozesses stellt der erste Kontakt der Substratoberfläche mit dem Wasser dar, aus dem innerhalb von Sekunden Makromoleküle in Form von Polysacchariden, Huminstoffen und Proteinen an der Oberfläche adsorbieren [44, 45]. Obwohl die Wirkungsweise dieses sogenannten „Conditioning Film“ auf das Anhaftungsverhalten der Mikroorganismen noch unklar ist (er kann sowohl fördernd als auch hemmend wirken), ist er dennoch von großer Bedeutung [46]. Aufgrund seiner geringen Bildungszeit kommen die Mikroorganismen bei der Besiedelung der Oberfläche zuerst mit dem Conditioning Film in Kontakt, welcher die Oberflächenspannung und –ladung des Substrats verändern kann [45, 47]. Ist die Adhäsionskraft zwischen dem Conditioning Film und der Substratoberfläche gering, löst sich der Biofilm leichter ab. Die Anheftung des Biofilms an den Conditioning Film ist so stark, dass beide gemeinsam von dem Substrat entfernt werden [48].

Nach der Bildung des Conditioning Films folgt, immer noch in der Induktionsphase, die Primäradhäsion der Mikroorganismen. An die Oberfläche des Substrats gelangen sie durch Konvektion, Diffusion oder Brown’sche Molekularbewegung [34], aber auch durch Eigenbewegung, beispielsweise mittels Flagellen, sowie durch elektrostatische Wechselwirkungen [49]. Die Anheftung erfolgt zunächst reversibel, was zur Folge hat, dass die Mikroorganismen durch leichte Scherkräfte wieder entfernt werden können [50]. Da die Zellen sich auf den Oberflächen bewegen und auch aktiv wieder davon ablösen, wird davon ausgegangen, dass die reversible Adhäsion dem Erreichen verschiedener nährstoffreicher Orte dient [33]. Erst nach einer situationsabhängigen Aufenthaltszeit erfolgt die irreversible Anhaftung durch die Ausbildung der EPS [34].

Es folgt mit der logarithmischen Akkumulation die zweite der in Abbildung 2.3 dargestellten Phasen. Das nun starke Biofilmwachstum ist angetrieben sowohl durch die weitere Anlagerung von Zellen aus der Wasserphase als auch durch die

Vermehrung der bereits anhaftenden Zellen, wobei letzterer Prozess maßgeblich ist [33]. Da die neu hinzukommenden Zellen nicht mehr mit der Substratoberfläche in Berührung kommen, haben deren Attribute wie Rauigkeit, Material, Hydrophobizität u.ä. keinen großen Einfluss mehr auf die Wachstumsgeschwindigkeit [7].

Durch die Scherkräfte des vorbeiströmenden Wassers werden mit zunehmender Dicke verstärkt Teile des Biofilms abgelöst. Es ergibt sich aus den verschiedenen Parametern, wie z.B. Art der Mikroorganismen und der Oberfläche, Strömungsgeschwindigkeit, Nährstoffart und -vorkommen, ein Gleichgewichtszustand, bei dem sich hinzukommende und ablösende Masse egalieren [33]. Ist dieser erreicht, tritt mit der Plateauphase die letzte Phase des zeitlichen Verlaufs eines Biofilms ein. Hier definiert sich auch letztendlich, ob es zum Biofouling kommt oder nicht. Bleibt die Beeinträchtigung des Prozesses durch den Biofilm unterhalb der Toleranzschwelle (Verlauf der Strich-Punkt-Line in Abbildung 2.3), so sind die Auswirkungen unbemerkt oder zumindest so gering, dass keine Maßnahmen ergriffen werden müssen. Erfolgt aber eine zu starke Einschränkung, so dass die Toleranzschwelle überschritten wird, wird eine Reinigung des Systems nötig.

Ist als die Ursache für die Effektivitätsminderung des Prozesses Biofouling erkannt worden, muss der Biofilm zumindest dort, wo er stört, entfernt werden. Am einfachsten ist dies durch mechanische Einwirkung mit einem Schwamm o.ä. zu bewerkstelligen [51]. Dies ist bei der Reinigung von Umkehrosomemembranen nicht praktikabel. Erstens ist die nur wenige Hundert Nanometer starke semipermeable Haut äußerst empfindlich gegenüber mechanischer Einwirkung und zweitens ist die Oberfläche, durch die Bauweise der kommerziellen RO-Membran-Module bedingt, nicht zugänglich. Dementsprechend wird eine Kombination aus zwei Maßnahmen angewandt. Zuerst wird die Matrix des Biofilms bestehend aus der EPS geschwächt. Dies kann durch die Anwendung von Oxidanzien, alkalischen Mitteln, Tensiden, Komplexbildnern oder Biodispersatoren geschehen. Anschließend werden Scherkräfte zur Ablösung des Biofilmes in das System eingebracht. Meist werden dazu Druckwellen in den Wasserstrom induziert oder eine kurzzeiti-

ge Flussumkehr eingeleitet, aber auch Dampf, Luft oder Ultraschall können dafür angewendet werden [32].

Damit das Reinigen erfolgreich verläuft, müssen allerdings eine Vielzahl an Einflussfaktoren Berücksichtigung finden. Die Materialart der Membran kann z.B. den Einsatz von Chemikalien wie Chlor, Ozon, Tensiden etc. limitieren oder gar ganz verbieten. Wie bereits in diesem Kapitel erwähnt, besitzen gerade Polyamidmembranen eine vergleichsweise geringe Chlorresistenz [11], Tenside können den Durchfluss stark verringern [52] und alkalische Reiniger können die Hydrolyse von Celluloseacetat stark beschleunigen [53]. Außerdem reagieren die vielen verschiedenen Arten der auf RO-Membranen vorkommenden Mikroorganismen unterschiedlich auf die verwendeten Reinigungsmittel und ihre Dosierungen. Das Vorhandensein von Mischkulturen zeitlich variabler Zusammensetzung resultiert darin, dass darüberhinaus auch die produzierte EPS von Fall zu Fall chemische und strukturelle Unterschiede aufweist und dadurch ebenfalls unterschiedliche Reaktionen auf die Reinigungssubstanzen zeigt. Weitere Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung und Struktur und damit auch auf die wirksamen Reinigungsmaßnahmen sind u.a. Temperatur, pH-Wert, die Zusammensetzung des Wassers bestimmt durch Herkunft und Vorbehandlung, die Keimbelastung in der Wasserphase, die Nährstoffkonzentration uvm. [32].

Vor diesem Hintergrund ist leicht nachvollziehbar, dass die Vermeidung von Biofouling gegenüber der Beseitigung vorzuziehen ist. Bei Betrachtung der oben geschilderten Entwicklung von Biofilmen eröffnen sich hierfür die besten Ansatzpunkte bei der Primäradhäsion in der Induktionsphase. Die später mittels der EPS fester mit dem Substrat verbundenen Mikroorganismen sind zu diesem Zeitpunkt noch reversibel angeheftet oder befinden sich planktonisch in der Wasserphase und sind somit einfacher zu bekämpfen.

Man kann in diesem Zusammenhang zwei mögliche generelle Vermeidungsstrategien unterscheiden: Die eine beinhaltet das kontinuierliche Anwenden von Antifoulingmaßnahmen ohne Berücksichtigung der Keimbelastung von Wasserphase und Oberflächen, bei der anderen werden Maßnahmen gezielt auf bestimmte Pa-

parameter hin eingeleitet. Letztere Strategie birgt u.a. den offensichtlichen Vorteil, dass die ebenso kostspielige wie umweltschädliche Dosierung antimikrobieller Chemikalien nur soweit notwendig geschieht. Sie bringt aber wiederum das Problem der frühzeitigen Detektion mit sich, welches zur Zeit auf sehr unterschiedliche Weise gelöst werden kann.

Da der nächstliegende Indikator, die Prozesseffizienz selber, bei der Umkehrosmose eine zu geringe Sensibilität aufweist [42], müssen andere Detektionsmöglichkeiten angewendet werden. Häufig wird dazu eine Beprobung des durch das Membranmodul strömenden Wassers (sowohl Feed als auch Brine) durchgeführt. Es wird dann mittels Ausstreichen auf einem Nährboden die Lebendzellzahl pro ml bestimmt. Diese Methode hat u.a. zwei grundlegende Nachteile [54]:

- Da die Wachstumsbedingungen (z.B. Art des Nährbodens, Bebrütungstemperatur) für die Spezies selektiv wirken, werden die verschiedenen Mikroorganismen unterschiedlich stark gewichtet oder schlimmstenfalls bestimmte Stämme gar nicht detektiert.
- Die Zellzahl in der Wasserphase korreliert nicht mit der Situation auf der relevanten Oberfläche. Das Vorkommen weniger oder vieler Zellen im umgebenden Wasser sagt nichts darüber aus, wie stark die Belegung der Membranoberfläche mit einem Biofilm ausgeprägt ist.

Ein anderes einfach anwendbares Verfahren ist die Messung des Reibungswiderstandes gegenüber dem die Membran überströmenden Wasser [55]. Der wachsende Biofilm hat eine starke Erhöhung der Reibung gegenüber fließendem Wasser zur Folge, welche sich durch ein Ansteigen des Druckverlustes zwischen Ein- und Auslauf an dem Membranmodul bemerkbar macht. Da die Erstbesiedelung der Oberfläche hierdurch nicht erfasst wird, kann dieses Verfahren zur Bewuchsprävention ebenfalls nicht angewendet werden. Ähnliches gilt für Methoden, welche auf einer Veränderung in der Wärmeleitfähigkeit durch den mikrobiellen Bewuchs basieren [56].

Eine sehr interessante Möglichkeit des Nachweises von Biofilmen ist die Messung eines Trübungsunterschiedes [57]. Hierbei wird emittiertes Licht durch zwei Sensoren erfasst, von denen einer konstant gereinigt wird. Durch den Bewuchs auf dem ungereinigten Sensor kommt es zu einem Unterschied in der Trübung, welcher mit der mikrobiellen Belegung korreliert werden kann. Durch den Einsatz eines solchen Systems in einem Bypass-Modul könnte eine Aussage über den Zustand des Bewuchses in dem Betriebsmodul getätigt werden. Allerdings ist nicht sichergestellt, ob die Verwendung eines von der Membran unterschiedlichen (lichtdurchlässigen!) Materials nicht zu großen Abweichungen führen würde. Weiterhin war auch die Sensitivität in [57] bei weitem nicht hoch genug, um die Primärbelegung zu detektieren. Eventuell könnte durch die Verwendung anderer technischer Komponenten die Detektionsgrenze in ausreichendem Maße gesenkt werden.

Das von Tamachkiarow und Flemming [58] in einer Wasserleitung getestete faseroptische System stellt eine solche Weiterentwicklung dar. Durch die Verwendung optischer Fasern mit lediglich 200 μm Durchmesser verringert sich die Störung des eigentlich zu untersuchenden Systems deutlich. Die Autoren haben in diesem Zusammenhang keinen Unterschied zwischen der Zellzahl auf der Sensoroberfläche und dem umgebenden Stahl gefunden. Die mit der Stärke des von den Mikroorganismen rückgestreuten Lichts korrelierte Zellzahl ergab ein vergleichsweise niedriges Detektionslimit von etwa 10^5 cm^{-2} . Relativ kritisch zu sehen ist dagegen das Einbringen der Sensoren in das System mittels Kleben. Für den Einsatz der Sensoren in einem bei 70 bis 100 bar Druck betriebenen RO-Membranmodul müssten hier sicherlich noch andere Möglichkeiten gefunden werden.

Einen ähnlichen Ansatz wie die beiden oben beschriebenen optischen Systeme verfolgt der Nachweis von Biofilmen mittels **F**ourier-**t**ransformierter **I**nfrarot-**s**pektroskopie (FTIR) [59]. Die Präsenz von Mikroorganismen verursacht spezifische Veränderungen im Infrarotspektrum, welche sich von anderen Ablagerungen unterscheiden und computergestützt ausgewertet werden können. Allerdings

benötigt auch dieses System einen speziellen Kristall, welcher die zu besiedelnde Probenoberfläche darstellt. Dementsprechend kann das Anheftverhalten der Mikroorganismen gegenüber der Oberfläche, welche von Interesse ist (z.B. die Membranoberfläche), ein anderes sein und die Messung somit an Aussagekraft einbüßen.

Ein anderer Weg wird mit Methoden eingeschlagen, die eine Belegung indirekt über ihren Einfluss auf die Ausbreitung von Schall- respektive Druckwellen im Substrat nachweisen. Dies kann über Streuung von Schallwellen [60] oder Unterschiede in ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit [61] erfolgen. Auf einem ähnlichen Effekt beruht das Wiegen der Biofilmbelegung mit einem Piezoelement. Je nach anhaftender Masse ändert sich das Schwingungsverhalten des Sensors, welches so mit dem Anhaften des Biofilms in Zusammenhang gebracht wird [62]. Auch das Ausbreitungsverhalten von Druckwellen kann Aufschluss über die Biofilmmasse geben [63]. Allerdings sind diese Methoden durch ihren hohen instrumentellen Aufwand gepaart mit der wenig detaillierten Charakterisierung der Belegung eher von akademischem Interesse, als dass über ihren Einsatz in der industriellen Prozessüberwachung nachgedacht werden muss.

Auch über die Messung elektrischer Eigenschaften lassen sich Mikroorganismen detektieren. Bereits im Jahr 1899 [64] wurde ein Zusammenhang zwischen Bakterien im Medium und der Gesamtleitfähigkeit der Suspension festgestellt, welcher auf chemische Vorgänge beim Metabolismus der Mikroorganismen zurückgeführt wurde. Im Zuge der rasanten Entwicklung im Bereich der Elektronik in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden auf Basis dieser Beziehung Geräte für die medizinische Analytik entwickelt [65], welche Zellzahlen größer 10^5 ml^{-1} mit einer Quote von fast 97 % korrekt detektieren konnten [66]. Aber auch im angehefteten Zustand, innerhalb eines Biofilms, beeinflussen die Mikroorganismen die elektrischen Eigenschaften ihrer Umgebung. Durch ihre Präsenz und ihre biologische Aktivität können sie die Oberflächenchemie des Substrats und somit sein Potential und andere elektrochemische Variablen beeinflussen [67]. Holtmann und Sell [68] berichteten z.B., dass das Redox-Potential bei Biofilm-

wachstum direkt auf der Elektrode um mehrere 100 mV sinkt. Sie konnten zeigen, dass dies durch den Metabolismus der Mikroorganismen bedingt war, wodurch eine lebend/tot-Identifikation möglich wurde. Allerdings wurde ein relativ massiver Biofilm verwendet (ca. 10^{10} KBE pro g Trockengewicht).

Ein Bericht von Mollica und Christiani [69] zeigt die erfolgreiche Anwendung dieses Effektes. Die „kathodische Depolarisation“, wie die Autoren die Beschleunigung der Sauerstoffreduktion unter aeroben Bedingungen durch den Biofilm benannt haben, lässt sich als Potentialänderung gegenüber einer Referenzelektrode¹ mit der bakteriellen Belegung der Oberfläche korrelieren. Dieser kommerziell unter dem Namen „BIOX“ vertriebene Sensor wurde für ein Programm verwendet, welches ab einem bestimmten Schwellenwert automatisiert eine Chlordosis in dem von Biofouling betroffenen Rohrleitungssystem eines Kraftwerkes freisetzt. Nach dem Zeitraum von einem Jahr war die Rohrrinnenwand nicht nur „absolut sauber“, sondern darüber hinaus noch die Spaltkorrosionsrate gegenüber einem nicht durch das System geschützten Leitungsabschnitt um den Faktor 100 verringert. Fraglich bleibt allerdings, ob ein reines Abtöten der Mikroorganismen im Biofilm in einem Membranmodul ausreicht (vorhandene Untersuchungen geben diesbezüglich wenig Anlass zur Hoffnung ([32] sowie Quellen darin)) und weiterhin, ob das in [69] berichtete untere Detektionslimit von etwa 10^6 Zellen pro cm^2 für den Umkehrosenbetrieb ausreichend ist. Des Weiteren wird in dieser Studie demonstriert, dass auch abiotische Auslöser für Änderungen der elektrischen Eigenschaften sein können. Die Chlordosierung konnte im Potentialverlauf gut in Form einer hohen Signalspitze erkannt werden.

Da keiner der geschilderten Detektionsmechanismen in der Lage ist, alle möglichen biologischen Foulingbildner rechtzeitig zu erfassen, empfiehlt sich eine Kombination der verschiedenen Systeme. Zusätzlich aber sollte der Blick auch auf die bereits erwähnten kontinuierlichen Präventionsmaßnahmen gerichtet werden. Die gängigste ist hierbei die kontinuierliche Dosierung von Bioziden, wie beispielsweise das Chlorieren oder der Einsatz von Peressigsäure. Jedoch sind Biozide

¹in diesem Fall wurde Eisen in einer Schaltung als Opferanode verwendet

Giftstoffe (sie töten lebende Organismen), welche aus gutem Grund in steigendem Maße vom Gesetzgeber begrenzt oder verboten werden. Ein Beispiel hierfür sind die heutzutage verbotenen TBT-haltigen Schiffsanstriche, welche den Bewuchs des Rumpfs verhinderten, jedoch einen immensen Schaden am Ökosystem anrichteten [70].

Ähnlich den TBT-haltigen Schiffsanstrichen beruht eine Vielzahl an diversen Antifouling-Lösungen auf demselben Wirkprinzip, nämlich dem langsamen und stetigen Abscheiden gespeicherter Biozide. Eine umfangreiche Zusammenstellung solcher Systeme und der verwendeten Wirkstoffe ist in den Artikeln von Omae [71] sowie Yebra *et al.* [8] zu finden. Eine herausragende Stellung nimmt dabei Silber ein, da Silberionen eine hohe Toxizität für Mikroorganismen aufweisen [72], für höhere Lebewesen jedoch nicht [73]. Aus diesem Grund findet Silber schon seit geraumer Zeit Anwendung in verschiedensten Bereichen, wie beispielsweise in der Medizin zur Behandlung von Infektionen und Verbrennungen [74] oder zur Desinfektion in Trinkwassersystemen [75]. Mit dem steigenden Verständnis im Bereich der Nanotechnologie finden besonders Silber-Nanopartikel Beachtung für den Einsatz im Antifouling-Bereich [76]. Ihre Wirksamkeit wurde bereits in Form von Beschichtungen [77–79] sowie als Füllstoff in Kunststoffen [80] bewiesen. Leider können sich, wie ebenfalls bei Antibiotika bekannt, gegen Silber resistente Stämme ausbilden [7, 75], welche dann die Erstbesiedlung der Oberfläche übernehmen und dadurch weitere Mikroorganismen vom Biozid abschirmen.

Weiterhin existieren noch andere Verfahren, welche ihre Wirksamkeit dadurch erbringen sollen, die planktonischen Mikroorganismen bereits vor dem Anheften abzutöten und so das Prozesswasser nach Möglichkeit zu sterilisieren. Dies kann beispielsweise durch UV-Bestrahlung [32], Bestrahlung mit Laser [81], Sterilfiltration [7] o.ä. geschehen. Da jedoch trotz der Anwendung verschiedener Vorbehandlungsmethoden das Biofouling-Problem oft nicht gelöst werden kann [82, 83] und darüber hinaus durch eine Vergrößerung des Nährstoffangebots sogar nachteilige Auswirkungen auftreten [84], beschäftigt sich eine Vielzahl von Antifouling-Methoden mit der Modifizierung der Substratoberfläche selber, um den Anhefte-

vorgang der Mikroorganismen zu erschweren.

Ein Einflussparameter ist die Oberflächenrauigkeit des Substrats. Da den Mikroorganismen mit ihren Abmessungen im Bereich von etwa 1 μm durch eine rauhe Oberfläche ein gewisser Schutz vor den Scherkräften des vorbeiströmenden Fluids gewährt wird, nimmt ihre Adhäsionsstärke mit abnehmender Rauhtiefe ab [7, 85]. Allerdings kann hierdurch nicht die Besiedlung selbst verhindert werden, lediglich eine Verlängerung der Induktionsphase ist möglich, selbst wenn die Rauhtiefe geringer ist als die Bakteriengröße [33]. Die Möglichkeiten zur Einflussnahme auf die Rauigkeit von RO-Membranen sind allerdings als eher begrenzt einzuschätzen. Dennoch kann dieser Aspekt in die Konstruktion der Komponenten eines Membranmoduls mit seinen Zu- und Abläufen, Spacern etc. von Beginn an einfließen, so dass Toträume möglichst vermieden und Oberflächen so glatt wie möglich ausgeführt werden.

Theoretisch sollte der Einfluss der Oberflächenenergie² ähnlich eindeutig ausfallen. Berühren sich zwei Oberflächen mit ähnlicher Oberflächenenergie, dann ist dieser Zustand energetisch günstiger als die Präsenz einer Grenzfläche zwischen zwei Stoffen mit sehr unterschiedlicher Oberflächenenergie. Aus diesem Grunde entsteht beispielsweise zwischen zwei hydrophoben Öltropfen in einer Emulsion in hydrophilem Wasser eine Anziehungskraft [86]. Diesem Prinzip folgend fanden Pringle und Fletcher [87] für verschiedene (hydrophobe) Bakterienstämme, deren Anheftverhalten sie an Glas-, PTFE- und Polystyrolsubstraten untersuchten, dass eher hydrophobe Oberflächen befallen wurden. Sie konnten zeigen, dass die Anheftung am stärksten ausgeprägt war, wenn die Oberflächenenergie der Mikroorganismen und Substrate ähnlich war. Auch Ridgway *et al.* [88] fanden, dass pH-Wert und Ionenstärke kaum Einfluss auf das Anheftverhalten haben, die hydrophoben Wechselwirkungen jedoch sehr wichtig sind. Der hydrophobe Stamm *Mycobacterium* heftete sich in diesem Fall 25fach effektiver an als die

²Die Energie, welche benötigt wird, um eine neue Oberfläche durch das Aufbrechen chemischer Bindungen eines Stoffes zu schaffen. Sie ist u.a. bedeutend für die Hydrophobizität eines Materials.

hydrophileren *Escherichia coli*.

Ein Weg, diesen Mechanismus für eine Antifouling-Anwendung zu nutzen, ist das bereits erwähnte Verwenden von Tensiden. Campbell *et al.* [89] haben in ihrer Studie mit einer Reihe verschiedener Tenside die Anheftung von *Mycobacterium* an CA- sowie PA-RO-Membranen untersucht. Sie konnten zeigen, dass sowohl die Behandlung der Membran als auch der Bakterien mit einigen der ausgewählten Tenside zu einer stark verringerten Anheftung der Mikroorganismen führte, was die Wichtigkeit der hydrophoben Wechselwirkungen weiter unterstreicht. Durch die Verschlechterung der Trenneigenschaften der Membran [52], in Kombination mit der Einstufung als wassergefährdende Stoffe, ist der Einsatz von Tensiden jedoch nur in begrenzten Fällen möglich.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Oberflächenenergie der Membran selber zu verändern. Dies kann beispielsweise chemisch [90], photochemisch [91–93] oder mittels einer Plasmabehandlung [94–96] geschehen, wobei alle Methoden gemein haben, dass besonders hydrophile oder hydrophobe Moleküle kovalent an die Membranoberfläche gebunden werden. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass eine Verringerung der mikrobiellen Anheftung durch die geringere Hydrophobizität möglich ist [49, 93]. Allerdings berichteten Everaert *et al.* [97], dass die *in vitro* gemachten Beobachtungen sich *in vivo* ins Gegenteil umkehrten, d.h. die unter Laborbedingungen schwächer belegten hydrophilen Oberflächen waren unter realen Bedingungen plötzlich stärker von Biofilmbewuchs betroffen als die hydrophoben Kontrollflächen. Dies kann beispielsweise durch die Entstehung eines Conditioning Films unter realen Einsatzbedingungen erklärt werden, welcher die hydrophoben Eigenschaften des Substrats teilweise maskiert [98].

Bei der Betrachtung der anziehenden und abstoßenden Kräfte, die zwischen einem Mikroorganismus und einer Substratoberfläche wirken, sind die Auswirkungen der Hydrophobizität dominierend, wenn der Abstand zwischen den beiden Körpern bereits sehr gering ist d.h. gegen Null geht. Aus diesem Grunde konnte die Stärke der Anheftung mit der Oberflächenenergie gut in Korrelation gebracht werden [99, 100], da es hier zu einem direkten Kontakt zwischen Mikro-

organismus und Oberfläche kommt. Mit steigendem Abstand hingegen werden van-der-Waals-Kräfte und insbesondere elektrostatische Wechselwirkungen entscheidend [101]. Die im Allgemeinen negative elektrische Ladung von Bakterien und natürlichen Oberflächen [102] resultiert in einer abstoßenden Kraft, die der Annäherung des Mikroorganismus entgegenwirkt. Dies mag ein Erklärungsansatz für Untersuchungsergebnisse sein, bei denen der Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie des Substrats und dem Anheftverhalten von Mikroorganismen nicht deutlich wurde [46].

Die für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen, beispielsweise Kolloiden, und makroskopischen Körpern entwickelte klassische DLVO-Theorie³ wurde ebenfalls verwendet, um die bakterielle Erstbesiedlung von Oberflächen zu beschreiben [86, 101, 102]. Eine ausführliche Beschreibung der Besonderheiten bei der Übertragung der DLVO-Theorie auf Mikroorganismen wurde von Poortinga *et al.* verfasst [105].

Von den bei dieser Theorie in die resultierende Kraft einfließenden Komponenten (van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Wechselwirkungen sowie Säure-Base-Wechselwirkungen in einem erweiterten Modell [106]) lassen sich die elektrostatischen Anteile durch Anlegen eines elektrischen Feldes relativ unkompliziert beeinflussen. Kerr *et al.* [107] konnten in Tests mit Leitungswasser sowie Meerwasser an elektrisch leitfähig beschichteten Glasplatten den elektrostatischen Effekt sehr gut zeigen. Schon ein leicht negatives Potential von -66 mV gegenüber gesättigtem Kalomel (SCE) führte zu einer starken Reduktion der mikrobiellen Belegung der Oberfläche, während ein positives Potential zu einer erhöhten Anheftung führte. Einen chemischen Effekt durch die Entstehung von H₂O₂ konnten sie hingegen ausschließen.

Auch bereits angelagerte Bakterien des Stamms *Streptococcus oralis* konnten durch das Anlegen von Gleichstrom wieder entfernt werden [108]. In diesem Fall eignete sich eine positive Polarisierung sogar besser als die, ebenfalls wirksame,

³nach Derjaguin und Landau [103] sowie Verwey und Overbeek [104], welche die Theorie gleichzeitig und unabhängig voneinander entwickelten

negative Polarisierung. Die Autoren erklärten dieses Phänomen durch die höhere Wirksamkeit von Kräften parallel zur Substratoberfläche, welche bei der anodischen Schaltung zustande kämen, gegenüber den orthogonal wirkenden Kräften bei der Schaltung des Substrats als Kathode. Auch in diesem Fall wurde kein chemischer Einfluss festgestellt, sondern die Wirkung auf die elektrostatischen Kräfte zurückgeführt.

Anders sieht es aus, wenn das elektrische Potential ausreichend hoch ist, um chemische Reaktionen im Fluid auszulösen. Durch das Anlegen von 6 V Gleichstrom konnten Rabinovitch und Stewart [109] innerhalb weniger Minuten einen zwei Tage alten Biofilm aus *Staphylococcus epidermis* von einem Stahlsubstrat entfernen. Wirksam war dabei sowohl die Schaltung als Anode als auch als Kathode, wobei erstere einen größeren Effekt zeigte. Als Ursache für die Entfernung des Biofilms wurde von den Autoren die Elektrolyse des Wassers angegeben. Bei kathodischer Schaltung kommt es dabei zu einer pH-Wert-Erhöhung nahe der Elektrode, welche zur alkalischen Hydrolyse der EPS führt. Als Anode geschaltet kommt es zu einer Senkung des pH-Wertes sowie der Bildung hypochloriger Säure in Elektrodennähe. Beide Schaltungen führen somit eine antimikrobielle Wirkung herbei. Die mechanische Ablösung des Biofilms wird durch die Gasentwicklung auf der Elektrodenoberfläche unterstützt. Labor- und Feldtests von anodisch geschalteten (1,4 V gg. SCE) großflächigen Elektroden, die u.a. 60 Tage natürlichem Meerwasser ausgesetzt wurden, zeigten ebenfalls ein stark vermindertes Biofouling durch die Bildung von freiem Chlor [110].

Desgleichen auf eine Wirkung der Elektrolyse-Produkte setzt das ecoPHas-System der Firma Bioplan GmbH aus Rostock, welches aus einem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Projekt [111] hervorgegangen ist. Es dient dem Schutz von Oberflächen, die Meerwasser ausgesetzt sind, vor unerwünschtem Bewuchs. Die patentrechtlich geschützte Erfindung [112, 113] basiert laut Aussage der Autoren auf dem zeitlichen Wechsel des pH-Wertes nahe der zu schützenden Oberfläche. Dieser kommt dadurch zustande, dass die Oberfläche als Elektrode dient, welche abwechselnd als Anode und als Kathode geschaltet

wird. Leider ist die öffentlich erhältliche Dokumentation des Systems nicht sonderlich umfassend, was ein wissenschaftliches Nachvollziehen der Methode sehr schwierig macht. Dies ist insbesondere aufgrund der viel versprechenden fotografischen Darstellungen der erzielten Ergebnisse sehr bedauernswert.

Nicht weniger beeindruckend und darüber hinaus hervorragend dokumentiert sind die Untersuchungen der Forschungsgruppe um Tadashi Matsunaga, die bereits eine Reihe von erfolgreichen Langzeituntersuchungen zur Verhinderung von marinem Biofouling mit Hilfe eines elektrischen Potentials durchgeführt hat [114–116]. Als Basis für die antimikrobielle Wirkung machen sie die Oxidation des Coenzym A durch den direkten Elektronenübergang verantwortlich, da dies ein Erliegen des mikrobiellen Metabolismus bewirkt [117]. Schon ein Potential von 0,74 V gg. SCE führt nach wenigen Minuten zu einer dramatischen Reduzierung der lebenden Zellen. In späteren Untersuchungen stellte sich dann heraus, dass das Beaufschlagen mit einem negativen Potential von -0,6 V die Ablösung der abgetöteten Zellen zur Folge hat [118]. Als sehr effektiv wurde dementsprechend die Anwendung eines Wechsellpotentials befunden, welches aus einem längeren Zeitraum (60 Min.) mit einem positiven Potential von 1,2 V gg. SCE, gefolgt von einem negativen Potential von -0,6 V gg. SCE von kürzerer Dauer (10 Min.), bestand [116]. Hierdurch wurden die sich ansiedelnden Mikroorganismen abgetötet und anschließend von der Oberfläche abgestoßen, so dass sich keine, die Wirksamkeit des Prozesses behindernde Schicht aus abgestorbenem organischen Material auf der Elektrode bilden konnte. Die Wirksamkeit der Methode wurde auf Graphit [117], TiN [115], Aktivkohle [118] sowie diversen mit elektrisch leitfähigen Partikeln gefüllten Kunststoffen [114, 116, 119] nachgewiesen.

Zeitlich wechselnde elektrische Potentiale/Ströme als Mittel gegen Biofouling waren ebenfalls das Thema vieler anderer Untersuchungen. Die Wirksamkeit hängt dabei von einer Reihe von Einflussfaktoren ab. Beruht der wirkende Mechanismus auf elektrostatischen Kräften [120], so verringert sich die Wirksamkeit durch die Anwendung von Wechselfeldern in derselben Stärke [121]. Der Einsatz von Wechsellpotentialen kann jedoch notwendig sein, beispielsweise um weniger

Energieeintrag zu haben [122] oder aus medizinischen Gründen [123].

Wenn die antimikrobielle Wirkung auf der Beeinträchtigung der Zellmembran beruht, scheint der Energieeintrag ein wichtiges Kriterium zu sein. Eine hohe Feldstärke macht nur sehr kurze Einwirkzeiten nötig, niedrigere Feldstärken können aber durch längere Anwendungsdauer kompensiert werden [124–126]. Bei hochfrequenten Feldern (10 kHz im Vergleich zu 1 kHz) wurde berichtet, dass hohe Frequenzen planktonische Mikroorganismen effektiver abtöten [127]. Zumindest bei der Bekämpfung von Biofilmen hingegen gibt es eine zusätzliche Abhängigkeit von dem angelegten Potential [128]. Bei der höheren Spannung (5 V) führen 10 kHz Frequenz zu einer Verringerung in der Biofilmformierung während 200 Hz sogar eine Erhöhung bewirken, bei einer Spannung von nur 0,5 V hingegen stellt sich dieser Sachverhalt genau umgekehrt dar.

Einen weiteren Effekt, den Elektrizität in Zusammenhang mit Antifouling hat, ist der „bioelektrische Effekt“, wie Blenkinsopp *et al.* ihn 1992 benannten [129]. Sie beobachteten, dass *Pseudomonas aeruginosa* Biofilme, aufgewachsen auf einer Stahloberfläche, durch eine Kombination von Biozid und elektrischem Feld abgetötet werden konnten, während die Anwendung beider Maßnahmen im Einzelnen keinerlei Effekt zeigt. Eine stichhaltige Erklärung für die Funktionsweise des bioelektrischen Effekts konnten die Autoren nicht geben. Sie mutmaßten allerdings, dass das elektrische Feld durch Elektroporation, Elektrophorese oder Iontophorese die Biozidaufnahme durch die Mikroorganismen stark beschleunigen würde. In einer weiteren Studie [130] konnte gezeigt werden, dass Biofilme verschiedener Mikroorganismen mit um mehr als den Faktor 1000 verringerten Biozidkonzentrationen abgetötet wurden, wobei auch unterschiedlichste Biozide eingesetzt werden konnten. Andere Untersuchungen bestätigten den bioelektrischen Effekt und fanden sogar eine Erhöhung der Wirksamkeit von Bioziden um den Faktor 10^8 [131]. Der Mechanismus allerdings bleibt weiterhin strittig. Die ursprüngliche Aussage von Blenkinsopp wird unterstützt [132], aber es gibt auch Theorien, dass die Versorgung mit Nährstoffen [133, 134] oder Sauerstoff [135] eine Rolle spielt, vielleicht in Kombination mit einer Veränderung des pH-Wertes [134].

Für das Gebiet des Antifouling kann man zusammenfassend feststellen, dass viele verschiedene Möglichkeiten bestehen, ein Biofouling-Problem anzugehen. Dieser Umstand trägt mit Sicherheit auch dem Einwirken der biologischen Komponente Rechnung. Die vielen verschiedenen existierenden Arten von Biofilmproduzierenden Mikroorganismen erschweren aufgrund der Varianz ihrer Eigenschaftenprofile das Auffinden eines für ihre Gesamtheit wirkenden Antifouling-Mechanismus. Darüber hinaus reagieren diese Lebewesen auf verschiedene Einflussparameter ihrer Umgebung, wie Temperatur, pH-Wert, Nährstoffangebot, Lichtverhältnisse, Fließgeschwindigkeit usw., mit unterschiedlichen Strategien, um sich der Situation bestmöglich anzupassen. Die Palette reicht dabei von verändertem Anheftverhalten und/oder Metabolismus als Reaktion auf Schwankungen im Nährstoffangebot bis zur Ausbildung von Resistenzen.

Die Anwendung von Elektrizität zur Vermeidung der Biofilmbildung birgt gegenüber anderen Herangehensweisen den Vorteil, dass die Wirksamkeit nicht allein auf einem einzigen Mechanismus basiert, sondern verschiedene Prozesse für die Antifoulingwirkung verantwortlich sein können. Dieser Umstand sollte es für Mikroorganismen schwieriger werden lassen, eine Anpassungsstrategie zu entwickeln und die Antifouling-Maßnahmen zu überwinden. Ein weiterer Pluspunkt der Methode ist ihre große Flexibilität. Sie ist in weiten Bereichen erfolgreich angewendet worden, wie Meerwasser, Brackwasser, Trinkwasser, Prozesswasser, gegen verschiedenste Mikroorganismen und höhere Lebewesen sowie mit den unterschiedlichsten Elektrodenmaterialien wie Stahl, Graphit, Platin, intrinsisch elektrisch leitfähigen Kunststoffen oder Verbundwerkstoffen mit elektrisch leitfähigem Füllstoff.

2.3 Elektrisch leitfähige Membranwerkstoffe

Für die Übertragung und den Einsatz der Methode auf den Bereich der Umkehrosmose muss die Membran mit einer elektrischen Leitfähigkeit versehen werden, die einen in Abhängigkeit der Anwendung zu bestimmenden Minimalwert übertrifft.

In nur wenigen Anwendungsbereichen finden Membranmaterialien Verwendung, die die benötigten Trenneigenschaften besitzen und gleichzeitig darüber hinaus noch eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Zu den wenigen Ausnahmen gehören beispielsweise Mikrofiltrationsmembranen aus Stahl [136] oder Silber [137] oder Gasseparationsmembranen aus Polyanilin [138].

Besteht also nicht die Möglichkeit, eine Membran aus einem intrinsisch elektrisch leitfähigen Werkstoff herzustellen, so bleibt als weitere Option übrig, das bestehende Membranmaterial dahingehend zu modifizieren, dass es einerseits seine für den Trennprozess erforderlichen Eigenschaften beibehält, andererseits aber auch die gewünschte elektrische Leitfähigkeit hinzu gewinnt. Bei den allermeisten auf Flüssigkeiten angewandten Membranverfahren werden Kunststoffe als Membranmaterialien verwendet, für die eine Möglichkeit eine elektrische Leitfähigkeit zu erzielen ist, einen leitfähigen Füllstoff hinzuzufügen und einen sogenannten Verbundwerkstoff oder auch Composite herzustellen.

Die Perkolationstheorie, welche in Abschnitt 3.2.2 detailliert erläutert wird, beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Anteil an elektrisch leitfähigen Füllstoffpartikeln in einer isolierenden Matrix und der resultierenden Gesamtleitfähigkeit des Verbundwerkstoffs [139]. Mit steigendem Füllstoffanteil kommt, allein aus statistischen Gründen, eine wachsende Anzahl von Partikeln miteinander in Kontakt. Ab einem bestimmten Füllgrad bilden sich Pfade elektrischer Leitfähigkeit aus, die ein dreidimensionales Netzwerk formieren. Die makroskopische elektrische Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffs erhöht sich in einem kleinen Bereich um diesen als „Perkolationsschwelle“ definierten Füllgrad stark, häufig um mehrere Dekaden.

Stellt sich die Frage nach einem Material mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, dürfen Metalle selbstverständlich nicht unberücksichtigt bleiben. Silber, Kupfer und Gold besitzen mit über 10^7 S/m die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle, die bei dieser Materialklasse auf der hohen Beweglichkeit schwach gebundener Elektronen im Atomgitter beruht [140], aber auch viele andere Metalle weisen hohe Werte auf. Konsequenterweise wurden daher Silber [141], Kupfer [142],

Aluminium [143], Stahl [144], aber auch ungewöhnlichere Metalle wie Zink [145] oder Nickel [146] zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Polymer-Composites verwendet.

Die meisten Metalle sind allerdings von relativ hoher chemischer Reaktivität, was dazu führt, dass sie an ihrer Oberfläche bei Kontakt mit Sauerstoff Oxide bilden. Diese nicht elektrisch leitfähige Schicht verschlechtert dann den Elektronenübergang zwischen den Partikeln, was eine Erklärung für hohe Perkolations-schwellen von 18 bis 30 Vol.% für Aluminium- oder Zink-PA6-Composites sein mag [143, 145]. Zur Einbindung des elektrisch leitfähigen Füllstoffs in die fili-granen Strukturen der Umkehrosmosemembranen sind sehr kleine Partikelgrößen notwendig, besonders, wenn wie im vorliegenden Fall auch die sehr dünne selektive Schicht elektrisch modifiziert werden soll. Durch die mit der Reduzierung der Partikelgröße einhergehenden Erhöhung der spezifischen Oberfläche steigt als Folge daraus auch die Reaktionsfähigkeit des Materials.

Mit den weniger reaktiven Edelmetallen, wie beispielsweise Silber [141] oder Kupfer [147], konnten allerdings niedrigere Perkolations-schwellen erreicht werden. Die Kupfer-PVC-Composites begannen ab einem Füllgrad von 5 Gew.% eine elektrische Leitfähigkeit zu zeigen, die ab etwa 10 Gew.% Kupfergehalt bei ca. 5 S/m in ein Plateau übergang. Mit den in ein Epoxidharzsystem eingebrachten Silber-Nanopartikeln lag die Perkolations-schwelle bei nur ungefähr 1 Vol.% ($\sigma = 2 \cdot 10^{-11}$ S/m), was aufgrund der generell hohen Dichte von Metallen ($\rho_{Ag} = 10,49$ g/cm³ [1]) auf das Gewicht bezogen einige Prozentpunkte höher liegen sollte.

Eine relativ neue Materialklasse stellen die intrinsisch elektrisch leitfähigen Polymere dar, welche im Jahr 1976 durch die Forschungsarbeit von Heeger, MacDiarmid und Shirakawa begründet wurde [148, 149], wofür ihnen im Jahr 2000 der Chemienobelpreis verliehen worden ist (siehe auch [150–152]). Das von ihnen verwendete Polyacetylen hat jedoch mit den meisten Vertretern seiner Materi-alklasse gemein, dass es eine Kombination erheblicher Nachteile besitzt. Es ist mangels Löslichkeit und Schmelzbarkeit schwer zu verarbeiten und hat darüber

hinaus, durch seine Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff, an Luft eine geringe zeitliche Stabilität. Durch die Verwendung von Polyanilin (PANI) sowie Polyethylenedioxythiophen, welche in dotierter Form über 100 S/cm Leitfähigkeit erreichen können [150], existieren aber dennoch recht stabile leitfähige Polymere, für die ebenfalls Fortschritte in der Vereinfachung der Verarbeitung gemacht worden sind [153, 154].

Da, wie erwähnt, kein intrinsisch leitfähiges Polymer als Werkstoff für Umkehrosmembranen bekannt ist, muss auch in diesem Fall ein Gemisch⁴ mit dem Membranpolymer hergestellt werden. Es wurden in diesem Zusammenhang bereits viel versprechende Fortschritte bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit solcher Blends berichtet. Wessling *et al.* [155] erreichten eine Perkolationschwelle von etwa 3,5 Vol.% mit HCl-dotiertem PANI in Cellulosepropionat bei gleichzeitig hohen spezifischen Leitfähigkeitswerten. Ebenfalls durch HCl-Dotierung perkolierte das System PANI-PVC bereits bei 0,4 Vol.% [156]. Durch die Polymerisation von PANI aus einer Anilin-Polystyrol [157] respektive Anilin-Polyalkylmethacrylat-Emulsion [158] konnten ebenfalls nach Ausfällen schmelzverarbeitbare Blends mit einer Perkolationschwelle zwischen 2 und 10 Vol.% bei hoher spezifischer Leitfähigkeit (bis zu 5 S/cm) produziert werden.

Eine große Anzahl verschiedener Materialkombinationen und Herstellungsverfahren wurde bereits das Thema weiterer wissenschaftlicher Studien, über die beispielsweise Pud *et al.* [159] und Anand *et al.* [160] hervorragende Übersichtsaufsätze verfasst haben. Grundlegend haben aber alle gemein, dass das Matrixpolymer gelöst, in kolloidaler Suspension, als Latex o.ä. vorliegen muss, häufig in Kombination mit einer Säure, einem Oxidationsmittel und/oder anderen Chemikalien wie Tensiden. Aus einer im Institut durchgeführten Studienarbeit [161] geht jedoch hervor, dass die Trenneigenschaften der Celluloseacetat-Umkehrosmembranen äußerst sensibel auf Chemikalienrückstände reagieren, was die Applikation der geschilderten Verfahren stark beeinträchtigt.

Eine weitere Materialklasse, die eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit be-

⁴Je nach Sichtweise der Definition ein Blend oder Composite.

sitzt, sind die graphitischen Materialien. Graphit besteht aus Ebenen hexagonal angeordneter Kohlenstoffatome. Aufgrund seiner delokalisierten π -Elektronen besitzt Graphit entlang der Ebene eine gute elektrische Leitfähigkeit von $2,5 \cdot 10^6$ S/m [162]. Ruß als ein Vertreter dieser Materialklasse wird seit Beginn des 20. Jahrhunderts als Füllstoff für Elastomere verwendet, wobei in erster Linie die mechanische Verstärkung, z.B. gegenüber Abrieb bei Reifen, der Verwendungszweck ist [163]. Neben diesem prominenten Beispiel für die Anwendung von Ruß in Polymer-Composites, kann das Material u.a. auch zur Modifizierung der elektrischen Eigenschaften von Thermoplasten und Duromeren verwendet werden [164–167]. Oft gehorcht die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit in solchen Systemen [168–170] der Perkolationstheorie, die bei statistischer Verteilung globularer Partikel⁵ eine Perkolationsschwelle von etwa 16 Vol.% vorhersagt [171].

Berichte von Polymer-Ruß-Composites mit extrem niedriger Perkolationsschwelle [167, 172, 173] zeigen allerdings, dass eine statistische Verteilung der Füllstoffpartikel in der Matrix nicht vorliegt, sondern Wechselwirkungen zwischen den Partikeln untereinander und mit dem Matrixpolymer einen großen Einfluss auf die Ausbildung des leitfähigen Netzwerkes haben. Die geringe Größe der Rußpartikel hat dabei einen entscheidenden Einfluss, weil sie somit eine sehr große spezifische Oberfläche für diese Wechselwirkungen bereitstellen, so dass beispielsweise Coulomb- und van-der-Waals-Kräfte auf die Bewegung und Anordnung der Partikel eine hohe Auswirkung haben. Als Folge daraus ist für das Erzielen einer niedrigen Perkolationsschwelle zuerst das Schaffen einer möglichst hohen Dispersionsgüte mit einer anschließenden gezielten Reagglomeration zur Herstellung der elektrischen Kontakte zwischen den Partikeln notwendig. Es ist leicht nachvollziehbar, dass hierbei viele Einflussparameter in der Materialauswahl und ihrer Verarbeitung eine große Rolle spielen, was sich in den sehr unterschiedlich ausfallenden Ergebnissen der vielen zu diesem Thema verfassten Studien widerspiegelt.

Trotz der Widerlegung der statistischen Verteilung von kohlenstoffbasierten

⁵Die Primärpartikel von Ruß sind Kugeln mit einem Durchmesser um 30 nm [163].

Nanopartikeln in polymeren Matrices behalten andere Aspekte weiterhin ihre Gültigkeit. So hat die Form der verwendeten Partikel ebenfalls einen großen Einfluss auf den benötigten Gehalt an Füllstoff um ein dreidimensionales Netzwerk auszubilden. Langgestreckte, stäbchenförmige Partikel mit einem hohen Aspektverhältnis⁶ führen aus rein geometrischen Gründen zu einer niedrigeren Perkolationschwelle als kugelförmige Partikel [174]. Carbon Nanotubes (CNT), ebenfalls Nanopartikel aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche sich zum Großteil in hexagonaler Anordnung befinden, haben ein eben solches hohes Aspektverhältnis von teilweise über 10.000 (eine detaillierte Beschreibung der CNT befindet sich in Abschnitt 3.1.4). Weiterhin besitzen CNT eine höhere elektrische Leitfähigkeit (bis zu $2 \cdot 10^7$ S/m [175]) im Vergleich mit Ruß (bis 10^4 S/m [163]). Auf diese Gründe ist es zurückzuführen, dass trotz der Abhängigkeit von der genauen Art des graphitischen Füllstoffs und der Güte des Dispersionsgrades, mit Carbon Nanotubes modifizierte Nanocomposites generell eine niedrigere Perkolationschwelle und eine höhere maximale Composite-Leitfähigkeit aufweisen als mit Ruß modifizierte Systeme [176]. Besonders bei Duromeren lassen sich mit sehr geringen Mengen CNT bis hinunter zu 0,0025 Gew.% [177] perkolierende Systeme erzeugen, aber auch mit Thermoplasten lassen sich niedrige Perkolationswellen erreichen [178, 179].

Um das volle Potential der kleinen Abmessungen von Nanopartikeln nutzen zu können, sollen sie möglichst vereinzelt und von dem Matrixpolymer umschlossen in dem Composite vorliegen. Dies gilt nicht nur im Zusammenhang mit dem Erreichen optimaler elektrischer Eigenschaften, sondern auch für die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs. Eine geringe Dispersionsgüte mit größeren, schlimmstenfalls nicht vom Polymer durchtränkten Agglomeraten führt zu einer Verringerung von Festigkeit und Bruchdehnung [176]. Der Unterschied zwischen einem auf die elektrischen Eigenschaften und einem auf die mechanischen Eigenschaften hin optimierten Composite ist, dass bei ersterem nach der Dispersion zur Herstellung der elektrischen Kontakte zwischen den einzelnen Partikeln eine

⁶d.h. das Verhältnis des längeren Abmaßes zum kürzeren, also im Falle von CNT Länge zu Durchmesser.

gewisse Reagglomeration erfolgen muss [180].

Das Separieren der Nanopartikel voneinander gestaltet sich durch die hohe spezifische Oberfläche und den daran wirkenden anziehenden van-der-Waals-Kräften schwierig. Dies ist besonders bei CNT der Fall, da diese sich häufig entlang ihrer Achse zu Bündeln vereinen. Zum Aufbrechen dieser Bündel werden zumeist Scherfelder induziert oder Ultraschall verwendet [176]. Besonders gute Ergebnisse wurden dabei durch Verwenden einer Kalandriertechnik erzielt, da in diesem Verfahren sehr hohe Scherkräfte in das zu verarbeitende Material eingebracht werden [181, 182]. Zur Verhinderung einer ungewollten Reagglomeration müssen Rühren oder Ultraschalleinwirkung anschließend kontinuierlich fortgeführt werden [183], sofern die Viskosität der Matrix nicht hoch genug ist. Weitere Maßnahmen sind das Verwenden von Tensiden oder das Funktionalisieren der Nanotube-Oberfläche mit polaren Gruppen, um die Suspension zu stabilisieren [184, 185].

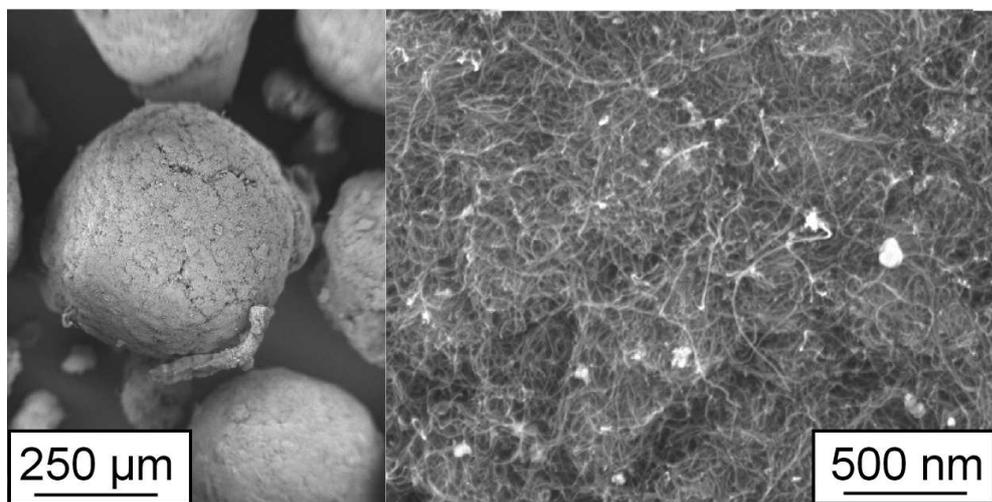


Abbildung 2.4: REM-Aufnahmen von verknäuelten MWCNT des Herstellers Arkema. Links: Übersicht eines Agglomeratkügelchens. Rechts: Ansicht der verschlungenen MWCNT bei hoher Vergrößerung. Freundlich zur Verfügung gestellt von Malte Wichmann.

Den Dispergierungsvorgang erleichtert außerdem eine geschickte Wahl der CNT-Art. Die größte spezifische Oberfläche besitzen dünne single-walled Carbon Nanotubes (SWCNT), wodurch sich zwischen ihnen auch die stärksten Wechsel-

wirkungen ausbilden. Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNT) haben einen größeren Durchmesser und sind leichter voneinander zu trennen, besitzen aber im Vergleich zu den SWCNT weniger hohe mechanische Kennwerte [186]. Wenn primär jedoch die Modifikation der elektrischen Eigenschaften im Vordergrund steht, sind MWCNT gut anwendbar.

Neben dem Durchmesser spielt auch der Grad der Verknäulung der Nanotubes eine große Rolle für ihre Dispergierbarkeit. Per chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) produzierte CNT liegen meist stark miteinander verschlungen in größeren Agglomeraten vor, wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Es ist leicht nachvollziehbar, dass derart miteinander verschlungene CNT ohne zu zerbrechen nicht durch Scherkräfte o.ä. vereinzelt werden können. Nadelförmige Carbon Nanotubes, hergestellt in einem Laserablations- oder Lichtbogenentladungsverfahren, oder ausgerichtete CVD-CNT (siehe Abbildung 3.9) hingegen weisen kaum Verschlaufungen auf und lassen sich daher einfacher dispergieren. Dies kann entsprechend auch anhand der Eigenschaften aus ihnen hergestellter Nanocomposites festgestellt werden [176, 187].

Die Herstellung Nanopartikel-modifizierter Celluloseacetat-Umkehrosmosemembranen ist bereits erfolgreich durchgeführt worden [29, 188]. Die dabei verwendeten bis zu 2.000 ppm organophil-modifizierte Bentonite bewirkten eine Verbesserung des Salzurückhaltes der Membran bei gleichzeitiger Erhöhung des Permeatflusses. Darüber hinaus wurde die Widerstandsfähigkeit gegenüber Kompaktierung und dem daraus folgenden Verlust an Volumenfluss verringert.

Jedoch ist nicht für alle Arten von Umkehrosmosemembranen die Anwendung eines Nanocomposites als Material für die selektive Schicht in ähnlicher Weise umsetzbar. Für Composite-Membranen aus aromatischem Polyamid, die mittels Grenzflächenkondensation hergestellt werden, ist durch die *in-situ*-Polymerisation der trennenden Haut ein vorgefertigter Nanocomposite nicht anwendbar. Eine Möglichkeit, solche Membranen elektrisch leitfähig zu modifizieren, ist das Aufbringen eines feinmaschigen Netzwerkes aus elektrischen Leitern auf die semipermeable Haut. Auch in diesem Fall könnten auf der Oberfläche statistisch

verteilte CNT ein zweidimensionales Netzwerk bilden, welches engmaschig genug ist, um Mikroorganismen keinen Raum zum Anheften zu lassen, aber dennoch einen möglichst geringen Widerstand gegenüber dem permeierenden Wasser hätte. Einen sehr vielversprechenden Ansatz in diese Richtung liefern Kaempgen *et al.*, die in ihrer Untersuchung hohe elektrische Flächenleitfähigkeiten erzielen konnten bei gleichzeitig weitgehender Transparenz der Beschichtung aus CNT [189].

Kapitel 3

Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden zuerst die verwendeten Materialien und anschließend der theoretische Hintergrund der angewandten Analysemethoden vorgestellt.

3.1 Verwendete Materialien

Bei den verwendeten Materialien handelt es sich um reine Rohmaterialien, wie beispielsweise das Polymer Celluloseacetat, Halbzeuge (Baytron) bis hin zum ausgereiften Produkt in Form von der Filmtec FT30 RO-Membran, sowie lebende Organismen, wie den in den Foulinguntersuchungen verwendeten Bakterien. Die Reihenfolge ihrer Beschreibung richtet sich danach, in welchem Zusammenhang sie verwendet wurden – die CA-basierten Membranen werden zuerst behandelt – und weiterhin nach ihrer Relevanz.

3.1.1 Celluloseacetat

Im Gegensatz zu den meisten derzeit verwendeten technischen Polymeren, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen oder dem später vorgestellten Polyamid, wird Cellulosacetat nicht aus Erdöl sondern dem natürlich nachwachsenden Roh-

stoff Cellulose hergestellt. Cellulose ist einer der am häufigsten in der Natur vorkommenden Strukturwerkstoffe und wird von den meisten Pflanzen zum Aufbau ihres statisch stabilen Gerüsts verwendet [190]. Die chemische Struktur von Cellulose besteht aus Anhydroglucose ($C_6H_{10}O_5$) als Reptiereinheit eines Kettenmoleküls, wie es in Abbildung 3.1 dargestellt ist.

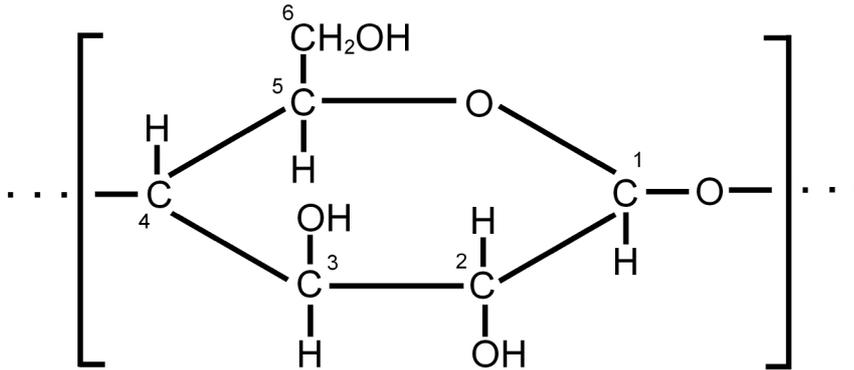


Abbildung 3.1: Chemische Struktur eines Kettenmoleküls aus 1-4 β -Cellulose. In der geschweiften Klammer dargestellt ist die Reptiereinheit aus Anhydroglucose.

Bei der Herstellung von Celluloseestern werden die an die Kohlenstoffatome 2, 3 und 6 gebundenen Hydroxylgruppen durch das Anion einer Carbonsäure substituiert [191]. Der wichtigste Prozess um diese Veresterung durchzuführen, ist die Anwendung von Carbonsäureanhydriden. Diese werden an der Ethergruppe gespalten, die Hydroxylgruppe von der Cellulose getrennt und an die Acetylgruppe des einen Anhydridrests angelagert. Die frei gewordene Bindung des Kohlenstoff in der Glukoseeinheit wird durch das Carbonsäureanion eingenommen. Je nach Art der verwendeten Carbonsäure entstehen so unterschiedliche Celluloseester, im Falle von Essigsäure Celluloseacetat. Wird diese so genannte „Acetylierung“ vollständig vorgenommen, entsteht ein Produkt, bei dem alle Hydroxylgruppen ersetzt worden sind, wie in der Struktureinheit in Abbildung 3.2 rot markiert.

Die Anzahl der Acetylgruppen pro Struktureinheit, gemittelt über das gesamte Kettenmolekül, ergibt den Substitutionsgrad (engl.: Degree of substitution, DS) des Celluloseacetats. Liegt dieser bei 2,5, so handelt es sich bei dem Material um Cellulosediacetat (CDA), bei einem Substitutionsgrad größer als 2,7 (im maximalen Falle 3) spricht man von Celluloseetriacetat (CTA). Der DS ist für die

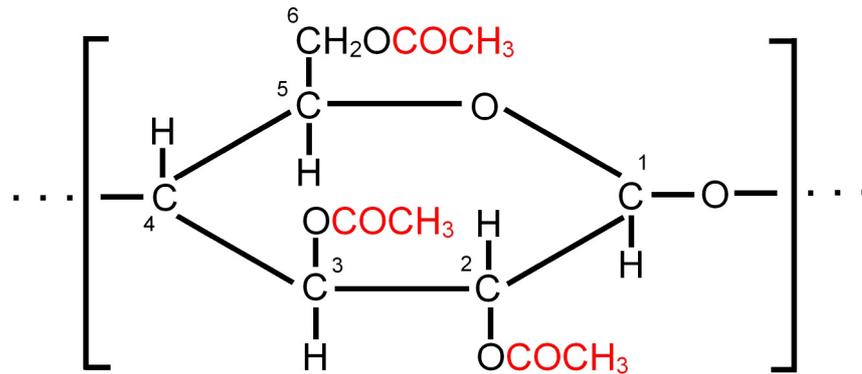


Abbildung 3.2: Chemische Struktur der Repetiereinheit von Cellulose triacetat. Rot eingefärbt sind die drei anstelle der Hydroxylgruppen eingefügten Acetylgruppen.

Eigenschaften von Celluloseacetat ein sehr wichtiger Parameter. Er hat beispielsweise einen großen Einfluss auf die Dichte, die kristalline Mikrostruktur sowie die thermischen und mechanischen Eigenschaften, wie den Schmelzpunkt und die Steifigkeit. Für die Anwendung als Werkstoff für RO-Membranen am wichtigsten ist aber die Auswirkung auf das Löslichkeitsverhalten, da die Membranherstellung durch Fällung des Polymers aus einer Lösung heraus stattfindet. Zum Beispiel ist CTA im Gegensatz zu CDA nicht in Aceton löslich, welches eines der am häufigsten bei der RO-Membranherstellung verwendeten Lösungsmittel ist [192].

Ein weiterer großer Einflussparameter auf die Materialeigenschaften ist das für die Herstellung verwendete Rohmaterial. Es werden hierfür im Allgemeinen Baumwolle oder Zellstoff aus Holz verwendet. Es ist leicht nachvollziehbar, dass je nach verwendeter Pflanzenart die vorhandene Cellulose Unterschiede z.B. im Molekulargewicht aufweist. Sogar das Lebensalter der Pflanzen spielt hierbei eine Rolle. Vor diesem Hintergrund ist es verständlich, dass viele Eigenschaften von Celluloseacetat nicht absolut exakt angegeben werden können, sondern je nach Hersteller und Charge Schwankungen unterliegen, welche größer ausfallen, als das bei synthetischen Polymeren der Fall ist [193].

Generell zählt Celluloseacetat zu den teilkristallinen Thermoplasten mit einer Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von 190 bis 240 °C, einem Schmelzpunkt T_m zwischen 235 und 310 °C und einer Zersetzungstemperatur T_d zwischen 210

und 315 °C [194]. Weitere Eigenschaften sind [191]:

- hohe Festigkeit und Schlagzähigkeit
- hohe Kratzfestigkeit
- hornähnlicher Charakter
- hoher Oberflächenglanz, gute Griffigkeit
- hohe Lichtdurchlässigkeit
- geringe elektrostatische Aufladbarkeit, dadurch staubfreie Oberflächen
- hohes akustisches Dämpfungsvermögen
- hohe Beständigkeit gegen Hydrolyse
- keine Spannungsrissbildung
- deutliche Feuchtigkeitsaufnahme mit Maßänderungen

Neben der Anwendung als Umkehrosmosemembran wird Celluloseacetat auch als Material für Zigarettenfilter, Textilfasern, Brillenfassungen, Werkzeuggriffe, Zahnbürsten, Schutzbeschichtungen u.v.m. verwendet [190, 195]. Die weltweite Produktion von CA betrug im Jahr 2000 etwa 925 kt [195]. Dabei entfiel mit 600 kt der Großteil auf den stetig steigenden Zigarettenfiltermarkt, etwa 120 kt auf den seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts rapide schrumpfenden Textilfasermarkt, sowie insgesamt 205 kt auf Beschichtungen, photographischen Film sowie Spritzgussteile [195, 196]. Die Hersteller von Celluloseacetat sind seit dem Jahr 2000 in der Vereinigung „Global Acetate Manufacturing Association“ (GAMA) organisiert. Als größte Mitglieder sind Celanese, Eastman (beide USA) und Novaceta (Italien) zu nennen [195].

Die im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von integral-asymmetrischen Celluloseacetat-Umkehrosmosemembranen verwendeten Polymere wurden von Sigma Aldrich bezogen. Es handelte sich um pulverförmiges Cellulosediacetat mit

DS = 2,46 und einem mittleren Molekulargewicht M_N von etwa 50.000 g/mol. Für das als Granulat vorliegende Cellulosetriacetat wurde vom Hersteller ein Wert für DS von 2,84 angegeben. Zum Molekulargewicht lag nur die Angabe der Viskosität (Falling Ball, $t = 66,5$ s) vor, was nach [197] einem ungefähren M_W von 200.000 g/mol entspricht. Diese Angabe soll aber nur als grober Anhaltswert dienen.

3.1.2 Celluloseacetat–Umkehrosmosemembranen

RO–Membranen aus Celluloseacetat existieren in zwei grundsätzlichen Arten, welche sich durch ihre Struktur unterscheiden. Die historisch gesehen erste Art ist die symmetrische Membran, über welche von Reid und Brenton 1959 erstmals berichtet wurde [19]. Grundsätzlich ist diese Art der Membran nichts anderes als eine sehr dünne Folie, durch die das aufzubereitende Wasser unter hohem Druck permeiert. Die spezifische Menge an aufbereitetem Wasser vergrößert sich stark mit sinkender Dicke der Folie. Allerdings benötigt die Membran eine gewisse Stabilität gegenüber dem Wasserdruck, so dass es eine minimale Dicke gibt, welche nicht unterschritten werden kann. Dieser Umstand führt dazu, dass die Permeat–Ausbeute bei symmetrischen CA–RO–Membranen sehr gering ist. Durch die Verwendung von asymmetrischen Membranen, welche 1960 von Loeb und Sourirajan entwickelt worden sind [22], konnte dieser Umstand deutlich (40facher spezifischer Fluss) verbessert werden. Durch den Herstellungsprozess bedingt bildet sich eine sehr dünne dichte Haut ($d \ll 1 \mu\text{m}$) auf einer offenporigen Schaumstruktur, welche mit steigendem Abstand zur selektiven Schicht eine steigende Porosität aufweist (die Asymmetrie). Dieser nach seinen Entwicklern benannte Loeb–Sourirajan–Ansatz (LS–Ansatz) stellt die Basis für so gut wie alle späteren Weiterentwicklungen der integral–asymmetrischen CA–RO–Membranen dar.

Die Grundlage für die Herstellung der integral–asymmetrischen CA–Umkehrosmosemembranen ist das Phasenumkehrverfahren. Hierbei wird das Polymer gelöst, zu einem dünnen Film ausgestrichen und in ein Bad, bestehend aus einem

Fällungsmittel, eingetaucht. Hier bilden sich zwei Phasen aus – eine arm, die andere reich an Polymer – von denen im Verlauf der Membranbildung erst die polymerreiche dominiert, dann die polymerarme, weshalb man von der Phaseninversion spricht [12].

Die Ausgangsbasis dieses Herstellungsverfahrens ist die so genannte Gießlösung. Sie besteht aus mehreren Komponenten, beinhaltet aber zumindest das Polymer, ein Lösungsmittel sowie ein Nicht-Lösungsmittel. In den allermeisten Fällen wird ein Gemisch aus verschiedenen Lösungs- und Nicht-Lösungsmitteln sowie Quellmitteln verwendet. Dem Lösungsmittel fällt die Aufgabe zu, genug Lösungskapazität bereitzustellen, um gleichzeitig des Polymer wie auch die anderen in der Gießlösung nötigen Substanzen in einem einphasigen System zu beherbergen. Weiterhin soll das Lösungsmittel unter möglichst günstigen Bedingungen leicht flüchtig sein. Die Zusammensetzung des Nicht-Lösungs- und Quellmittelsystems hingegen bestimmt, wie sich die Struktur der Membran formiert. Das Porenvolumen verhält sich proportional zu der Konzentration dieser Stoffe in der Gießlösung, die Dicke der selektiven Schicht umgekehrt proportional [26].

In einem Trocken-Nass-Prozess, wie er im vorliegenden Fall angewendet wurde, folgt auf das Ausstreichen der Gießlösung zu einem dünnen Film (beispielsweise mittels eines Rakels auf einer Glasplatte) das partielle Abdampfen des Lösungsmittels an der Atmosphäre (im „Trockenen“). Bei diesem Schritt verflüchtigt sich das Lösungsmittel bevorzugt an der Grenzfläche zwischen der Gießlösung und der umgebenden Atmosphäre. Beim lokalen Erreichen der Löslichkeitsgrenze fällt das Polymer aus und bildet einen dichten Film, welcher später als selektive Schicht der Membran dient. Nach einer gewissen Zeit, welche die Filmdicke bestimmt, wird der ausgezogene Film samt Glassubstrat in ein Bad aus Nicht-Lösungsmittel, in den meisten Fällen Eiswasser, überführt. Hier findet der Austausch des Lösungsmittelsystems gegen Wasser statt und die poröse Stützschiicht der RO-Membran bildet sich [12].

Während in dem Fällbad der Austausch zwischen dem Lösungsmittelsystem und dem umgebenden Wasser weiter voranschreitet, kommt es zu einer struktu-

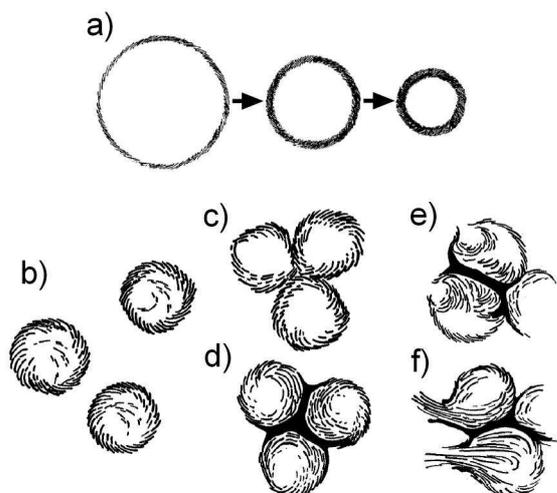


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Porenformierung bei Celluloseacetat-RO-Membranen im Phaseninversionsverfahren [198].

rierten Fällung. Wie in Abbildung 3.3 a) schematisch dargestellt, bilden sich kleine Tröpfchen von noch gelöstem Polymer mit einer Grenzfläche aus bereits gefälltem Polymer, welches aber in seiner gelartigen Form weiterhin leicht durchlässig für Wasser und Lösungsmittel ist. Während in der Folge das Lösungsmittelsystem weiterhin in das Wasserbad übergeht, wächst die Wandstärke der Tröpfchen durch ausfallendes Polymer weiter an und das Tröpfchen schrumpft. Die einzelnen Tröpfchen treffen während des Lösungsmittelaustausches aufeinander, verkleben und formen aus den Kontaktflächen Polyederstrukturen (Abbildung 3.3 b)–d)). In den noch recht weichen Gelstrukturen sind die Makromoleküle weiterhin relativ beweglich und wandern an die Kontaktflächen mit den anderen Tröpfchen, was zu einer Ausdünnung und, ab einem gewissen Punkt, zu einem Zerreißen der Tröpfchengrenzschicht an anderer Stelle führt (Abbildung 3.3 e)). Dort fließt dann das restliche Lösungsmittel aus und hinterlässt eine offengeporige Schaumstruktur (Abbildung 3.3 f)) [198].

Nachdem ein vollkommener Austausch des Lösungsmittelsystems gegen Wasser stattgefunden hat, was eine Stunde und mehr dauern kann, wird in einem letzten Schritt die Membran „angelassen“, d.h. in einem Wasserbad für eine definierte Dauer erhöhten Temperaturen ausgesetzt. In diesem Verfahrensschritt können sich die Makromoleküle umlagern und so unter anderem die selektive Schicht ver-

dichten und eventuell vorhandene Fehlstellen schließen. Nur durch dieses Tempern ist die Einstellung eines hohen Salzzückhalts von über 95 % möglich.

Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten CA–Umkehrosmosemembranen erfolgte nach einer auf dem LS–Ansatz aufbauenden Methode, welche am GKSS–Forschungszentrum in Geesthacht entwickelt worden ist [199]. Diese besteht aus einem Lösungsmittelsystem aus 1,4–Dioxan und Aceton als Lösungsmitteln, Essigsäure als Quellmittel sowie Methanol als Nicht–Lösungsmittel. Weiterhin wurde eine Mischung aus Cellulosediacetat und Cellulosetriacetat zu gleichen Teilen als Membranwerkstoff gewählt. Dadurch konnte der höhere Salzzückhalt des CTA mit den besseren Löslichkeitseigenschaften und der höheren Permeabilität für Wasser des CDA kombiniert werden.

Die einst in RO–Modulen fast ausschließlich verwendeten Celluloseacetat–Membranen werden zunehmend von den in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Polyamidmembranen verdrängt. Dies liegt an dem geringeren Salzzückhalt der CA–Membranen, sowie dem kleineren pH–Wert–Bereich, in dem sie einsetzbar sind. Dennoch werden auch heute noch CA–RO–Membranen aufgrund ihrer höheren Beständigkeit gegenüber freiem Chlor sowie gegen Fouling durch Huminstoffe, Proteine oder Stärke weit verbreitet angewendet. Als Hersteller sind beispielsweise die Firmen Osmonics, PCI oder X–Flow zu nennen [11, 200].

3.1.3 Polyamid–Umkehrosmosemembranen

Eine weitere Art der asymmetrischen RO–Membranen stellen die so genannten Thin–Film–Composite (TFC) Membranen dar. Sie unterscheiden sich von den integral–asymmetrischen Membranen dadurch, dass sie aus unterschiedlichen „Bauteilen“ aus meist verschiedenen Materialien zusammengesetzt sind. Generell besitzen TFC–Membranen zwei Komponenten: Die semipermeable Schicht, welche die eigentliche trennende Funktion der Membran übernimmt, sowie ein poröses Trägersubstrat, das der Membran die mechanische Stabilität und gleichzeitig dem Permeat die Möglichkeit zum Abfließen gibt. In Abbildung 3.4 sind

eine schematische Darstellung des Aufbaus einer TFC-Membran und eine REM-Aufnahme einer TFC-Umkehrosmosemembran mit Polyamid als Material für die selektive Haut gegenübergestellt. In diesem Fall besteht das Trägersubstrat aus zwei Komponenten, einer dünnen Schicht aus Polysulfon (PSU), auf der die trennende Schicht fixiert ist, und ein darunterliegendes Polyestervlies, welches die mechanische Stabilität der gesamten Membran gewährleistet [11].

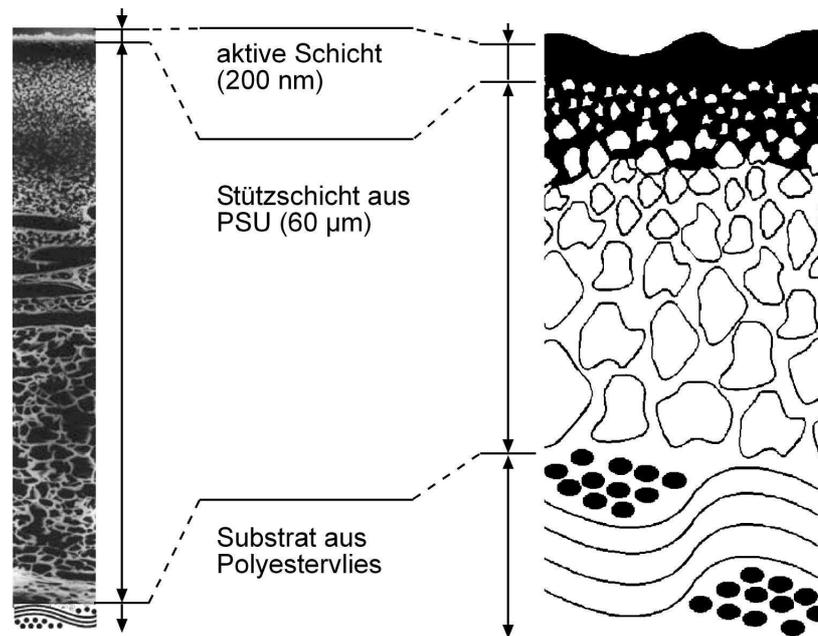


Abbildung 3.4: Gegenüberstellung des Querschnitts einer Polyamid-TFC-RO-Membran als REM-Aufnahme (links, aus [201]) sowie als schematische Darstellung nach [11] (rechts).

Die hier verwendete Polyamid (PA)-Umkehrosmosemembran FT30 der Firma Filmtec wird nach dem Grenzflächenpolymerisationsverfahren hergestellt, welches von Cadotte entwickelt wurde [202]. Mittels dieser Methode ist es möglich, extrem dünne und fehlerfreie Polymerfilme zu synthetisieren. Das Grundprinzip beruht auf der Polymerisation zweier in miteinander unmischbaren Flüssigkeiten gelösten Komponenten (z.B. ein wässriges und ein organisches Lösungsmittel). Da nur an der von beiden Flüssigkeiten gebildeten Grenzfläche die Reaktionspartner miteinander in Kontakt kommen, entsteht ausschließlich dort das Polymer. Wie in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt, ist der entscheidende Schritt zur Membran die Polymerisationsreaktion an der „richtigen“ Stelle ablaufen zu lassen.

Hierzu wird in die poröse Stützschrift eine Barriere aus Gel eingebracht, welche ein ungewollt tiefes Eindringen der ersten Monomerlösung verhindert. Nach dem Auftragen der zweiten Monomerlösung und dem Ablauf der Polymerisationsreaktion wird das Gel wieder entfernt und eine Membran bleibt zurück (Abbildung 3.5 von links nach rechts). Ein wichtiger Vorteil dieser Methode neben ihrer Einfachheit ist, dass durch die Wahl der Monomere sowie ihrer Konzentration in der jeweiligen Lösung die Eigenschaften der selektiven Schicht gut gesteuert werden können [11].

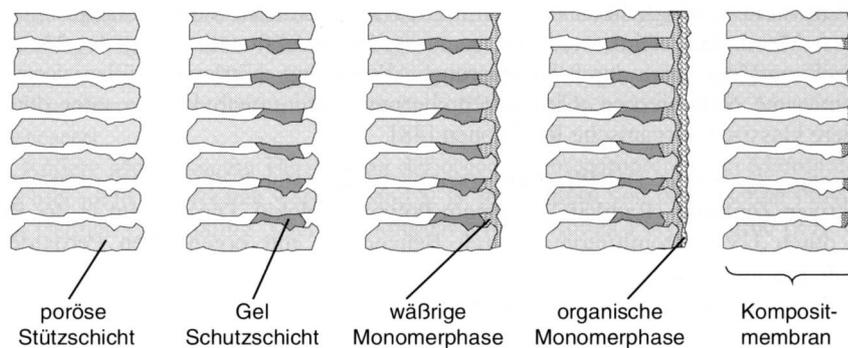


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Prinzips der Membranherstellung mittels Grenzflächenpolymerisation [11].

Im Falle der FT30-Membran von Filmtec lässt man Benzol-1,3,5-Tricarbonsäuren mit 1,3-Diaminobenzol zu einem vernetzten aromatischen Polyamid reagieren. Wie in der Strukturformel in Abbildung 3.6 ersichtlich, kommt es dabei zu unreaktierten Diamin- und Carbonsäuregruppen, welche die Vernetzung weitmaschiger machen. Mit diesem Parameter können die Leistungsdaten der Membran – Salzzückhalt und Durchfluss – eingestellt werden [203]. Die FT30-Membran hat einen Salzzückhalt gegenüber NaCl von über 99 % und wird bei bis zu 70 bar Druck auf der Feed-Seite in einem pH-Wert-Bereich von 2–11 betrieben. Die maximale Betriebstemperatur liegt bei 45 °C und der Gehalt an freiem Chlor im Prozesswasser muss auf höchstens 0,1 ppm begrenzt werden. Der spezifische Fluss ist dabei auf einen Wert von 1 bis 14 l/m²h·bar einstellbar.

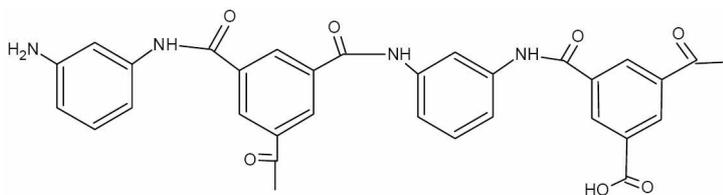


Abbildung 3.6: Chemische Struktur der selektiven Schicht aus aromatischen Polyamid bei der FT30-Membran von Filmtec.

3.1.4 Ausgerichtete multi-walled Carbon Nanotubes

Carbon Nanotubes (CNT) sind noch nicht lange Zeit bekannt. Zwar wurde mittels Eiskernanalysen nachgewiesen, dass schon vor 10.000 Jahren CNT in der Atmosphäre vorhanden waren [204], die technische Synthese dieser Nanopartikel wurde jedoch erst als Folge eines Artikels von Iijima [205] im Laufe der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts bewerkstelligt. Seitdem haben sie in der wissenschaftlichen Welt große Aufmerksamkeit gefunden.

Carbon Nanotubes gehören im weiteren Sinne zur Materialklasse der Fullere-ne, welche das dritte bekannte Allotrop des Kohlenstoffs darstellt, neben dem sp^3 -hybridisierten Diamant und dem sp^2 -hybridisierten Graphit. Die Struktur eines CNT kann man sich als eine einzelne Graphitlage vorstellen, welche aufgerollt und mit zwei halbkugelförmigen Endkappen versehen ist. Die hexagonale Anordnung der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Zur Ermöglichung gekrümmter Strukturen, wie beispielsweise der Endkappen, sind Störungen in der graphitischen Anordnung vorhanden. Konvexe Krümmungen werden durch das Einfügen von pentagonal angeordneten C-Atomen ermöglicht, konkave durch das Ersetzen von Hexagons durch Heptagons [206].

Es existieren generell zwei unterschiedliche Arten von CNT: Die sogenannten „single-walled Carbon Nanotubes“ (SWCNT) bestehen nur aus einer einzigen aufgerollten Graphitschicht, während die „multi-walled Carbon Nanotubes“ (MW-CNT) aus bis zu 50 konzentrisch angeordneten Graphitröhren aufgebaut sind. Zwischen den einzelnen Lagen existieren van-der-Waals-Bindungen bei einem Abstand von etwa 0,34 nm, welcher dem Abstand der einzelnen Lagen in Graphit

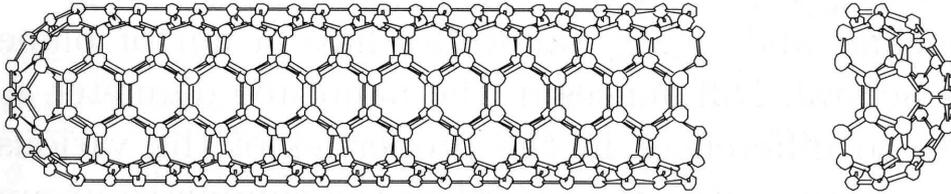


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Struktur eines CNT, in diesem Fall ein (5,5)-single-walled Carbon Nanotube (aus [207]).

entspricht [208]. Abbildung 3.8 zeigt schematisch die Struktur eines MWCNT. Je nach Art des CNT und seines Herstellungsprozesses variieren seine Abmessungen. Der Durchmesser liegt zwischen 1 nm und mehr als 100 nm und die Länge kann sich vom Submikrometerbereich bis zu mehreren 100 μm erstrecken [209].

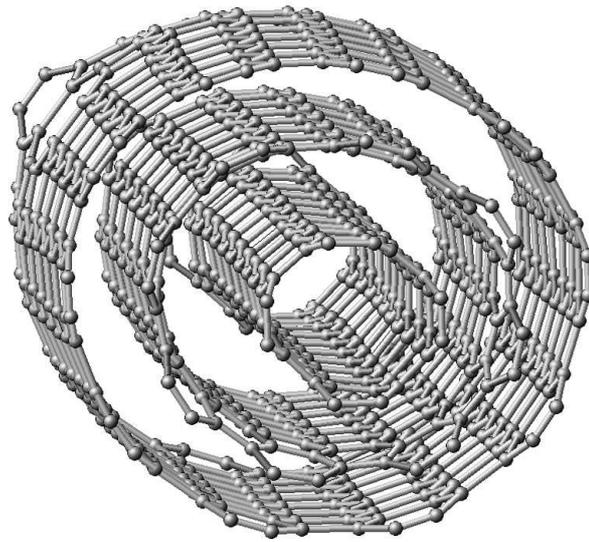


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Struktur eines MWCNT, in diesem Fall aus drei konzentrischen Lagen bestehend [186].

Carbon Nanotubes besitzen aufgrund ihrer Dimensionen eine sehr hohe spezifische Oberfläche von bis zu $1.315 \text{ m}^2/\text{g}$ (SWCNT), welche mit zunehmender Wandzahl abnimmt [210]. Weiterhin haben sie erstaunliche mechanische Eigenschaften. Es werden für die Steifigkeit Werte zwischen 0,32 TPa und 1,8 TPa [211–215] und für die Festigkeit 11–63 GPa angegeben [212, 213], je nach Art und Herstellungsmethode. Im Vergleich zu Stahl sind CNT also in etwa fünfmal steifer

und fünfzigmal fester bei einer Dichte von nur etwa $1,3 \text{ g/cm}^3$ für SWCNT [216] beziehungsweise $1,8 \text{ g/cm}^3$ für MWCNT [180]. Dabei verhalten sich Carbon Nanotubes nicht spröde, sondern weisen ein erstaunliches elastisches [217] und auch plastisches [218] Deformationsvermögen auf. Darüber hinaus besitzen CNT je nach Anordnung der C-Atome eine halbleitende oder metallische elektrische Leitfähigkeit, deren Maximalwert im Bereich von 10^6 S/m [219] bis $2 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ [175] liegt.

Einen weiteren großen Einfluss auf die Materialeigenschaften der CNT hat ihr Herstellungsprozess. Größere Mengen werden heute am häufigsten nach dem Prinzip der katalytischen chemischen Gasphasenabscheidung hergestellt. Dieses Material kann kostengünstig mit hoher Reinheit hergestellt werden, hat aber eine recht hohe Defektdichte in der graphitischen Struktur und liegt darüber hinaus in einem verknäulten Zustand vor [220]. Andere Prozesse nach dem Leuchtbogenentladungs- oder dem Laserabtrageverfahren liefern zwar strukturell höherwertige und vereinzelt vorliegende CNT in Nadelform. Allerdings bewegen sich die produzierbaren Mengen in diesen nicht-kontinuierlichen Prozessen im Grammbereich, was zu dementsprechend hohen Preisen führt. Des Weiteren ist der Gehalt an Verschmutzungen, d.h. nicht-CNT-Strukturen wie amorpher Kohlenstoff, meist sehr hoch (um 50 %), so dass eine aufwendige Reinigung notwendig sein kann. Da diese meist durch Anwendung starker Säuren bewerkstelligt wird, kann es hierbei zu einer Schädigung der Nanotube-Struktur kommen [207].

Eine besondere Form stellen die ausgerichteten CNT dar, welche unter Verwendung von Plasma [221] oder dem strukturierten Platzieren der Katalysatorpartikel auf einem Substrat entstehen [222]. Eine weitere Möglichkeit ist das Benutzen von organometallischen Precursoren, wodurch die Notwendigkeit des Plasmas oder der anspruchsvollen Substratpräparierung entfällt [223–225]. Van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen wachsenden CNT [226] oder ferromagnetische Kräfte an der Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Nanopartikel [224] werden in diesem Fall als Ursache für die Ausrichtung der Nanotubes angenommen. Der Vorteil dieser so hergestellten Carbon Nanotubes ist, dass sie

ausgerichtet und in gestrecktem Zustand vorliegen. Dies vereinfacht bei der Herstellung von Suspensionen und Verbundwerkstoffen die Separation der einzelnen CNT voneinander [177], was eine Voraussetzung unter anderem zur Erzielung hoher elektrischer Leitfähigkeit bei niedrigen CNT-Füllgraden ist [180].

Es wird angenommen, dass das Wachstum der CNT im CVD-Verfahren auf demselben Prinzip beruht, wie es der Herstellung von Carbon Nanofibres zugrunde liegt [227]. Ein kohlenstoffhaltiges Gas strömt unter hoher Temperatur an Katalysatorpartikeln vorbei, wobei das Gas katalytisch zersetzt und als Kohlenstoffquelle für das Wachstum der CNT verwendet wird. Der atomar in der Umgebung der Katalysatoroberfläche vorliegende Kohlenstoff wird in dem Katalysatorpartikel gelöst, wo es zu lokalen Übersättigungen des Kohlenstoffgehalts kommt. Dort wird dann der überschüssige Kohlenstoff in hexagonaler Anordnung wieder ausgeschieden [228] und fügt sich bei entsprechenden Bedingungen zu einem CNT zusammen [229].

Eine besonders entscheidende Rolle entfällt auf die Katalysatorpartikel, da sie die Struktur, die Prozesseffizienz sowie die Defektdichte der CNT bestimmen [230, 231]. Eisen beispielsweise liefert ein zu fast 100 % reines Produkt [232–234] wie Cobalt auch [221, 222]. Die Größe der Katalysatorpartikel entscheidet neben anderen Parametern darüber, ob MWCNT oder SWCNT synthetisiert werden. Überschreitet die Partikelgröße ein bestimmtes Limit, wird aus SWCNT– ein MWCNT–Wachstum [235]. Einen weiteren großen Einfluss hat das Substrat, auf dem die Katalysatorpartikel an dem Prozess teilnehmen. Es soll so mit den Partikeln wechselwirken, dass diese fein dispergiert auf dem Substrat fixiert werden, da sonst der Nanotube–Durchmesser steigt und viel Katalysatormaterial als Verunreinigungen in den CNT vorhanden ist oder, schlimmstenfalls, die Synthese nicht stattfindet. In Abhängigkeit von dem verwendeten Katalysatormaterial wurden unter anderem Aluminiumoxid, Siliziumoxid und Magnesiumoxid erfolgreich als Substrate verwendet [230, 231, 236, 237].

Der an der TUHH im Rahmen dieser Arbeit verwendete CVD–Reaktor basiert auf den Erkenntnissen von C. Singh von der University of Cambridge, welcher in

seiner Doktorarbeit die verschiedenen Einflussparameter untersucht hat [229]. Die Methode verwendet Toluol als Kohlenstoffquelle und Ferrozen zur Abscheidung der Fe-Katalysatorpartikel auf einem Quarzsubstrat. Das Ferrozen wird thermisch im Ofen zersetzt und das Eisen lagert sich auf der gesamten Ofeninnenwand sowie dem Substrat ab. Hierdurch wird die Notwendigkeit umgangen das Katalysatormaterial in definierter Menge vor dem Prozess auf das Substrat aufzubringen. Die Eigenschaften des produzierten Materials, wie z.B. Durchmesser, Wandzahl, Defektdichte in der graphitischen Struktur, Reinheit etc., werden im Wesentlichen durch die Prozessparameter Temperatur, Gasfluss und -zusammensetzung sowie Ferrozenzugabe gesteuert, die Länge der Nanotubes wird über die Synthesedauer eingestellt.

Die hergestellten ausgerichteten MWCNT wurden zur Untersuchung ihres Durchmessers und ihrer Länge mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Aus Voruntersuchungen war bereits bekannt, dass der Prozess reproduzierbar Carbon Nanotubes von geringer Defektdichte und guter Ausrichtung bei einer Reinheit von etwa 95 % liefert [238]. In Abbildung 3.9 sind zwei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten CNT dargestellt. In dem linken Bild ist eine Übersicht über die volle Länge des entstandenen Teppichs ausgerichteter MWCNT zu sehen. Zur Probenpräparation wurde der CNT-Teppich mit einer Rasierklinge möglichst vorsichtig von dem Quarzglas abgetrennt und mittels einer elektrisch leitfähigen Klebefolie auf dem Probenhalter fixiert. Man erkennt, dass trotz aller Vorsicht die CNT etwas deformiert wurden und die Ausrichtung dabei an einigen Stellen beeinträchtigt worden ist. Dennoch ist die ursprüngliche Dicke des Teppichs gut abschätzbar und konnte mit dem REM gemessen werden (Markierung A–B).

In der rechten Aufnahme in Abbildung 3.9 ist eine starke Vergrößerung eines ausgerichteten Bereichs von MWCNT ungefähr aus der Mitte eines Teppichs zu sehen. Hier zeigt sich, dass die CNT größeren Durchmessers nicht exakt gerade gewachsen sind, sondern eine gewisse Welligkeit aufweisen, welche aber nicht zu einem Verhaken der Nanotubes miteinander führt. MWCNT mit sehr kleinem

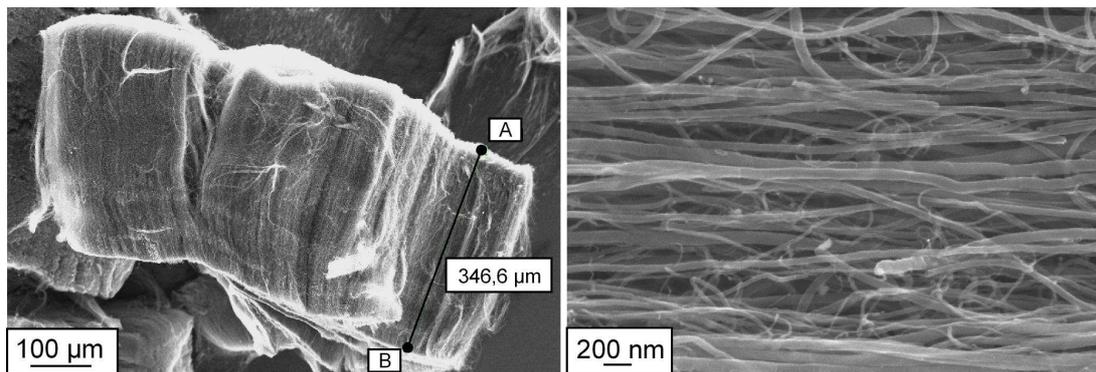


Abbildung 3.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten ausgerichteten MWCNT. Links: Beispiel eines für die Ermittlung der Dicke des Teppichs verwendeten Übersichtsbilds. Die Markierungen zeigen eine direkt am REM durchgeführte Längenbestimmung. Rechts: Stark vergrößerter Ausschnitt der ausgerichteten MWCNT, aufgenommen ungefähr auf halber Dicke des Teppichs.

Durchmesser sind unausgerichtet dazwischen liegend zu erkennen. Es ist allerdings nicht klar, ob diese CNT dort so gewachsen oder ob sie bei der Probenpräparation mit der Rasierklinge dorthin verschleppt worden sind. Andererseits könnten sich auch – aufgrund der kontinuierlichen Einspeisung von Ferrocen in den Prozess – Fe-Katalysatorpartikel auf den dickeren MWCNT abgesetzt haben, welche groß genug waren um CNT-Wachstum zu initiieren. Dies würde auch den sehr viel geringeren Durchmesser dieser Nanotubes erklären.

In Abbildung 3.10 sind TEM-Aufnahmen der synthetisierten Nanopartikel dargestellt. Auf der linken Seite sieht man ein typisches zur Bestimmung des mittleren Innen- und Außendurchmessers der CNT verwendetes Bild. Es sind sowohl Nanotubes mit hoher struktureller Güte vorhanden (1) sowie solche mit gestörter Struktur (2), wobei erstere weitaus häufiger vorkommen. Teilweise konnten auch im Inneren der MWCNT eingeschlossene Katalysatorpartikel beobachtet werden, die in etwa 3,2 Gew.% des Syntheseprodukts ausmachen [238]. Auf der rechten Seite in Abbildung 3.10 ist eine TEM-Aufnahme eines MWCNT bei hoher Vergrößerung zu sehen. Gut zu erkennen sind hier der leere Innenraum des CNT sowie die einzelnen graphitischen Lagen in Form von parallelen dunklen Linien, welche die Schalen des MWCNT darstellen.

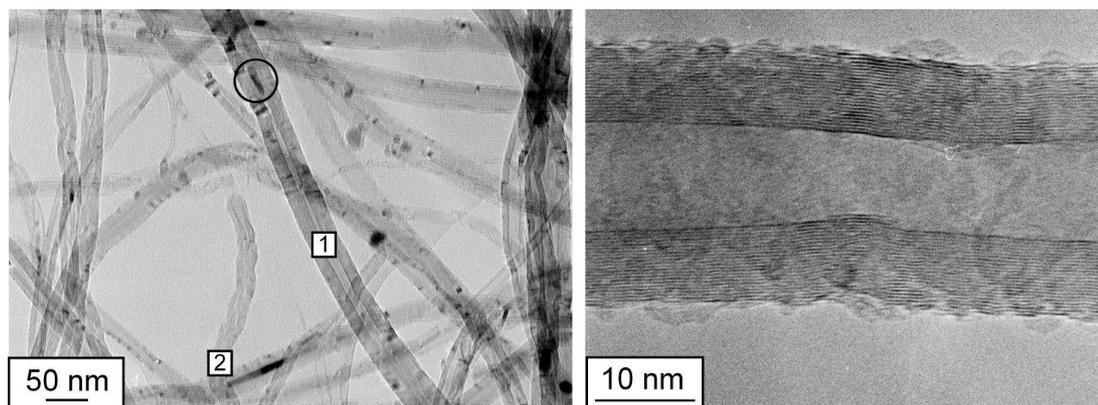


Abbildung 3.10: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten MWCNT. Links: Beispiel für ein zur Ermittlung des mittleren Innen- und Außendurchmessers herangezogenes Bild. 1: Sehr gerade gewachsenes MWCNT mit ca. 35 nm Außendurchmesser und guter Struktur. 2: CNT mit gestörter Struktur. Im Kreis: Im Inneren eines CNT eingeschlossenes Fe-Katalysatorpartikel. Rechts: Hohe Vergrößerung eines einzelnen MWCNT. Als parallel verlaufende dunkle Linien kann man die einzelnen Graphitlagen des Carbon Nanotube erkennen, aus denen es aufgebaut ist.

Die in den elektronenmikroskopischen Untersuchungen ermittelten Durchschnittswerte der Abmessungen ergaben einen mittleren Außendurchmesser der MWCNT von 33 nm bei einer mittleren Länge von 235 μm , welche allerdings stark von der Aufwachsposition des Teppichs abhing. Die Dicke des Teppichs war umso größer, je näher zum Gaseinlass sich die Position auf dem Substrat befand. Insgesamt wurde die Vorgabe erreicht, vergleichsweise lange, nicht verknäulte MWCNT von hoher Reinheit und guter struktureller Qualität zu synthetisieren.

3.1.5 Baytron

Das Produkt Baytron der Firma H.C. Starck ist eine wässrige Suspension aus stabilisierten Partikeln aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen)/Poly(styrolsulfonat) (PEDOT/PSS). Es wird durch die oxidative Polymerisation von 3,4-Ethyldioxythiophen in der Gegenwart von Polystyrolsulfonsäure mit Kaliumperoxidsulfat als Oxidationsmittel hergestellt [240]. Dabei entsteht eine kolloidale Lösung aus PEDOT und PSS, deren Strukturen in Abbildung 3.11 abgebildet sind. Das in

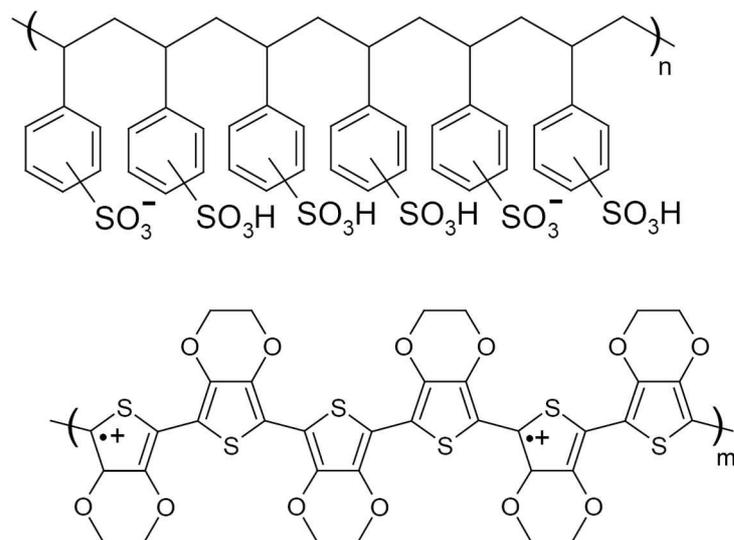


Abbildung 3.11: Chemische Struktur der beiden in Baytron kolloidal gelöst vorliegenden Polymere PEDOT (oben) und PSS (unten) [239].

dieser Arbeit verwendete Baytron P hat einen Polymeranteil von etwa 1,3 Gew.%, wobei 0,5 Gew.% auf PEDOT und 0,8 Gew.% auf PSS entfallen. Die Kolloidpartikel liegen bei einer mittleren Größe von 80 nm im gequollenen Zustand vor und sind über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten stabil suspendiert bei einem pH-Wert von 1,5. Das Material hat eine maximale elektrische Leitfähigkeit von etwa 1.000 S/m und zeichnet sich durch eine geringe Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum sowie eine sehr hohe Langzeitstabilität auch bei erhöhten Temperaturen aus [239, 241].

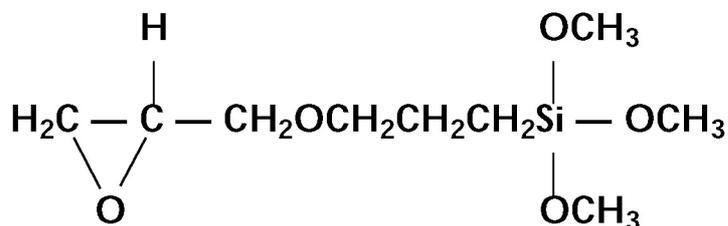


Abbildung 3.12: Chemische Struktur von Silquest A187 (γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan) [242].

Zur Haftvermittlung des getrockneten Films zur beschichteten Oberfläche wird vom Hersteller H.C. Starck die Verwendung von γ -Glycidpropyltrimethyl-

ethoxysilan empfohlen. Besonders beim Kontakt mit Wasser kommt es zu einem erneuten Quellen des Baytron-Films, welcher dann ein weniger starkes Adhäsionsvermögen zur beschichteten Oberfläche aufweist. Die Struktur von γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan (siehe Abbildung 3.12) zeichnet sich durch eine Epoxid-Gruppe aus, welche mit dem PSS-Anteil des Baytron reagieren kann, sowie der Trimethoxysilan-Gruppe, welche die Haftung zur Oberfläche vermittelt. In dieser Arbeit wurde das Produkt Silquest[®] A187 des Herstellers Momentive verwendet.

3.1.6 *Staphylococcus warneri*

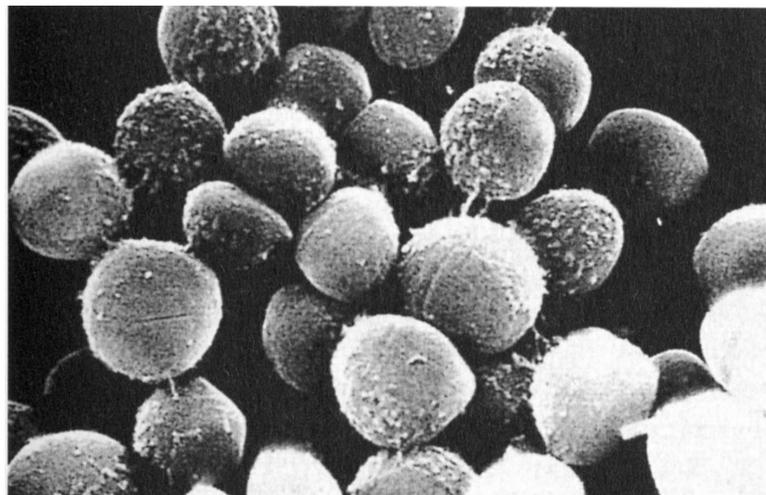


Abbildung 3.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Mikroorganismen des Stamms *Staphylococcus* aus [243]. Die Einzelzellen haben einen Durchmesser von etwa $0,8 \mu\text{m}$.

Staphylococcus warneri (vgl. Abbildung 3.13) ist eine Kokke, die paarweise in traubenartigen Zellaggregaten vorkommt. Es ist grampositiv und aerob, hat etwa einen Durchmesser von $0,5$ bis $1 \mu\text{m}$, ist unbeweglich und bildet EPS, aber keine Sporen. *Staphylococcus warneri* sind chemoorganotroph, d.h. sie gewinnen Energie aus der chemischen Umsetzung organischer Stoffe. Die gebildeten Kolonien sind kreisförmig mit einem Durchmesser von 3 bis $3,5 \text{ mm}$. Sie wurden erstmalig von Kloos und Schleifer beschrieben und von menschlicher Haut isoliert [243, 244]. Weitergehende umfangreiche Informationen sind [245] zu entnehmen.

In der vorliegenden Arbeit wird *Staphylococcus warneri* als Mikroorganismus zum Testen des Antifouling-Verhaltens der Umkehrosmosemembranen verwendet. Die Wahl fiel speziell auf dieses Bakterium, da es sich schnell an die Oberfläche von Polyamid- und Celluloseacetatmembranen anheftet. Im Vergleich mit dem Bakterium *Pseudomonas fluorescens*, welches ebenfalls auf RO-Membranen identifiziert wurde, benötigt *Staphylococcus warneri* nur eine Stunde, um die gleiche Zelldichte auf der Membranoberfläche zu erreichen, die von *Pseudomonas fluorescens* erst nach mehreren Tagen gebildet wird [246].

3.1.7 Acridinorange

Das pulverförmige 3,6-bis[dimethylamino]acridin (Acridinorange, AO, siehe Abbildung 3.14) ist eine wasserlösliche Base. In wässriger Lösung liegt es bei Konzentrationen unter 10^{-7} M als Monomer vor, darüber beginnen sich Dimere zu formen, welche ab einer Konzentration von über 10^{-2} M die ausschließliche Spezies darstellen. AO kann zur Fluoreszenz angeregt werden und emittiert als Monomer grünes Licht mit einem Emissionsmaximum bei 530 nm (Anregungsmaximum bei 494 nm), als Dimer kommt es zu einer roten Fluoreszenz ($\lambda = 640$ nm) bei einer maximalen Anregung bei 465 nm [247].

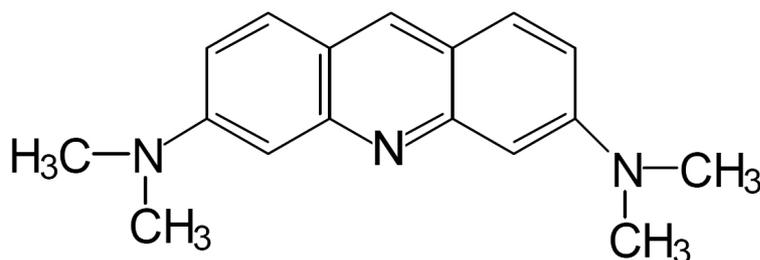


Abbildung 3.14: Struktureinheit von Acridinorange

In dieser Arbeit wird die Eigenschaft des AO selektiv an die DNA sowie RNA anzubinden in der Ermittlung der Gesamtzellenzahl durch Epifluoreszenzmikroskopie ausgenutzt. Bei einer Anregung mit $\lambda \approx 470$ nm emittiert an RNA

angebundenes AO rot-oranges Licht, an der DNA angelagert grünes Licht [248]. Es wurde AO der Firma Merck verwendet (98 % Reinheit), welches laut Sicherheitsdatenblatt reizend und mutagen ist. Es muss daher bei der Handhabung durch entsprechende Schutzausrüstung Haut- und Augenkontakt vermieden und äußerst sauber gearbeitet werden.

3.2 Analysemethoden

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Testmethoden zur Untersuchung der verschiedenen relevanten Eigenschaften der Umkehrosomemembranen bezüglich ihres theoretischen Hintergrundes vorgestellt.

3.2.1 Selektivität und Durchfluss der Membranen mittels Umkehrosometests im Dead-End-Modul

Die wichtigsten Kennwerte, welche zur Auswahl von Membranen für einen bestimmten Anwendungsfall zur Verfügung stehen, sind ihre sogenannten „Performance-Parameter“ Selektivität und Durchfluss. Der Durchfluss wird dabei bewusst an zweiter Stelle genannt, da ein geringer Fluss leicht durch eine Erhöhung der Membranfläche ausgeglichen werden kann, eine zu niedrige Selektivität hingegen einen mehrstufigen Prozess notwendig werden lässt. Es handelt sich weiterhin um komplementäre Größen, welche häufig in einem antiproportionalen Verhältnis stehen. So kann beispielsweise die Selektivität von CA-Umkehrosomemembranen, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, durch das thermische Anlassen (die Wärmebehandlung im Wasserbad) verbessert werden, jedoch nimmt der Durchfluss dabei ab [12].

Allgemein wird die Selektivität $S_{i,j}$ der Membran bezüglich der zu trennenden Komponenten i, j über die Zusammensetzung der Ausgangsmischung, dem „Feed“,

und des Produktes, dem Permeat, definiert [11]:

$$S_{ij} = \left(\frac{w_{iP}/w_{jP}}{w_{iF}/w_{jF}} \right) \quad (3.1)$$

mit:

w_{xF} : Gewichtsanteil der Komponente $x=i, j$ im Feed

w_{xP} : Gewichtsanteil der Komponente $x=i, j$ im Permeat

Anstelle der Selektivität wird häufig das Rückhaltevermögen R_i der Membran gegenüber der Komponente i angeben [11]:

$$R_i = \frac{w_{iF} - w_{iP}}{w_{iF}} = 1 - \frac{w_{iP}}{w_{iF}} \quad (3.2)$$

Ein bedeutender Unterschied zwischen Selektivität und Rückhalt ist, dass erstere die Rückhalte zweier Komponenten miteinander vergleicht. Während sich der Rückhalt auf das Trägermedium bezieht, kann durch die Selektivität auch beschrieben werden, wie gut zwei im Trägermedium vorhandene Stoffe voneinander getrennt werden können. Auch bei der Umkehrosiose hängt die betrachtete Selektivität vom Anwendungsfall ab. In der Meerwasserentsalzung ist beispielsweise die Trennung von Wasser und NaCl von Interesse, in der Wiederaufbereitung von Prozesswässern in der Industrie hingegen sollen z.B. organische Lösungsmittel nicht in die Umwelt gelangen.

Wie aus den Gleichungen (3.1) und (3.2) ersichtlich, müssen zur Ermittlung der Selektivität oder des Rückhalts einer Membran die Gewichtsanteile der Komponenten vor und nach dem Trennvorgang festgestellt werden. Für den Salzurückhalt¹, dem am häufigsten verwendeten Kennwert bei Umkehrosiosemembranen, ließe sich beispielsweise Reinstwasser mit definiert eingestellter Salzkonzentration als Feed verwenden, die Salzgehalte von Permeat und Retentat könnten durch

¹das Rückhaltevermögen gegenüber NaCl in wässriger Lösung

Verdampfen des Wassers und anschließende Bestimmung des Trockengewichts direkt ermittelt werden. Da diese Methode, besonders bei großen Prüfvolumina, recht aufwendig ist, bedient man sich zumeist einer indirekten Methode. Häufig wird die elektrische Leitfähigkeit der Lösung, hervorgerufen durch die gelösten Salzionen, als Maß der Salzkonzentration herangezogen. Da die spezifische Leitfähigkeit von Elektrolyten ausschließlich von der Wertigkeit, der Konzentration sowie der Wanderungsgeschwindigkeit der gelösten Ionen abhängig ist [249], kann für den Fall, dass die anderen Größen konstant gehalten werden, über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit auf die Salzkonzentration zurückgeschlossen werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Mobilität und Wertigkeit der Ionen u.a. von der Temperatur sowie dem pH-Wert abhängen. Weiterhin ist ein besonderes Augenmerk darauf zu richten, dass möglichst wenig Fremdionen im System vorhanden sind. Im Idealfall sind nur die durch die Autoprotolyse des Wasser gebildeten Ionen vorhanden, welche eine vernachlässigbare Leitfähigkeit von $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$ erzeugen [11, 12, 249].

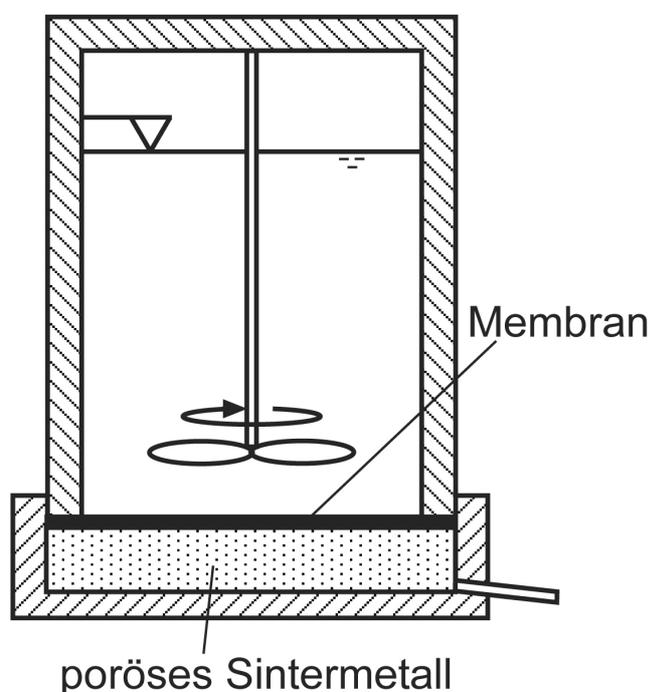


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung eines Dead-End-Moduls zur Ermittlung der Performance-Parameter von RO-Membranen.

Zur Ermittlung der Trenneigenschaften einer RO-Membran besteht als einfachste und effektivste Möglichkeit der Umkehrosmose-Test in einer Dead-End-Zelle, deren Aufbau schematisch in Abbildung 3.15 gezeigt ist. In einem Vorratsbehälter wird die Ausgangslösung aus Reinstwasser und dem abzutrennenden Stoff einem definierten Druck P_f ausgesetzt. Die zu testende Membran trennt diese Lösung vom Umgebungsdruck P_u , so dass über die Membrandicke die Druckdifferenz

$$\Delta P = P_f - P_u \quad (3.3)$$

abfällt. Durch das offenporige Sintermetall zur Abstützung der Membran kann das Permeat über einen Ablauf in einem Messzylinder aufgefangen werden. Ein Rührer sorgt für eine gute Durchmischung der Feed-Lösung um das Auftreten von Konzentrationspolarisation zu vermeiden.

Bevor der tatsächliche Test beginnt, wird zunächst ein bestimmtes Permeatvolumen V_v erzeugt, der sogenannte „Vorlauf“, um einen Gleichgewichtszustand im Trennprozess zu erreichen. Anschließend wird im eigentlichen RO-Test ein weiteres Permeatvolumen V_t aufgefangen und die elektrische Leitfähigkeit des Vorlaufs, σ_v , des Permeats, σ_p , sowie des Retentats, σ_r , bestimmt. Um gemäß Gleichung 3.2 den Salzzückhalt zu berechnen, muss noch einbezogen werden, dass sich die Salzkonzentration der Ausgangslösung mit zunehmender Testdauer erhöht, was nur bei einem sehr großem Verhältnis Feedvolumen zu Permeatvolumen vernachlässigbar ist. Dies wird berücksichtigt, indem die mittlere Leitfähigkeit der Feedlösung σ_{mittel} über die Testdauer bestimmt wird:

$$\sigma_{mittel} = \frac{(\sigma_r - \sigma_f) \cdot V_v + (\sigma_f + \sigma_r)(V_v + V_t)}{2 \cdot (V_v + V_t)} \quad (3.4)$$

Hiermit kann der Salzzückhalt R in % ermittelt werden durch:

$$R = \frac{(\sigma_{mittel} - \sigma_r) - 2 \cdot \sigma_p}{(\sigma_{mittel} + \sigma_r)} \cdot 100\% \quad (3.5)$$

Die zweite Membrankenngröße, der Volumenfluss J_v , ist einfach definiert als das Permeatvolumen V_p pro Zeiteinheit t bezogen auf die wirksame Membranoberfläche A [12]:

$$J_v = \frac{V_p}{A \cdot t} \quad (3.6)$$

Allerdings ist auch diese Gleichung nur gültig, wenn sämtliche Einflussgrößen wie Temperatur und Druck konstant gehalten werden. Gerade der Druck ist aber nicht über die Testdauer konstant, wie es nach Gleichung (3.3) den Anschein hat, da der osmotische Druck zwischen Feed und Permeat ΔP entgegenwirkt. Dieser erhöht sich mit steigender Salzkonzentration auf der Feed-Seite im Testverlauf. Da auch konstante Testdauer und -volumina aufgrund der Unterschiede im Salzurückhalt der einzelnen Membranproben nicht zu konstanten effektiv wirkenden Drücken führen, muss der Volumenfluss auch auf den Wirkdruck P_{eff} bezogen werden:

$$J_v = \frac{V_p}{A \cdot t \cdot P_{eff}} \quad (3.7)$$

Um P_{eff} zu errechnen, muss daher der über die Testdauer gemittelte wirkende osmotische Druck π zwischen Feed und Permeat bekannt sein. Nach van't Hoff sind osmotischer Druck und molare Konzentration C bei stark verdünnten Lösungen über

$$\pi = \beta \cdot C \cdot R \cdot T \quad (3.8)$$

mit:

β : Osmotischer Koeffizient

R : Allgemeine Gaskonstante (8,314 J/(mol K))

T : Absolute Temperatur [K]

verknüpft [21]. Der osmotische Koeffizient berücksichtigt dabei die durch die Dissoziation auftretende Vergrößerung der Molzahl und den dadurch höheren osmotischen Druck. Er berechnet sich aus:

$$\beta = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (3.9)$$

mit:

α : Dissoziationsgrad

ν : Stöchiometrischer Koeffizient

Bei geringen Konzentrationen kann für NaCl α als 1 angenommen werden, ν nimmt den Wert 2 an, da sich zwei Ionen aus einem Molekül bilden (Na^+ und Cl^-). Somit ergibt sich für NaCl ein β von 2 [21]. Aus einer Kalibrierungskurve kann den gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten somit eine Salzkonzentration zugeordnet werden, aus welcher wiederum der osmotische Druck ermittelbar ist. Hieraus ergibt sich nach

$$P_{eff} = \Delta P - \Delta\pi = \Delta P - (\pi_f - \pi_p) \quad (3.10)$$

mit:

π_f : Osmotischer Druck Feed

π_p : Osmotischer Druck Permeat

der effektiv wirkende transmembrane Druck, mit dem nach Gleichung(3.7) der spezifische Volumenfluss berechnet wird.

3.2.2 Elektrische Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials und der Membranen mittels Impedanzspektroskopie und Flächenleitfähigkeitsmessungen

Die elektrische Leitfähigkeit der modifizierten Membranen spielt eine grundlegende und zentrale Rolle in den Untersuchungen. Zu unterscheiden sind dabei zwei verschiedene Arten der elektrischen Leitfähigkeit: Die Volumenleitfähigkeit sowie die Flächenleitfähigkeit, wobei letztere für den vorliegenden Fall, bei dem es auf die Leitfähigkeit an der Grenzfläche Membran–Fluid ankommt, eine größere Relevanz besitzt.

Die Ermittlung der Flächenleitfähigkeit nach der von van der Pauw im Jahr 1958 erstmals beschriebenen 4–Punkt–Messmethode [250] spielt beispielsweise in der Halbleitertechnologie eine große Rolle. Mit ihr kann sowohl der Flächenwiderstand als auch der spezifische Widerstand eines Körpers undefinierter Geometrie gemessen werden, für den Fall, dass er eine konstante Dicke d besitzt, die gegenüber den beiden anderen Dimensionen sehr klein ist, also beispielsweise für Folien oder Beschichtungen.

Wird eine wie in Abbildung 3.16 als Beispiel dargestellte lochfreie Probe an den Punkten A bis D kontaktiert und es fließt ein Strom I_{AB} von A nach B, dann kann die über C–D abfallende Spannung U_{CD} gemessen werden. Über das Ohm'sche Gesetz errechnet sich aus diesen Größen der Widerstand

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}} \quad (3.11)$$

Durch Drehen der Kontaktierung um 90° wird dann z.B. der Strom I_{BC} vorgegeben und aus der gemessenen Spannung U_{DA} analog zu Gleichung 3.11 der Widerstand $R_{BC,DA}$ ermittelt. Van der Pauw hat gezeigt, dass aus diesen beiden Widerständen ohne Einfluss der Kontaktposition oder der Flächengeometrie der

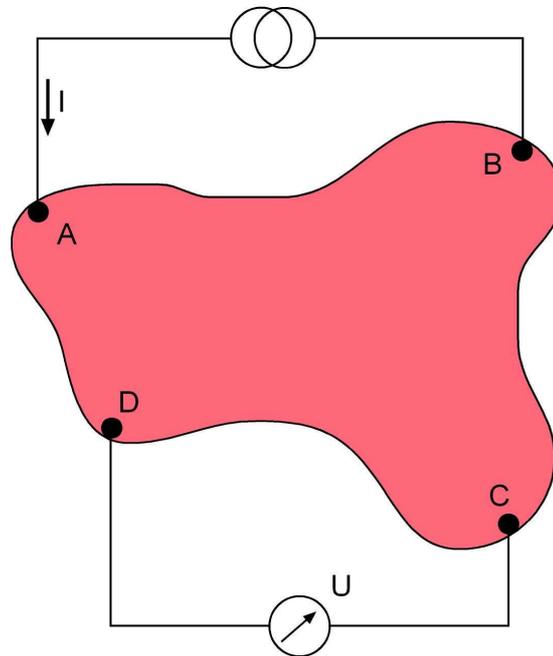


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung einer Widerstandsmessung nach der Methode von van der Pauw.

spezifische Widerstand ρ berechnet werden kann durch:

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (3.12)$$

Wählt man die Probengeometrie allerdings so, dass sie mindestens eine Symmetrieachse besitzt und platziert die Kontakte so, dass sie sich über die Symmetrieachse aufeinander abbilden, so ergibt sich $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$ und der spezifische Schichtwiderstand lässt sich berechnen nach:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot R_{AB,CD} \quad (3.13)$$

Dieser spezifische Widerstand ist eine Materialeigenschaft und von den Probenabmessungen unabhängig, d.h. er ändert sich auch nicht in Abhängigkeit beispielsweise der Dicke einer Beschichtung. Gerade in solchen Fällen, in denen ein Isolator eine Oberflächenleitfähigkeit durch eine Beschichtung erhalten soll, kann

der absolute Widerstand jedoch von größerem Interesse sein. Dieser wird durch den Flächenwiderstand ρ_{\square} widergespiegelt, welcher sich ermitteln lässt aus:

$$\rho_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot R_{AB,CD} = \frac{\rho}{d} \quad (3.14)$$

Der Flächenwiderstand hat die Einheit Ω , um allerdings auf seine besondere Bedeutung hinzuweisen, wird häufig die Einheit $\Omega/\text{Sq.}$ verwendet, was im Englischen „Ohms per square“ gesprochen wird.

Bei der Untersuchung der Leitfähigkeit der CA-Membranen durch 4-Spitzen-Messungen kommt es allerdings zu störenden Einflüssen. Zum einen muss die Membran feucht gehalten werden, um ein Austrocknen einhergehend mit irreversiblen strukturellen Veränderungen, welche auch zum Verlust der Trenneigenschaften führen, zu verhindern. Bei diesem Prozess verändert sich höchstwahrscheinlich ebenfalls die stark von der räumlichen Struktur abhängige elektrische Leitfähigkeit der Probe. Eine Messung im feuchten Zustand würde durch die ionische Leitfähigkeit des Wassers in Kombination mit seiner unbekanntenen örtlichen Verteilung ebenfalls zu undefinierten Werten führen. Daher wurde zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit für diese Membranart zusätzlich die Volumenleitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie an Vollproben gemessen, welche im Folgenden beschrieben wird.

Bei der Impedanzspektroskopie (IS) wird ein Körper mit bekannter Geometrie über zwei Elektroden einer elektrischen Anregung ausgesetzt, einer Spannung oder einem Strom, und die Reaktion bestehend aus dem resultierenden Strom oder der resultierenden Spannung aufgezeichnet. In den meisten Fällen besteht die Anregung aus einer Sinus-Spannung mit einer Frequenz zwischen 1 Hz und 1 MHz und die Phasenverschiebung und Amplitude (oder Real- und Imaginäranteil) des fließenden Stroms werden aufgenommen. Neben der elektrischen Leitfähigkeit des untersuchten Materials können auch Größen wie Dielektrizitätskonstante, Ladungsträgermobilität und Kapazität der Elektrode Probekörper-Grenzfläche analysiert werden ([251] und Referenzen darin).

Im Unterschied zum Widerstand in Gleichstromkreisen entspringt sein Pendant im Wechselstrom, die Impedanz Z , dem imaginären Zahlraum. Sie ist für einen Strom $I(t)$ bei einer zeitlich veränderlichen Spannung $U(t)$ definiert durch:

$$Z(\omega) \equiv U(t)/I(t) \quad (3.15)$$

Es gibt einen Realteil

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad (3.16)$$

und einen Imaginärteil,

$$\operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (3.17)$$

wobei θ der Phasenwinkel zwischen Spannung und Strom ist, welcher beschreibt, in welchem zeitlichen Abstand die beiden Größen ihr zyklisches Maximum erreichen. Der Phasenwinkel kann auch durch $\theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$ bestimmt werden und $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ definiert den Betrag von Z . Die Impedanz ist frequenzabhängig und kann sich zusammensetzen aus Ohm'schen (U und I phasengleich), kapazitiven (I läuft U voraus) und induktiven (I läuft U nach) Anteilen [251]. Der Kehrwert der Impedanz ist die Admittanz Y , das Wechselstrompendant zur Gleichstromleitfähigkeit σ .

Zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen aus nicht leitfähiger Matrix und leitfähigem Füllstoff dient die klassische Perkolations-theorie. Sie beschreibt die nicht lineare Abhängigkeit der Verbundwerkstoffleitfähigkeit von dem volumetrischen Füllstoffgehalt φ . Die elektrische Leitfähigkeit eines solchen Verbundwerkstoffs steigt um mehrere Zehnerpotenzen, sobald sich ein dreidimensionales Netzwerk leitfähiger Partikel ausbildet, bei der sogenannten Perkolationschwelle φ_c . Bei Füllstoffgehalten entfernt von φ_c ändert sich die

Leitfähigkeit wenig in Abhängigkeit von φ . Abbildung 3.17 zeigt den generellen Verlauf von $\log\sigma$ über φ [139].

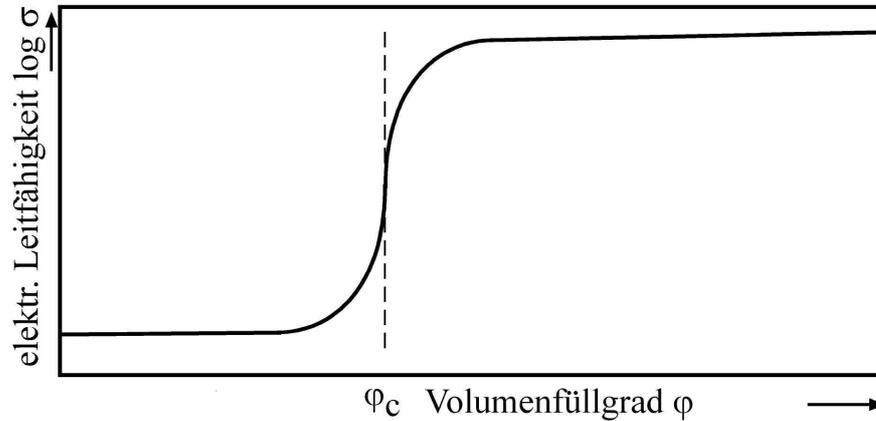


Abbildung 3.17: Genereller Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit eines Verbundwerkstoffs als Funktion des Volumenanteils leitfähiger Partikel in einer isolierenden Matrix mit der Perkolationschwelle φ_c .

Geht man davon aus, dass die Füllstoffpartikel zufällig in der Matrix verteilt sind, stellt die Perkolationschwelle ein ausschließlich geometrisches Problem dar, bei dem sich ein dreidimensionales leitfähiges Netzwerk ausbildet, sobald sich die Partikel berühren. Für kugelförmige Partikel ist dies theoretisch ab 16 Vol.% der Fall [171]. Für Partikel mit einem hohen Aspektverhältnis, beispielsweise Fasern, verringert sich die theoretische Perkolationschwelle aus rein geometrischen Gründen. Extrem niedrige Perkolationswellen lassen sich allerdings nur mit auftretenden Coulomb-Kräften oder van-der-Waals-Wechselwirkungen erklären [167].

Wird der Füllgrad φ über die Perkolationschwelle hinaus erhöht, bilden sich zunehmend leitfähige Pfade durch den Verbundwerkstoff aus, welche einen Ladungstransport zulassen und es ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit der Zusammenhang ($\varphi > \varphi_c \wedge \varphi - \varphi_c$ ist klein) [252]:

$$\sigma(\varphi) \propto (\varphi - \varphi_c)^t \quad (3.18)$$

Der Leitfähigkeitsexponent t hängt dabei von der Geometrie des leitfähigen Netzwerkes ab [139]. Bei der Untersuchung von Verbundwerkstoffen durch Impe-

danzspektroskopie ergibt sich weiterhin eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Frequenz:

$$\sigma(\omega) = Y \frac{d}{A} \quad (3.19)$$

mit:

d : Abstand und

A : Kontaktfläche der planparallelen Elektroden

ω : Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$)

Trägt man in einem doppeltlogarithmischen Diagramm die elektrische Leitfähigkeit über der Frequenz auf, kann man drei verschiedene generelle Kurvenverläufe unterscheiden, welche in Abbildung 3.18 dargestellt sind. Befindet sich der Füllgrad unterhalb der Perkolationschwelle (Kurve a)), so ergibt sich eine Frequenzabhängigkeit mit der Steigung = 1 in der doppeltlogarithmischen Auftragung. Das Verhalten folgt dem Ausdruck $\sigma = 2\pi f \epsilon'' \epsilon_0$ für dielektrische Materialien (ϵ'' Imaginärteil der dielektrischen Konstante und ϵ_0 dielektrische Konstante im Vakuum).

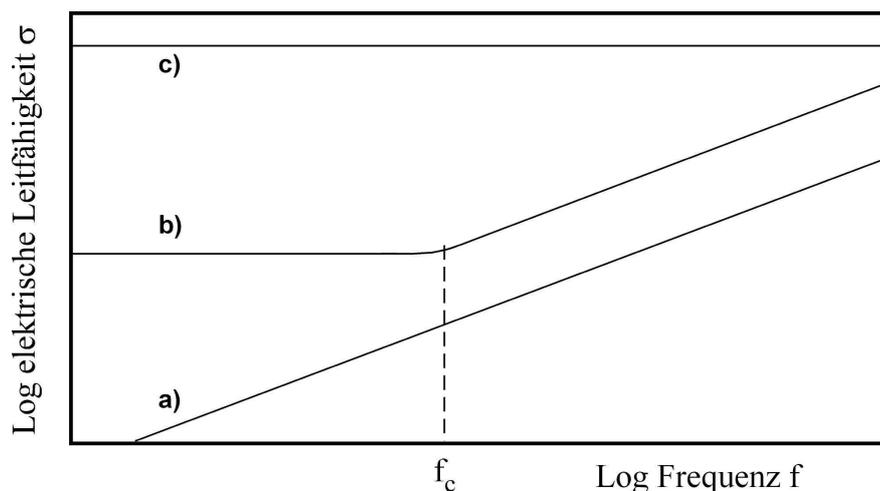


Abbildung 3.18: Genereller Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Verbundwerkstoffen verschiedener Füllgrade φ als Funktion der Frequenz im doppeltlogarithmischen Diagramm. a) $\varphi < \varphi_c$, b) $\varphi > \varphi_c$, c) $\varphi \gg \varphi_c$.

Liegt φ oberhalb der Perkolationschwelle, ergibt sich ein Kurvenverlauf vergleichbar zu Kurve b) in Abbildung 3.18. Für Frequenzen unterhalb einer Grenzfrequenz f_c , welche mit steigendem φ wächst, stellt sich ein metallisches Verhalten mit frequenzunabhängigem σ ein, während bei größeren Frequenzen dielektrisches Verhalten vorliegt. Mit steigendem Gehalt an elektrisch leitfähigen Partikeln liegt f_c irgendwann außerhalb des untersuchten Frequenzbereichs und es ergibt sich eine konstante elektrische Leitfähigkeit ohne Frequenzabhängigkeit wie bei Kurve c) [253].

3.2.3 Elektrochemische Stabilität durch Zyklovoltammetrie

Auf Basis der elektrischen Leitfähigkeit geben zykvoltammetrische Untersuchungen weiteren Aufschluss über das Verhalten der modifizierten Membranen als Elektrode speziell in der Umgebung, in der sie eingesetzt werden, dem Elektrolyt Wasser mit oder ohne suspendierte Bakterien. Durch diese Analysen wird gezeigt, ob sich unter Einwirkung des umgebenden Mediums das elektrische Verhalten ändert. Weiterhin können Anlagerungs–Vorgänge sowie oxidative und reduktive Prozesse nachgewiesen werden.

Nach dem grundlegenden Prinzip der Zyklovoltammetrie (engl.: Cyclic voltammetry, CV) wird das zu untersuchende Material als Arbeitselektrode geschaltet in den Elektrolyten getaucht, über den ein elektrischer Kontakt zu der Gegenelektrode besteht. Diese wird so mit einem Potential beaufschlagt, dass das Potential der Arbeitselektrode eine zyklische Dreiecksspannung durchläuft, entweder gegenüber der Gegenelektrode (2–Elektrodenschaltung) oder einer zusätzlichen Referenzelektrode (3–Elektrodenschaltung). Die Messgröße ist der sich ergebende Strom, welcher zwischen Arbeits– und Gegenelektrode fließt [249].

Dieser sogenannte „faradaysche Strom“ kommt durch Elektronentransfer an der Arbeitselektrode zustande, welcher durch verschiedene Phänomene verursacht werden kann. Das einfachste Beispiel ist die einwertige Reduktion oder Oxidation, bei der die im Elektrolyt vorhandene reaktive Spezies pro Molekül ein Elektron

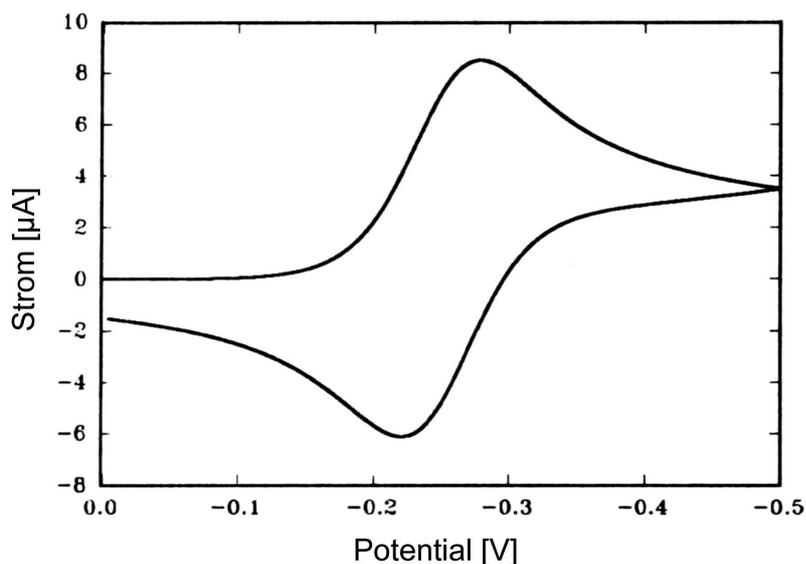


Abbildung 3.19: Beispiel für ein Strom–Potential–Diagramm ermittelt durch Zykelvoltammetrie. Das vorgegebene Potential lief von 0 V über -0,5 V zurück zu 0 V, der resultierende Strom zeigt einen positiven Reduktionspeak gefolgt von einem negativen Oxidationsprozess (aus [254]).

aufnimmt beziehungsweise abgibt. Ein Strom–Potential–Diagramm eines solchen Prozesses ist beispielhaft in Abbildung 3.19 dargestellt. Der Versuch startet im Ursprung und mit steigendem Betrag des Potentials beginnt bei etwa -150 mV ein Reduktionsvorgang (definiert als positiv), welcher bei ca. 280 mV ein Maximum durchläuft. Das Auftreten eines Maximums kommt dadurch zustande, dass die Redox–Prozesse sehr viel schneller ablaufen als die Diffusion in Elektrodennähe. Daher liegt die aktive Spezies schnell in reduzierter Form vor und der fließende Strom nimmt wieder ab. Nach Erreichen des Umkehrpotentials von -0,5 V wird der negative Oxidationspeak durchlaufen, während die reduzierte Form wieder in den ursprünglichen oxidierten Zustand überführt wird [254].

Für den Fall, dass die in eine andere Oxidationsstufe überführte Spezies eine chemische Reaktion durchläuft, die vorher nicht möglich war, ist eine geringere Anzahl an Molekülen vorhanden und der Peak für die Rückreaktion, in Abbildung 3.19 also z.B. die Oxidation, tritt verkleinert auf oder verschwindet ganz. Wird dies mit unterschiedlichen Potentialänderungsraten durchgeführt, so kann

man aus der Peakstromdifferenz die kinetischen Daten der ablaufenden chemischen Reaktion ermitteln [249].

Die soweit recht einfachen Zusammenhänge können durch diverse sich gegenseitig beeinflussende Prozesse schnell vergleichsweise kompliziert werden. Ein wichtiges Parameterpaar ist das Zusammenspiel der Scanrate, d.h. der Geschwindigkeit, mit der sich das vorgegebene Potential ändert, und der Diffusion der Spezies im Elektrolyt. Setzt man lineare Fick'sche Diffusion als einzigen Transportmechanismus voraus, so ist die durchschnittliche Distanz ΔX , die ein Partikel in einem Zeitraum Δt zurücklegt, gegeben durch:

$$\Delta X = \sqrt{(2D\Delta t)} \quad (3.20)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient ist [254]. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Scanrate, also abnehmender Zeit, ΔX und somit das erfasste Volumen mit seiner limitierten Anzahl an reagierenden Teilchen kleiner wird. Gleichung 83.20) kann unter den genannten Voraussetzungen auch zur Abschätzung der Dicke der Diffusionsschicht verwendet werden.

Treten also mehrere Redox-Reaktionen mit den zugehörigen kinetischen Prozessen auf, erhält das schon komplexe System durch elektrostatische Wechselwirkungen der geladenen Partikel untereinander sowie mit der Elektrodenoberfläche zusätzliche Variablen. Wie in Abbildung 3.20 dargestellt bildet sich an der (hier negativ) geladenen Elektrodenoberfläche eine elektrolytische Doppelschicht aus. Sie besteht aus einer starren Doppelschicht („*Stern-Doppelschicht*“) von fest adsorbierten Molekülen sowie einer diffusen Doppelschicht („*Gouy-Chapman-Doppelschicht*“), deren Moleküle beweglich sind. Die äußere Helmholtz-Fläche, definiert durch die Ebene der Ladungsschwerpunkte der fest adsorbierten Moleküle, markiert die lösungsseitige Grenze der Stern-Doppelschicht, das Potential, welches von ihr gegenüber der Lösung (über die diffuse Doppelschicht) abfällt, ist das sogenannte Zeta-Potential.

Wie aus Abbildung 3.20 ersichtlich, lagern sich verschiedene Molekülarten

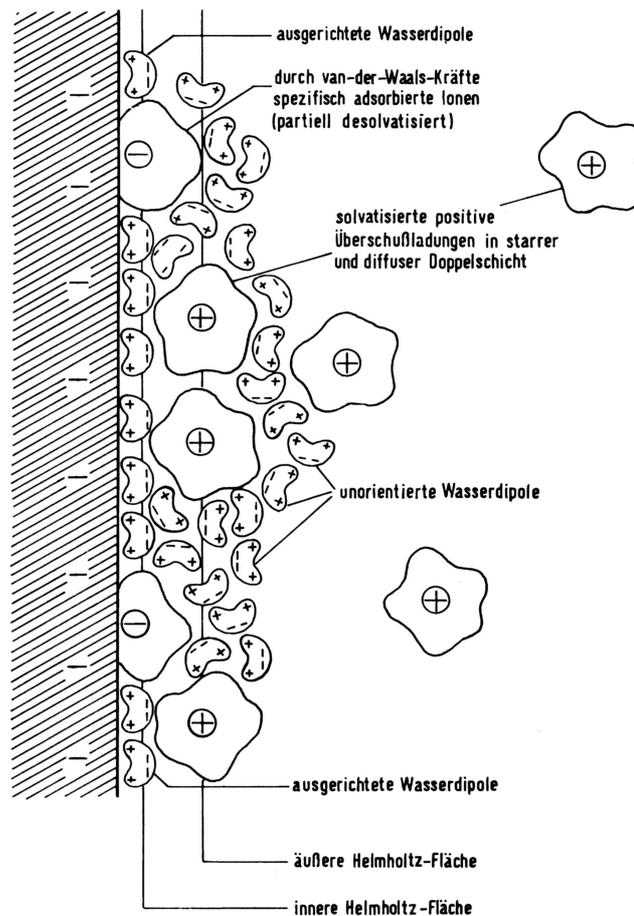


Abbildung 3.20: Schematischer Aufbau einer elektrolytischen Doppelschicht (aus [249]).

an die Elektrodenoberfläche an. Wassermoleküle als starke Dipole lagern sich gemäß ihrer Ladungsverteilung bevorzugt orientiert an, hydratisierte Gegenionen werden aufgrund ihrer Gesamtladung stark angezogen, aber auch Ionen mit gleicher Ladung wie die Elektrode können, partiell dehydratisiert, durch van-der-Waals-Kräfte direkt an die Elektrodenoberfläche adsorbiert sein. Letzteres geschieht speziell für Anionen, deren Ebene der Ladungsschwerpunkte dann die innere Helmholtz-Fläche formt [249].

Es ist leicht nachvollziehbar, dass diese Gleichgewichtssituation durch das Ändern der Elektrodenladungsstärke sowie -polarität gestört wird. Dabei kann man sich die Ladung der Doppelschicht als einen Kondensator vorstellen, dessen Kapazität C sich aus dem Verhältnis von Ladung Q zur Spannung U ergibt. Die Überschussladung der elektrolytischen Doppelschicht entspricht der Ladung

und U dem Potentialunterschied Elektrode–Lösung. Das Abbauen dieser Ladung ist auch als Peak im CV–Diagramm zu erkennen und ist in Position und Höhe/Fläche charakteristisch für die Doppelschicht. Durch die Zyklovoltammetrie werden dementsprechend nicht nur Ladungsübergänge aufgrund von chemischen Reaktionen sichtbar, sondern auch die Ladung der Doppelschicht, was beim Auswerten eines CV–Diagramms berücksichtigt werden muss.

3.2.4 Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessungen nach der „Sessile Drop“-Methode

Die Oberflächenenergie ist die Energie, die für das Schaffen einer neuen Oberfläche durch das Aufbrechen chemischer Bindungen benötigt wird. Als logische Konsequenz ist ihre Einheit J/m^2 , häufig durch das identische N/m ausgedrückt. Bei Fluiden wird die Oberflächenenergie auch als Oberflächenspannung bezeichnet [1]. Die Oberflächenenergie ist eine bestimmende Größe in der Bruchmechanik, aber auch in anderen Bereichen kommt ihr eine große Bedeutung zu. Dies ist ebenfalls bei der Anlagerung von Partikeln an Festkörper der Fall, da bei diesem Vorgang aus der Grenzfläche Festkörper–Fluid eine neue Grenzfläche Festkörper–Partikel geformt wird. Ist die neue Grenzfläche energetisch bevorzugt, wird die Anlagerung begünstigt sowie die wirkende Adhäsionskraft erhöht.

Nach Dupré wird zur Trennung einer homogenen Flüssigkeit i die Kohäsionsarbeit W_{ii} benötigt, die sich beschreiben lässt durch

$$W_{ii} = 2\sigma \quad (3.21)$$

wobei σ hier für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit steht und der Faktor 2 sich aus der notwendigen Entstehung zweier Oberflächen erklärt. Betrachtet man den Fall zweier unmischarer Flüssigkeiten 1 und 2, die eine gemeinsame Grenzfläche haben, so muss für die Trennung der beiden Flüssigkeiten an ihrer

Grenzfläche die Adhäsionsarbeit

$$W_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{1,2} \quad (3.22)$$

aufgebracht werden. Die Grenzflächenspannung $\gamma_{1,2}$ lässt sich dabei beschreiben durch die Differenz der Oberflächenspannungen der beiden Flüssigkeiten (Regel von Antonov):

$$\gamma_{1,2} = |\sigma_1 - \sigma_2| \quad (3.23)$$

Diese Gleichungen bilden die Grundlage des auch heute unter bestimmten Voraussetzungen noch verwendeten Verfahrens zur Bestimmung der Oberflächenenergie nach Fox und Zisman [255]. Die in dieser Arbeit verwendete Methode nach Fowkes bedient sich allerdings einer Verfeinerung nach Girifalco und Good [256], welche die Adhäsionsarbeit aus dem geometrischen Mittel der Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen der beiden Stoffe erhalten:

$$W_{1,2} = 2\Phi\sqrt{\sigma_1 \cdot \sigma_2} \quad (3.24)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 3.22 wird hieraus:

$$\gamma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\Phi\sqrt{\sigma_1 \cdot \sigma_2} \quad (3.25)$$

Φ ist hierbei eine komplexe Wechselwirkungsfunktion, die verschiedene molekulare Kräfte beinhaltet und später von Fowkes weiterentwickelt wurde. Er postulierte, dass nur gleichartige Wechselwirkungen zwischen den Molekülen an der Grenzfläche der beiden Stoffe miteinander interagieren können, d.h. ein unpolarer, rein dispersiv wechselwirkender Stoff kann nur mit dem ebenfalls dispersiven Anteil der anderen Phase in Wechselwirkung treten. Unter Einbeziehung

ausschließlich dispersiver Anteile fällt die Wechselwirkungsfunktion Φ weg und Gleichung 3.25 wird zu:

$$\gamma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^D \cdot \sigma_2^D} \quad (3.26)$$

Die hochgestellten Indizes „D“ symbolisieren hierbei den ausschließlich dispersiven Charakter der Wechselwirkung. Im Gegensatz zu den dispersiven Kräften, welche zwischen allen Atomen und Molekülen vorhanden sind, kommen polare Kräfte nur vor, wenn durch Elektronegativitätsunterschiede der Atome eines Moleküls Dipole ausgebildet werden. Owens und Wendt [257] sowie Kaelble [258] haben in der Folge aus ihren Untersuchungen an polaren Fluiden gefunden, dass die Gesamtoberflächenspannung sich als Summe der dispersen (Index „D“) und polaren (Index „P“) Anteile ergibt.

$$\sigma = \sigma^D + \sigma^P \quad (3.27)$$

In Kombination mit Gleichung 3.26 resultiert daraus für die Grenzflächenspannung:

$$\gamma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \left(\sqrt{\sigma_1^D \cdot \sigma_2^D} + \sqrt{\sigma_1^P \cdot \sigma_2^P} \right) \quad (3.28)$$

Auf dieser Grundlage lässt sich bei bekannten dispersiven und polaren Anteilen der beiden Phasen die Grenzflächenspannung von zwei Flüssigkeiten berechnen. Von höherer Relevanz für diese Arbeit ist jedoch, dass auch die Oberflächenenergie von Festkörpern bestimmt werden kann. Ruht ein Tropfen einer Flüssigkeit mit bekannten polaren und dispersen Anteilen ihrer Oberflächenspannung auf der Oberfläche eines Festkörpers, ergibt sich an der drei-Phasen-Grenze Gas-Flüssigkeit-Festkörper das in Abbildung 3.21 schematisch dargestellte Bild.

Nach der Gleichung von Young [259] besteht zwischen den abgebildeten Grö-

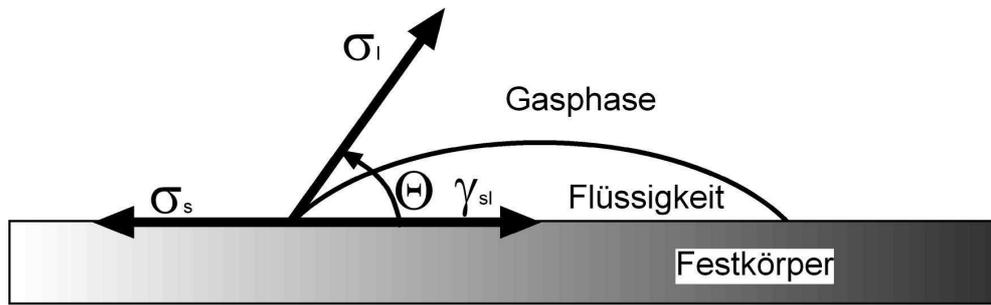


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens (Index l) auf der ebenen Oberfläche eines Festkörpers (Index s) mit den Vektoren der Grenzflächenspannungen σ und der Oberflächenspannung γ an der Drei-Phasen-Grenze Gas-Flüssigkeit-Festkörper und dem resultierenden Kontakt-/Randwinkel Θ .

ßen folgender Zusammenhang:

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos(\Theta) \quad (3.29)$$

Die Kombination mit Gleichung 3.26 liefert dann:

$$\cos(\Theta) = 2\sqrt{\sigma_s^D} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sigma_l^D}} - 1 \quad (3.30)$$

Bei der Auftragung von $\cos(\Theta)$ als Funktion von $\sqrt{\sigma_l^D}^{-1}$ ergibt sich aus Gleichung 3.30 eine Gerade mit der Steigung $2\sqrt{\sigma_s^D}$. Der Punkt (0/-1) dieser Geraden ist unabhängig von der Oberflächenenergie des Festkörpers und ergibt sich aus dem Grenzwert für σ_l^D gegen Unendlich. Entsprechend reicht zum Ermitteln der durch Gleichung 3.30 im Diagramm $\cos(\Theta)$ über $\sqrt{\sigma_l^D}^{-1}$ definierten Geraden ein einziger weiterer Punkt, welcher durch Messen des Kontaktwinkels experimentell ermittelt wird, um den dispersiven Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers errechnen zu können.

Um weiterhin den polaren Anteil zur Berechnung der gesamten Oberflächenenergie zu erhalten, addiert man die Gleichung von Dupré (3.22) zur Gleichung

von Young (3.29) und erhält folgenden Zusammenhang:

$$W_{sl} = \sigma_l (\cos(\Theta) + 1) \quad (3.31)$$

Unter der Voraussetzung, dass sich die Adhäsionsarbeit aus der Summe ihres polaren und dispersen Anteils zusammensetzt,

$$W_{sl} = W_{sl}^D + W_{sl}^P \quad (3.32)$$

ergibt sich aus der Kombination der Gleichungen 3.24, 3.31 und 3.32:

$$W_{sl}^P = \sigma_l (\cos(\Theta) + 1) - 2\sqrt{\sigma_l^D \cdot \sigma_s^D} \quad (3.33)$$

Durch Messen des Kontaktwinkels von Flüssigkeiten mit bekanntem polarem und dispersivem Anteil kann durch diese Gleichung W_{sl}^P berechnet werden. Da der polare Anteil der Adhäsionsarbeit durch das geometrische Mittel der polaren Anteile der Oberflächenspannungen der beiden beteiligten Phasen definiert ist,

$$W_{sl}^P = 2\sqrt{\sigma_l^P \cdot \sigma_s^P} \quad (3.34)$$

ergibt die Auftragung von Messdaten in einem Diagramm W_{sl}^P über $2\sqrt{\sigma_l^P}$ auch in diesem Fall wieder eine Gerade, aus deren Steigung der polare Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers ermittelt werden kann. Auch hier reicht theoretisch ein einziger gemessener Kontaktwinkel zur Bestimmung aus, da aus Gleichung (3.34) folgt, dass die Gerade durch den Ursprung gehen muss.

Die so erhaltenen Daten über die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie erfüllen bereits vollends die in dieser Arbeit gestellten Anforderungen und wurden aus diesem Grunde nach der Methode nach Fowkes ermittelt. Es soll trotzdem noch darauf hingewiesen werden, dass es sowohl weitere Verfeinerungen, wie die Einführung von Wasserstoffbrückenbindungen als Ursache für polare

Wechselwirkungskräfte, als auch andere Ansätze, wie z.B. die Methode nach van Oss, die auf Säure-Base-Wechselwirkungen nach Lewis basiert, gegeben hat, die noch detailliertere Auskunft über die Oberflächenenergie liefern [260, 261]. Allen Methoden gemein ist allerdings die Vernachlässigung einiger Faktoren wie beispielsweise der Oberflächenrauigkeit oder Wechselwirkungen der Testflüssigkeit mit der Gasphase. Hier ist entsprechend der vom Hersteller des Messapparates ausgegebenen Anleitung zu verfahren.

3.2.5 Strukturuntersuchungen durch Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop hat sich zu einem der wichtigsten Analysegeräte in der Materialwissenschaft entwickelt. Dies liegt vor allem in dem hohen möglichen Auflösungsvermögen in Kombination mit einer großen Tiefenschärfe und einer vergleichsweise einfachen Handhabbarkeit begründet. Wegen der sehr viel geringeren Wellenlänge von Elektronen gegenüber sichtbarem Licht, ist die theoretische maximale Vergrößerung mit 800.000fach sehr viel größer als die mit dem Lichtmikroskop erreichbare 2.000fache Vergrößerung, auch wenn aufgrund der nicht vermeidbaren Abbildungsfehler in der Praxis nur etwa eine 100.000fache Vergrößerung möglich ist. Weiterhin ist der Tiefenschärfenbereich von etwa 10 μm bei 10.000facher Vergrößerung gigantisch gegenüber den im Lichtmikroskop vorhandenen 0,08 μm bei nur 1.200facher Vergrößerung. Diese Eigenschaftskombination macht des REM zu einem idealen Instrument für die Untersuchung von Oberflächen [262].

Der Aufbau eines REM, wie er schematisch in Abbildung 3.22 dargestellt ist, kann als analog zum Auflichtmikroskop betrachtet werden. Eine Elektronenkanone emittiert einen Elektronenstrahl, welcher durch zwei elektromagnetische Linsen ausgerichtet und von 50.000 Å auf ca. 100 Å im Durchmesser reduziert wird. Durch Ablenkspulen wird, wie bei einem Fernsehbild, der Strahl so abgelenkt, dass er mit einer bestimmten Geschwindigkeit die abzubildende Fläche auf

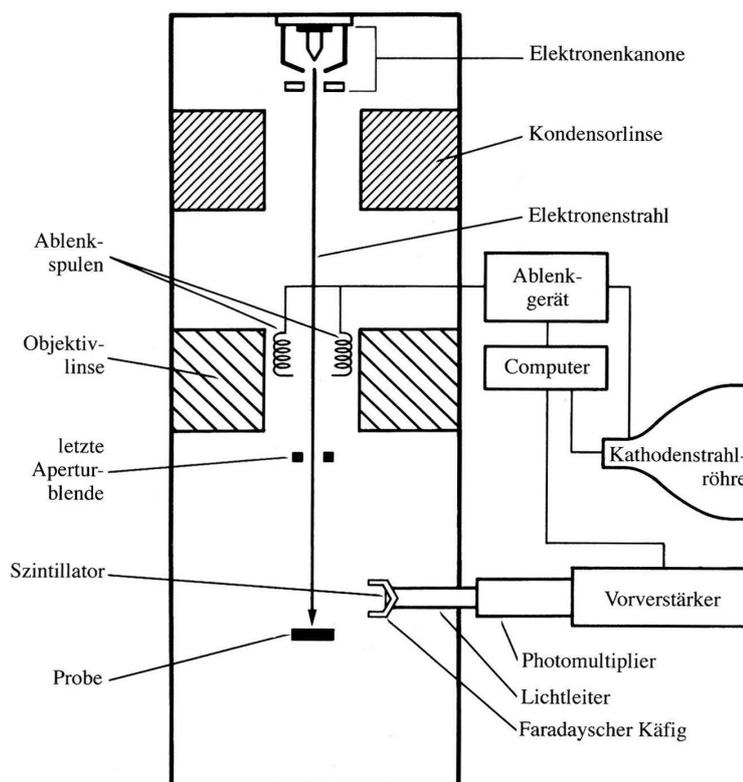


Abbildung 3.22: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops [263].

der Probe in einem Raster abfährt. Die verschiedenen von der Probe emittierten Signale werden von einem Detektor aufgenommen und über einen Computer in Echtzeit auf dem Monitor sichtbar gemacht [263].

Der Bildkontrast im REM entsteht durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche. Dabei kommt es zu der Aussendung diverser Strahlungsarten, welche jede einen anderen Informationsgehalt über das Probenmaterial hat und auch aus unterschiedlichen Eindringtiefen entstammt, wie in Abbildung 3.23 zu sehen ist. Primärelektronen (engl.: Backscattered electrons, BSE) interagieren direkt mit den Nuclei der Atome des Probenmaterials. Ähnlich einem Tennisball, der auf eine Mauer trifft, werden sie vom sehr viel größeren Atomkern elastisch zurückgestreut. Dabei verlieren sie bis zu 20 % ihrer kinetischen Energie, besitzen aber dennoch weiterhin eine sehr hohe Geschwindigkeit [262].

Sekundärelektronen (engl.: Secondary electrons, SE) werden von den Atomen

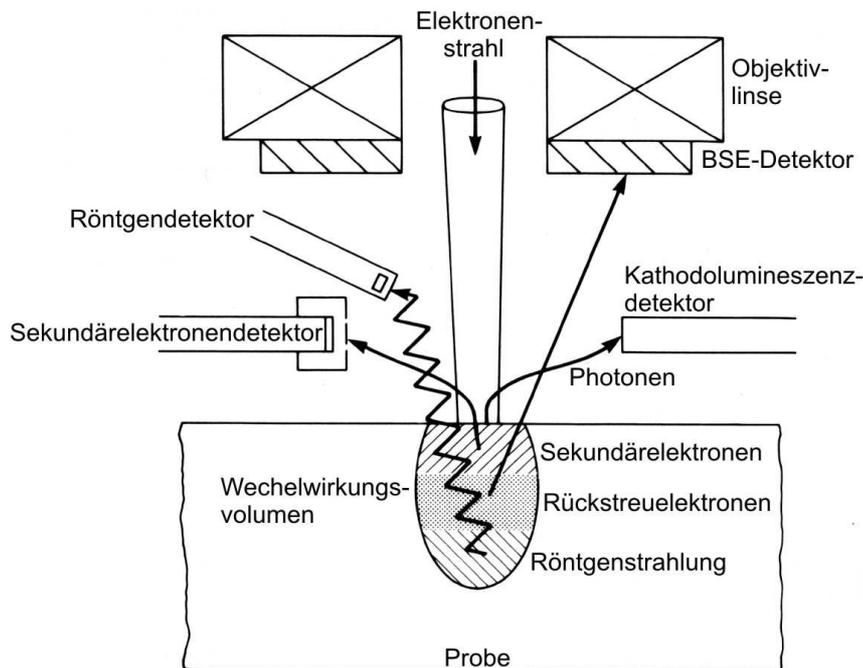


Abbildung 3.23: Herkunft und Detektierung der verschiedenen Signale im Rasterelektronenmikroskop [262].

ausgesendet, wenn der Elektronenstrahl mit der Hülle der Probenatome interagiert. Die hierbei aufgenommene Energie wird durch das Aussenden eines Elektrons aus der Schale wieder abgegeben, welches eine sehr viel geringere kinetische Energie als ein BSE besitzt. Ist die vom Atom aufgenommene Energie zu niedrig, um ein Elektron aus der Elektronenhülle zu entfernen, wird stattdessen ein Photon in Form von Röntgenstrahlung oder Licht ausgesandt [263].

Ein Faktor, der die Intensität eines Bildpunktes bestimmt, ist die Orientierung der Oberfläche zum einfallenden Elektronenstrahl. Je geringer der Winkel zwischen der Flächennormalen und dem Elektronenstrahl ist, desto größer ist im Allgemeinen die detektierte Intensität. Weiterhin spielt auch das Atomgewicht eine entscheidende Rolle, da mit steigender Ordnungszahl Z die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Strahl und dem Atomkern wächst, also mit Z die Intensität steigt. Wichtig bei der Bildung des Kontrastes der Aufnahme ist auch die elektrische Leitfähigkeit der Probe. Mit steigender elektrischer Leitfähigkeit emittieren die Materialien leichter Elektronen, was zu einer höheren Intensität führt. Unterschreitet die Leitfähigkeit eine untere Grenze, werden

Elektronen absorbiert und es entsteht eine negative elektrische Ladung, welche zu einer verschlechterten Bildqualität und Bildstörungen führt. Solche Proben können durch Beschichten mit einem dünnen Film (100 bis 250 Å) aus elektrisch leitfähigem Material (Gold, Platin, etc.), dem sogenannten „Sputtern“, im REM untersucht werden. Über die Energie der entsandten Röntgenstrahlung kann außerdem die Elementzusammensetzung des Probenmaterials bestimmt werden, da sie durch den Quanteneffekt nur diskrete, für die Elektronenkonfiguration des jeweiligen Atoms charakteristische Werte annehmen kann [262].

3.2.6 Gesamtzellzahlbestimmung mittels Epifluoreszenzmikroskopie

Bei der Bestimmung der Gesamtzellzahl werden alle im untersuchten Probenvolumen vorhandenen Zellen berücksichtigt. Eine Unterscheidung nach ihrem Zustand – lebend, tot, hungernd usw. – wird dabei nicht gemacht. Mit Ausnahme der elektronischen Zellzählung mit einem Coulter-Counter wird die Gesamtzellenzahl stets mit Hilfe eines Lichtmikroskops ermittelt. Die einzelnen Methoden lassen sich in zwei grundsätzliche Kategorien einteilen: Die Zellzählung in einer Zählkammer oder jene auf einem Membranfilter. Die in dieser Arbeit angewandte Epifluoreszenzmikroskopie zählt zur zweiten Kategorie. Sie hat u.a. den Vorteil, dass das Erkennen der Mikroorganismen und ein Unterscheiden von abiotischen Partikeln sehr viel leichter fällt, als es bei Methoden mit dem Hellfeldmikroskop der Fall ist [264].

Der in Abbildung 3.24 dargestellte Strahlengang eines Epifluoreszenzmikroskops gleicht dem eines Auflichtmikroskops mit dem Unterschied, dass durch die Spiegel-Filter-Kombination andere Wellenlängen verwendet werden. Von einer speziellen Epifluoreszenzlampe mit nachgeschaltetem Anregungsfilter wird hochfrequentes Licht emittiert. Ein dichromatischer Spiegel reflektiert das Licht der zur Anregung optimalen Wellenlänge zum Objektiv, während im Idealfall alles Licht anderer Frequenz den Strahlengang verlässt. Die zum Fluoreszieren ange-

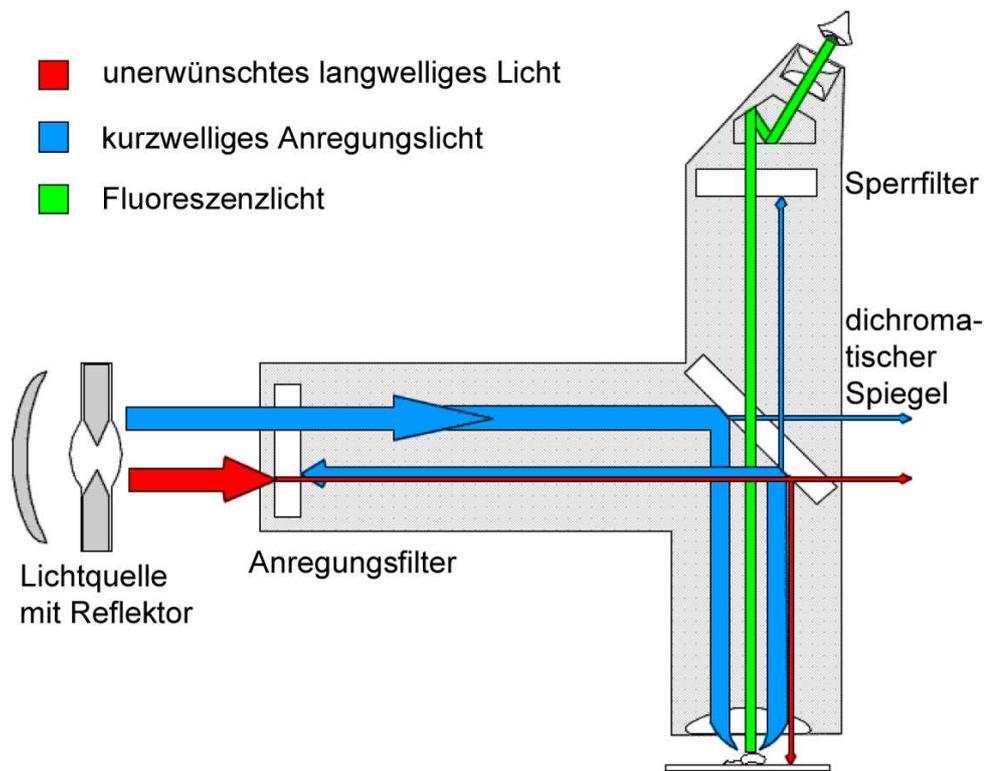


Abbildung 3.24: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Aufsicht-Epifluoreszenzmikroskop [247].

regte Probe entsendet Fluoreszenzlicht, welches eine niedrigere Energie als das anregende Licht hat und durch das Objektiv wieder zum dichromatischen Spiegel gelangt. Dieser lässt das Fluoreszenzlicht aufgrund der höheren Wellenlänge in Richtung Okular passieren. Bevor dieses erreicht wird, sorgt ein Sperrfilter noch dafür, dass Licht mit unerwünschter Frequenz entfernt wird. In modernen Mikroskopen sind Sperrfilter, dichromatischer Spiegel und Anregungsfilter zu einem auf den verwendeten Fluoreszenzfarbstoff optimierten Filterblock kombiniert [247].

Haben die zu quantifizierenden Mikroorganismen keine Eigenfluoreszenz, bedient man sich fluoreszierender Farbstoffe, wie beispielsweise dem Acridinorange, das in Abschnitt 3.1.7 vorgestellt wurde, welche sich selektiv an bestimmte Substanzen anlagern. Im Falle von AO ist dies die DNA respektive RNA, deren gemeinsame chemische Grundstruktur in Abbildung 3.25 dargestellt ist. Dabei fluoresziert das doppelsträngige Molekül grün und das einsträngige rot-orange [265]. Als Mechanismus des selektiven Anlagerns wird eine Kombination

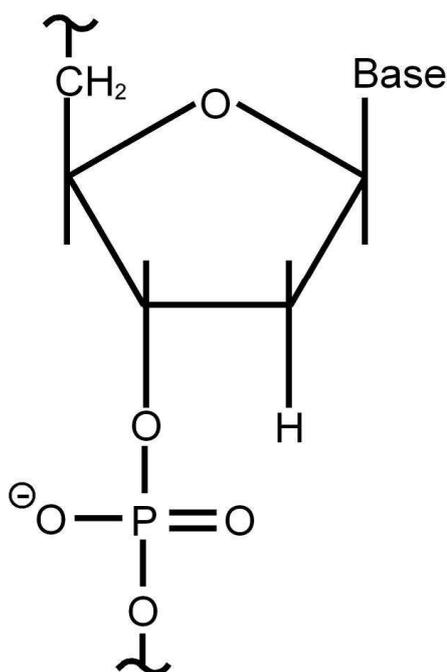


Abbildung 3.25: Chemische Struktur eines DNA- bzw. RNA-Bausteins

aus dem basischen Charakter des AO und der sterischen Konformation der drei stickstoffhaltigen Gruppen (vgl. Abb. 3.14) zugrunde gelegt. Der Farbstoff kann so erstens die Zellmembran leichter durchdringen und könnte zweitens sich exakt mit den Stickstoffgruppen an benachbarte Phosphatgruppen der DNA/RNA anbinden. Es wird vermutet, dass Wechselwirkungen des Fluorochroms mit sich selbst zu der Farbselektivität zwischen DNA und RNA führen [266–268]. Eine Aussage über den Zustand der Mikroorganismen – lebend, tot, lebend aber metabolisch inaktiv – kann anhand der Farbe, wenn überhaupt, nur unter definierten Laborbedingungen erfolgen [248, 269].

Das Prinzip der Zellzählung mittels eines Membranfilters ist sehr simpel. Ein bestimmtes Volumen einer Zellsuspension wird durch Vakuumfiltration über einen Filter (Porengröße $< 0,2 \mu\text{m}$) geschickt und die an der Oberfläche zurückgehaltenen Bakterien werden gezählt. Aus der flächenbezogenen mittleren Zellenzahl kann auf die Anzahl der Mikroorganismen pro Volumeneinheit der Suspension zurückgeschlossen werden. Um nicht die gesamte Fläche der Membran auszählen zu müssen, wird über das statistische Mittel einer Anzahl zufällig ausgewählter Sehfelder die Zellzahl auf der gesamten Filteroberfläche hochgerechnet. Als Richt-

wert wird angegeben mindestens 400 Zellen auszuzählen und dabei mindestens sieben Sehfelder zu betrachten. Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Auszählung ist ein Okularnetzmikrometer, welches das Sehfeld in ein Raster gleichgroßer Felder einteilt. Nach einer Ermittlung der Fläche pro Feld mit einem Maßstab kann dann ein Muster an Feldern festgelegt werden, welche zu berücksichtigen sind und es kann relativ einfach eine Zellzahl pro Membranfläche ermittelt werden [264].

Liegt kein systematischer Fehler bei der Bestimmung der Gesamtzellzahl vor, so kann von einer Normalverteilung der Zählergebnisse ausgegangen werden, welche bei niedriger Eintrittswahrscheinlichkeit des Ereignisses (Aufenthaltswahrscheinlichkeit einer bestimmten Zelle in einem gewählten Netzquadrat) und hoher Anzahl (Gesamtzahl der Bakterien auf dem Filter) in guter Näherung durch die Poissonverteilung beschrieben wird. In diesem Falle erstreckt sich das 95 %-Konfidenzintervall bei x ausgezählten Zellen innerhalb der Grenzen [270]:

$$\begin{aligned} \text{untere Konfidenzgrenze } \mu_u &= \left(\frac{1,96}{2} - \sqrt{x} \right)^2 \\ \text{obere Konfidenzgrenze } \mu_o &= \left(\frac{1,96}{2} + \sqrt{x+1} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Wie sich leicht nachrechnen lässt, beträgt bei $x = 400$ ausgezählten Zellen das Konfidenzintervall in etwa ± 10 %.

3.2.7 Lebendzellzahlbestimmung durch Ausplattieren

Im Unterschied zur Gesamtzellzahl werden bei der Lebendzellzahl nur die vermehrungsfähigen Zellen erfasst. Unter günstigen Bedingungen bilden diese Keime auf einem Nährboden Kolonien, welche mit dem bloßen Auge ausgezählt werden können. Die grundlegende Annahme des Verfahrens ist, dass jede vermehrungsfähige Zelle eine makroskopisch sichtbare Kolonie bildet. Dies trifft häufig nicht zu, da viele Mikroorganismen nicht vereinzelt dispergiert in einer Suspension vorliegen, sondern als Zellverbände, aus welchen jeweils nur eine Kolonie entsteht. Somit

unterschätzt die ermittelte Lebendzellzahl die in der Realität vorliegende, was durch die Angabe von „koloniebildenden Einheiten“ (KBE) anstelle von Zellzahlen unterstrichen werden soll. Weiterhin werden in Mischpopulationen nur jene Bakterien erfasst, die bei der gewählten Kombination aus Nährboden und Bebrütungsbedingungen wachsen, weshalb in solchen Fällen weniger als 1 % der Keime in die Zählung eingehen. Nicht zuletzt hat auch die Dauer der Bebrütung einen großen Einfluss und ist mit 24 Stunden im Allgemeinen recht lang. Ein Vorteil dieser Bestimmungsmethode ist allerdings die sehr hohe Empfindlichkeit.

In dem Plattenverfahren lässt man die Mikroorganismen in einer Suspension geeigneter Verdünnung auf einer Agarplatte über einen gewissen Zeitraum aufwachsen. Dabei ist es wichtig, dass die Bakterien keinem wachstumshemmenden Stress ausgesetzt werden, welcher durch ein Verlangsamen des Aufwachsens oder gar ein Abtöten das Resultat verfälscht. Hierzu zählen beispielsweise Hitze- und Kältestress, Hungerstress, osmotischer Stress usw., welche durch Wahl eines geeigneten Dispersionsmittels vermieden werden können. Der Nährboden in der zum Bebrüten verwendeten Petrischale muss auf die zu untersuchende Gattung abgestimmt sein, darf nicht zu dick sein und auch keine zu hohe Nährstoffkonzentration beinhalten, da es sonst zu ungewollter Schleimbildung oder dem Schwärmen² kommt [264].

Beim Spatelplattenverfahren wird mittels eines Drigalskispatels eine definierte Menge Bakteriensuspension ($\approx 0,1$ ml) unter gleichzeitigem Drehen der Petrischale über die gesamte Agaroberfläche gleichmäßig verteilt (vgl. Abbildung 3.26). In den getrockneten Agar zieht die ausgespatelte Flüssigkeit schnell ein und die Mikroorganismen werden immobilisiert. Eine Verunreinigung mit eingeschleppten Zellen ist durch eine sterile Arbeitsweise (Spatel, Pipettenspitze, Clean-Bench) zu vermeiden.

Nach einer bestimmten Bebrütungsdauer sollen zwischen 30 und 300 Kolonien auf der Agarplatte vorhanden sein, um einen guten Kompromiss zwischen statistischer Genauigkeit und dem systematischen Fehler durch Fehlzählungen bei zu

²aktives Ausbreiten der Bakterien über die ganze Agarplatte beispielsweise durch Geißeln

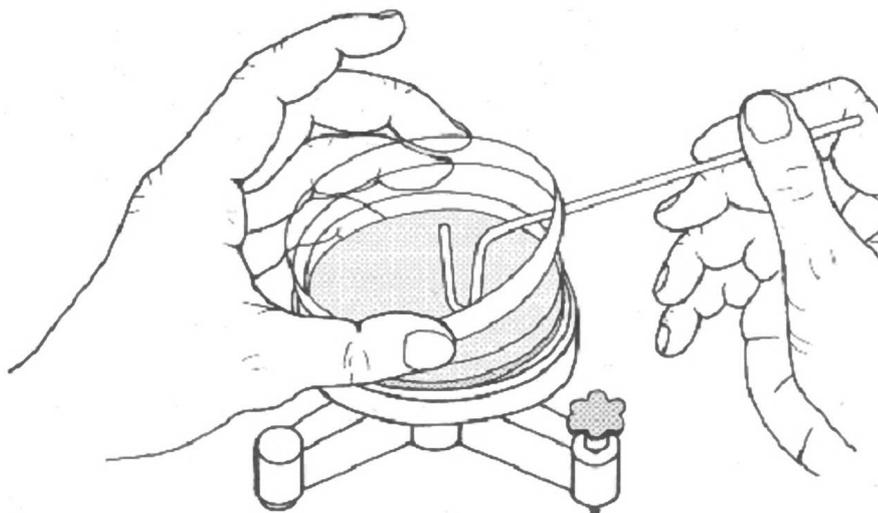


Abbildung 3.26: Gleichmäßiges Verteilen der Zellsuspension auf der Agaroberfläche mit einem Drigalskispatel im Spatelplattenverfahren (aus [264]).

hoher Koloniezahl einzugehen. Um sicher zu gehen, dass die Zahl der KBE im angestrebten Bereich ist, werden aus einer Probe verschiedene Verdünnungsstufen ausgespatelt. Hierbei kommt es vor, dass zwei aufeinanderfolgende Verdünnungsstufen brauchbare Kolonienzahlen liefern, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Präzision zu einem gewichteten Mittelwert m verrechnet werden [264]:

$$m = \frac{10^x}{V} \cdot \frac{\sum c_x + \sum c_{x+1}}{n_x + 0,1n_{x+1}} \quad (3.36)$$

mit:

V : pro Platte eingesetztes Volumen der (verdünnten) Zellsuspension [ml]

c_x : KBE der niedrigsten ausgewerteten Verdünnung 10^{-x}

c_{x+1} : KBE der nächsthöheren ausgewerteten Verdünnung $10^{-(x+1)}$

Da auch bei dieser Bestimmungsmethode, wie bei der Gesamtzellenzahl, eine Poissonverteilung angenommen wird, kann das 95 %-Konfidenzintervall gemäß Gleichung 3.35 berechnet werden. Es liegt zwischen etwa ± 35 % für 30 ausgezählte Kolonien und ± 12 % bei 300. Die statistische Genauigkeit kann durch

Verwendung mehrerer Agarplatten zur Parallelbestimmung ohne Erhöhung des systematischen Fehlers verbessert werden [264].

Kapitel 4

Experimentelle Durchführung

Dieses Kapitel beschreibt die genaue Durchführung der Untersuchungen. Es wird dabei sowohl darauf eingegangen, wie die Membranmodifizierung inklusive der Rohmaterialherstellung vorgenommen wurde, als auch der genaue Testverlauf inklusive Probenherstellung und Versuchsparameter dargestellt.

4.1 Synthese ausgerichteter Multi-walled Carbon Nanotubes

Wie in Abschnitt 3.1.4 ausgeführt, wurden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten ausgerichteten MWCNT in einem CVD-Prozess an der TU Hamburg-Harburg selbst hergestellt. Der Aufbau des hierbei benutzten Reaktors ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Es wurde ein Quarzglasrohr (Länge 135 cm, Kreisquerschnittsdurchmesser 10,5 cm) in einem Zwei-Zonen-Ofen des Typs HZS 12/900 E der Firma Carbolite verwendet. Die beiden Heizzonen des Ofens wurden auf 200 °C (vorne) und 760 °C (hinten) eingestellt, wobei durch Konvektion allerdings eine Temperatur von etwa 460 °C in der ersten Zone herrschte. Als Substrat wurden zwei Quarzglasplatten ($l \cdot b \cdot d = 80 \cdot 100 \cdot 3 \text{ mm}^3$) benutzt, welche hinter einander in der hinteren Temperaturzone (Distanz vom Gaseinlass

≈ 70 cm) platziert wurden.

Vor dem Synthesevorgang wurde das Quarzglasrohr gasdicht versiegelt und vom Trägergas aus 10 Vol.% Wasserstoff in Argon bei einer Rate von 0,22 l/min durchflossen. Die Gasdichtigkeit wurde dabei mittels des erzwungenen Durchflusses des Trägergases durch ein Ölbad sichergestellt. Das austretende Abgas wurde zusätzlich noch zur Reinigung durch einen Aktivkohlefilter geleitet, bevor es in die Atmosphäre entlassen wurde.

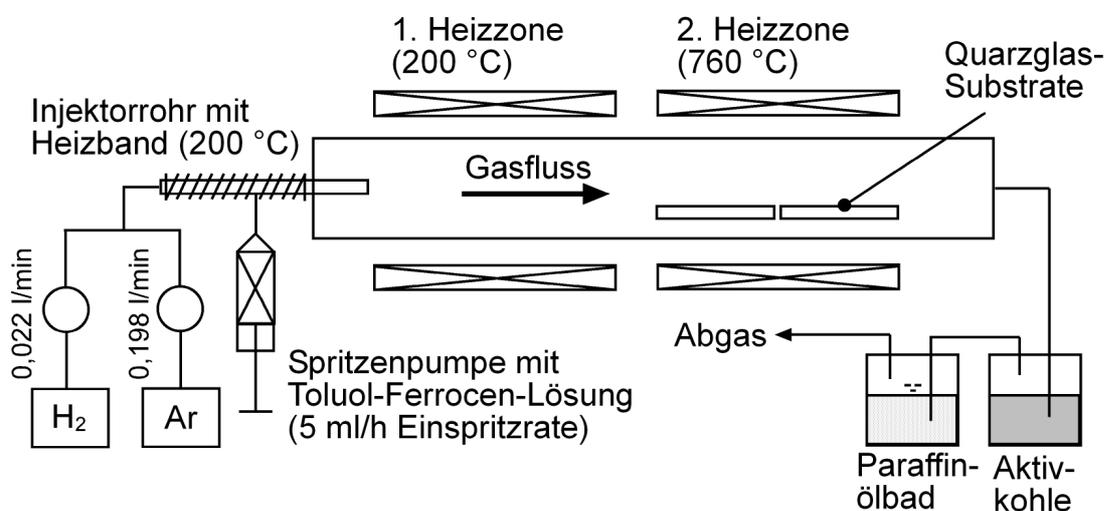


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus des zur Herstellung von ausgerichteten MWCNT verwendeten CVD-Reaktors.

Nachdem sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, wurde eine Lösung aus 5 Gew.% Ferrocen in Toluol mittels einer Spritzenpumpe bei 5 ml/h Einspritzrate über das auf 200 °C temperierte Injektorrohr kontinuierlich in den Prozess eingebracht. Die Synthese wurde nach 2 Stunden durch Abschalten aller Heizelemente sowie des Einspritzens der Ferrocen-Toluol-Lösung beendet. Während des Abkühlvorgangs wurde der Reaktor weiterhin mit einem leichten Argon-Gasfluss gespült, um den Eintritt von Sauerstoff und der dadurch gegebenen Gefahr der Oxidation der hergestellten MWCNT zu verhindern.

Zur Modifikation verwendet wurde nur das auf den beiden Substratplatten gewachsene Produkt, welches vorsichtig mit einer Rasierklinge von der Oberfläche abgelöst wurde. Die ebenfalls mit Nanotubes bewachsenen Innenwände des

Reaktorrohres wurden nach jedem Herstellungsvorgang gründlich gereinigt.

4.2 Herstellung der elektrisch leitfähigen Membranen

Wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt, wurden zwei verschiedene Arten von elektrisch leitfähigen Umkehrosmosemembranen hergestellt. Auch in diesem Kapitel wird zuerst auf die Celluloseacetatmembranen eingegangen und im Anschluss die Modifikation der kommerziellen Polyamidmembranen beschrieben.

4.2.1 Membranen aus Celluloseacetat

Die Herstellung der Celluloseacetat–Umkehrosmosemembranen erfolgte manuell an der Technischen Universität Hamburg–Harburg oder maschinell am GKSS–Forschungszentrum in Geesthacht. Es wurde dabei zuerst ein Nanocomposite bestehend aus einem Blend aus gleichen Gewichtsanteilen Cellulosediacetat und Cellulosetriacetat sowie 15 Gew.% ausgerichteter Multi–walled Carbon Nanotubes in einem Kalandrierverfahren angefertigt. Dieses hochgefüllte Material wurde dann zur Anfertigung der Membranen im Phaseninversionsverfahren verwendet, wobei Füllgrade unter 15 Gew.% durch Verdünnen mit reinem Polymer realisiert wurden.

Herstellen der Nanocomposites aus Celluloseacetat und Carbon Nanotubes

Die gemäß Abschnitt 4.1 hergestellten MWCNT wurden mit einer Matrix bestehend aus gleichen Teilen CDA und CTA zu einem Nanocomposite verarbeitet. Um eine möglichst hohe Dispersionsgüte zu erzielen, wurden die Nanopartikel auf einem Dreiwalzwerk (Modell 120S, Exakt GmbH, siehe Abbildung 4.2) durch

die hohen eingebrachten Scherkräfte mit dem Polymer vermischt. Bedingt durch die hohe Schmelztemperatur von Celluloseacetat und der dann bereits einsetzenden Degradation, wurde das Polymer nicht durch den Einsatz thermischer Energie sondern durch Vermischen mit dem Lösungsmittel Dipropylenglykol auf dem Dreiwalzwerk verarbeitbar gemacht. Dazu wurde erst das Polymer (8 Gew.%) bei 180 °C unter konstantem Rühren in dem Lösungsmittel gelöst und danach wurden die Nanopartikel (2 Gew.%) hinzugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildete die hergestellte 10%ige Lösung ein Gel, welches sich gut auf dem Walzenstuhl verarbeiten ließ. Hierzu wurde der Walzenabstand auf 5 µm und die Drehzahl der Abnahmewalze auf 180 1/min eingestellt. Chargen von etwa 3 g des Gels wurden für einen Zeitraum von etwa 40 s geschert und danach über das Abnehmeblech aufgefangen.



Abbildung 4.2: Foto des zur Herstellung von Celluloseacetat-MWCNT-Nanocomposites verwendeten Dreiwalzwerks 120S der Firma Exakt.

Zur Trennung von Lösungsmittel und Nanocomposite wurde das Gemisch in einem 10fachen Überschuss von 80 °C warmen Wasser unter ständigem Rühren 4 Stunden gewaschen. Hierbei mischten sich Wasser und Dipropylenglykol und das wasserunlösliche Polymer fiel aus. Anschließend wurde der Nanocomposite mittels Vakuumfiltration (Papierfilter Nr. 595, Schleicher & Schüll) abgetrennt und 24 Stunden bei 60 °C getrocknet. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt, bis mittels differenzkalorimetrischer Untersuchung keine Reste des Lösungsmittels mehr nachgewiesen werden konnten.

Außer zur Herstellung der Nanocomposites wurde das Dreiwalzwerk auch zur Untersuchung des Einflusses des Walzvorgangs auf die semipermeablen Eigenschaften des behandelten Celluloseacetats verwendet. Das dabei angewandte Prozedere war identisch zu dem oben beschriebenen außer, dass reines Polymer verwendet wurde (5 Gew.% CDA und 5 Gew.% CTA in Dipropylenglykol). Es wurde sowohl die Walzendrehzahl variiert (60, 180 und 240 1/min bei 2 min Scherdauer) als auch die Scherdauer (1, 2 und 4 min bei einer Walzendrehzahl von 180 1/min).

Manuelle und maschinelle Membranherstellung

Zur Herstellung der Membranen aus Celluloseacetat – mit CNT gefüllte und unmodifizierte – wurde zuerst die Gießlösung hergestellt. Dabei wurde folgende am GKSS-Forschungszentrum Geesthacht entwickelte Rezeptur [199] als Basis verwendet:

Tabelle 4.1: Rezeptur der Basisgießlösung für die Herstellung von CA-Umkehrosmosemembranen.

Cellulosediacetat	7,0 Gew.%
Cellulosetriacetat	7,0 Gew.%
1,4-Dioxan	45,7 Gew.%
Aceton	17,6 Gew.%
Essigsäure (100 %)	8,5 Gew.%
Methanol	14,2 Gew.%

Es wurde dabei erst das Polymer in den beiden Lösungsmitteln 1,4-Dioxan und Aceton über einen Zeitraum von 24 Stunden vollständig gelöst. Anschließend wurde des Quellmittel Essigsäure hinzugegeben und 8 Stunden gemischt. Zuletzt kam der Nicht-Löser Methanol hinzu, welcher durch die ungleichmäßige Verteilung anfänglich zu lokalem Ausfällen des CA aus der Lösung führte. Nach weiteren 24 Stunden Homogenisierung lag dann bei reinen Polymersystemen eine klare Flüssigkeit mit einer Viskosität ähnlich der von Honig vor. Alle Mischvor-

gänge fanden in einem Überkopfschüttler der Marke Heidolph Typ 214/12 bei einer Umdrehung pro Minute statt.

Da Membranen mit unterschiedlichen Füllgraden an MWCNT hergestellt werden sollten, musste das vorliegende Nanocomposite mit 15 Gew.% Füllgrad für die jeweilige Membran entsprechend verdünnt werden. In diesen Fällen wurde zuerst das reine Polymer abzüglich der für den angestrebten Füllgrad nötigen Masse Nanocomposite im Dioxan–Aceton–Gemisch gelöst. Erst wenn die Lösung für das bloße Auge homogen erschien, wurde der Nanocomposite hinzugefügt. Zur Herstellung einer Gießlösung mit beispielsweise 5 Gew.% CNT–Füllgrad auf das Polymergewicht bezogen wurden statt je 7 % nur je 4,67 % CDA und CTA gelöst und anschließend weitere 4,67 % Nanocomposite hinzugefügt. Insgesamt wurden folgende Füllgrade hergestellt: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 10 sowie 15 Gew.% CNT (reines NC). Mit steigendem Füllgrad konnte dabei eine zunehmende Färbung der Gießlösungen beobachtet werden, welche von leicht gräulich schon bei geringen Beladungen zu tiefschwarz umschlug.

Da das Fließverhalten der Gießlösung ein nicht unwichtiger Parameter für die Membranformation ist [24], wurde ein besonderes Augenmerk auf die Viskosität der Gemische gelegt. Hierzu wurde eine Abschätzung der Fließfähigkeit mit dem bloßen Auge vorgenommen. Es wurde eine mit Nanopartikeln modifizierte Gießlösung mit einer unmodifizierten verglichen, indem sie in identische Behälter auf den gleichen Füllstand eingefüllt wurden. Bei gleichzeitigem Kippen der Behälter um 90° konnte die zum Erreichen der Verschlusskappe benötigte Zeit gut bestimmt werden, welche als Indikator für die Viskosität der Gießlösung verwendet wurde. Es konnte bei diesen Tests bis zu einem Füllgrad von 10 Gew.% keine signifikante Erhöhung der Viskosität in Abhängigkeit von dem Nanopartikelgehalt festgestellt werden. Lediglich die Proben mit 15 Gew.% MWCNT benötigten deutlich mehr Zeit für den Fließvorgang. Gießlösungen mit diesem Nanotubegehalt wurden daher mit 20 % zusätzlichem Lösungsmittelgemisch versetzt, wodurch ihre Viskosität wieder in etwa der der anderen Lösungen entsprach.

Vor der Herstellung der Membranen wurden die Gießlösungen druckfiltriert,

da beim Ausstreichen der Lösung sonst Fehlstellen in der selektiven Schicht durch größere Partikel hätten entstehen können. Dieser Herstellungsschritt wird auch bei ungefüllten Systemen durchgeführt, um nicht vollständig aufgelöste Polymerpartikel zu entfernen, die auf Verunreinigungen in der zur Synthese des Polymers verwendeten Cellulose zurückzuführen sind. Bei den in dieser Arbeit hergestellten partikelbeladenen Systemen werden auch eventuell vorhandene größere Agglomerate entfernt. Die Filtration wurde diskontinuierlich in Chargen von etwa 200 g mit Hilfe einer Druckfiltrationseinheit (Typ SM 16249, Sartorius) durchgeführt. Als Filter diente dabei ein Gewebe des Herstellers Sefar aus in den Bestandteilen der Gießlösung unlöslichem Polyetheretherketon (PEEK) mit einer Maschenweite von 32 μm . Es wurde ein Gasdruck von 3 bis 7 bar N_2 verwendet. Zwischen der Druckfiltration und dem Ausstreichen („Ziehen“) der Membran wurden die Gießlösungen mindestens 24 Stunden ruhen gelassen, um eingetragene Gasblasen zu entfernen.

Die an der TUHH manuell gezogenen Membranen wurden mittels eines Rakels auf einer Glasplatte ausgestrichen. Die Innenfläche des Rakels betrug $120 \cdot 32 \text{ mm}^2$, der Spalt hatte eine Höhe von 250 μm und eine Breite von 115 mm. Nach dem Ausstreichen der Gießlösung auf einer Länge von 50 cm wurden 30 s zur Formierung der selektiven Haut verstreichen lassen. Dieser Abdampfvorgang wurde in einem Abzug bei Raumtemperatur vorgenommen. Anschließend wurde die Membran samt der Glasplatte in ein eisgekühltes VE-Wasserbad ($T < 4 \text{ }^\circ\text{C}$) überführt. Dort fand über einen Zeitraum von mindestens zwei Stunden die Phaseninversion durch Lösungsmittelaustausch statt. Der zehnminütige Anlassvorgang in einem $85 \text{ }^\circ\text{C}$ warmen VE-Wasserbad bildete den Abschluss des manuellen Membranherstellungsprozesses. Gemeinsam mit etwas VE-Wasser in Kunststoff eingeschweißt konnten die hergestellten RO-Membranen gegen Austrocknen geschützt gelagert werden.

Zur maschinellen Herstellung von CA-RO-Membranen konnte auf einen an der GKSS Forschungsgesellschaft Geesthacht entwickelten und dort aufgestellten Apparat zurückgegriffen werden, dessen Aufbau in Abbildung 4.3 dargestellt ist.

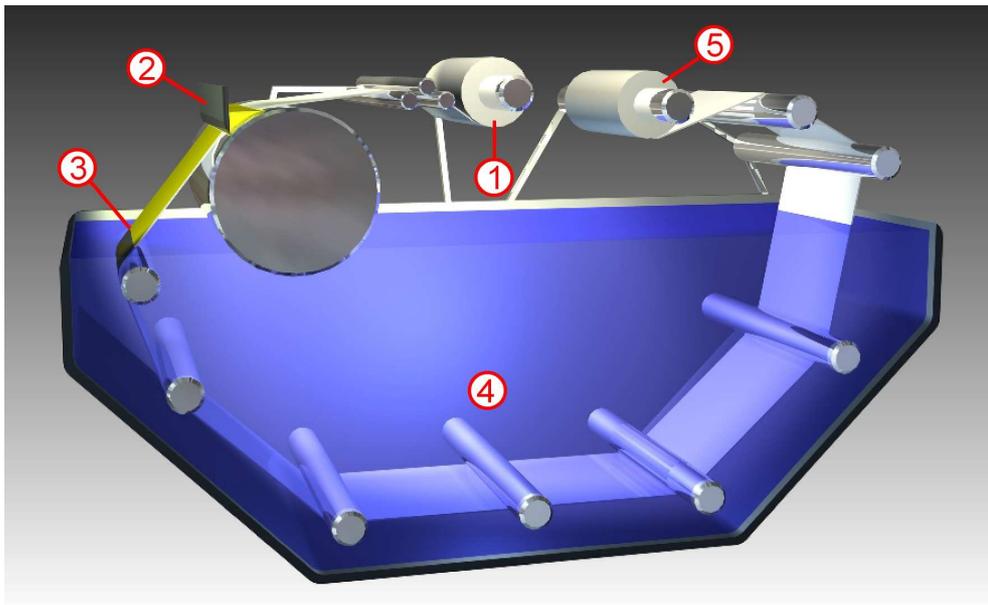


Abbildung 4.3: Aufbauprinzip der Maschine zur Membranherstellung mittels Phaseninversion bei der GKSS Forschungsgesellschaft mbH Geesthacht.

Über ein Rollensystem wird ein Polyestervlies (1) als Membranträgermaterial an einem Abstreifmesser (2) in ein Wasserbad geführt. Dabei wird ein Gießlösungsfilm mitgeführt, welcher durch das Messer auf die eingestellte Dicke von $250\ \mu\text{m}$ begrenzt wurde. Die Vorschubgeschwindigkeit des Vlieses wurde so gewählt, dass der Abstand zwischen Abstreifmesser und dem Eintritt in das Wasserbad (3) innerhalb von 30 s überbrückt wurde. Das auf unter $8\ ^\circ\text{C}$ temperierte Fällbad (4) aus Leitungswasser wurde von dem beschichteten Vlies in etwa 40 Minuten durchquert. Anschließend wurde die Membran aufgerollt (5) und feucht gehalten. Zur Temperung der Membran wurde ein weiterer Apparat verwendet, welcher das Vlies über ein System aus Umlenkrollen durch ein temperiertes Wasserbad leitet. Analog zur manuellen Produktion wurde das Temperbad auf $85\ ^\circ\text{C}$ und die Verweildauer auf 10 Minuten eingestellt. Die Membran wurde danach aufgerollt und mit Wasser in Kunststoff eingeschweißt, um ein Austrocknen zu verhindern.

4.2.2 Membranen aus aromatischem Polyamid

Die zweite Art elektrisch leitfähiger Umkehrosomemembranen wurde auf der Basis der kommerziellen FT30-Membran der Firma Filmtec hergestellt. In diesem Fall wurde nicht die gesamte Membran elektrisch leitfähig modifiziert, sondern nur die dichte semipermeable Haut mit MWCNT beschichtet. Hierzu wurde eine wässrige Suspension mit den Nanopartikeln durch ein Airbrushverfahren auf die Membran aufgebracht. Zur Befestigung der Nanopartikel auf der Membranoberfläche wurde das elektrisch leitfähige Polymer PEDOT/PSS als „Klebstoff“ benutzt. Es wurde dazu das in Abschnitt 3.1.5 vorgestellte kommerzielle Produkt Baytron P der Firma H.C. Starck verwendet.

Grundsätzlich bestand die Beschichtungssuspension aus Reinstwasser ($\sigma = 0,056 \mu\text{S}/\text{cm}$), dem Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS, Fluka, 97 %) zur Stabilisierung der CNT-Dispersion, den MWCNT sowie einem Anteil PEDOT/PSS (Baytron P) mit dem Vernetzer γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan (Silquest A187). Die Komponenten wurden in verschiedenen Verhältnissen miteinander vermischt. Dabei wurden, soweit nicht anders angegeben, folgende Verhältnisse verwendet:

- 0,1 mg MWCNT pro ml Wasser
- 1 mg SDS pro ml Wasser
- 1 μl Silquest A187 pro 100 μl Baytron P

Nach dem Zugeben der Komponenten in das Wasser (Reihenfolge: SDS, MWCNT, PEDOT/PSS, A187) wurde das Gemisch durch Ultraschallbehandlung (10 min, 20 % Intensität) mit der Sonotroden spitze etwa auf halber Füllhöhe homogenisiert. Nach Möglichkeit wurden 20 ml Gesamtvolumen verwendet, um den volumenspezifischen Energieeintrag möglichst konstant zu halten. Die Suspension wurde direkt anschließend mit einer Airbrushpistole (Evolution X, Harder & Steenbeck) gleichmäßig mit einem Luftdruck von $P = 3$ bar in einem Abzug

innerhalb von 20 min auf die Membran aufgebracht. Zur Unterstützung des Verdampfens des Lösungsmittels wurde die Membran auf einer Heizplatte (Gerhardt H42) bei 50 bis 60 °C fixiert. Eine Schablone begrenzte die beschichtete Membranoberfläche auf die gewünschten Abmessungen zur Herstellung spezifischer Flächenbelegungen. Abschließend wurde die Membran in einem Ofen (K1252, Heraeus) für 30 min bei 60 °C thermisch nachbehandelt.

4.3 Versuchsdurchführung

4.3.1 Membrankennwerte mittels Umkehrosmotests im Dead-End-Modul

Eine wichtige Fragestellung bei den durchgeführten Modifikationen war, ob und in welchem Umfang die Funktion der Membran beeinträchtigt wurde. Die Hauptkennwerte von Umkehrosmosemembranen sind die Selektivität, also die Fähigkeit, Fremdstoffe zurückzuhalten und gleichzeitig für Wasser permeabel zu sein, sowie der Durchfluss, d.h. das Volumen an aufbereitetem Wasser bezogen auf die aktive Membranfläche, den treibenden Druck und die Permeationsdauer. Diese Eigenschaften wurden mittels Umkehrosmotests in einem Dead-End-Modul untersucht (vgl. Abschnitt 3.2.1). In Abbildung 3.15 ist der schematische Aufbau der verwendeten von der GKSS Forschungsgesellschaft Geesthacht zur Verfügung gestellten Testzelle im Querschnitt dargestellt. Das Testmedium (0,3 Gew.-% NaCl in Reinstwasser, $\sigma = 56 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$) wird in einer geschlossenen Kammer mit Gasdruck (N_2 , $P = 0,75 - 0,9 \text{ MPa}$) beaufschlagt und dadurch durch die auf einem porösen Sintermetall liegende Membran gedrückt. Ein Magnetrührer, welcher direkt über der Membranoberfläche positioniert ist, vermeidet das Auftreten von Konzentrationspolarisation. Das Permeat entweicht aus dem Modul durch das Sintermetall über ein Austrittsröhrchen und wird in einem Messkolben aufgefangen.

Die zu testenden kreisförmigen ($d = 75 \text{ mm}$) Membranproben wurden aus-

gestanzt und über einen O-Ring durch das Gehäuse in ihrer Position fixiert, so dass sich eine Testfläche von $A = 3,69 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ ergab. Um Einschwingeffekte auszugleichen wurden 20 ml Vorlauf abgewartet, bevor das System als stabil betrachtet wurde und die eigentliche Messung begann. Die elektrischen Leitfähigkeiten von Permeat, Retentat und Vorlauf (σ_P , σ_R und σ_V) wurden mit einem Konduktometer Cond 315i/Tetracon 325 der Firma WTW als Maß für den Salzgehalt ermittelt.

4.3.2 Elektrische Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie sowie 4-Spitzen-Messung

Die Kennwerte der elektrischen Leitfähigkeit der modifizierten Membranen wurden durch zwei Messverfahren ermittelt. Bei Untersuchung der Celluloseacetat-Membranen wurden beide Verfahren angewendet, die Impedanzspektroskopie an Vollproben sowie 4-Spitzen-Gleichstrommessungen an getrockneten Membranen. Die beschichteten Polyamid-Membranen konnten hingegen lediglich mittels 4-Spitzen-Gleichstrommessungen charakterisiert werden. Die Verwendung der verschiedenen Verfahren war durch die Unterschiede der Proben begründet (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Die Herstellung der Vollproben aus den CA-Nanocomposites wurde durch Verdampfen des Lösungsmittels durchgeführt. Hierzu wurden etwa 5 g Gießlösung in ein Aluminiumschälchen mit kreisrunder Bodenfläche ($r = 25 \text{ mm}$) gegeben. Um die Bildung von Hohlräumen möglichst zu vermeiden, musste das Lösungsmittelsystem sehr langsam verdampft werden. Zu diesem Zweck wurden die Proben über einen Zeitraum von 48 Stunden in einem Abzug mit eingeschaltetem Ventilierungssystem belassen. Aus der gebildeten 1 bis 2 mm dicken Scheibe konnten mittels Durchleuchten porenfreie Bereiche bestimmt werden, aus denen $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Stücke ausgeschnitten wurden. Diese quadratischen Proben wurden mit Schleifpapier auf der Ober- und Unterseite abgeschliffen, so dass die Dicke etwa 1 mm betrug. Die Probenherstellung wurde vollendet, indem die ab-

geschliffenen Seiten mit einer Schicht Leitsilber (Acheson DAG 1415) bestrichen wurden, welche als Elektroden dienten.

Für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurde ein am Institut für Materialien in der Elektronik und Optik der TUHH entwickelter Aufbau mit einer Labview-basierten Software verwendet. Der Aufbau bestand aus einer gegen EM-Felder abgeschirmten Testzelle, in welcher die beiden Elektroden kontaktiert wurden. Über eine Hochpräzisionsmessbrücke (Hewlett Packard 4284A) wurden die Messwerte aufgenommen und an den Mess-PC zur Verarbeitung übermittelt. Es wurden je Datenpunkt zwei Proben untersucht und jede Messreihe doppelt ausgeführt. Bei den Messungen wurde der Frequenzbereich von 100 Hz bis 1 MHz untersucht (Wechselspannung 1 V), wobei 10 Messwerte in gleichmäßigem logarithmischem Abstand über den gesamten Frequenzbereich verteilt aufgenommen wurden. Für jeden Messpunkt wurden dabei automatisch von dem Instrument zehn Messungen durchgeführt und gemittelt.

Die Charakterisierung der Oberflächenleitfähigkeit der CA-basierten sowie der modifizierten Polyamid-Membranen verlief weitgehend identisch. Es wurde hierfür ein am Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe aufgebauter 4-Spitzen-Messplatz verwendet. Die aufgenommenen Ströme und Spannungen wurden mit einem Keithley 2602 Multimeter aufgenommen und gemäß Abschnitt 3.2.2 zu den weiteren Berechnungen verwendet.

Die für diese Untersuchungen verwendeten quadratischen ($A = 100 \text{ mm}^2$) Proben wurden mit einer Schere aus den jeweiligen modifizierten Membranen ausgeschnitten. Das Aufbringen eines kleinen Tropfens Leitsilber an den vier zu kontaktierenden Ecken sorgte für einen geringen Übergangswiderstand zwischen Messspitze und Membranoberfläche. Es wurden pro Datenpunkt, welche durch die Aufnahme von fünf abfallenden Spannungen bei angelegten Strömen zwischen 10^{-7} und 10^{-2} A generiert wurden, zwei Proben benutzt. Mittels der Auswertung der im U-I-Diagramm aufgetragenen Daten konnte nach den in Abschnitt 3.2.2 angegebenen Gleichungen die elektrische Oberflächenleitfähigkeit bestimmt werden.

4.3.3 Potentialverteilung auf der Membranoberfläche durch zyklische Voltammetrie

Eine orts aufgelöste Untersuchung der Verteilung des Potentials auf der Oberfläche der modifizierten Membranen wurde mittels zyklischer Voltammetrie (engl.: „Cyclic voltammetry“, CV) in der Abteilung „Verfahrenstechnik der Wertstoffrückgewinnung“ am Institut für Umweltverfahrenstechnik der Universität Bremen durchgeführt. Der Versuchsaufbau erfolgte in einer 2-Elektroden-Anordnung mit der zu untersuchenden Membran als Arbeitselektrode und einem feinmaschigen Stahlgitter als Gegenelektrode. Fünf Ag/AgCl-Elektroden (InLab301 von Mettler Toledo in Elektrolytlösung 9823) wurden als Messelektroden geschaltet. In einem Glasbecken dienten 3 l Leitungswasser ($\sigma = 220 \mu\text{S}/\text{cm}$) als Elektrolyt zwischen den Elektroden. Der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode betrug 20 cm, während vier der Referenzelektroden so dicht wie möglich ($\approx 1 \text{ mm}$) vor der Membranoberfläche fixiert wurden. Die verbleibende fünfte Referenzelektrode diente zur Ermittlung des Potentialabfalls zentral am oberen Ende der Membran in etwa 3 cm Abstand. Die flächige elektrische Kontaktierung der Membran erfolgte mittels einer Edelstahlplatte, welche in einen speziell für diese Tests gebauten Einspannrahmen aus Polymethylmethacrylat integriert wurde. Der Rahmen beschränkte die wirksame Elektrodenoberfläche der Membran auf $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Auf dieser Fläche wurden die Messelektroden in einer Diagonalen zwischen zwei gegenüberliegenden Ecken so angeordnet, dass zwei benachbarte Messorte in X- wie in Y-Richtung 2 cm auseinander lagen. Dabei wurde zu dem Rahmen ein Abstand von 1 cm eingehalten.

Mit einem Mess-PC wurde mit dem Programm EcmWin (Version 2.1.1 von Ingenieurbüro Peter Schrems) über einen Potentiostaten (Potentiostat-Galvanostat Imp83 PC-10 des Herstellers Jaissle) der eingestellte Potentialverlauf auf die Elektroden übertragen. Die Messdaten wurden gleichzeitig über einen A/D-Wandler (Ingenieurbüro Peter Schrems) von der Software aufgenommen. Das Messprogramm bestand aus einer Ermittlung des Ruhepotentials über einen Zeitraum von

30 s und anschließend vier Zyklen, in denen bei einer Rate von 50 und 100 mV/s das Potential der Arbeitselektrode zwischen +5 V und -5 V variiert wurde.

4.3.4 Oberflächenenergie der Membranen durch Kontaktwinkelmessung

Die zur Charakterisierung der Oberflächenenergie verwendeten Membranproben wurden vor der Kontaktwinkelmessung für 48 Stunden in Ultrareinstwasser ($\sigma = 0,056 \mu\text{S}/\text{cm}$) konditioniert. Drei Probenstücke (etwa $2 \times 2 \text{ cm}^2$) wurden pro Membransorte mit einer Schere unter Vermeiden jeglichen Kontakts mit der zu charakterisierenden Oberfläche ausgeschnitten und auf einem Lichtmikroskopie-Glasobjektträger mit der aktiven Schicht nach oben fixiert.

Tabelle 4.2: Oberflächenspannungen (γ^{TOT}) der verwendeten Testflüssigkeiten sowie ihre Aufteilung in disperse (γ^D) und polare (γ^P) Anteile ([271]). Alle Werte in mNm.

	γ^D	γ^P	γ^{TOT}
Ultrareinstwasser	21,8	51,0	72,8
Diiodmethan	50,8	0,0	50,8

Die Kontaktwinkelmessung wurde mit einem Goniometer mit Mehrfachdosiersystem und einer Digitalkamera (OCA 20, DataPhysics Instruments) durchgeführt. Als Testflüssigkeiten wurden Ultrareinstwasser sowie Diiodmethan verwendet, welche die in Tabelle 4.2 genannten Werte für ihre Oberflächenspannungen sowie deren einzelne Anteile besitzen. Je Probe wurden zwei Kontaktwinkelmessungen nach der „Sessile-Drop“-Methode durchgeführt, wozu $1 \mu\text{l}$ Testflüssigkeit durch Heranfahren der Probe vorsichtig auf der selektiven Schicht abgesetzt und ein Abbild mit der Kamera digitalisiert wurde (Beispiel siehe Abbildung 4.4). Durch die Beleuchtung konnte die verwendete Analysesoftware (SCA 20) sowohl die Tropfenkontur als auch die von der Probenoberfläche gebildete Horizontlinie automatisch detektieren. Der Kontaktwinkel wurde von der Software anhand der

digitalisierten Bilder ermittelt und die Oberflächenspannung nach der Methode von Fowkes errechnet.

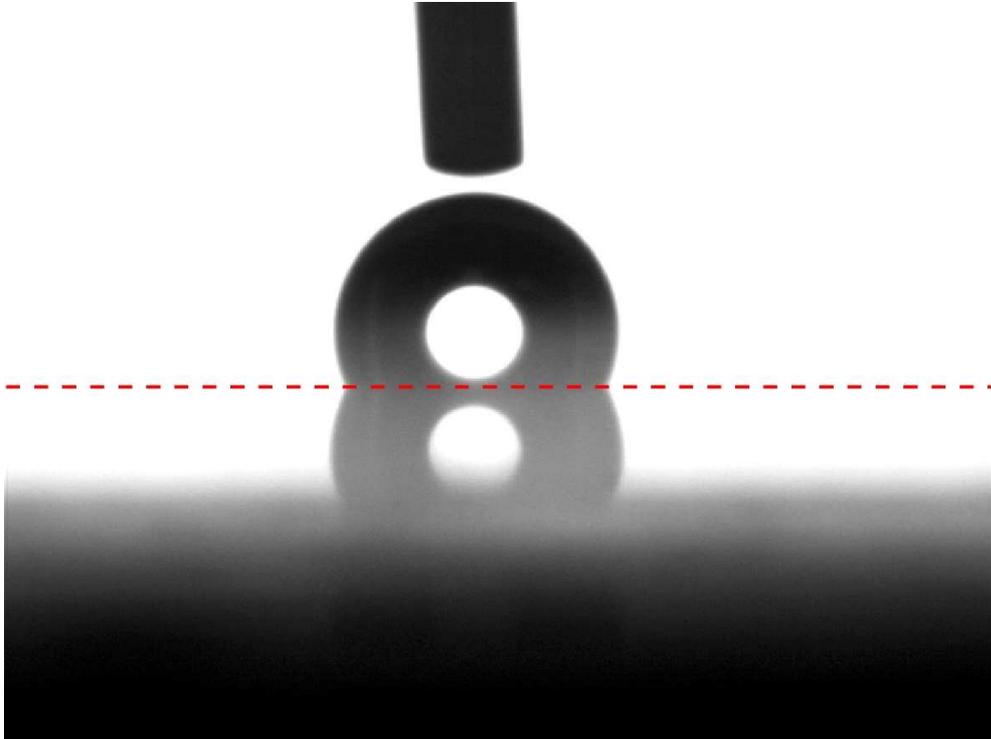


Abbildung 4.4: Beispiel eines mit der Digitalkamera des verwendeten Goniometers aufgenommenen Bilds zur Kontaktwinkelmessung. Der Reinstwassertropfen in der Bildmitte wurde mit dem am oberen Bildrand zu sehendem Dosiersystem abgesetzt und formt mit der zu testenden Oberfläche einen Kontaktwinkel von 120° . Das durch die Beleuchtung von hinten gut erkennbare Spiegelbild des Tropfens auf der Oberfläche ermöglicht es der Software, die Horizontlinie (markiert durch rote Strichpunktlinie) automatisch zu erkennen.

4.3.5 Strukturuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie

Durch das hohe Auflösungsvermögen des Rasterelektronenmikroskops konnten Änderungen in der Struktur der RO-Membranen durch die Modifizierungen in den zwei besonders interessanten Bereichen Querschnittsfläche sowie Oberfläche der trennenden Schicht charakterisiert werden. Die hierfür durchgeführte Pro-

benherstellung unterschied sich deutlich zwischen den Celluloseacetat- und den Polyamidmembranen.

Aufgrund des nötigen Hochvakuums im REM, dürfen die zu untersuchenden Proben keine flüchtigen Substanzen mehr enthalten und werden daher vor dem Mikroskopieren gründlich getrocknet. Generell wurde dies in einem Vakuumofen (VD 23, Binder) bei 60 °C durchgeführt. Bei Umkehrosomosemembranen aus Celluloseacetat führt der Verlust des Wassers aber bekanntermaßen zu einer Strukturänderung, welche auch mit dem Verlust des Salzzückhalts einhergeht [26], weshalb sie zur Strukturanalyse einem speziellen Trocknungsverfahren unterzogen werden mussten. Es wurde gezeigt [272], dass durch Gefriertrocknen das Wasser aus den Membranen entfernt werden kann, wobei diese ihre Trenneigenschaften beibehalten. Dabei muss das Wasser allerdings unter hohen Abkühlraten amorph gefroren werden, da es sonst beim Kristallisieren die Membranstruktur verändert und der Salzzückhalt beeinträchtigt wird. Die geforderte Abkühlrate kann indessen nicht in siedendem Stickstoff erreicht werden, da sich durch das Leydenfrost'sche Phänomen eine thermisch isolierende Schicht aus Stickstoffgas um die Probe herum bildet [273], welche den Wärmeübergang behindert. Aus diesem Grunde wurde flüssiges Pentan nahe dem Gefrierpunkt zum Schockgefrieren benutzt, eine Methode, die bereits erfolgreich zum Gefriertrocknen von CA-Membranen ohne Verlust der Trenneigenschaften verwendet wurde [272].

Die gefrorenen Membranproben wurden in flüssigen Stickstoff überführt und in einem Gefriertrockner (Christ 1102) über einen Zeitraum von 24 Stunden bei einem Absolutdruck von 5 Pa getrocknet. Zur Analyse der Struktur in der Querschnittsfläche der Membranen wurden die getrockneten Proben in flüssigem Stickstoff durch Biegungbelastung spröde gebrochen. Hierfür konnten nur mit einer Rakel hergestellte Membranen verwendet werden, da das im maschinellen Prozess verwendete PolyesterVLies aufgrund seiner flexiblen Faserstruktur nicht gebrochen werden konnte. Proben, von denen Aufnahmen von der selektiven Oberfläche gemacht werden sollten, wurden vorsichtig mit einer Schere auf die Größe von etwa 5 x 5 mm² zurecht geschnitten. Beide Arten der Probekörper wurden durch einen

elektrisch leitfähigen Klebefilm auf Aluminiumprobehaltern (\varnothing 12,5 mm, Plano) befestigt.

Bei den Polyamidmembranen, welche problemlos getrocknet werden können, konnte ein Sprödebruch auch bei tiefen Temperaturen durch Kühlen in flüssigem Stickstoff nicht herbeigeführt werden. Die REM-Analyse der Querschnittsfläche wurde bei diesem Membrantyp ausschließlich zur Ermittlung der Dicke der aufgetragenen Schicht vorgenommen, wobei mit einer frischen Rasierklinge vorsichtig die Membran durchgeschnitten und beim Mikroskopieren darauf geachtet wurde, möglichst unbeeinträchtigte Bereiche zu finden.

Die für REM-Untersuchungen nötige elektrische Leitfähigkeit wurde nicht bei allen Proben respektive nicht in allen Probenbereichen erzielt. Proben von CA-basierten RO-Membranen mit einem Füllgrad kleiner 0,5 Gew.% sowie alle Proben, bei denen die Querschnittsfläche von PA-Umkehrosmosemembranen betrachtet wurde, mussten mit einer Goldschicht (≈ 10 nm) besputtert werden, da sonst Aufladungseffekte eine Untersuchung unmöglich machten.

Das Feldemissions-REM (Leo Gemini 1530) wurde im In-Lens-Modus betrieben. Die Beschleunigungsspannung wurde probenabhängig im Bereich zwischen 1 und 5 kV eingestellt.

4.3.6 Nassabriebsfestigkeit der Beschichtung der PA-Membranen

Ein wichtiger Aspekt der elektrisch leitfähigen Beschichtung der Polyamid-Membranen ist ihr Widerstand gegen Abreiben. Besonders beim Reinigen der Membranoberfläche, beispielsweise durch den Einsatz von Schwämmen, kann die mechanische Belastung zu einem Abreiben der Beschichtung führen. Es wurde daher in Anlehnung an DIN EN ISO 11998 „Bestimmung der Nassabriebsfestigkeit und der Reinigungsfähigkeit von Beschichtungsstoffen“ diese Eigenschaft der Beschichtungen getestet.

Eine Membran mit $10 \times 35 \text{ cm}^2$ Beschichtungsfläche (Masse auf 1 mg genau bestimmt) wurde auf einer Platte mittels eines Rahmens (beide PMMA) fixiert. Vollentsalztes (VE) Wasser wurde auf die Beschichtung eine Minute lang einwirken lassen, bevor ein mit VE-Wasser getränkter Schwamm (Gesamtmasse 4 g) befestigt an einem 135 g schweren PMMA-Halter 200 Mal über eine Hublänge von 30 cm bei einer Geschwindigkeit von 0,1 m/s hin- und herbewegt wurde. Die Bewegung wurde durch ein Steuergerät (Iselautomation IT 116G) gekoppelt an einen Spindel-Mutter-Motor des gleichen Herstellers über ein CNC-Programm bewerkstelligt. Die Gewichtskraft der 139 g Gesamtmasse wirkte dabei über die Schwammfläche ($90 \times 39 \text{ mm}^2$) auf die Beschichtung ein und führte zu einer entsprechenden tangentialen Reibkraft. Nach dem Ende der Beanspruchung wurde die Membran bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und das Endgewicht bestimmt.

4.3.7 Anhefteverhalten von *Staphylococcus warneri* an die potentialbeaufschlagte Membranoberfläche

Der zum Testen der Antifoulingwirkung verwendete Mikroorganismus *Staphylococcus warneri* wurde aus dem tiefgefrorenen Zustand ($-70 \text{ }^\circ\text{C}$) in einer Übernachtskultur in der benötigten Menge gezüchtet. Dies geschah in dem Nährmedium Nr. 53 „Corynebacterium Agar“ der Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH bei $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Zum Entfernen des Nährmediums wurden die Bakterien gewaschen. Mit einer Zentrifuge (Centrifuge 17 RS, Heraeus Separtech) wurden die Mikroorganismen 20 Min. bei 10.000 g in Chargen à 35 ml von dem Nährmedium abgetrennt und in autoklaviertem Leitungswasser resuspendiert (Reagenzglasschüttler REAX control, Heidolph). Nach einem zweiten Zentrifugiervorgang wurden die Bakterien erneut in autoklaviertes Leitungswasser überführt und auf je 35 ml 1,4 ml MOPS-Puffer zur pH-Pufferung hinzugegeben. Zur Auflösung größerer Zellansammlungen wurde eine Ultraschallbehandlung (30 s bei 10 % Leistung, Sonotrode Bandelin Sonoplus HD2200 mit Spitze MS72) durchgeführt. Die so hergestellte Bakteriensuspension wurde mit Hilfe von autoklaviertem Leitungswasser auf die gewünschte Mikroorganismenkonzentration

on verdünnt, welche mit Hilfe eines UV-Vis Spektrophotometers (Varian Cary 50 Bio, $\lambda = 600 \text{ nm}$) anhand einer zuvor erstellten Kalibrierkurve überprüft wurde.

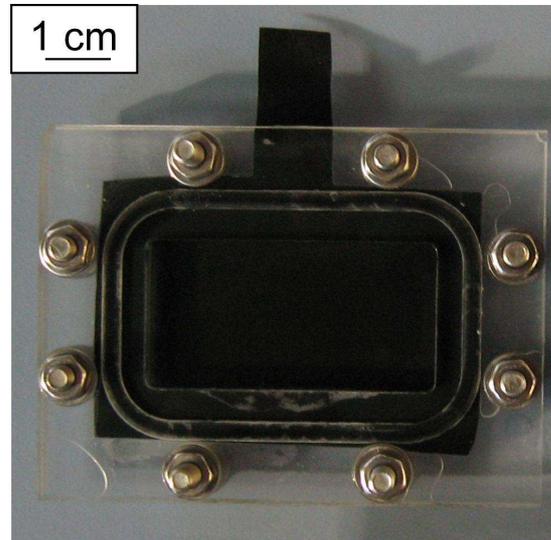


Abbildung 4.5: Probe einer CA-RO-Membran mit 15 Gew.% MWCNT eingespannt in einem PMMA-Rahmen zur Durchführung von Anheftungstests mit *Staphylococcus warneri*.

Die zu testende Membran wurde mit einer Schere so ausgeschnitten, dass sich ein Rechteck $60 \times 42 \text{ mm}^2$ ergab, an dem ein etwa 1 cm breiter und 3 cm langer Streifen zur späteren Kontaktierung vorhanden war. Um gezielt eine definierte Oberfläche ($A = 1712 \text{ mm}^2$) mit der Bakteriensuspension interagieren zu lassen, wurde die Membranprobe in einen PMMA-Rahmen eingespannt. Eine so vorbereitete Probe ist in Abbildung 4.5 zu sehen.

Die Membranproben wurden in einem vor jedem Versuch desinfizierten Kunststoffbehälter (Grundfläche $13,9 \times 9,9 \text{ cm}^2$) mit der Bakteriensuspension in Kontakt gebracht. Wie in Abbildung 4.6 in dem linken Bild zu sehen, wurde eine Probe (a), an die ein elektrisches Potential angelegt werden sollte, gegenüber von einer identischen Blindprobe (b) mit etwa 10 cm Abstand in dem Versuchsbehälter platziert. Mit einem Magnetrührer (c) wurde für eine gute Durchmischung der Bakteriensuspension gesorgt, ein Platindraht (d) mit einem Abstand von 6,5 cm zur Probenoberfläche wurde als Gegenelektrode verwendet.

Der so vorbereitete Versuchsaufbau wurde mit einem Deckel versehen in ei-

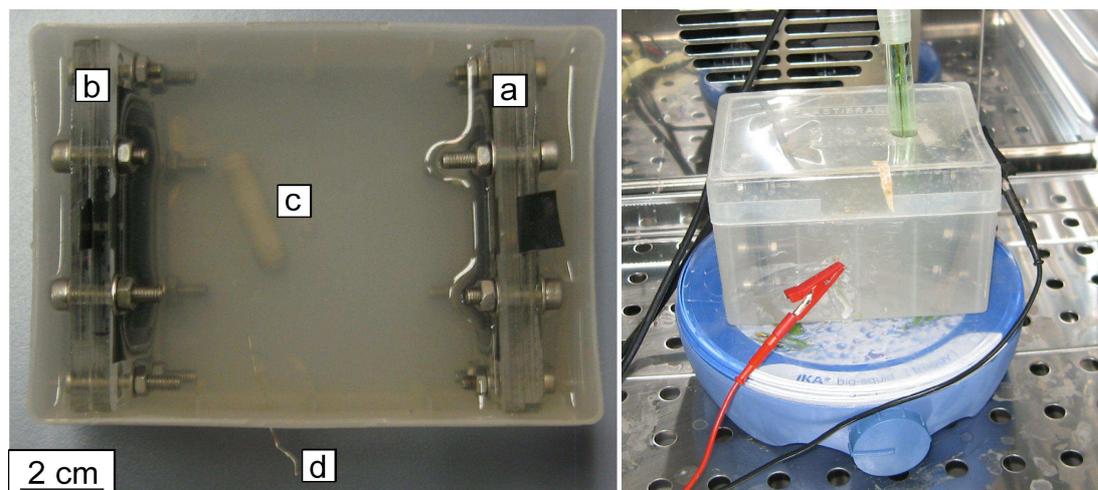


Abbildung 4.6: Versuchsanordnung bei den Anheftungstests mit *Staphylococcus warneri*. Linkes Bild: Aufsicht des Versuchsbehälters mit a: Mit elektrischem Potential beaufschlagte Membranprobe, b: Identische Blindprobe, c: Magnetrührer, d: Gegenelektrode (Platindraht). Rechts: Seitensicht desselben Behälters im Brutschrank auf einem Magnetrührer. In den Deckel festgeklemmt ist die Ag/AgCl-Referenzelektrode.

nem Brutschrank (Mettmert IPP 400) bei 37 °C für die gewünschte Dauer belassen. Wie in dem rechten Bild in Abbildung 4.6 zu sehen, wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (LL ISE Reference, Metrohm) in dem Deckel befestigt, so dass ihre Messspitze mittig in 1 cm Abstand vor der als Arbeitselektrode geschalteten Membran positioniert war. Über die ebenfalls sichtbaren Kabel wurden die drei Elektroden mit dem Potentiostaten (Wenking Potentiostat Modell STP 84, Bank Elektronik) verbunden.

Zur Untersuchung des Einflusses des Spannungsverlaufs auf die Bakterienanheftung wurden die im U-t-Diagramm in Abbildung 4.7 dargestellten Potentiale bei der Arbeitselektrode angelegt. Diese bestanden zum einen aus einer konstanten Spannung von +2 V (grüne Kurve mit quadratischen Symbolen) oder -2 V (blaue Kurve mit Dreiecksymbolen), zum anderen aus zeitlich variablen Potentialen. Eine Dreiecksspannung (schwarze durchgehende Linie) mit der Frequenz 1 Hz und den Umkehrpotentialen ± 1 V wurde dem Potentiostaten mit Hilfe eines Signalgenerators (Wenking VSG 83, Bank Elektronik) vorgegeben. Ein anderer Ansatz verfolgte den von Matsunaga *et al.* [116] erfolgreich zum Verhindern

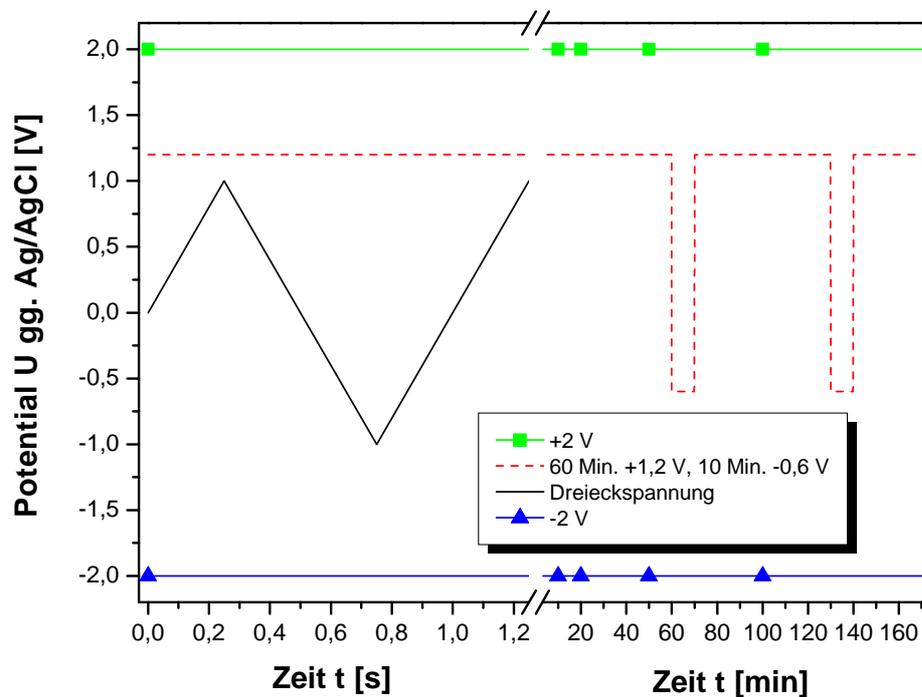


Abbildung 4.7: Zur Untersuchung des Einflusses des Potentialverlaufs auf die Bakterienbelegung der Membranoberfläche geschaltete Spannungen der Arbeitselektrode gegenüber Ag/AgCl.

von Biofouling verwendeten Potentialverlauf von 60 Min. +1,2 V im Wechsel mit 10 Min. -0,6 V (rote gestrichelte Linie). Dieser Potentialverlauf wurde mit einem speziell hierfür hergestellten Schaltrelais erzeugt, welches zwei mit einer Spannungsquelle (Typ NGT 25, Rohde & Schwarz) generierte Potentiale dem Potentiostaten im zeitlichen Wechsel vorgab.

Weitere durchgeführte Testreihen untersuchten den Einfluss von:

- der **Testdauer**: Ein konstantes Potential von +2 V wurde vorgegeben und der Test nach 2, 4 und 23 h angebrochen. Die optische Dichte (OD) war auf 1,5 eingestellt.
- der **Membranleitfähigkeit**: Membranen mit unterschiedlich hoher elek-

trischer Leitfähigkeit wurden für 23 h mit +2 V konstantem Potential beaufschlagt (OD = 1,5).

Am Ende der Testdauer wurden die Membranproben aus der Einspannung gelöst und kurz vorsichtig in autoklaviertes Leitungswasser getaucht. Die dabei auftretenden Scherkräfte lösten nicht angeheftete Biomasse, die nicht in die Untersuchung einbezogen werden sollte, von der Membranoberfläche ab. Da besonders die Celluloseacetatmembranen bei der Betrachtung im Epifluoreszenzmikroskop eine starke grüne Eigenfluoreszenz aufwiesen, konnte die Gesamtzellzahl nicht direkt auf der Oberfläche der Proben ausgewertet werden. Der Biofilm wurde daher mittels Ultraschall von der Probe in steriltfiltriertes Leitungswasser überführt. Hierzu wurden 20 ml steriltfiltrierte wässrige Tetranatriumpyrophosphatlösung (0,2 Gew.%) auf die belegten Membranen auf einem Schütteltisch für 30 min einwirken lassen. Diese Behandlung verringert die Adhäsionskräfte der Bakterien (respektive der EPS) an Oberflächen und wird beispielsweise zur Suspendierung von Mikroorganismen aus Boden- und Sedimentproben angewandt [274, 275]. Durch eine kurze Ultraschallbehandlung (30 s bei 10 % Intensität, Bandelin Sonoplus HD2200 mit Spitze MS72) wurden die Zellen abgelöst und ein Wiederanheften durch sofortiges Entfernen der Probe aus der Suspension verhindert. In Abbildung 4.8 ist anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen zu sehen, dass dieses Verfahren eine gute ablösende Wirkung auf die angehefteten Mikroorganismen zeigte. Während die unbehandelte Membran weite Bereiche starker Bakterienbelegung aufwies, konnte nach der Ultraschallbehandlung nur vereinzelt eine geringe Anzahl an Bakterien auf der Membranoberfläche gefunden werden.

Ein Teil der Suspension wurde mit Formalinlösung (2 Vol.%) für die Auswertung der Gesamtzellzahl mittels Epifluoreszenzmikroskopie fixiert und gekühlt (6 °C) gelagert. Die Bestimmung der Lebendzellzahl erfolgte direkt im Anschluss an die Suspensionsherstellung, um einen Einfluss durch zwischenzeitliche Zellvermehrung klein zu halten. Hierbei wurden zuerst dekadische Verdünnungsstufen bis 10^5 hergestellt. Von diesen wurden mit einem für jede Probe frisch sterilisierten Drigalskispatel 100 μ l auf eine dünne Nährbodenschicht in einer Petrischale

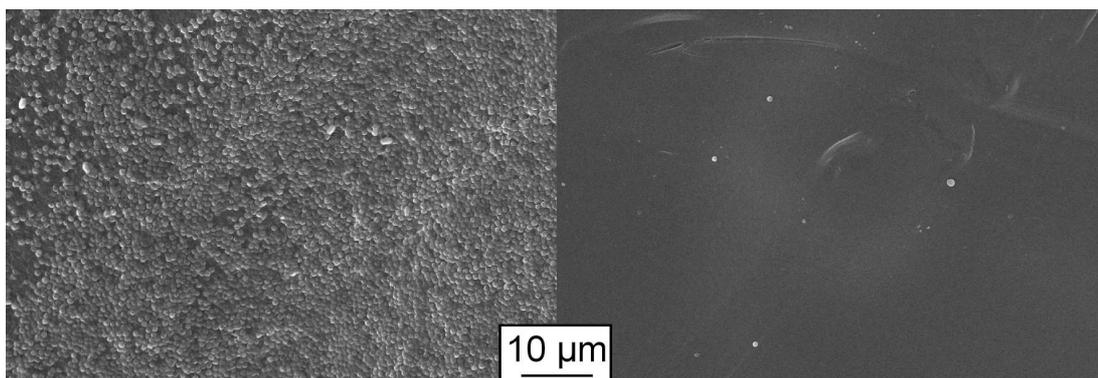


Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen von Celluloseacetat-RO-Membranen, welche 45 h in einer Bakteriensuspension aus *Staphylococcus warneri* gelegen haben. Links: Unbehandelter Zustand, rechts: Nach der Ultraschallbehandlung zur Ablösung der Bakterien zur Ermittlung der Gesamtzellzahl und der Anzahl der KBE.

(Roth, \varnothing 85 mm) ausgestrichen. Dabei wurde mit den Suspensionen niedrigster Konzentration begonnen und jede Probe 4fach bestimmt. Nach dem Eintrocknen wurde die Agarplatte mit Parafilm versiegelt und 24 h bei 37 °C inkubiert. Die KBE wurden dann gemäß Abschnitt 3.2.7 bestimmt.

Zur Ermittlung der Gesamtzellenzahl durch Epifluoreszenzmikroskopie wurden die fixierten Bakterien auf geschwärzte Polycarbonatfilter (0,2 µm, Whatman) durch Unterdruckfiltration verbracht. Um einen guten Kompromiss zwischen Belegung und auszählender Gesichtsfelder zu schaffen, wurden die Proben mit sterilfiltriertem Leitungswasser um den Faktor 10^3 verdünnt. Eine anschließende kurze Ultraschallbehandlung (30 s bei 10 % Intensität) diente zur homogenen Verteilung der Zellen sowie zum Aufbrechen von Zellverbänden. 10 ml der so verdünnten Suspension (d.h. 10 µl in der ursprünglichen Konzentration) wurden auf eine wirksame Filteroberfläche von 306,45 mm² gebracht, wobei durch mehrfaches Nachspülen mit sterilfiltriertem Leitungswasser dafür gesorgt wurde, dass auch die an den Gefäßwänden adsorbierten Mikroorganismen auf den Filter übertragen wurden.

Die Anfärbung erfolgte mittels einer Lösung von 0,1 Gew.% Acridinorange, die mit 2 Gew.% Formalin gegen biologischen Befall geschützt wurde. Die AO-Lösung wurde direkt vor der Verwendung durch einen 0,45 µm-Spritzenfilter von Parti-

keln gereinigt und anschließend auf die Oberfläche der auszuzählenden PC-Filter aufgetragen und im Dunkeln über einen Zeitraum von 8 Min. einwirken lassen. Die Gesamtzellzahl wurde dann an einem Auflichtmikroskop Leitz Dialux 20 mit einem Ölimmersionsobjektiv (63fache Vergrößerung) und einem Okular (10fache Vergrößerung) mit Okularnetzmikrometer durch Auszählen von 20 Gesichtsfeldern mit je mindestens 20 Zellen ermittelt. Dabei wurden immer dieselben vorher festgelegten Quadranten des Okularnetzes einbezogen und, mittels Abfahren eines bestimmten Musters, die verschiedenen Filterzonen berücksichtigt. Durch die Eichung der Fläche eines Quadranten im Okularnetzmikrometer mit einem Maßstab konnte über die Hochrechnung der Zellenbelegung der gesamten Filterfläche unter Einbeziehen der 1.000fachen Verdünnung die Zellkonzentration der ursprünglichen 20 ml Suspension ausgerechnet werden. Die daraus resultierende Gesamtzellenzahl konnte dann auf die untersuchte Membranoberfläche bezogen werden.

Ein weiteres im Rahmen der Untersuchung des Anhefteverhaltens von *Staphylococcus warneri* durchgeführtes Experiment war die Evaluierung der Reaktion der suspendierten Mikroorganismen auf ein angelegtes konstantes elektrisches Feld. Hierzu wurde eine Übernachtskultur des Bakteriums gemäß der in diesem Abschnitt bereits geschilderten Verfahrensweise angesetzt und gewaschen. Die Zellzahl wurde durch Verdünnen der Bakteriensuspension mit sterilem Leitungswasser auf eine OD von 1,5 eingestellt, was einer Zellzahl von $7,5 \cdot 10^8 \text{ ml}^{-1}$ entspricht. Ein Tropfen dieser Zellsuspension wurde direkt im Anschluss mit einer Pasteurpipette so auf einen mit Elektroden versehenen Objektträger gegeben, dass die Suspension den Spalt zwischen den Elektroden vollständig benetzte. Der Abstand der aufgedampften Goldelektroden betrug $80 \mu\text{m}$. Durch Verwendung von Glasplättchen als Abstandshalter und eines darauf aufliegenden Objektträgers wurde das Abdampfen des Wassers verhindert sowie die Höhe des untersuchten Volumens auf etwa 0,1 mm begrenzt.

Die so vorbereitete Probe wurde dann umgehend in ein Lichtmikroskop eingesetzt und die Vergrößerung so eingestellt, dass der Spalt das Blickfeld ausfüllte

und die Ränder der beiden Elektroden gerade noch sichtbar waren. Nach dem Fokussieren auf eine Ebene etwa in der Mitte zwischen den beiden begrenzenden Objektträgern wurde mit einer Laborspannungsquelle (Typ NGT 25, Rohde & Schwarz) ein Potential angelegt. Die Bewegung der sich dunkel abhebenden Bakterien als Reaktion darauf wurde betrachtet und mit einem Kamerasystem erfasst und digitalisiert. Die Spannung des Potentials wurde auf 1 V begrenzt, um die Gasbildung durch eine einsetzende Elektrolysereaktion zu vermeiden.

Kapitel 5

Membranen auf der Basis von Celluloseacetat

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der an CA-basierten Umkehrosomemembranen durchgeführten Untersuchungen dargestellt und diskutiert.

5.1 Salzurückhalt und Durchfluss

Die funktionalen Eigenschaften der Membran sollten durch eine Modifizierung nicht beeinträchtigt werden, d.h. ihre Trenneigenschaften sollten nach Möglichkeit erhalten bleiben oder verbessert werden. Allerdings ist offensichtlich, dass ein steigender Füllgrad des Membranpolymers mit Carbon Nanotubes aufgrund der nicht vorhandenen Semipermeabilität dieser Partikel einen Einfluss auf Fluss und Salzurückhalt haben muss. Die Abhängigkeit der Membranperformance von dem Füllstoffgehalt wurde durch Umkehrosometests im Dead-End-Modul charakterisiert.

In diesem Zusammenhang ergab sich die Fragestellung, wie die CNT in dem Polymer dispergiert werden sollten. Wie in Kapitel 2 dargestellt, stehen einige Möglichkeiten zur homogenen Verteilung von Carbon Nanotubes in polymeren

Matrizes zur Verfügung. Für die industrielle Anwendung, welche bei der Modifikation nicht aus den Augen verloren werden sollte, beinhaltet allerdings jede dieser Methoden den Einsatz von Scherkräften. Diese können bekanntermaßen das Polymer verändern, beispielsweise durch die Verkürzung der Kettenlänge, was wiederum Auswirkungen auf die Membraneigenschaften haben kann. Es wurden deshalb im Vorfeld die Leistungsdaten der CA-Membranen in Abhängigkeit von der Stärke einer Scherbehandlung untersucht.

5.1.1 Einfluss der Scherbehandlung

Die wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben hergestellten Proben unterschiedlicher Scherbehandlung zeigten die in Abbildung 5.1 dargestellten Kennwerte. Hier sind sowohl Salzzückhalt R (offene Symbole) als auch Volumenfluss J_v (gefüllte Symbole) als Funktion der Scherrate (durchgehende Linie mit Quadraten) und Scherdauer (gepunktete Linie und Dreiecke) aufgetragen. Während bei J_v mit steigender Scherung ein leichter Anstieg zu verzeichnen ist, folgt der Salzzückhalt einem entgegengesetzten Trend. Dieses konträre Verhalten von J_v und R ist nicht ungewöhnlich bei CA-Umkehrosmosemembranen und kann beispielsweise auch beim Tempern im Herstellungsprozess beobachtet werden, wo eine Steigerung im Salzzückhalt durch einen Rückgang im Volumenfluss „erkauft“ wird [276, 277].

Auch bei den gescherten Membranen konnte der Salzzückhalt durch eine Wärmebehandlung im Wasserbad wiederhergestellt werden, dabei sank J_v aber bis zu 50 % unter den Wert der Referenzmembran, was auf einen irreversiblen Einfluss der Scherbehandlung hinweist. Im Gegensatz zum Tempervorgang, bei dem R und J_v eine exponentielle Abhängigkeit aufweisen [278], scheint die Scherung auf beide Größen einen linearen Einfluss zu haben. Am deutlichsten wird dies bei $R(\gamma')$, wo sich ein Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,995 für einen linearen Fit ergibt, aber selbst der am ungenauesten durch eine Gerade beschreibbare Zusammenhang $J_v(\gamma')$ weist noch ein R^2 von 0,767 auf.

Es konnte anhand von REM-Untersuchungen des Querschnitts der Membra-

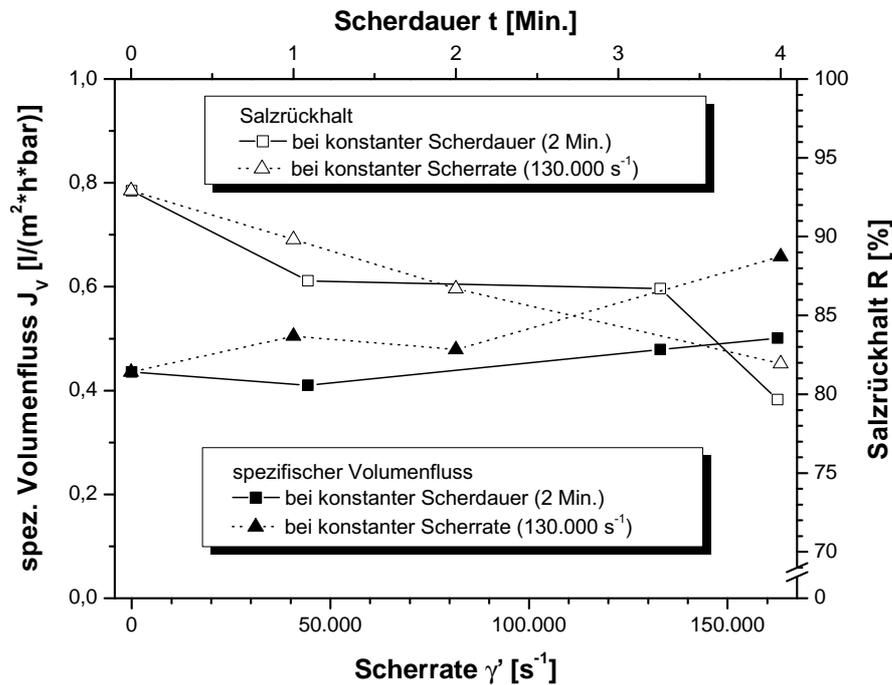


Abbildung 5.1: Spezifischer Volumenfluss und Salzzückhalt der CA-RO-Membranen in Abhängigkeit von dem Grad der Scherbehandlung. Die gefüllten Symbole zeigen den Verlauf des Volumenflusses, die offenen den des Salzzückhalts. Die Verbindungslinien sind lineare Interpolationen zwischen den Messpunkten und aus optischen Gründen eingefügt (durchgezogen: 2 Min. Scherdauer; gepunktet: Scherrate $130.000 s^{-1}$).

nen kein Einfluss der Scherbehandlung auf den strukturellen Aufbau oder die Dicke der selektiven Schicht erkannt werden. Die Charakterisierung der Mikrostruktur mittels Differenzkalorimetrie und Röntgendiffraktometrie zeigte einen Wechsel in der dominanten Kristallstruktur, welcher aber von der Intensität der Scherung unabhängig war und somit auch nicht zur Erklärung des linearen Zusammenhangs zwischen Schergrad und den Membraneigenschaften herangezogen werden konnte. Mittels Größenausschlusschromatographie konnte allerdings gezeigt werden, dass mit steigender Scherintensität eine zunehmende Änderung der Molekulargewichtsverteilung einherging. Es wurde festgestellt, dass die Kettenmoleküle mit dem höchsten Molekulargewicht verkürzt wurden, was zu einem erhöhten freien Volumen durch die zusätzlich eingebrachten Kettenenden führte. Das Verhältnis

der vom freien Volumen abhängigen Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser zu hydratisierten Salzionen wurde dadurch zugunsten letzterer verschoben, wodurch sich R verringerte.

Für den Dispergiervorgang der Carbon Nanotubes in Celluloseacetat bedeutet dieses Ergebnis, dass nur so viel Scherenergie wie nötig verwendet werden sollte. Eine Scherdauer von 2 Min. bei einer Scherrate von 130.000 s^{-1} (180 Umdrehungen pro Minute bei dem in dieser Arbeit verwendeten Dreiwalzwerk) führt z.B. lediglich zu einer Abnahme des Salzurückhalts von 93 % auf 90 %. Eine Optimierung der Prozessparameter oder eine andere Dispergiermethode könnten diesen Wert allerdings noch verbessern. Letzendlich ist im Einzelfall abzuwägen, in wie weit ein Rückgang des Salzurückhalts tolerierbar ist.

5.1.2 Einfluss der CNT

Die ermittelten Leistungsdaten der mit MWCNT modifizierten CA–RO–Membranen sowie der ebenfalls gescherten aber ungefüllten Referenz sind als Funktion des Füllgrades in Abbildung 5.2 dargestellt. J_v wird hier durch gefüllte, R durch offene Symbole repräsentiert. Die Tendenz beider Kennwerte mit steigendem Füllgrad ähnelt jener für steigende Scherintensität beobachteten (vgl. Abbildung 5.1): Während der Salzurückhalt sinkt, wächst der Volumenfluss. Es scheint wieder ein in etwa linearer Zusammenhang zu bestehen, J_v weist jedoch einen verstärkten Anstieg ab 10 Gew.% MWCNT auf.

Ein anderes Verhalten lässt sich bei niedrigen CNT–Gehalten erkennen. Der eingefügte Graph in Abbildung 5.2 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des markierten Bereichs für Füllgrade bis 1 Gew.%. Hier verlaufen die Leistungsdaten in etwa konstant, d.h. die hinzugefügten CNT haben keinen erkennbaren Einfluss auf den Salzurückhalt oder den Volumenfluss. Eine wahrscheinliche Erklärung für das Auftreten dieser zwei Bereiche mit unterschiedlicher Abhängigkeit der Leistungsdaten vom CNT–Füllgrad sind von den Nanopartikeln verursachte Fehlstellen in der semipermeablen Schicht. Bei Verbundwerkstoffen aus kleinen Partikeln in po-

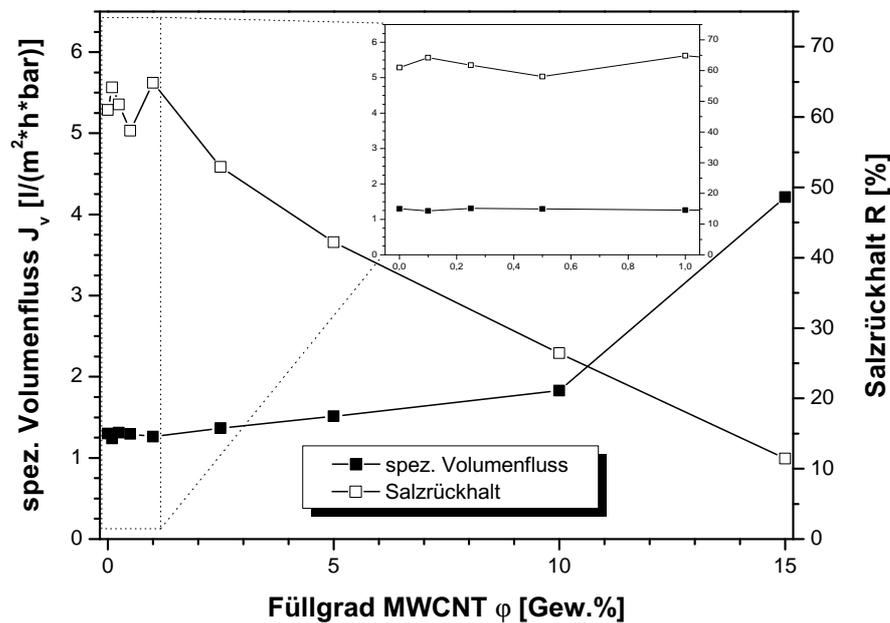


Abbildung 5.2: Leistungsdaten der CA-basierten RO-Membranen als Funktion des CNT-Anteils (R : offene Symbole; J_v : gefüllte Symbole). Die eingefügte Grafik zeigt eine vergrößerte Darstellung des Verlaufs in dem markierten Bereich bis 1 Gew.% CNT-Gehalt bei gleicher Skalierung der beiden Ordinaten.

lymerer Matrix kommt es an den Grenzflächen Composite-Umgebungsmedium, beispielsweise den Außenflächen eines Probekörpers, zur Ausbildung einer einige $10 \mu m$ dicken Schicht, die aus reinem Polymer besteht [279]. Im vorliegenden Fall der gefüllten CA-Membran scheint dieses „Skin-Effect“ genannte Phänomen bis zu einem CNT-Gehalt zwischen 1 und 2,5 Gew.% aufzutreten und somit ein Durchstoßen der selektiven Schicht durch die Partikel zu verhindern. Bei einem weiteren Erhöhen des Nanopartikelanteils kommt es dann zu dem Auftreten erster CNT-verursachter Fehlstellen, deren Bildungswahrscheinlichkeit ab dann in einem linearen Zusammenhang mit dem Füllstoffanteil steigen.

5.2 Strukturuntersuchungen

Weiteren Aufschluss zu den Ergebnissen der Umkehrosometests haben die Strukturuntersuchungen an den Membranen mittels Rasterelektronenmikroskopie gegeben. In Abbildung 5.3 ist eine repräsentative REM-Aufnahme des Querschnitts einer ungefüllten CA-RO-Membran dargestellt. Von oben nach unten sind die Druckseite, die selektive Schicht, die offenporige Stützstruktur sowie ganz unten die Permeatseite zu sehen. Mit dem Pfeil ist eine dünne Schicht niedrigeren Porenvolumens markiert, welche unregelmäßig beobachtet werden konnte. Sie ist in etwa 5 μm dick und erstreckt sich über einige 100 μm direkt unterhalb der selektiven Schicht. Dieses von Kesting „Übergangsschicht“ genannte Phänomen beruht auf Konzentrationsschwankungen in der Gießlösung während des Herstellungsprozesses und scheint nicht vermeidbar zu sein [280].

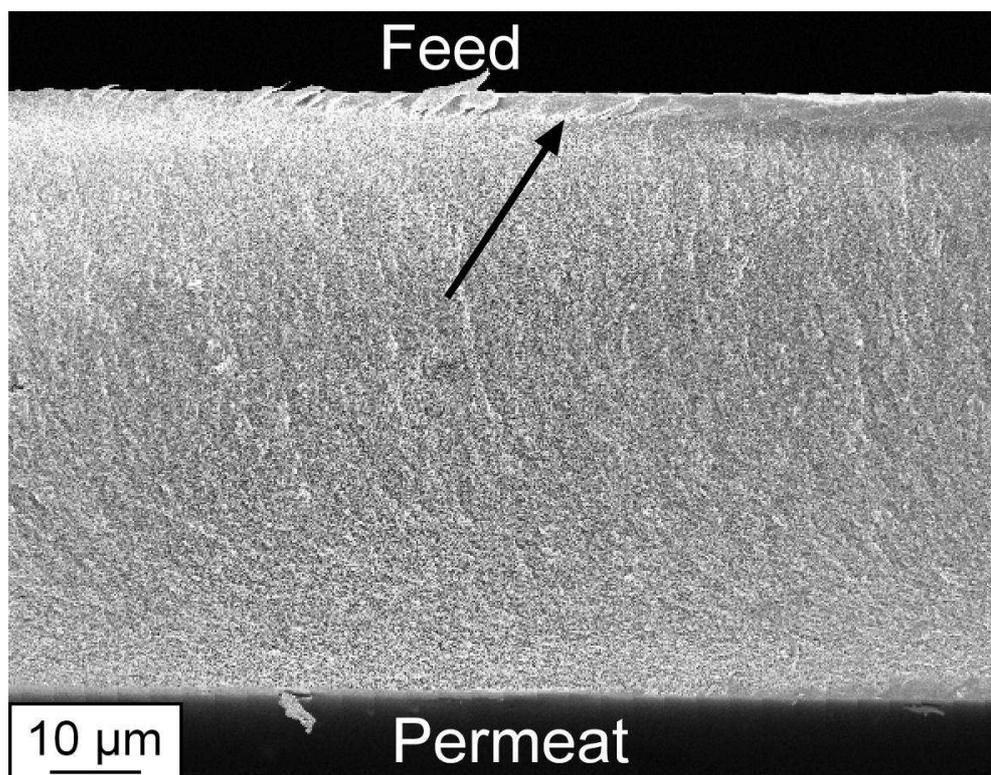


Abbildung 5.3: Repräsentative REM-Aufnahme des Querschnitts einer unmodifizierten Celluloseacetat-Umkehrosomemembran. Die selektive Schicht befindet sich oben. Der Pfeil markiert die unregelmäßig auftretende Übergangsschicht.

In der REM-Aufnahme in Abbildung 5.4 ist eine starke Vergrößerung der

Feed-Seite einer unmodifizierten CA-Membran zu sehen. Mit einem Pfeil markiert ist die eigentliche selektive Haut der Membran, deren Dicke im Bereich von wenigen 10 bis 100 nm liegt. Direkt unter ihr schließt sich die bereits erwähnte Übergangsschicht an. Ihre ausgeprägte Grenze zur darunterliegenden Stützschrift mit höherem Porenvolumen ist durch die rote gestrichelte Linie gekennzeichnet.

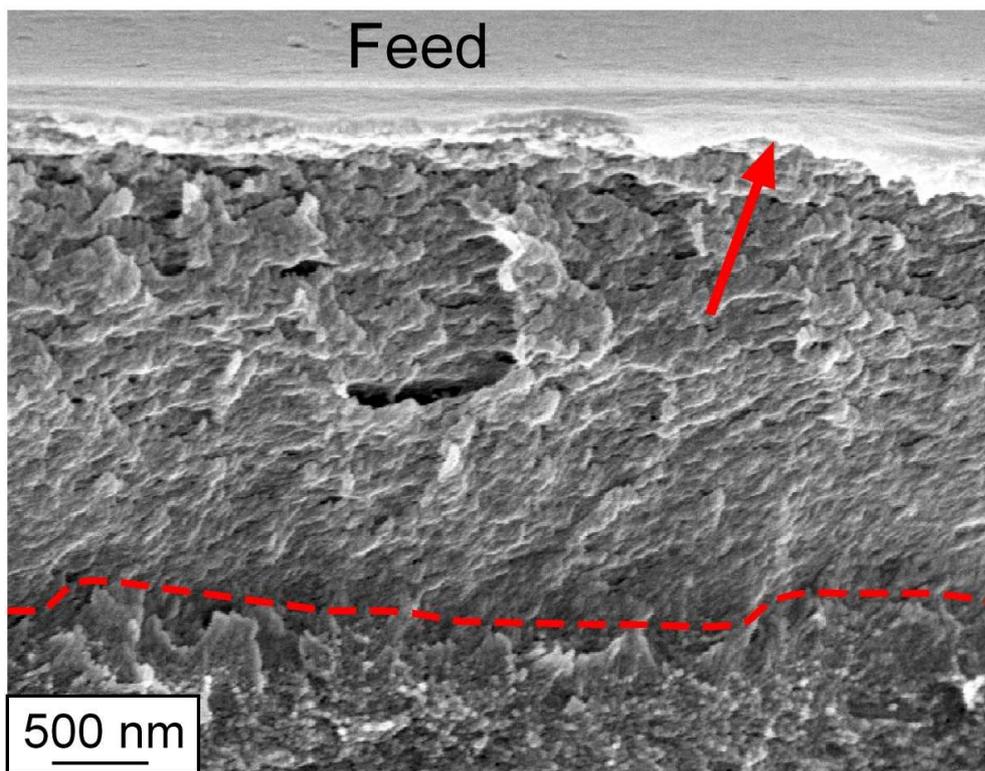


Abbildung 5.4: Repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahme hoher Vergrößerung der Feed-Seite einer unmodifizierten CA-RO-Membran mit der nur einige 10 bis 100 nm dicken selektiven Schicht (Pfeil) sowie einer darunterliegenden Übergangsschicht, deren Abschluss durch die gestrichelte rote Linie markiert ist.

Der asymmetrische Charakter der Membran ist nicht so stark ausgeprägt wie in dem in Abbildung 3.4 in Abschnitt 3.1.3 gezeigten Beispiel einer PA-Membran, wird aber deutlich bei der Betrachtung der Permeat-Seite der Membran. Eine REM-Aufnahme von hoher Vergrößerung dieses Bereichs ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die hier sichtbare Porosität und Porengrößenverteilung bleibt fast über den gesamten Membranquerschnitt konstant und verdichtet sich erst nahe der Druckseite sichtbar. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich auch auf der Niederdruckseite der Membran eine Haut an der Grenzschicht zum Glassubstrat gebildet

hat. Durch ihre poröse Oberfläche ist sie aber gut von der selektiven Schicht zu unterscheiden. Die Stützschrift selber scheint aus vielen einzelnen kugelförmigen Polymerpartikeln zu bestehen, welche miteinander verklebt sind und in ihren Durchmessern im Bereich 10 – 100 nm liegen. Es könnte sich hierbei um die bei der Membranformierung entstehenden globularen Strukturen handeln, wie sie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben worden sind.

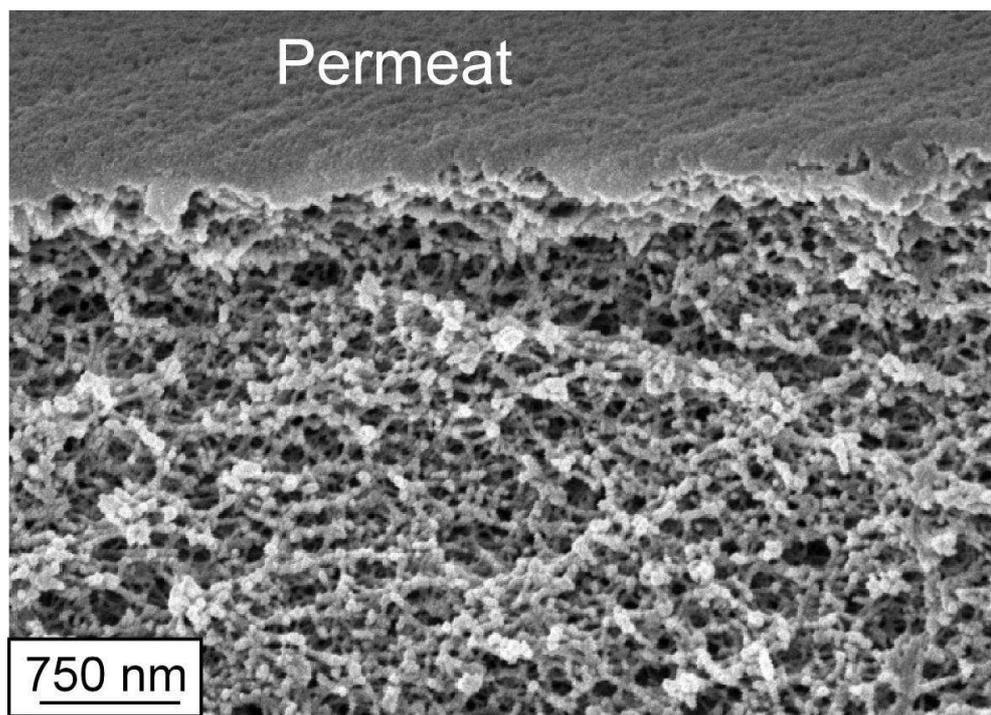


Abbildung 5.5: Repräsentative REM-Aufnahme hoher Vergrößerung von der Niederdruckseite einer unmodifizierten CA-Umkehrosmosemembran mit der die poröse Stützschrift abschließenden Haut.

In der REM-Aufnahme in Abbildung 5.6 ist die Stützschrift einer mit 1 Gew.% MWCNT modifizierten CA-RO-Membran dargestellt. Durch ovale Umrandungen markiert sind die Positionen von Nanotubes. In erster Linie fällt auf, dass in Anbetracht des bereits recht hohen Füllgrads sehr wenige CNT zu erkennen sind. Vergleicht man REM-Aufnahmen mit nur 0,5 Gew.% MWCNT in Polypropylen [281] oder Epoxidharz [282] mit denen modifizierter CA-Membranen, so scheint die Anzahl der Nanopartikel pro Flächeneinheit dort bei weitem größer zu sein. Eine mögliche Begründung für diesen Unterschied wäre eine weitaus schlechtere Dispersionsgüte der CNT in der Membran, da sie in diesem Fall zum

größten Teil in Agglomeraten vorlägen und nicht in der Matrix verteilt zu finden wären. Diese wurden zwar auch beobachtet, es fällt aber auf, dass die in Abbildung 5.6 erkennbaren CNT einen sehr großen Durchmesser von 40 nm (CNT ganz links) bis etwa 100 nm (CNT in der Mitte) haben und somit alle oberhalb des ermittelten mittleren Durchmessers von 33 nm liegen (vgl. Abschnitt 3.1.4). Zwar ist eine genaue Durchmesserermittlung mittels REM in diesem Größenbereich nicht direkt möglich [263] und die CNT könnten darüber hinaus mit einer dünnen Polymerschicht belegt sein, die wahrscheinlichste Erklärung für die geringe Menge Nanotubes in der Stützschrift ist dennoch, dass man einen Großteil einfach übersieht. Zum einen ist die poröse Struktur nicht förderlich zum Auffinden dünner CNT, zum anderen bildet sich auch kein hoher Kontrast zwischen Polymer und Nanopartikel, was an dem aufgrund der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit notwendigen aufgesputterten Gold liegt. Bei unbesputterten Proben bildet sich ein größerer Kontrast aufgrund der unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit aus (vgl. Abschnitt 3.2.5).

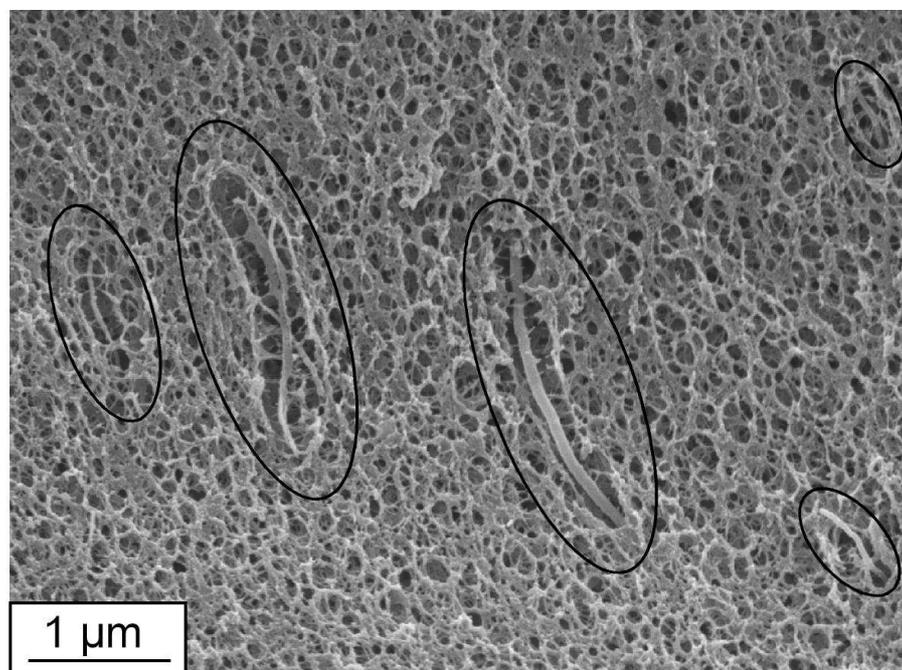


Abbildung 5.6: REM-Aufnahme der porösen Stützschrift einer CA-RO-Membran mit 1 Gew.% MWCNT. Markiert sind fünf erkennbare CNT.

Abgesehen von der Partikelanzahl fällt auf, dass die poröse Struktur zum

Großteil von den CNT unbeeinträchtigt zu sein scheint. Lediglich in der Nähe der großen MWCNT bildet sich ein Freiraum aus, welcher etwas größer als der sich sonst einstellende Porendurchmesser ist. Dieser Freiraum wird von vereinzelt Stegen aus Polymer überbrückt, welche die CNT in Position halten. Anscheinend wirken die Nanotubes mit ihrer unpolaren Oberfläche als Keime, an denen das Polymer bevorzugt ausfällt/sich anlagert. Bei genauerem Betrachten des oberen Teils des zweiten Nanotube von links sieht man eine sehr unregelmäßige Verdickung der Struktur, welche auf eine Polymerschicht schließen lässt, was diese Annahme bestärkt.

Weiterhin existiert eine bevorzugte Orientierung der CNT-Achsen, verdeutlicht durch die Ausrichtung der ovalen Markierungen. Diese ist auch für die MWCNT in dem in Abbildung 5.7 dargestellten Querschnitt einer CA-Membran mit 2,5 Gew.% CNT-Füllgrad zu erkennen. Die Längsachsen der Nanotubes sind hier bevorzugt planparallel zur selektiven Außenhaut der Membran orientiert. Ob diese Ausrichtung durch die bei der Herstellung auftretende Scherung hervorgerufen wird oder anders begründet ist, konnte nicht geklärt werden. Auch ist nicht nachweisbar, dass die Orientierungsrichtung der CNT in Abbildung 5.6 auch planparallel zur Außenhaut ist, es wird jedoch angenommen.

Des Weiteren sind besondere Strukturen auf der Oberseite der Membran zu erkennen, welche in Abbildung 5.7 mit nummerierten Pfeilen gekennzeichnet sind. Pfeil 1 zeigt auf eine hügelartige Wölbung, Pfeil 2 auf eine längliche Struktur und Pfeil 3 auf einen hellen Punkt. Diese drei Auffälligkeiten könnten alle ihren Ursprung in Carbon Nanotubes haben. Nummer 1 ist vermutlich ein Agglomerat von CNT, welches sich direkt unter der selektiven Haut befindet. Struktur Nummer 2 ist fadenartig und fällt von seinem Durchmesser her in den Bereich der übrigen sichtbaren CNT. Geht man davon aus, dass es sich um ein CNT handelt, welches dicht unterhalb der trennenden Haut verläuft, dann könnte der helle Punkt (Pfeil 3) sein Ende darstellen und der sehr ähnliche Punkt direkt rechts daneben eventuell das eines anderen Nanotubes.

Bei der genaueren Betrachtung der Oberseite der Membranen zeigte sich das

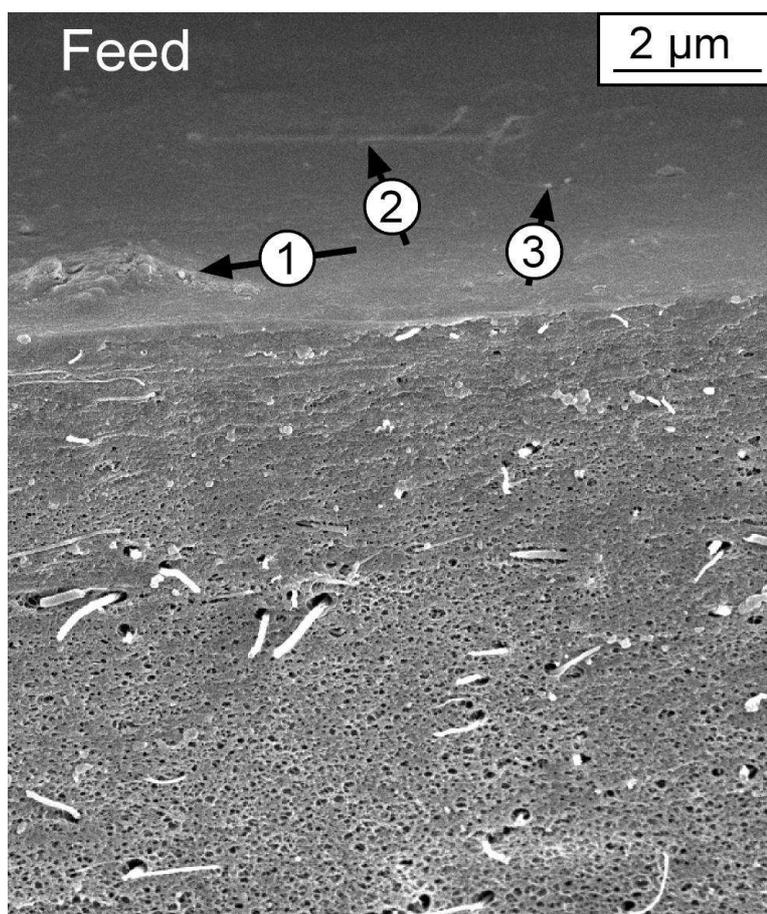


Abbildung 5.7: REM-Aufnahme des Querschnitts einer mit 2,5 Gew.% MWCNT modifizierten CA-Umkehrosmosemembran nahe der selektiven Haut.

in den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.8 dargestellte Bild. Die oberste Aufnahme zeigt die selektive Schicht einer mit 2,5 Gew.% modifizierten Membran. Es ist erkennbar, dass viele längliche Objekte, aller Wahrscheinlichkeit nach CNT, sich durch ihre Lage direkt unter der Oberfläche abzeichnen. Im unteren Bereich des Bildes in der Mitte und links sind weiterhin Strukturen zu sehen, welche eine Ähnlichkeit zu der in Abbildung 5.7 mit Pfeil 1 gekennzeichneten Ausbuchtung aufweisen, mutmaßlich ein CNT-Agglomerat dicht unter der semipermeablen Haut.

Im Vergleich mit der in der Mitte in Abbildung 5.8 gezeigten REM-Aufnahme einer nur mit 0,5 Gew.% gefüllten CA-Umkehrosmosemembran bei identischer Vergrößerung erkennt man weiterhin, dass die Zahl der auffälligen Strukturen an der Oberfläche mit dem Füllgrad an Carbon Nanotubes zunimmt. Das stabförmige Objekt links unten im Bild ist vermutlich ein Bakterium. Die untere

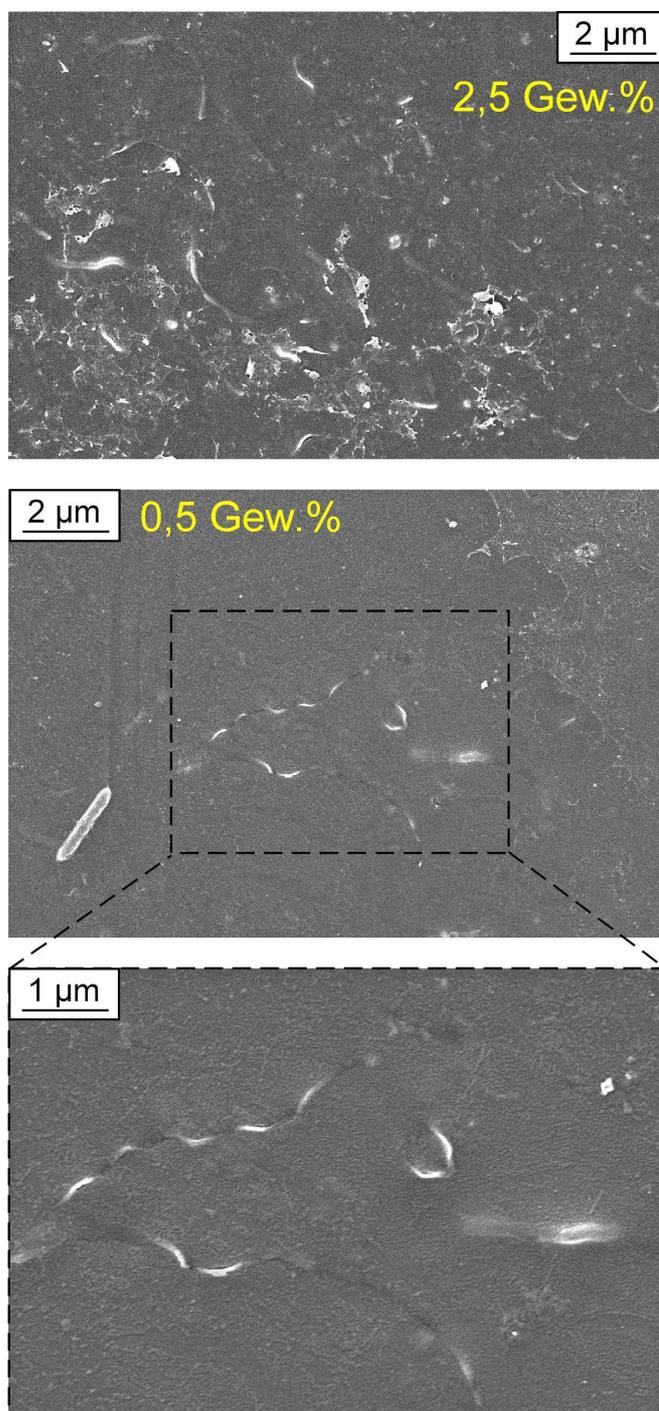


Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen der semipermeablen Schicht modifizierter CA-RO-Membranen von oben betrachtet. Im oberen Bild beträgt der Füllgrad 2,5 Gew%, in den beiden unteren 0,5 Gew%. Die untere Aufnahme zeigt eine Vergrößerung des im mittleren Bild markierten Bereichs.

REM–Aufnahme in Abbildung 5.8 zeigt den markierten Ausschnitt in höherer Vergrößerung. Es ist eindeutig zu erkennen, dass es sich bei den fadenartigen Objekten um CNT handelt. Ob die parallel zur Oberfläche liegenden Nanotubes diese durchstoßen, ist nicht nachzuweisen, da sich bei der Untersuchung das Polymer im Elektronenstrahl bei hohen Vergrößerungen leicht deformierte. Die zu sehenden Risse zwischen den Nanotubes und der Matrix können daher Artefakte sein.

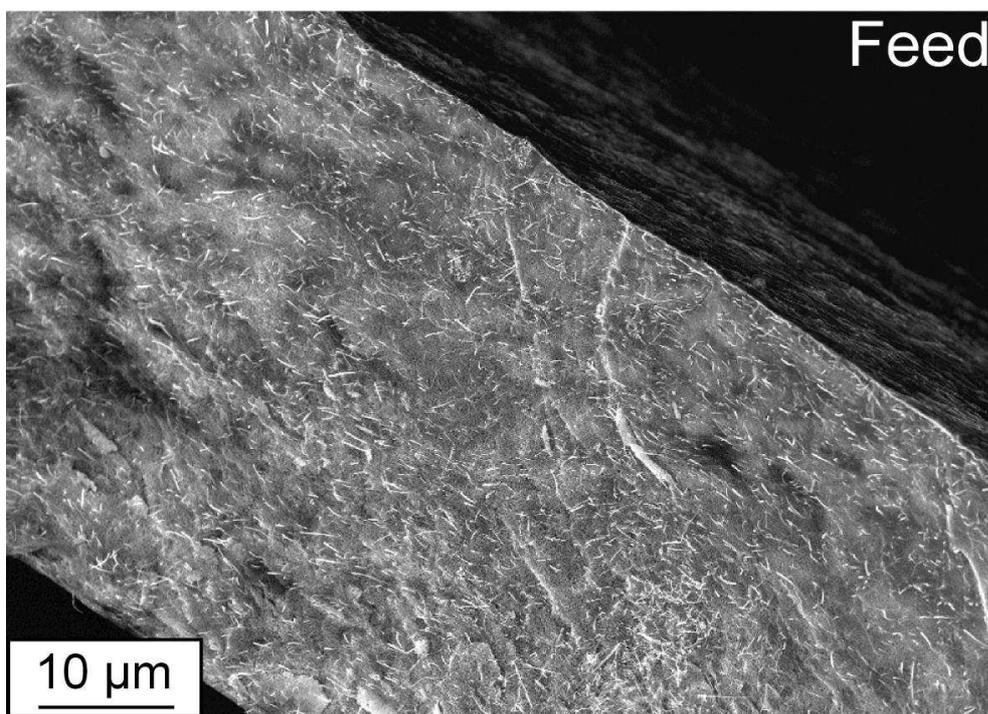


Abbildung 5.9: REM–Aufnahme einer Übersicht der Querschnittsfläche einer mit 15 Gew.% MWCNT modifizierten CA–RO–Membran.

Wird der Füllgrad an Nanopartikeln noch weiter erhöht, ergibt sich das in der REM–Aufnahme in Abbildung 5.9 dargestellte Bild. Die hier gezeigte mit 15 Gew.% CNT beladene Membran weist keine größeren Bereiche mehr auf, in denen keine Nanopartikel vorhanden sind. Zwar sind die Carbon Nanotubes nicht absolut homogen verteilt, aber nicht mit Polymer durchtränkte große Agglomerate sind ebenfalls nicht zu erkennen. Die Oberfläche der Membran auf der Feed–Seite scheint aber sehr viel unebener zu sein, als die beispielsweise in Abbildung 5.4 zu erkennende Oberseite einer ungefüllten Membran. Die in Abbil-

Abbildung 5.10 dargestellte REM-Aufnahme der Oberseite einer Probe mit demselben Nanotube-Füllgrad zeigt deutlich, dass eine große Anzahl an CNT durch die semipermeable Haut sticht. Abgesehen von diesen Defekten scheint die Struktur der Membran, d.h. die Ausbildung einer dichten Haut und der darunter liegenden porösen Stützschrift, nicht übermäßig gestört zu sein. Auch in dieser Abbildung ist zu erkennen, dass sich die CNT vorzugsweise planparallel zur Oberfläche der Membran angeordnet haben.

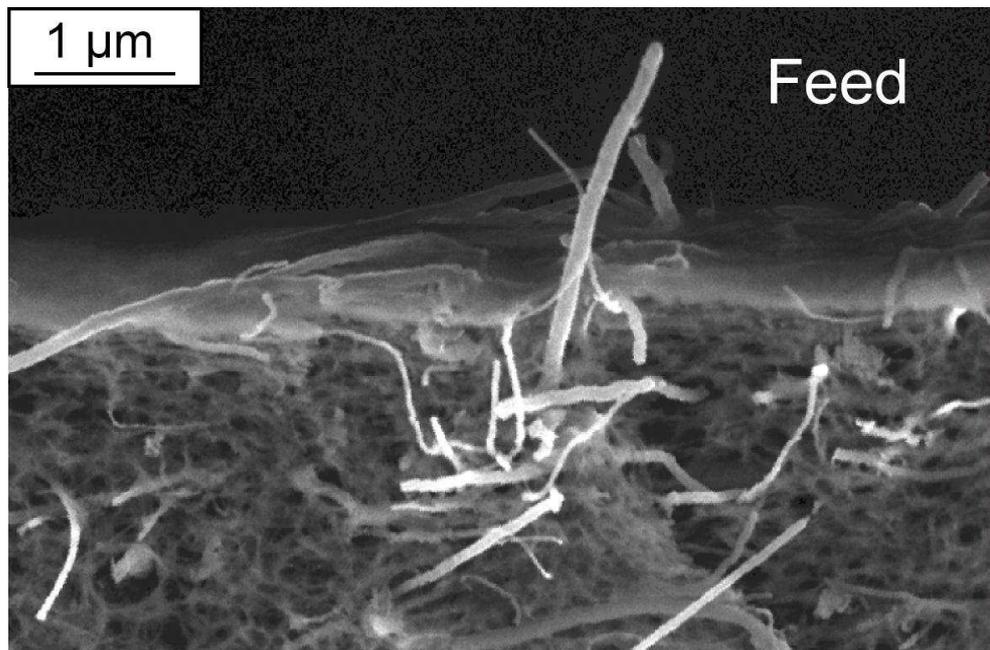


Abbildung 5.10: REM-Aufnahme mit hoher Vergrößerung der Querschnittsfläche einer mit 15 Gew.% CNT modifizierten CA-Umkehrosmosemembran nahe der selektiven Haut.

Bei der Betrachtung der Membranen von oben setzt sich das Bild weiter fort. In der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 5.11 ist die Oberseite einer Membran mit 10 Gew.% MWCNT zu sehen. Bei dieser nicht mit Gold besputterten Probe wirkt neben der Topographie auch der Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen CNT und Polymer kontrastbildend. Aus diesem Grunde sind neben den hellen Nanotubes, welche sich auf der Oberfläche befinden, auch solche als dunkle Schatten erkennbar, welche unterhalb der Oberfläche liegen.

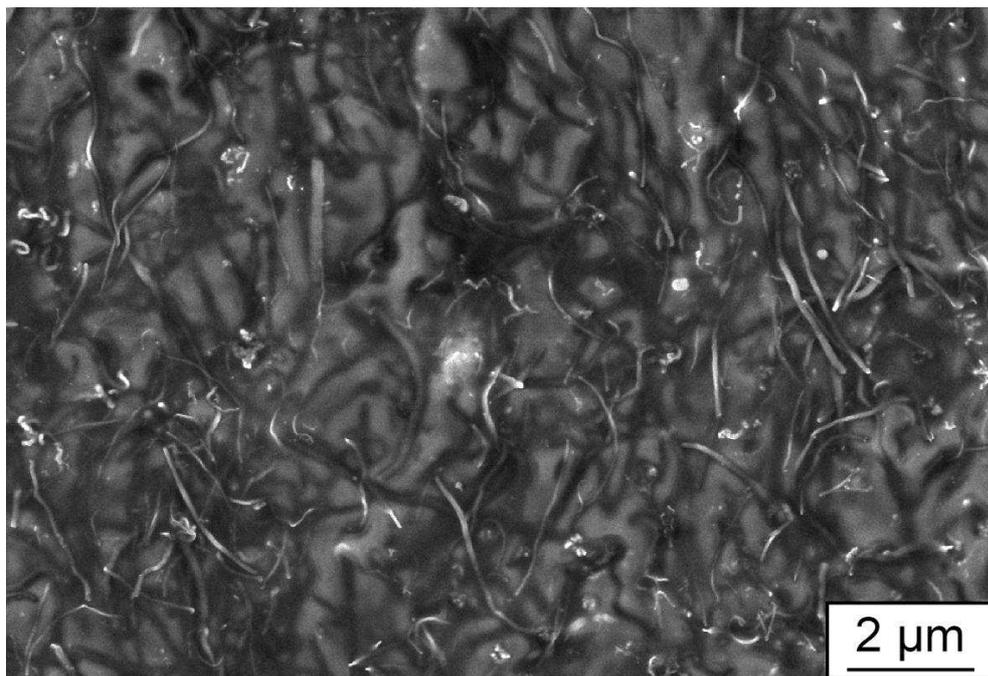


Abbildung 5.11: REM-Aufnahme, die eine Ansicht der Oberseite einer mit 10 Gew.% MWCNT modifizierten CA-Umkehrosmosemembran zeigt.

Im Zusammenhang mit dem in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Verlauf des Salzurückhalts und des Volumenflusses in Abhängigkeit vom CNT-Füllgrad lässt sich aus den dargestellten Strukturuntersuchungen schlussfolgern, dass bis zu einem Anteil von etwa 1 Gew.% CNT die Nanopartikel die semipermeable Haut der Membran nicht verletzen. Die dementsprechend konstanten Leistungsdaten knicken bei einem Nanopartikelgehalt zwischen 1 und 2,5 Gew.% ab und zeigen danach mit steigendem Füllgrad eine lineare Abhängigkeit. Diese ist in der einsetzenden und stetig steigenden Defektzahl durch CNT, die die Haut durchstoßen, begründet.

5.3 Elektrische Leitfähigkeit

Wie in Kapitel 4 beschrieben, wurde die elektrische Leitfähigkeit der Celluloseacetat-basierten Membranen durch zwei unterschiedliche Verfahren untersucht. Mittels Impedanzspektroskopie an Vollproben wurden die elektrischen Eigenschaften

des Nanocomposites charakterisiert, mit 4-Spitzen-Messungen die Flächenleitfähigkeit der Membranoberfläche. Die durch Impedanzspektroskopie erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 in doppeltlogarithmischer Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit σ als Funktion der Frequenz f der Wechselspannung dargestellt.

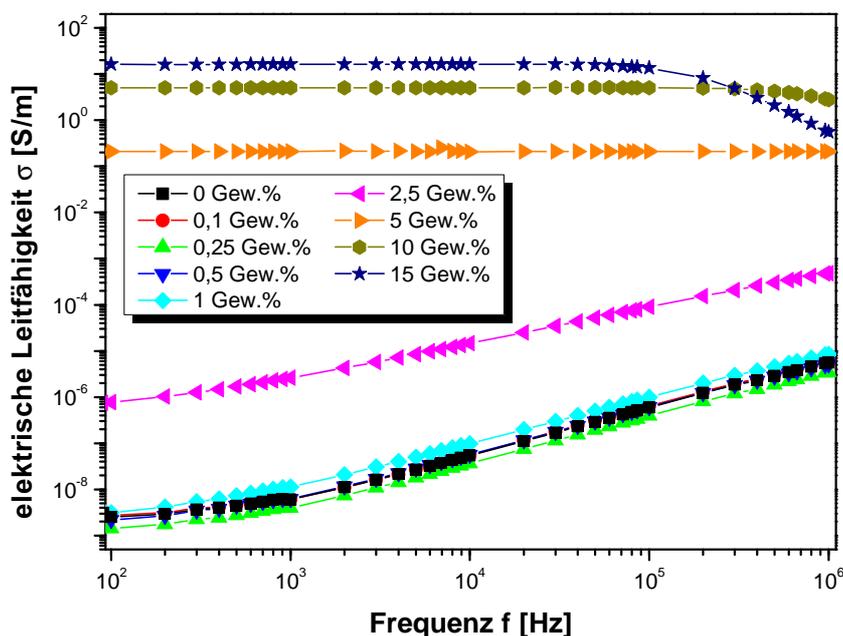


Abbildung 5.12: Elektrische Leitfähigkeit der mittels Impedanzspektroskopie charakterisierten Vollproben aus Celluloseacetat und unterschiedlichen Füllgraden an MWCNT.

Der Verlauf der einzelnen Kurven für die Nanocomposites unterschiedlichen Füllgrades weist einen hohen Grad an Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf auf, der in Abschnitt 3.2.2 dargestellt wurde. Die reine Polymerprobe sowie die Nanocomposites mit Gewichtsanteilen von bis zu 1 % MWCNT zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Frequenz mit der Steigung von ungefähr 1, also ein dielektrisches Verhalten.

Das mit 2,5 Gew.% modifizierte Material weist eine erhöhte Leitfähigkeit auf, welche allerdings auch über den gesamten Messbereich linear mit f steigt. Die kritische Grenzfrequenz, unterhalb derer ein konstanter Verlauf zu erwarten wä-

Tabelle 5.1: Durch Impedanzspektroskopie an Vollproben ermittelte Werte für die spezifische Volumenleitfähigkeit der mit Carbon Nanotubes modifizierten CA-Nanocomposites bei $f = 100$ Hz.

Füllgrad CNT [Gew.-%]	spez. Leitfähigkeit [S/m]
0,1	$2,8 \cdot 10^{-9}$
0,25	$1,4 \cdot 10^{-9}$
0,5	$2,2 \cdot 10^{-9}$
1,0	$3,1 \cdot 10^{-9}$
2,5	$7,8 \cdot 10^{-7}$
5,0	0,21
10,0	5,1
15,0	16,3

re, liegt demnach unterhalb des aufgenommenen Frequenzbereiches. Dennoch ist σ gegenüber den Nanocomposites mit niedrigerem Füllgrad um mehr als zwei Zehnerpotenzen gestiegen, was auf die Nähe des Füllgrades von 2,5 Gew.-% zur Perkolationschwelle hinweist.

Ein weiteres Erhöhen des Füllgrades auf 5 Gew.-% bewirkt einen erneuten Anstieg der Leitfähigkeit um mehr als fünf Zehnerpotenzen. Weiterhin ist eine Abhängigkeit von der Frequenz nicht mehr gegeben und es stellt sich ein konstanter Wert von etwa 0,2 S/m ein. Dass die Perkolationschwelle bereits überschritten ist, zeigt der nun kleiner werdende Sprung, den σ bei weiterem Verdoppeln von φ auf 10 Gew.-% (5 S/m) und anschließend auf 15 Gew.-% (16 S/m) macht (siehe Tabelle 5.1). Die bei extremsten Kombinationen aus höchster Leitfähigkeit und höchster Frequenz sowie niedrigstem σ bei niedrigstem f zu erkennenden Abweichungen von dem theoretischen linearen Verhalten liegen darin begründet, dass der Messaufbau hier an seine Grenzen gestoßen ist und die ermittelten Werte in diesen Bereichen nicht stimmen. In Wirklichkeit haben die beiden höchstgefüllten Systeme weiterhin eine konstante Leitfähigkeit und die dielektrischen Materialien

auch bei niedrigen Frequenzen eine Steigung von 1.

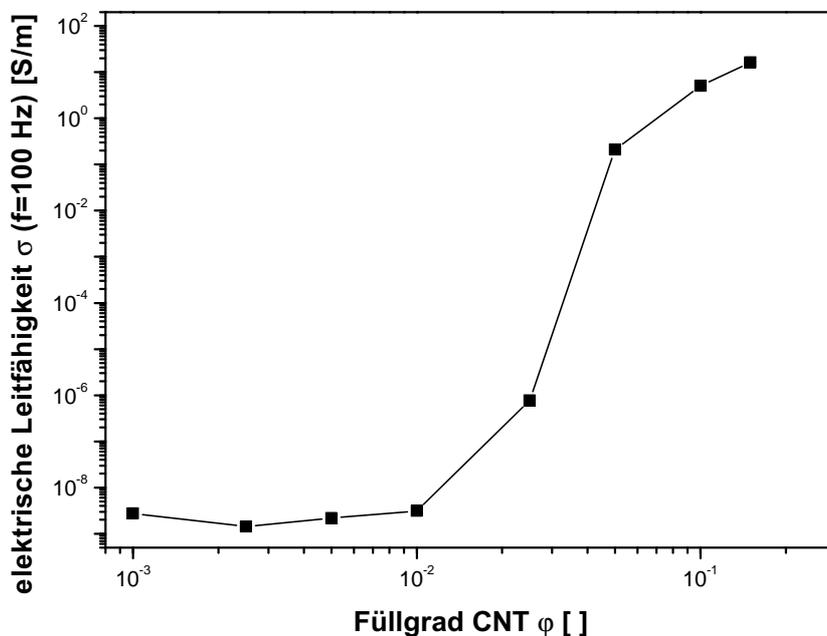


Abbildung 5.13: Doppeltlogarithmische Darstellung der mittels Impedanzspektroskopie ermittelten elektrischen Leitfähigkeit bei $f = 100$ Hz als Funktion des Füllstoffgehalts für die Nanocomposites basierend auf Celluloseacetat.

Trägt man die Werte der elektrischen Leitfähigkeit der verschiedenen Materialien bei $f = 100$ Hz als Funktion des Füllgrades in doppeltlogarithmischer Form auf, so zeigt sich der in Abbildung 5.13 dargestellte Verlauf. Auch hier ergibt sich wieder eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf, wie er in Abbildung 3.17 gezeigt ist. Gemäß Gleichung 3.18 lässt sich die Perkolationschwelle φ_c auswerten, welche im vorliegenden Fall bei etwa 2,4 Gew.% liegt, was 1,7 % bei volumetrischer Betrachtung entspricht, die in diesem Zusammenhang eine höhere Aussagekraft besitzt.

Verglichen mit dem theoretischen Wert für kugelförmige Partikel von 16 Vol.% liegen die erreichten etwa 1,7 Vol.% bereits um eine Zehnerpotenz niedriger. Dies ist zum einen in dem hohen Aspektverhältnis begründet, welches zu einer niedrigeren Perkolationschwelle führt [174], zum anderen sollten van-der-Waals-

Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Nanotubes für eine überstatistische Kontakthäufigkeit und somit für die Ausbildung eines Netzwerkes bei niedrigeren Füllgraden sorgen. Trotzdem ist das Ergebnis der elektrischen Leitfähigkeit der CA–Nanocomposites in Anbetracht von bereits erreichten Perkolationsschwellen von 0,06 Vol.% für Epoxidharz–Ruß [167] oder 0,04 Gew.% für Epoxidharz–MWCNT–Nanocomposites [283] recht ernüchternd. Besonders in thermoplastischen Polymeren scheint das Erzielen elektrischer Leitfähigkeit mit CNT stark von dem Kunststoff abzuhängen. Für PVOH/CNT–Nanocomposites wurde beispielsweise $\varphi_c = 5$ Gew.% berichtet [284]. PET/Ruß–Nanocomposites (1,1 Vol.%) [253] liegen in einem vergleichbaren Rahmen wie das vorliegende Ergebnis. Mit den Paarungen PP/MWCNT [178] oder PmPV/MWCNT [285] wurden dagegen weit aus geringere Perkolationsschwellen gefunden (0,35 und 0,055 Gew.%).

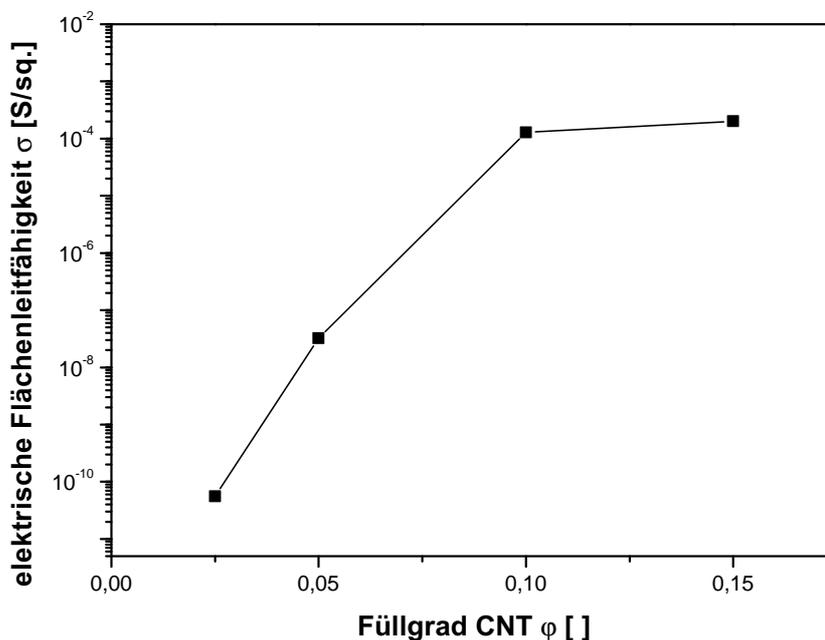


Abbildung 5.14: Elektrische Flächenleitfähigkeit modifizierter Umkehrosmosemembranen aus Celluloseacetat–Nanocomposites als Funktion des Füllgrades MWCNT.

Die Untersuchung der Flächenleitfähigkeit mit der 4–Spitzen–Methode nach van der Pauw ergab die in Abbildung 5.14 gezeigten Werte. Es zeigt sich ein

ähnliches Bild, wie bereits bei der Untersuchung des Nanocomposites mittels Impedanzspektroskopie. Ab 2,5 Gew.% MWCNT-Anteil beginnt sich eine messbare Flächenleitfähigkeit von etwa $5 \cdot 10^{-11}$ S/sq. auszubilden. Dieser Wert liegt bereits an der Grenze des Messbereiches des Aufbaus. Die noch geringeren Leitfähigkeiten der Membranen mit einem Füllgrad von unter 2,5 Gew.% waren nicht mehr ermittelbar und können deshalb in Abbildung 5.14 nicht dargestellt werden. Mit steigendem Anteil an Carbon Nanotubes erhöht sich auch die Flächenleitfähigkeit über fast 7 Dekaden bis zu einem Füllgrad von 10 Gew.%. Der Anstieg in der Flächenleitfähigkeit durch das weitere Hinzufügen von CNT ist bei noch höheren Gewichtsanteilen nicht mehr so stark ausgeprägt, was mit der bereits erwähnten Perkolationsstheorie konform ist.

Tabelle 5.2: Mit der 4-Spitzen-Methode nach van der Pauw ermittelte Flächenleitfähigkeiten und die korrespondierenden spezifischen Leitfähigkeiten von CNT-modifizierten Umkehrosmosemembranen auf der Basis von Celluloseacetat.

Füllgrad CNT [Gew.%]	Flächenleitfähigkeit [S/sq.]	spez. Leitfähigkeit [S/m]
2,5	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
5,0	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
10,0	$1,3 \cdot 10^{-4}$	25,7
15,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	40,4

Zum Vergleich der aus den 4-Punkt-Messungen erhaltenen Daten mit den durch Impedanzspektroskopie ermittelten Werten wurde die spezifische Leitfähigkeit nach Gleichung 3.14 errechnet, welche in Tabelle 5.2 gezeigt ist. Zu diesem Zweck musste eine Dicke der leitfähigen Schicht angenommen werden, welche nach eingehender Betrachtung der vorhandenen REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 5.7) mit $5 \mu\text{m}$ abgeschätzt wurde. Zwar ist die semipermeable Haut sehr viel dünner, aber durch die integrale Struktur der Membran trägt auch die darunterliegende Stützschrift zu der elektrischen Leitfähigkeit bei. Bei einer größeren Entfernung von der Außenhaut wird die Stützschrift allerdings stark porös. Sicherlich kann auch für die Annahme eines anderen Wertes für die Schichtdicke

argumentiert werden, vergleicht man aber die so errechnete spezifische Leitfähigkeit mit den Werten der Vollproben (Tabelle 5.1), liegen die Daten der beiden hochgefüllten Systeme im gleichen Bereich. Die mit 5 Gew.% sowie 2,5 Gew.% gefüllten Systeme weisen eine Abweichung um den Faktor 30 bzw 15 auf, zeigen aber deutlich dieselbe Tendenz.

Insgesamt ist der relevante Wert für die Anwendung jedoch die Flächenleitfähigkeit. Für die Ableitung statischer Aufladungen ist beispielsweise nach DIN 51953 ein Minimalwert von 10^{-10} S/sq. erforderlich. Dieser Wert wird von Membranen ab 5 Gew.% Nanotube-Anteil erreicht. Ob Anti-Statik-Eigenschaften allerdings für die Antifouling-Anwendung im vorliegenden Fall bereits ausreichend sind, ist aufgrund der fehlenden Erfahrungswerte nicht vorhersagbar. Die erfolgreiche Anwendung eines elektrischen Potentials gegen Mikroorganismen berichtet von Matsunaga *et al.* [116] geschah mit einem Material mit etwa 1.750 S/m spezifischer Leitfähigkeit, also dem fast 50fachen des hier maximal erreichten Werts. Durch die ebenfalls größere Beschichtungsstärke von 50 μm lag die von ihnen benutzte Flächenleitfähigkeit nochmal um den Faktor 10 höher. Nakayama *et al.* erzielten gute Resultate mit einem TiN-Film von 100 μm mit σ von etwa 100 S/m durch Anlegen eines Wechsellpotentials gegen marinen Bewuchs [115]. Die Notwendigkeit derart hoher Leitfähigkeiten ist bisher jedoch nicht nachgewiesen worden.

5.4 Oberflächenenergie

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an den modifizierten CA-basierten Umkehrosmosemembranen dargestellt und diskutiert. Die Untersuchungen wurden, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, am liegenden Tropfen („Sessile Drop“) durchgeführt und die Oberflächenenergien nach der Methode von Fowkes ausgewertet.

In Abbildung 5.15 sind die ermittelten Kontaktwinkel der beiden Testflüssig-

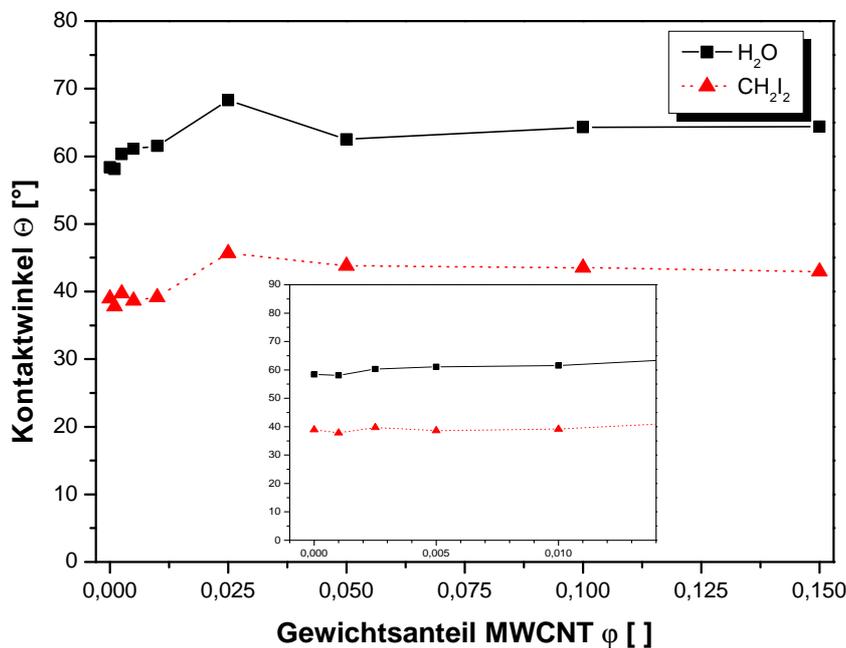


Abbildung 5.15: Kontaktwinkel von H_2O sowie CH_2I_2 ermittelt im „Sessile Drop“-Verfahren als Funktion des Füllgrades MWCNT der modifizierten Celluloseacetat-Membranen. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung zur Verdeutlichung des Verlaufes im Bereich von 0 bis 1,5 Gew.% Füllgrad.

keiten über dem Füllgrad an CNT der CA-Membranen aufgetragen. Die reine Celluloseacetat-Membran bildet mit Wasser einen Kontaktwinkel von $58,4^\circ$, mit Diiodmethan fast 40° . Während sich keine Vergleichsmöglichkeit für Diiodmethan in der Literatur finden lässt, liegt der Wert für Wasser auf einem ähnlichen Level [286] oder höher [287] als in anderen Studien berichtet. Allerdings beeinflussen selbstverständlich Zusammensetzung und Verarbeitung die Hydrophobizität der Membran, so dass es hier zu relativ starken Abweichungen kommen kann, trotzdem die untersuchten Proben CA-Membranen sind.

Mit steigendem CNT-Gehalt der Membran steigt tendenziell auch der Kontaktwinkel mit Wasser, d.h. die Oberfläche der Membran wird hydrophober. Dieser Anstieg ist, schwach ausgeprägt, bereits bei geringen Füllgraden erkennbar, bei etwa 2,5 Gew.% Nanotube-Anteil jedoch kommt es zu einem Sprung auf

einen Maximalwert von $68,3^\circ$. Anschließend sinkt der Kontaktwinkel wieder auf etwa 64° ab, um mit steigendem CNT-Gehalt erneut eine sehr leicht steigende Tendenz aufzuweisen. Dieses Verhalten ist leicht nachzuvollziehen, da die MW-CNT (theoretisch) ausschließlich aus unpolaren C–C-Bindungen aufgebaut sind. Ihr Kontaktwinkel mit Wasser ist daher recht groß und nimmt, je nach Anordnung/Ausrichtung der Nanotubes, Werte zwischen 144° und 176° an [288]. Mit ein Grund für die extreme Hydrophobizität von CNT ist allerdings, dass die wirksame Fläche, auf der der Testtropfen liegt, durch die Form der MWCNT nur einem Bruchteil der eigentlich angenommenen wechselwirkenden Fläche entspricht [288, 289]. Könnte die Oberfläche eines CNT, wie bei der Prüfmethode unterstellt, als Ebene ohne Oberflächenrauigkeit mit dem Wassertropfen in Wechselwirkung treten, würde sich ein ähnlicher Winkel wie bei Graphit einstellen (zwischen 86° [290] und 97° [288]).

Insgesamt ist der Einfluss der Carbon Nanotubes auf den Kontaktwinkel sowohl bei Wasser als auch beim rein disperse Wechselwirkungen eingehenden Diiodmethan recht gering. Der auch bei der letzteren Testflüssigkeit vorhandene Sprung zu einem erhöhten Kontaktwinkel bei 2,5 Gew.% Füllgrad könnte dafür sprechen, dass ab diesem Punkt vermehrt CNT aus der Oberfläche der Membran herausragen. Dies korreliert auch mit den im Abschnitt 5.3 gezeigten Daten zur elektrischen Leitfähigkeit. Sowohl bei der spezifischen Leitfähigkeit als auch bei der, in diesem Fall interessanteren, Flächenleitfähigkeit kam es mit steigendem Nanotube-Anteil ebenfalls bei 2,5 Gew.% zu einer ersten Erhöhung.

Entsprechend dem Verlauf der Kontaktwinkel der beiden Testflüssigkeiten konnten die in Abbildung 5.16 als Funktion des Füllgrades an MWCNT aufgetragenen Oberflächenenergien sowie ihre polaren und dispersen Anteile errechnet werden. Es ist zu sehen, dass die Oberflächenenergie von $47,8 \text{ mN/m}$ für die unmodifizierte Membran auf etwa $43,5 \text{ mN/m}$ für die Probe mit 15 Gew.% CNT abfällt, was ausschließlich aus dem Rückgang des polaren Anteils resultiert, während der dispersive Anteil in etwa konstant um 30 mN/m liegt. Dies bedeutet, dass die Membranoberfläche, wie aus den Kontaktwinkeldaten erkennbar, hydro-

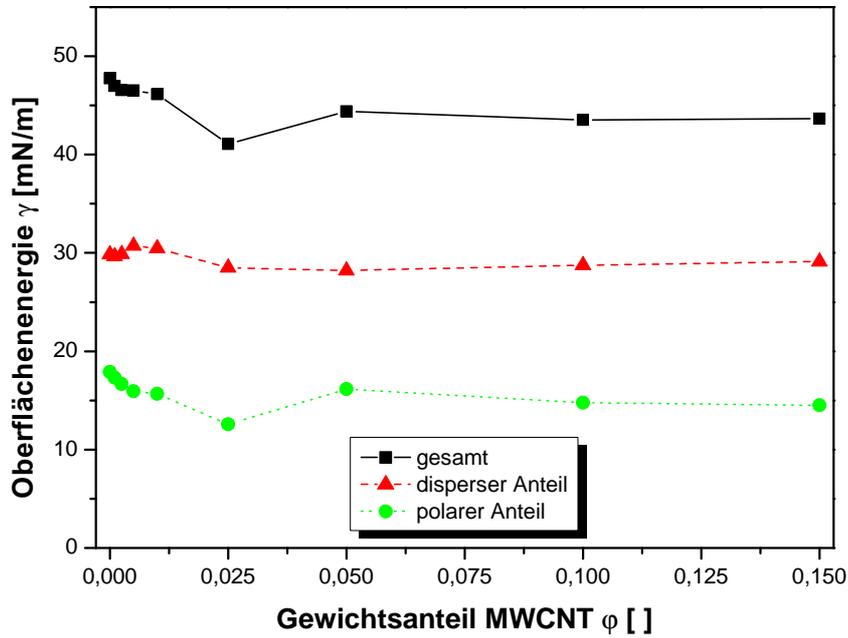


Abbildung 5.16: Aus den Kontaktwinkelmessungen ermittelte Oberflächenenergie der modifizierten Celluloseacetat-Membranen als Funktion des MWCNT-Gehalts sowie ihre Aufteilung in disperse und polare Anteile.

phober wird und sich die Oberflächenenergie etwas in Richtung der von Carbon Nanotubes (27,8 mN/m [291]) verändert. Insgesamt ist der Effekt jedoch als stark begrenzt zu bewerten.

Kapitel 6

Membranen auf der Basis von aromatischem Polyamid

Dieses Kapitel beschreibt und diskutiert die Ergebnisse der an den modifizierten PA-Umkehrosmosemembranen durchgeführten Untersuchungen. Wie im vorigen Kapitel wird zuerst auf den Einfluss der Modifikationen auf die Trenneigenschaften der RO-Membranen eingegangen.

6.1 Salzurückhalt und Durchfluss

Bei der Beschichtung der kommerziellen Filmtec-Membranen wurde zweimal Wärme zugeführt. Zum Ersten wurde der Beschichtungsvorgang selbst auf einer Heizplatte mit einer Temperatur zwischen 50 und 60 °C ausgeführt, um die Abdampfrate des lediglich als Trägermedium dienenden Wassers zu beschleunigen. Zum Zweiten schloss sich gleich daran ein vom Hersteller H.C. Starck empfohlener Temperprozess zur Fixierung der Beschichtung an. Da die Membran laut Datenblatt nur bei Prozesstemperaturen bis 45 °C anwendbar ist, die Beschichtung aber für mindestens 3 bis 5 Min. 80 bis 120 °C ausgesetzt werden soll, wurde im Vorfeld der Temperatureinfluss auf die Leistungsdaten der Membran überprüft.

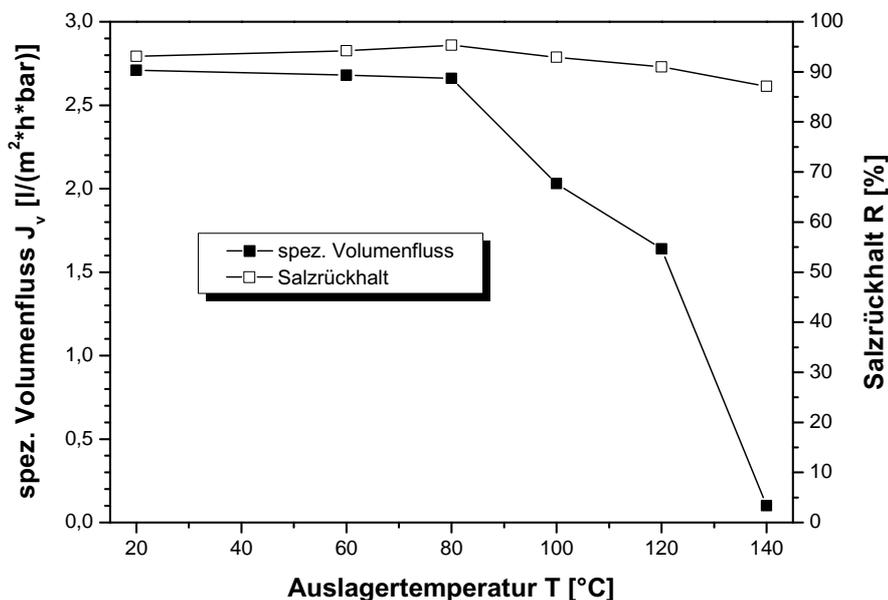


Abbildung 6.1: Salzrückhalt und Durchfluss der PA-Umkehrosomemembran FT30 in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Auslagerung im Ofen für 20 Minuten.

In Abbildung 6.1 sind die Leistungsdaten der Membranen als Funktion der Ofentemperatur nach einem 20minütigem Temperprozess aufgetragen. Als erstes fällt auf, dass die Leistung der kommerziellen Membran die der an der TUHH selbst hergestellten übertrifft. Während der Salzrückhalt für beide Membrantypen bei etwa 93 % liegt (vgl. Abb. 5.1), ist der spezifische Fluss der PA-Membran mit über $2,5 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ mehr als viermal höher. Die im Datenblatt des Herstellers Filmtec angegebenen 99,4 % Rückhalt gegenüber NaCl wurden allerdings bei keiner einzelnen Messung erreicht. Dies mag daran liegen, dass dieser Kennwert, der mit steigendem Arbeitsdruck steigt [19], vom Hersteller bei einem normalen Prozessdruck von bis zu 80 bar ermittelt worden ist und nicht, wie in der vorliegenden Arbeit, bei weniger als 10 bar.

Bei den niedrigsten getesteten Temperaturen von 60 und 80 °C bleibt die Leistung der Membran in etwa konstant. Während J_v marginal sinkt, steigt der Salzrückhalt auf 95,3 % bei 80 °C an. Eine weitere Erhöhung der Ofentemperatur führt dazu, dass R wieder absinkt mit einem Endwert von 87 %. Der Fluss fällt

ab 80 °C dramatisch, bis die Membran bei 140 °C fast komplett dicht ist.

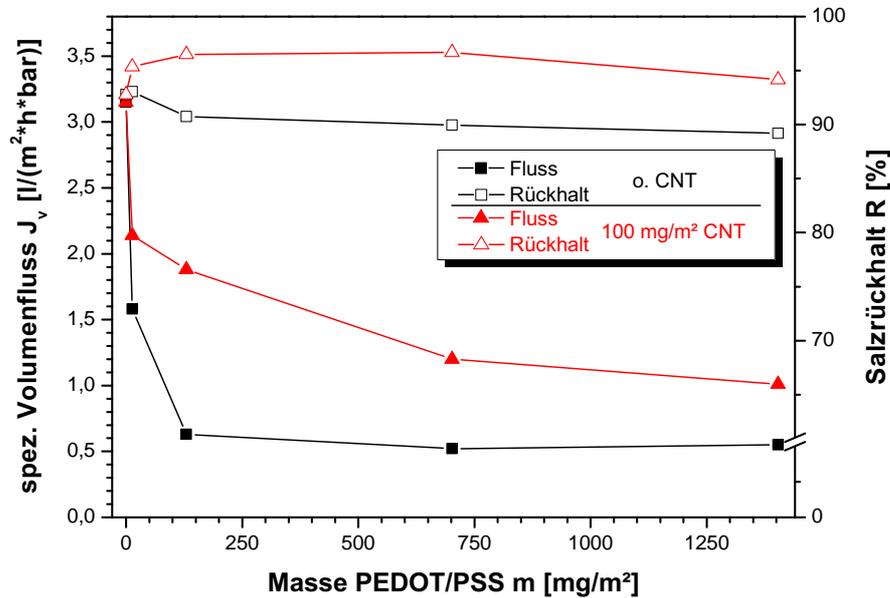


Abbildung 6.2: Einfluss der elektrisch leitfähigen Beschichtung auf die Leistungsdaten der PA-basierten Umkehrosmosemembranen. Die schwarzen Kurven mit quadratischen Symbolen zeigen die Messergebnisse für Beschichtungen aus reinem Baytron P, die roten mit den Dreieck-Symbolen jene mit zugefügten 100 mg/m^2 MWCNT.

Als Resultat aus den genannten Ergebnissen wurden die Membranen mit den in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Prozessparametern modifiziert. Die Auswirkungen der Beschichtung unterschiedlicher Stärke auf den Salzurückhalt (offene Symbole) sowie den spezifischen Fluss (geschlossene Symbole) sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Die mit schwarzen Quadraten und Linien gekennzeichneten Kurvenverläufe zeigen das Verhalten bei einer Beschichtung mit reinem Baytron P. Es ist zu sehen, dass schon ein Auftragen sehr geringer Mengen PEDOT/PSS von 13 mg/m^2 zu einem eklatanten Abfall in J_v um 50 % führt (vgl. Tabelle 6.1). Ein weiteres Erhöhen der aufgetragenen Masse PEDOT/PSS lässt den Fluss noch weiter abfallen, bis er sich bei etwa $0,55 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ zu stabilisieren scheint. Der Verlauf des Salzurückhalts als Funktion der zum Beschichten verwendeten Masse an Baytron P gestaltet sich weniger dramatisch. Wie auch in Tabelle 6.1 gut abzulesen, ist R bei der geringsten Schichtdicke unverändert und liegt darüber

konstant um 90 %.

Tabelle 6.1: Experimentell ermittelte Werte der Leistungsdaten unterschiedlich modifizierter PA-Umkehrosmosemembranen.

Masse PEDOT/PSS in mg/m ²	Masse CNT in mg/m ²	Salzrückhalt in %	Volumenfluss in l/(m ² ·h·bar)
0	0	92,8	3,15
13	0	93,0	1,57
130	0	90,8	0,62
702	0	90,0	0,52
1404	0	89,2	0,55
13	100	95,4	2,14
130	100	96,5	1,88
702	100	96,7	1,20
1404	100	94,2	1,01
13	10	94,5	2,49
65	50	94,7	2,40

Entgegengesetzt verläuft der Trend des Salzrückhalts, wenn die Beschichtung zusätzlich aus 100 mg/m² MWCNT besteht. Es stellen sich dann erhöhte Werte für R ein, welche bis zu 96,7 % Rückhalt erreichen. J_v verläuft in Abhängigkeit der zusätzlich zu den 100 mg/m² MWCNT aufgetragenen Masse an PEDOT/PSS ähnlich wie für die reine Polymerbeschichtung. Allerdings ist die Reduktion des Flusses durch die Zugabe der Nanopartikel deutlich abgeschwächt. Während beispielsweise bei einem Auftragen von 13 und 130 mg/m² Baytron P der Fluss auf 1,57 sowie 0,62 l/(m²·h·bar) reduziert wurde, konnte der Abfall durch die Zugabe der CNT auf 2,14 und 1,88 l/(m²·h·bar) begrenzt werden. Als Randnotiz soll erwähnt sein, dass der niedrigste für die modifizierten Polyamid-Membranen ermittelte spezifische Volumenfluss von 0,55 l/(m²·h·bar) immer noch höher liegt als die 0,43 l/(m²·h·bar) der hergestellten Celluloseacetat-Membranen bei vergleichbarem Salzrückhalt (vgl. Abbildung 5.1).

Die beiden untersten Einträge in Tabelle 6.1 enthalten die ermittelten Kennwerte für Polyamid-Membranen, die mit 13 mg/m² Baytron P und 10 mg/m² CNT sowie 65 mg/m² Baytron P und 50 mg/m² CNT modifiziert wurden (nicht in Abbildung 6.2 dargestellt), d.h. bei einem konstanten Massenverhältnis PEDOT/PSS:CNT von 1,3. In beiden Fällen ergab sich ein leicht erhöhter Salzzückhalt gegenüber der Referenz, J_v nahm ab, aber deutlich weniger ausgeprägt als für sämtliche mit reinem Polymer beschichteten Membranen.

Laut Herstellerangaben [292] werden bei der Beschichtung mit reinem Baytron P 433 mg Suspension pro μm nasser Schichtdicke benötigt, was etwa 5,6 mg reinem PEDOT/PSS entspricht (bei 1,3 Gew.% Polymeranteil). Da diese Schicht zum Großteil aus Wasser und anderen flüchtigen Stoffen besteht, ist die resultierende Beschichtungsdicke nach dem Trocknen sehr viel geringer, etwa 1,1 % der Nassfilmdicke [241]. Gleichmäßige Verteilung und vollständige Übertragung des Polymers auf die Membranoberfläche vorausgesetzt, sollte dementsprechend eine etwa 25 nm dicke Schicht bei der mit 13 mg/m² modifizierten Membran vorhanden sein. Diese Schicht besäße dann ein Achtel der Stärke der selektiven Haut aus aromatischem Polyamid der Membran (vgl. Abbildung 3.4), welche bei der unmodifizierten Umkehrosomosemembran hauptsächlich den Volumenfluss begrenzt.

Im Unterschied zum Polyamid scheint eine hohe Permeabilität gegenüber Wasser keine Eigenschaft von PEDOT/PSS zu sein, was sich durch die starke Reduktion von J_v äußert. Es ist daher nicht verwunderlich, dass bei der 10- oder gar 100fachen Masse aufgetragenen Polymers (Schichtdicke bis etwa 3 μm , d.h. 15fache Dicke der selektiven Haut) ein sehr starker Rückgang zu verzeichnen war. Es ist zu vermuten, dass zwischen den Polymerpartikeln, welche in gequollenem Zustand in der Baytron P-Suspension einen mittleren Durchmesser von 80 nm besitzen [239], nach dem Trocknen weiterhin noch Zwischenräume vorhanden sind, welche eine Permeation des Wassers ermöglichen. Das beigemischte γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan bewirkt zwar eine Vernetzung der Partikel um ein späteres erneutes Aufquellen der Beschichtung zu verhindern, ein wasserdichter Film formiert sich aber augenscheinlich nicht. Die scheinbare Stabilisierung des

Flusses mit zunehmender Schichtdicke bei etwas über $0,5 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ wird in Realität aller Wahrscheinlichkeit nach eine sehr geringe lineare Abnahme sein. Das Abweichen von der Linearität bei sehr niedriger Polymermasse (d.h. der Messwert für $13 \text{ mg}/\text{m}^2$) erklärt sich dann aus dem Versagen des Idealbilds der gleichmäßigen Verteilung des Baytron P über die Gesamtoberfläche. In einigen Bereichen ist keine den Fluss signifikant beeinträchtigende Beschichtung vorhanden, so dass dieser Teil der Membran „normal“ funktioniert und der Datenpunkt nach oben abweicht.

Befinden sich Carbon Nanotubes in der Beschichtung, so verhindern diese einen Teil des spezifischen Fluss-Rückgangs. Es scheint, als würden die CNT Fehlstellen in der dichten Schicht aus PEDOT/PSS erzeugen, durch die das Wasser relativ ungehindert bis zur semipermeablen Haut der Membran durchdringen kann, analog zu der Verringerung im Salzurückhalt der CA-basierten Membranen (vgl. Abschnitt 5.1.2). Ob dies durch die Grenzschicht zwischen den CNT und dem Polymer passiert oder das Wasser eventuell durch geöffnete Nanotubes hindurchfließt, kann nicht bestimmt werden. Nicht unwichtig ist das Verhältnis zwischen Polymer und Nanopartikel. Am ausgeprägtesten ist der Effekt bei einem Masseverhältnis Baytron: CNT von 1,3, was einem Verhältnis der Oberflächen von ungefähr 1 entspricht (spezifische Oberfläche PEDOT/PSS¹ $75 \text{ m}^2/\text{g}$, spezifische Oberfläche von MWCNT $100 \text{ m}^2/\text{g}$ [210]). Eine Schicht aus $100 \text{ mg}/\text{m}^2$ CNT und $130 \text{ mg}/\text{m}^2$ PEDOT/PSS weist eine nur halb so hohe Reduktion des Volumenflusses auf wie eine Beschichtung mit derselben Masse an reinem Polymer. Bei 65 und $13 \text{ mg}/\text{m}^2$ Polymer und den entsprechenden CNT-Anteilen ist das Absinken in J_v sogar auf nur etwa 20 % begrenzt. Ist die Oberfläche der Polymerpartikel um den Faktor 5 oder 10 höher als die der Carbon Nanotubes (702 respektive $1404 \text{ mg}/\text{m}^2$ Baytron auf $100 \text{ mg}/\text{m}^2$ CNT), so haben die CNT zwar einen positiven Effekt, der aber nicht so stark ausgeprägt ist. Vermutlich bestehen dann weniger oder längere Wege für das Wasser, um durch die Beschichtung zu permeieren.

¹Berechnungsgrundlage: Geschwollene globulare Polymerpartikel mit 80 nm Durchmesser

Der Fall, bei dem das Oberflächenverhältnis 10fach zugunsten der Nanopartikel gegenüber dem Polymer verschoben ist, muss gesondert betrachtet werden, da wiederum nur 13 mg/m² PEDOT/PSS aufgetragen wurden. Ein Teil der MW-CNT wird daher in polymerarmen oder -freien Bereichen vorhanden sein, weshalb sich der positive Effekt im spezifischen Fluss nicht so stark wie erwartet auswirkt. Im Extremfall einer reinen CNT-Beschichtung wurde im Übrigen bis zu einer Masse von 100 mg/m² kein Rückgang in J_v beobachtet, wohl aber ein leichter Anstieg im Salzzückhalt, wie er auch bei gemischten Beschichtungen zu beobachten ist. Da bei reinen Polymer-Beschichtungen hingegen ein leichter Rückgang in R zu verzeichnen ist, handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um einen nur durch die CNT begründeten Effekt, welcher auch durch die Präsenz einer großen Menge PEDOT/PSS nicht unterdrückt wird. Der Mechanismus, durch den die CNT den Salzzückhalt der Membran verbessern, ist mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig zu bestimmen. Eine denkbare Theorie ist, dass die CNT mit ihrer unpolaren hydrophoben Oberfläche polare Wassermoleküle abstoßen. Bei einem Netzwerk aus CNT auf der Membranoberfläche kann bei einer bestimmten Maschenweite ein großes hydratisiertes Salzion rein aus geometrischen Gründen eine größere Abstoßung erfahren als ein einzelnes kleines Wassermolekül, was wiederum zu einer erhöhten Selektivität führen würde.

Die erzielten Ergebnisse sind mit Hinblick auf die Vorgabe, eine elektrisch leitfähige und dabei weiterhin funktionstüchtige Umkehrosomemembran herzustellen, als positiv zu bewerten. Zwar senkt eine Beschichtung der Membran mit reinem PEDOT/PSS den Volumenfluss dramatisch, in Kombination mit Carbon Nanotubes wird dieser Trend aber deutlich abgeschwächt. Da die CNT aufgrund ihrer Eigenschaften ohnehin zur Bereitstellung der elektrischen Leitfähigkeit vorgesehen waren und das Polymer nur zur mechanischen Fixierung verwendet werden sollte, ist die Schlussfolgerung aus den dargestellten Resultaten, dass die Masse der Beschichtung, besonders aber des Baytron P, möglichst gering bleiben sollte. Größere Beachtung als J_v muss zweifellos dem Salzzückhalt geschenkt werden, da eine Reduktion des Flusses durch eine entsprechende Erhöhung der aktiven Fläche ausgeglichen werden kann. Ist R jedoch zu niedrig, wird zum Er-

reichen eines gewünschten Salzgehalts ein zweistufiger Prozess mit seinem wirtschaftlichen Mehraufwand nötig. Die leichte Erhöhung dieser Kenngröße bei den mit CNT und PEDOT/PSS beschichteten Membranen ist demnach das relevante Ergebnis der Untersuchungen in diesem Abschnitt.

6.2 Strukturuntersuchungen

Die Untersuchungen der Struktur der modifizierten Polyamid-basierten Umkehrosmosemembranen dienten der Charakterisierung der durch das Aufbringen der elektrisch leitfähigen Beschichtung erzeugten Veränderungen. Aufgrund der geringen Abmessungen der Carbon Nanotubes als auch der gesamten Filmdicke wurde auf das Rasterelektronenmikroskop zur Analyse der Struktur zurückgegriffen. In Abbildung 6.3 oben ist eine solche Aufnahme zu sehen, welche die Oberfläche einer Polyamid-Umkehrosmosemembran zeigt, die mit 25 mg MWCNT pro m^2 modifiziert worden ist. Durch die elektrische Leitfähigkeit der Carbon Nanotubes war ein Besputtern mit Gold nicht notwendig, wie für alle weiteren in diesem Abschnitt präsentierten REM-Aufnahmen, soweit nicht anders vermerkt.

Aufgrund von Aufladungserscheinungen der MWCNT sind diese in Abbildung 6.3 als schwarze Linien zu erkennen. Es ist gut zu sehen, dass sich bereits bei diesem geringen Masseauftrag ein in weiten Bereichen dichtes Netz aus CNT ausbildet. Es gibt nur wenige Bereiche, in denen der Abstand zwischen den CNT $20 \mu\text{m}$ überschreitet, weniger als $5 \mu\text{m}$ sind es in den meisten Fällen. Betrachtet man die modifizierte Membran bei höherer Vergrößerung, wie in der in Abbildung 6.3 unten gezeigten REM-Aufnahme, bestätigt sich dieser Eindruck.² Die Carbon Nanotubes liegen zumeist vereinzelt und unorientiert auf der Oberfläche vor. Sie sind zwar gekrümmt aber nicht verknäult und weisen eine Vielzahl an Kontaktstellen miteinander auf, sodass sich ein Netzwerk ausbildet. Eine Erhö-

²Die CNT bilden hier einen hellen Kontrast, da die eingebrachte elektrische Ladung des Elektronenstrahls aus dem Gesichtsfeld abtransportiert wird und sich die CNT somit nicht aufladen.

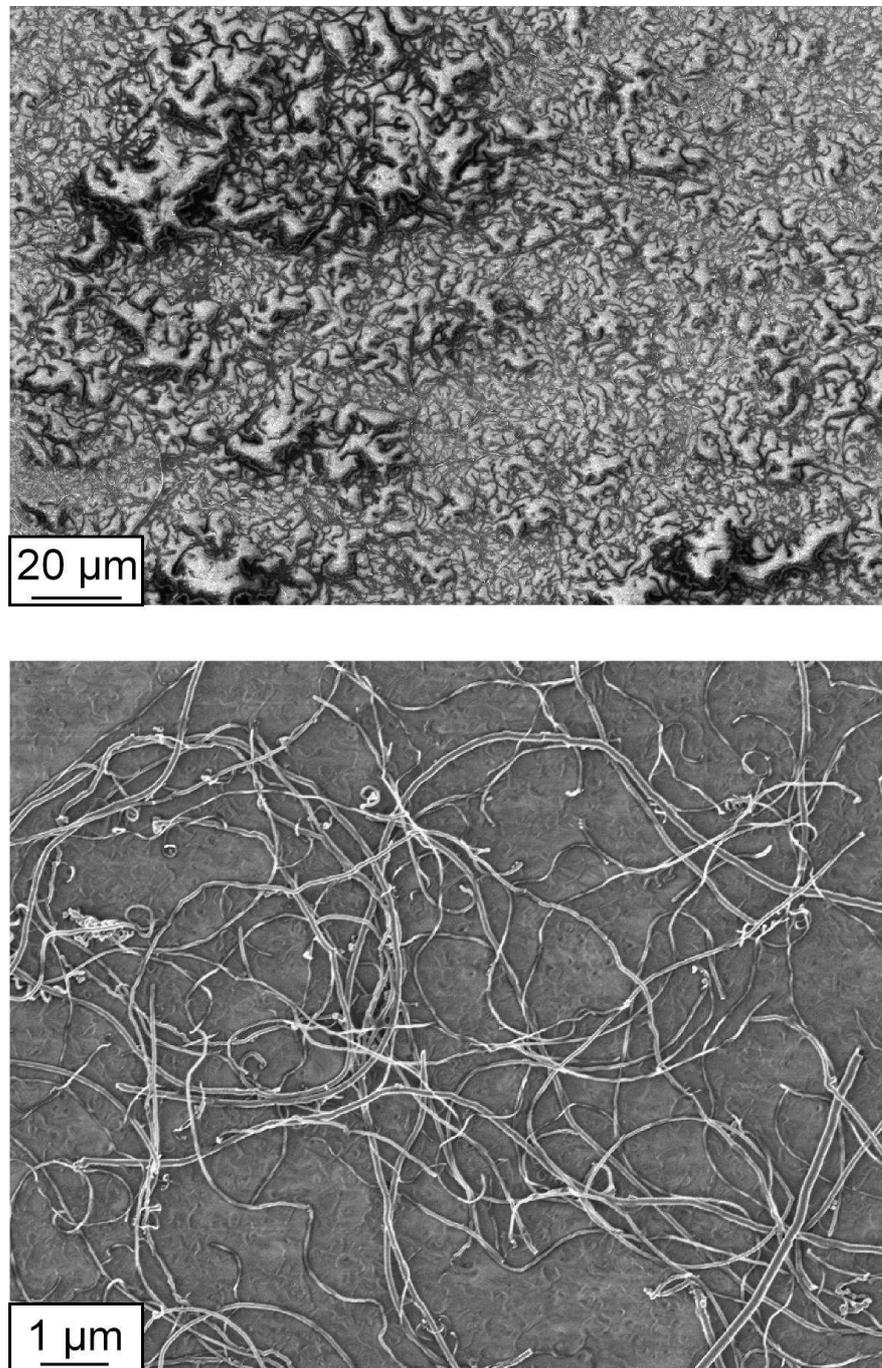


Abbildung 6.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer mit 25 mg/m^2 modifizierten Oberfläche einer Umkehrosmosemembran des Typs FT30. Oben: Übersicht; unten: Aufnahme mit hoher Vergrößerung.

hung der Masse an MWCNT pro Flächeneinheit zeigt den erwarteten Effekt, dass das Netzwerk aus Nanotubes auf der Membranoberfläche dichter wird. Dies ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 6.4 gut zu erkennen. Die Verteilung der MWCNT ist zwar nicht homogen, aber die unbelegten Bereiche sind auf Flächen mit etwa $5\ \mu\text{m}$ Ausdehnung oder weniger geschrumpft.

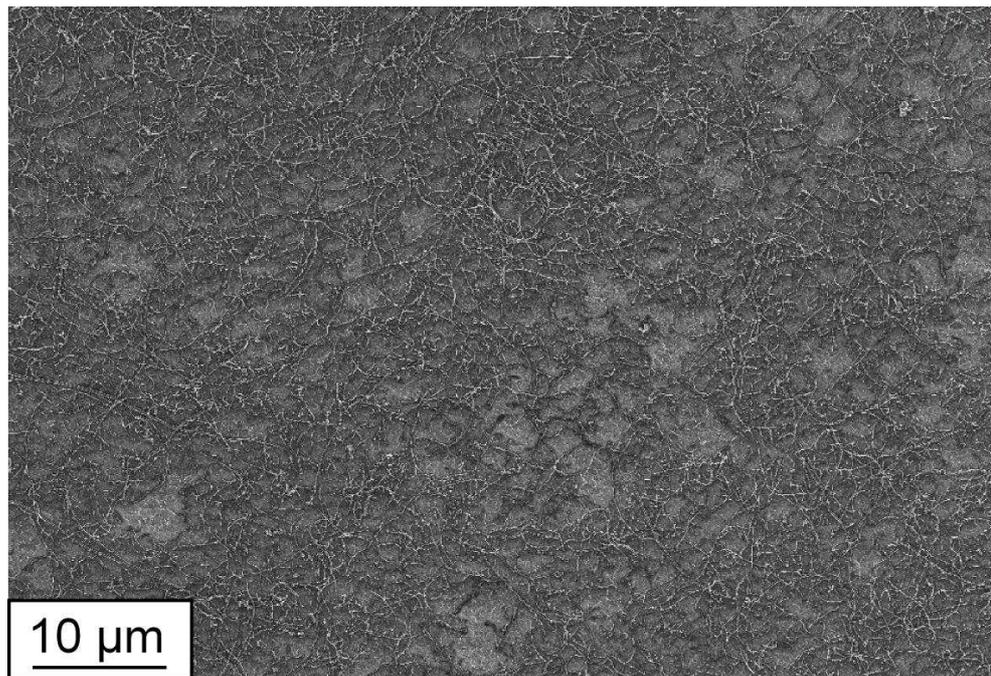


Abbildung 6.4: REM-Aufnahme einer mit $75\ \text{mg}/\text{m}^2$ CNT beschichteten selektiven Oberfläche einer Umkehrosmosemembran aus aromatischem Polyamid.

Wird zu der aufzutragenden MWCNT-Suspension Baytron P hinzugegeben, ändert sich die Struktur der Beschichtung, was in den REM-Aufnahmen in Abbildung 6.5 zu erkennen ist. Es handelt sich wie bei den vorangegangenen Aufnahmen um eine Ansicht auf die modifizierte semipermeable Schicht der FT30-Membranen, wobei von oben nach unten das Massenverhältnis von Polymer zu Nanopartikel vergrößert worden ist. In Abbildung a) (Verhältnis PEDOT/PSS zu CNT von 0,13 nach Masse) ist zu sehen, dass die Carbon Nanotubes noch in weiten Teilen ohne Polymerkontakt vorliegen, ähnlich wie in Abbildung 6.3 unten. Durch den roten Pfeil in der Mitte der Aufnahme angezeigt, lässt sich allerdings ein Beispiel für ein Verkleben von CNT durch das Polymer erkennen, wie es vereinzelt vorkommt. In den Bereichen in Abbildung 6.5 a), in denen kei-

ne CNT großen Durchmessers den Blick versperren, sind dünne dunkle Linien auf der Membranoberfläche zu erkennen. Mutmaßlich handelt es sich dabei um dünne CNT, welche sich innerhalb des Polymerfilms auf der Membranoberfläche befinden und zu Aufladungen führen. Unterhalb der frei liegenden CNT scheint somit eine Schicht aus einem PEDOT/PSS–CNT–Nanocomposite zu sein, in der vornehmlich dünne/kurze Nanotubes vorliegen.

Eine Verzehnfachung des Anteils an Polymer bewirkt die in Abbildung 6.5 b) gezeigten Veränderungen in der Beschichtungsstruktur. Es ist deutlich sichtbar, dass die Nanotubes nun in einen kontinuierlichen Film aus Polymer eingebettet sind und nur noch zu einem geringen Teil aus diesem herausstehen. Der Abstand zwischen diesen freiliegenden CNT–Abschnitten ist mit wenigen μm allerdings immer noch sehr gering. Die Benetzung der Nanopartikel mit dem Polymer scheint sehr gut zu funktionieren. Risse in der Grenzschicht zwischen den Carbon Nanotubes und dem Polymer (linker Pfeil) sind Artefakte, welche sich bei der durch den Einfluss des Elektronenstrahls resultierenden Verformung des Polymers gebildet haben. Gleiches gilt für nicht an der Grenzfläche von CNT und Polymer auftretende Risse im Polymerfilm (Pfeil rechts).

Mit der weiteren Vergrößerung des Verhältnisses der Massen von Polymer zu CNT hält der beobachtete Trend an und es ergibt sich bei der Verwendung von 13mal soviel PEDOT/PSS wie MWCNT das in Abbildung 6.5 c) dargestellte Bild. Die MWCNT sind fast komplett von dem Polymer bedeckt und lediglich, wenn sie dicht unter der Oberfläche verlaufen, schwach zu erkennen, wie an den mit Pfeilen markierten Stellen. Nur noch sehr vereinzelt wird die Oberfläche der Beschichtung von CNT, wie am unteren Bildrand zu sehen, durchstoßen.

Weiterhin ist in Abbildung 6.5 c) gut zu erkennen, dass das in der Baytron P–Suspension in Form von stabilisierten Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 80 nm vorliegende Polymer nach dem Trocknen einen durchgehenden Film ausbildet. Die ursprünglichen Teilchen aus PEDOT/PSS sind als solche nicht mehr zu erkennen. Eine Kombination aus Schrumpfen und Deformation der geschwollenen Polymerpartikel nach dem Auftragen sowie dem Vernetzen mit γ –

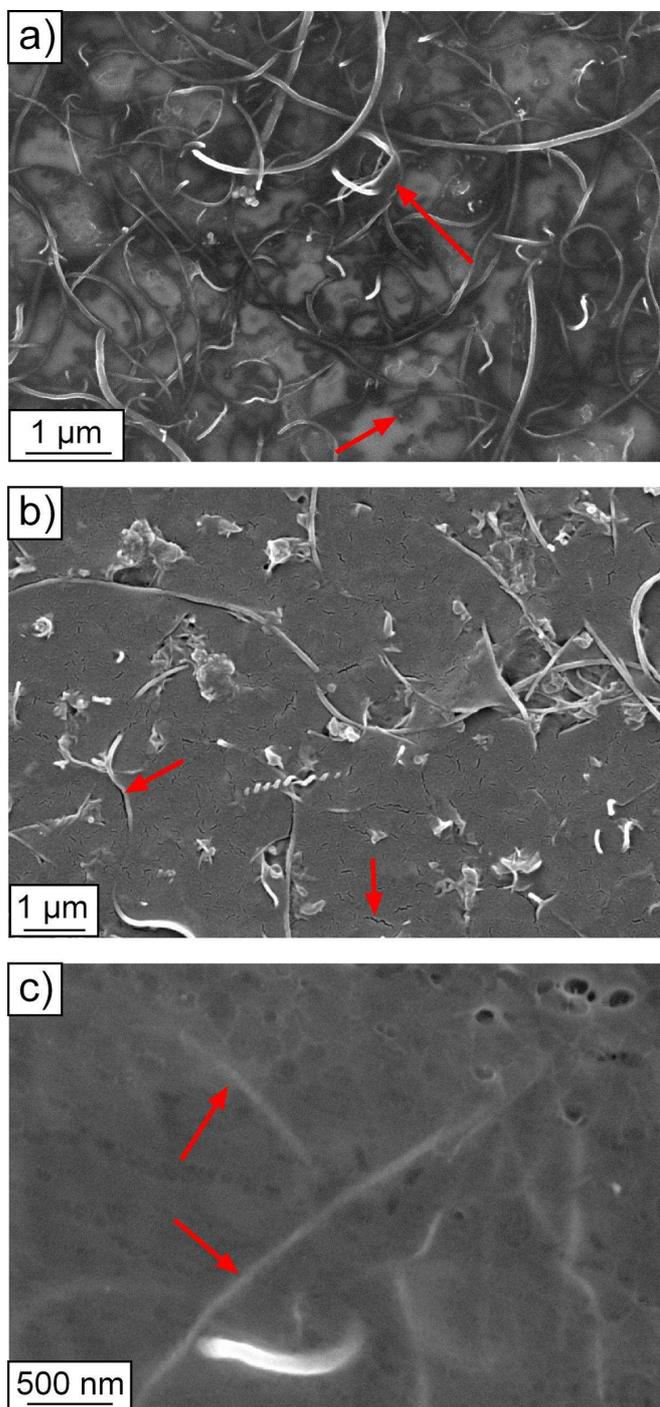


Abbildung 6.5: REM-Aufnahmen der Aufsicht von FT30-Umkehrosmosemembranen modifiziert mit MWCNT in Kombination mit PEDOT/PSS. Massenverhältnisse PEDOT/PSS:CNT: a) 0,13, b) 1,3, c) 13.

Glycidpropyltrimethylethoxysilan sollte für diesen Effekt verantwortlich sein.

Die bei der Diskussion der Leistungsdaten der beschichteten Membranen gemachten Annahmen (vgl. Abschnitt 6.1) werden durch die Strukturanalyse unterstützt. Bis zu einem Massenverhältnis von 1,3, wie es in Abbildung 6.5 b) dargestellt ist, sieht man eine Vielzahl an Nanotubes aus dem Polymerfilm herausstehen. Die ansonsten relativ glatte Oberfläche des Polymers wird, wie beispielsweise in Abbildung 6.5 b) auf der rechten Seite zu sehen, teilweise von den Carbon Nanotubes aufgerissen. An solchen Fehlstellen sollte dem unter Druck stehenden Wasser weniger Widerstand gegen das Durchfließen der Beschichtung entgegengesetzt werden als in einem intakten reinen Polymerfilm. Ist das Verhältnis PEDOT/PSS:MWCNT allerdings zu groß, werden die Carbon Nanotubes größtenteils komplett von dem Polymer eingeschlossen. Das Wasser muss somit erst durch den Kunststoff permeieren, um dann geringeren Fließwiderstand durch innenliegende CNT zu erfahren.

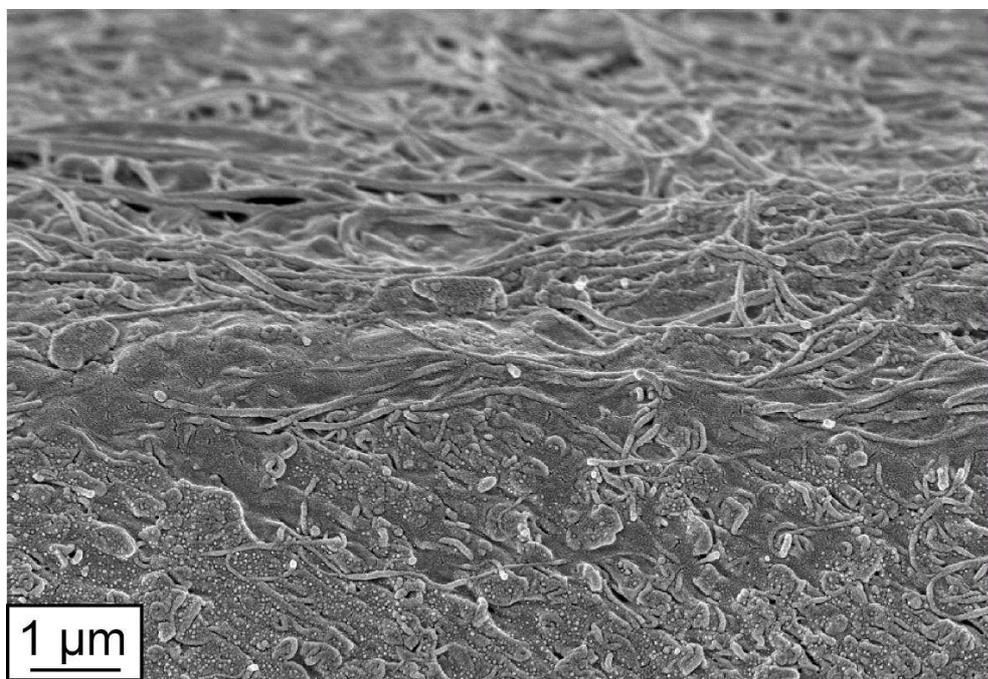


Abbildung 6.6: REM-Aufnahme der Querschnittsfläche einer mit 13 mg PEDOT/PSS und 100 mg MWCNT pro m^2 beschichteten PA-RO-Membran.

Die Analyse der Beschichtungsdicke anhand von REM-Aufnahmen von der Querschnittsfläche von gebrochenen Membranen bestätigte den von Kolesov und

Münstedt [241] berichteten Zusammenhang zwischen der aufgetragenen Menge an Baytron und der trockenen Schichtdicke des resultierenden Polymerfilms. In Abbildung 6.6 ist ein Beispiel für die geringste verwendete Polymermasse von 13 mg/m^2 in Kombination mit 100 mg/m^2 MWCNT zu sehen. Das PEDOT/PSS zeichnet sich als glatte Fläche von dem eher rau erscheinendem Membranpolymer ab. Es ist gut zu erkennen, dass das zusammen mit den CNT aufgetragene Polymer über weite Bereiche nicht genügend Volumen besitzt, um die Nanopartikel zu bedecken. Mit einem mittleren Durchmesser der CNT von etwa 30 nm kann man demnach abschätzen, dass die Schichtdicke in etwa dem angenommenen Wert von 25 nm entspricht. In anderen Bereichen, beispielsweise auf der linken Seite nahe der Bruchkante, ist die Polymerschicht wiederum etwas dicker. Diese Beobachtungen sprechen für die gemachte Annahme, dass die Schichtdicke nicht völlig gleichmäßig über die Oberfläche verteilt ist, was bei extrem dünnen Beschichtungen zu einem ungleichmäßigen Permeationsverhalten führt (vgl. Abschnitt 6.1). Wurde mehr Baytron P pro Fläche verwendet, so konnte eine Abweichung der resultierenden Trockenschichtdicke von etwa 15 % nach unten beobachtet werden. Diese Bewandtnis erklärt sich aus dem Verlust an Polymer beim Auftragen der Beschichtung. Durch das Airbrush-Verfahren in Kombination mit einer Schablone zur Herstellung definierter Beschichtungsabmaße wird nicht das gesamte Material – CNT ebenso wie Polymer – auf die Zielfläche aufgetragen. In einem industriellen Prozess, bei dem 15 % Materialverlust selbstverständlich nicht tolerierbar wären, würde der Einsatz einer Maske nicht notwendig sein, womit der Verlust drastisch zu senken sein sollte.

6.3 Nassabriebfestigkeit

Für die Handhabung der Membran beim Zusammensetzen zu einem Modul sowie bei Reinigungsprozessen im Betrieb ist es sehr wichtig, dass die Beschichtung einer gewissen mechanischen Beanspruchung standhält. Es ist die Hauptaufgabe des zusammen mit den Nanotubes aufgetragenen Polymers, diese in ihrer Position

auf der Membranoberfläche zu fixieren. Das PEDOT/PSS, welches vom Hersteller als stabilisierte wässrige Suspension bereitgestellt wird, ist auch nach dem Trocknungs- und Härtungsvorgang noch anfällig gegen Quellen in Wasser. Da eine Umkehrosmosemembran, durch ihren Einsatz bedingt, einen Großteil ihres Lebenszyklus in Kontakt mit Wasser ist, wurde die Widerstandsfähigkeit gegen Abreiben im nassen Zustand überprüft.

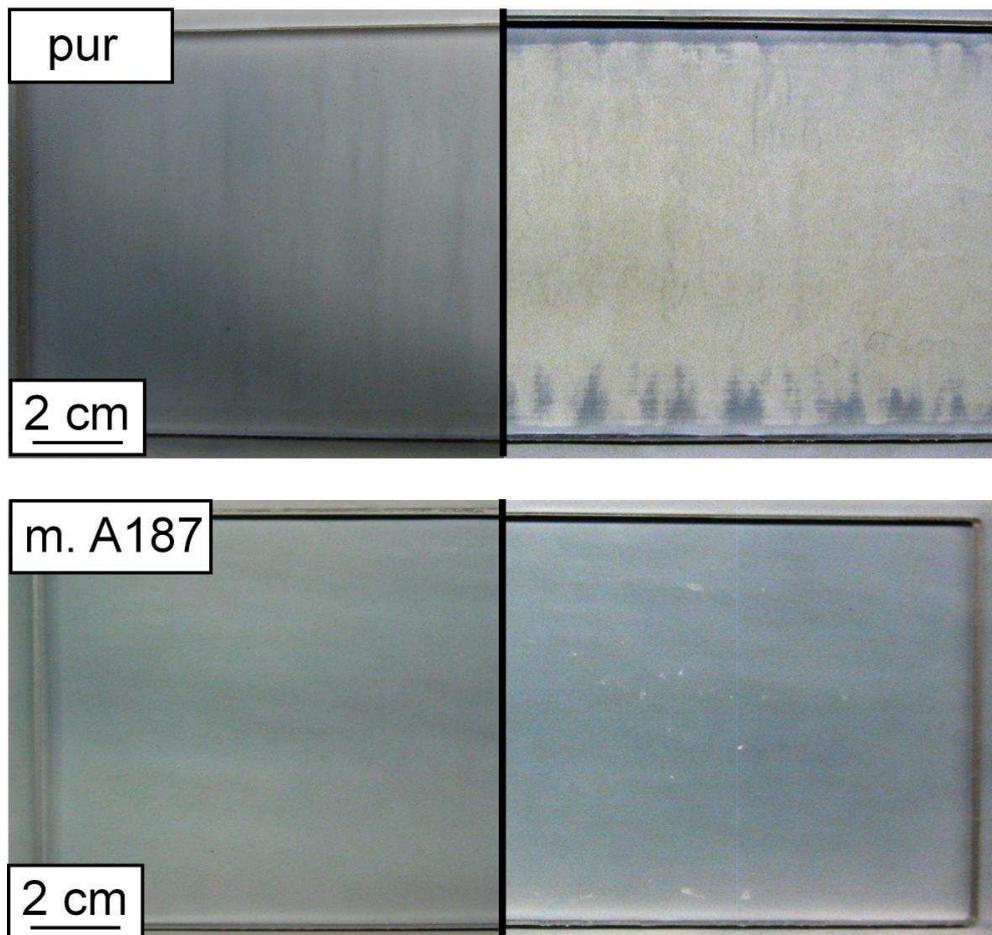


Abbildung 6.7: Ansicht von beschichteten PA-RO-Membranen vor (links) und nach dem Test der Nassabriebfestigkeit (rechts). Das obere Bild zeigt eine mit reinem Baytron P beschichtete FT30-Membran, bei der Probe im Bild unten wurde Silquest A187 hinzugefügt.

Die Versuchsdurchführung nach DIN EN ISO 11998 wurde dem vorliegenden Anwendungsfall gemäß angepasst (vgl. Abschnitt 4.3.6). Zur Charakterisierung des Einflusses von γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan auf das Anhaftungsvermögen des reinen Polymerfilms an die Membranoberfläche wurde eine etwa 2 μm

dicke Beschichtung mit und ohne Zugabe von 1 Gew.% Silquest A189 zur aufzutragenden Suspension getestet. Es zeigte sich nach der Testdurchführung bei der Sichtprüfung das in Abbildung 6.7 dargestellte Bild. Auf der linken Seite der beiden Aufnahmen ist eine Aufsicht auf die Probe vor, auf der rechten Seite jeweils nach dem Test zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der im oberen Bild gezeigte Film aus reinem Baytron P durch die Beanspruchung im Testverlauf fast vollständig entfernt wurde, während die gemeinsam mit γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan aufgetragene Beschichtung bis auf einige wenige Millimeter große Stellen weitestgehend intakt blieb.

Die eindrucksvoll gezeigte Wirksamkeit des zugefügten Additivs beruht anscheinend auf der Verhinderung eines Aufquellens des elektrisch leitfähigen Polymers bei Kontakt mit Wasser. Wurde ein entsprechender Test unter gleichen Bedingungen jedoch trocken durchgeführt, zeigte sich bei der Sichtprüfung kein merklicher Unterschied zwischen den beiden Beschichtungsarten. Leider lieferte die Analyse des Masseverlusts, wie sie in der DIN-Norm zur Testauswertung eigentlich vorgesehen ist, keine verwendbaren Daten. Selbst bei der in Abbildung 6.7 oben rechts gezeigten komplett abgeriebenen Beschichtung betrug die Abnahme der Masse weniger als 1 mg. Aufgrund der Porosität der Proben und der darin enthaltenen unbekannt Menge an Wasser sowie der unhandlich großen Abmessungen der Proben mit ihrer im Vergleich zur zu bestimmenden Größe hohen Masse war eine Auswertung des Abriebs nicht durchführbar. Wie gezeigt, stellte die optische Auswertung allerdings ein zwar subjektives aber dennoch gutes Verfahren zur Bewertung der Nassabriebsfestigkeit dar.

Dargestellt in den Aufnahmen in Abbildung 6.8 ist der Einfluss des Anteils Baytron P an der elektrisch leitfähigen Schicht auf ihre Nassabriebsfestigkeit. Um festzustellen, wieviel Polymer zum Fixieren der Carbon Nanotubes auf der Membranoberfläche notwendig ist, wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse bezüglich der spezifischen Oberfläche (PEDOT/PSS-Partikel 75 m²/g, MWCNT 100 m²/g) verwendet. In den drei in Abbildung 6.8 gezeigten Beispielen wurde das jeweils in der linken oberen Ecke vermerkte Verhältnis PEDOT/PSS zu

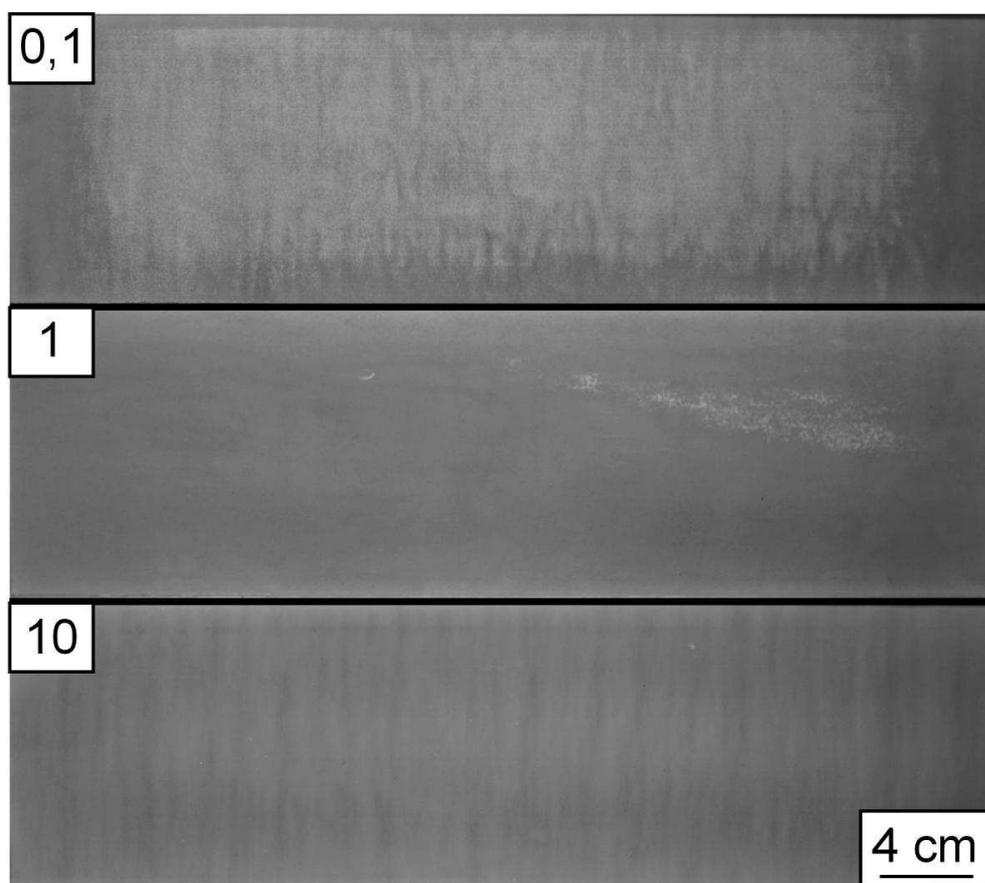


Abbildung 6.8: Aufsicht von zur Charakterisierung der Nassabriebfestigkeit von Beschichtungen unterschiedlicher Zusammensetzung verwendeter Proben nach dem Testvorgang. Von oben nach unten steigt das Verhältnis der spezifischen Oberfläche von PEDOT/PSS-Partikeln zu Carbon Nanotubes wie jeweils angegeben.

MWCNT eingestellt, wobei die Masse an Nanotubes konstant 100 mg/m^2 betrug.

Es ist gut zu erkennen, dass bei einem Verhältnis von 0,1 das Adhäsionsvermögen des Polymers noch nicht ausreichte, um die CNT fest an die Membranoberfläche zu binden. Es kam zu großflächigen Abtragungen, ähnlich wie bei dem Resultat für unvernetztes Polymer. Schon eine Erhöhung des Verhältnisses der Partikeloberflächen auf 1 aber zeigt eine stark verbesserte Nassabriebfestigkeit der Beschichtung. Nur noch auf der rechten Bildseite ist eine größere Fläche mit deutlich aufgehellter Färbung zu erkennen. Bei einem Verhältnis von 10 schließlich bleibt fast die gesamte Beschichtung intakt. Eine Erhöhung des Baytron P-Anteils (nicht in Abbildung 6.8 dargestellt) darüber hinaus führte

zu keiner weiteren Änderung. Ebenfalls ein Einflussparameter ist die Dicke der elektrisch leitfähigen Beschichtung. Wird die flächenspezifische Masse der aufgetragenen Beschichtung reduziert, vergrößern sich tendenziell die hellen Flächen, bei denen die weiße Oberfläche der Membran hervortritt.

Unter Berücksichtigung der bei der Strukturanalyse mittels REM gemachten Beobachtungen liegt die folgende Interpretation der Versuchsergebnisse nahe: Bei der Betrachtung der in Abbildung 6.5 abgebildeten REM-Aufnahmen zeigt sich ein großer Unterschied in der Bedeckung der Nanotubes mit Polymer zwischen dem obersten Bild und den beiden anderen Aufnahmen.³ Es ist gut nachvollziehbar, dass die freiliegenden Nanotubes sich leicht in dem über sie hinwegreibenden Schwamm verhaken können und die daraus resultierende mechanische Beanspruchung der Beschichtung sehr hoch ist. Schon bei einem Oberflächenverhältnis von 1 ist der Anteil der MWCNT, welche durch Polymer bedeckt sind, stark erhöht. Bei einem Verhältnis von 10 liegt eine beinahe komplette Bedeckung vor. Eine Verringerung der Schichtdicke hat letztendlich wiederum den Effekt, dass bei der Unterschreitung eines Grenzwertes speziell die Nanotubes größeren Durchmessers nicht mehr bedeckt werden können. Wird also beispielsweise die Masse an MWCNT auf 10 mg/m^2 gesenkt, reduziert sich bei einem Oberflächenverhältnis von 1 auch die Masse an PEDOT/PSS auf 13 mg/m^2 , die gleiche Menge, die bei dem Verhältnis 0,1 für 100 mg/m^2 CNT verwendet wurde. Die sich daraus ergebende mittlere Polymerschichtdicke von 25 nm ist einfach zu gering, um die CNT zu bedecken und wirksam an der Oberfläche zu fixieren.

Im Gegensatz zu der Erklärung des wirkenden Mechanismus bei dem Abrieb der Beschichtung sind die Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen nicht so direkt zu ziehen. Der eigentliche Anwendungsbereich der verwendeten DIN EN ISO 11998 liegt in der Beurteilung der Reinigungsfähigkeit von Beschichtungen mit Scheuer- und Reinigungsmitteln, also primär für lackierte Oberflächen wie Autokarosserien oder Fensterrahmen. Eine Umkehrosmosemembran mit der wegen

³Die dargestellten REM-Bilder zeigen von oben nach unten steigend ebenfalls die Verhältnisse 0,1, 1 und 10 nach Oberfläche PEDOT/PSS:CNT

ihrer sehr geringen Dicke leicht verletzbar, selektiven Haut wird mit deutlich geringerer mechanischer Belastung im Reinigungsprozess behandelt. Aufgrund fehlender Alternativen wurde trotzdem auf diese DIN-Norm zurück gegriffen. Sie wurde durch Weglassen des Reinigungsmittels an den vorliegenden Anwendungsfall angepasst. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das 400fache Reiben mit einem 139 g schweren Schwamm über die Oberfläche als vergleichsweise aggressives Reinigen zu bewerten ist, kann die mit 100 mg/m^2 CNT sowie 130 mg/m^2 PEDOT/PSS beschichtete Membran als ausreichend resistent gegen Nassabrieb bewertet werden.

6.4 Elektrische Leitfähigkeit

Durch ihren Aufbau begründet konnten die elektrisch modifizierten Polyamid-Membranen ausschließlich mittels 4-Spitzen-Messungen bezüglich ihrer Flächenleitfähigkeit charakterisiert werden. Es wurden dabei Beschichtungen mit variablem Masseauftrag untersucht, welche aus den reinen Komponenten (CNT und PEDOT/PSS) sowie der Kombination beider Materialien bestanden.

In Abbildung 6.9 ist die Flächenleitfähigkeit für Beschichtungen aus reinen MWCNT als Funktion der aufgetragenen Masse pro Fläche dargestellt, wobei die Daten in dem Hauptgraphen logarithmisch, in der Einfügung linear aufgetragen sind. Wie schon bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der modifizierten CA-Membranen, zeigt sich auch in diesem Fall eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Masse an Carbon Nanotubes. Während bei der linearen Auftragung der Daten zwischen den ersten Messpunkten der Sprung in der elektrischen Leitfähigkeit nicht deutlich wird, zeigt sich in der logarithmischen Darstellung der Anstieg des Wertes über fünf Dekaden deutlich. Davon ausgehend, dass die zweidimensional statistisch angeordneten Nanopartikel durch die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellte Perkolations-theorie gut beschrieben werden können, lässt sich aus dem Kurvenverlauf schließen, dass sich bereits bei einer Flächenbelegung zwischen 10 und 25 mg/m^2 MWCNT ein Netzwerk aus elektrisch leitfähigen Pfa-

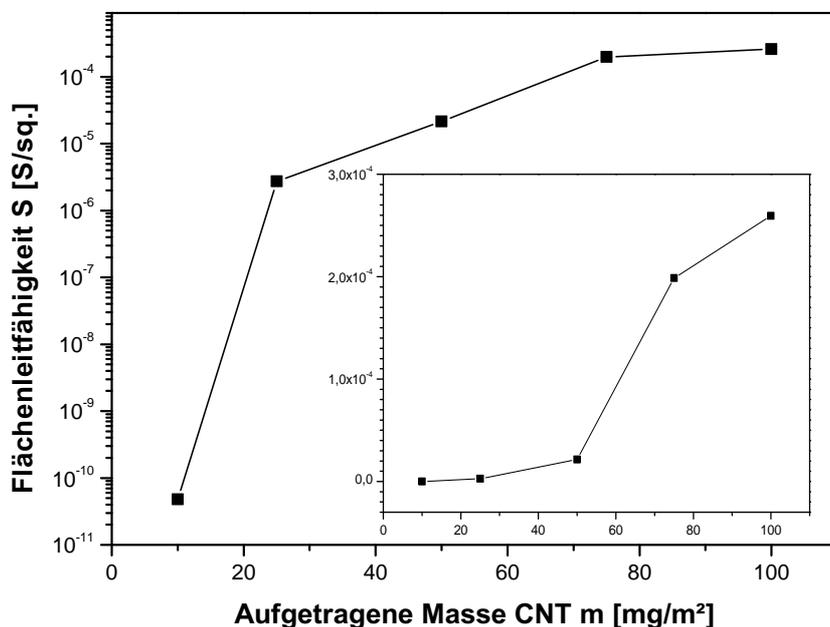


Abbildung 6.9: Flächenleitfähigkeit der modifizierten Polyamid-RO-Membranen in logarithmischer Darstellung über der aufgetragenen Masse MWCNT ermittelt durch 4-Spitzen-Messungen. Die Einfügung zeigt dieselben Daten in linearer Auftragung. Für die Beschichtung wurden reine Carbon Nanotubes ohne Polymer verwendet.

den über die Oberfläche der Membran ausgebildet hat. Eigentlich sollte sich in der logarithmischen Darstellung in diesem Bereich ein S-förmiger Kurvenverlauf ausprägen, wie es für die Volumenleitfähigkeit der CA-Nanocomposites der Fall ist (vgl. Abbildung 5.13). Hierzu ist aber die Dichte der Datenpunkte bei niedrigen Massebelegungen zu gering.

Mit weiter fortschreitendem Anstieg der aufgetragenen Masse an MWCNT bildet sich in der logarithmischen Auftragung deutlich der asymptotische Verlauf der Leitfähigkeit gemäß der Perkolationsstheorie aus. Die lineare Darstellung der Daten zeigt aber, dass gerade in dem Bereich zwischen 50 und 100 mg/m² noch eine anwendungstechnisch relevante Erhöhung der Flächenleitfähigkeit zu verzeichnen ist.

In dem Graph in Abbildung 6.10 sind die für Beschichtungen mit Baytron P

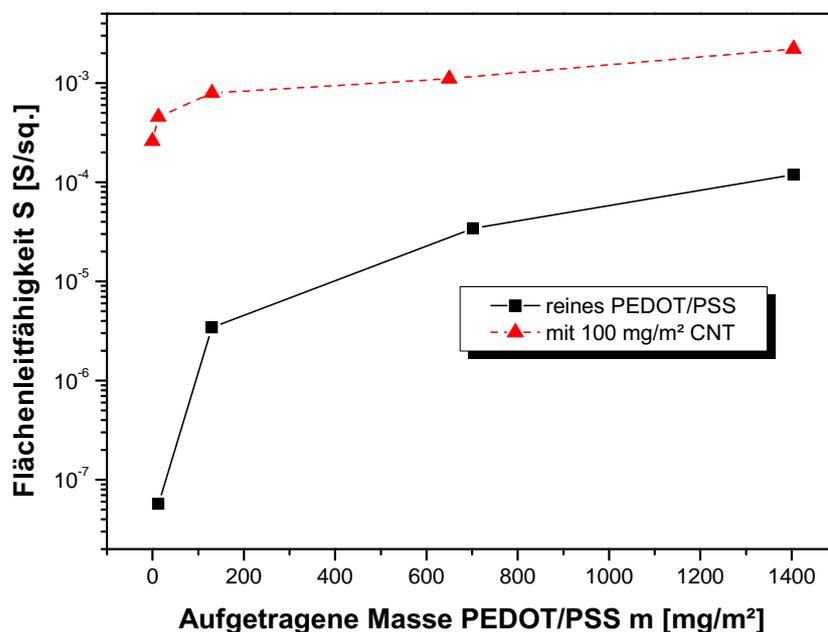


Abbildung 6.10: Flächenleitfähigkeit der modifizierten Polyamid-RO-Membranen in logarithmischer Darstellung über der aufgetragenen Masse PEDOT/PSS ermittelt durch 4-Spitzen-Messungen. Die Beschichtung bestand aus reinem Polymer (schwarze durchgehende Linien, Quadrate) oder einer Mischung von 100 mg/m² MWCNT mit variablem Polymeranteil (rote gestrichelte Linien, Dreiecke).

ermittelten Daten dargestellt. Die Flächenleitfähigkeit ist hier logarithmisch als Funktion der verwendeten Masse PEDOT/PSS pro Flächeneinheit aufgetragen, wobei einmal reines Polymer verwendet wurde (quadratische Symbole), und die andere Kurve (Dreiecke) ein Gemisch bestehend aus einem konstantem Nanotube-Anteil (100 mg/m²) mit variablem Polymer-Anteil repräsentiert. Der Verlauf der Kurve für das reine Polymer gleicht dem der Nanotube-Beschichtung. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da auch bei den suspendierten Polymer-Partikeln die Perkolations-theorie gilt. Im Unterschied zu den Nanotubes ist allerdings die Abhängigkeit von der Masse an aufgebrachtem Material für das Polymer sehr viel geringer. Dies sollte in der unterschiedlichen Form und Leitfähigkeit der beiden Materialien begründet liegen. Das hohe Verhältnis von Länge zu Durchmesser der

Carbon Nanotubes von über 1.000 gegenüber 1 für die globularen Polymerpartikel begünstigt die Formierung elektrisch leitfähiger Netzwerke [174]. Wichtiger hierbei sollte aber die mit bis zu $2 \cdot 10^7$ S/m sehr viel höhere intrinsische Leitfähigkeit der Nanotubes gegenüber den maximal erreichbaren 1.000 S/m des leitfähigen Polymers sein.

Tabelle 6.2: Werte der elektrischen Leitfähigkeit beschichteter RO-Membranen auf Polyamidbasis. Die spezifische Leitfähigkeit der Beschichtung wurde mit Hilfe der angegebenen Schichtdicken berechnet.

Masse Polymer [mg/m ²]	Masse CNT [mg/m ²]	Flächenleitfähigkeit [S/sq.]	spez. Leitfähigkeit [S/m]	Schichtdicke [µm]
13	0	$5,7 \cdot 10^{-8}$	2,2	0,026
130	0	$3,4 \cdot 10^{-6}$	13,2	0,26
702	0	$3,4 \cdot 10^{-5}$	24,4	1,4
1404	0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	42,6	2,8
0	10	$4,8 \cdot 10^{-11}$	0,002	0,03
0	25	$2,7 \cdot 10^{-6}$	91,0	0,03
0	50	$2,1 \cdot 10^{-5}$	712,7	0,03
0	75	$2,0 \cdot 10^{-4}$	6619	0,03
0	100	$2,6 \cdot 10^{-4}$	8649	0,03
13	10	$9,7 \cdot 10^{-6}$	324,0	0,03
13	100	$4,6 \cdot 10^{-4}$	15221	0,03
130	100	$7,9 \cdot 10^{-4}$	3061	0,26
650	100	$1,1 \cdot 10^{-3}$	793,1	1,3
1404	100	$2,2 \cdot 10^{-3}$	786,8	2,8

Die Kombination der beiden elektrisch leitfähigen Materialien in der Beschichtung führt zu einem synergistischem Effekt, der über die reine Addition der Einzelleitfähigkeiten weit hinausgeht. Wie aus Tabelle 6.2 zu entnehmen ist, bewirkt schon die Kombination von 13 mg/m² PEDOT/PSS mit 10 mg/m² MWCNT einen signifikanten Anstieg in der Flächenleitfähigkeit auf knapp 10^{-5} S/sq. gegenüber den als nicht leitfähig einzuordnenden Beschichtungen aus den reinen Mate-

rialien. Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt, wenn der Polymeranteil an der Beschichtung nicht zu hoch ist. Dennoch liegen auch bei den beiden höchsten untersuchten Polymerbeladungen die Flächenleitfähigkeiten der Verbundwerkstoffe um ein bis zwei Zehnerpotenzen höher.

Einen Teil der Erklärung liefert die Betrachtung der spezifischen Leitfähigkeit der Beschichtungen, die in Tabelle 6.2 angegeben ist. Diese ist ein Maß für die Leitfähigkeit des für die Beschichtung verwendeten Materials selbst. In die Berechnung fließt dazu die Schichtdicke ein, welche bei den reinen CNT-Beschichtungen als 30 nm (mittlerer Durchmesser) festgelegt wurde. Die Beschichtungen aus reinem Polymer wurden gemäß der in Abschnitt 6.2 dargestellten Ergebnisse der REM-Untersuchungen abgeschätzt. Die größte Dicke wurde demnach auf 2,8 μm festgelegt, die dünneren Beschichtungen im Verhältnis der aufgetragenen Polymermasse dazu entsprechend geringer. Bei den Verbundwerkstoffen wurde dann jeweils die größere Dicke verwendet, die zu einer der beiden Massen gehört.

In dem obersten Block in Tabelle 6.2 ist zu sehen, dass sich die spezifische Leitfähigkeit trotz variabler Schichtdicke mit steigender Polymermasse vergrößert. Bei geringen Schichtdicken lässt sich dies durch das Schließen von Lücken in der Beschichtung erklären. Es sind Bereiche mit höherer Schichtdicke und fast polymerfreie, wenig leitfähige Bereiche vorhanden, so dass sich ein System ähnlich der leitfähigen Partikel in der Perkolationstheorie ergibt. Ab 130 mg/m^2 sollten jedoch solche Lücken nicht mehr vorhanden sein. Dementsprechend ist nach der Verfünffachung der spezifischen Leitfähigkeit zwischen 13 und 130 mg/m^2 für die folgenden Werte nur noch eine knappe Verdoppelung zu vermerken. Diese allerdings kann mit den vorliegenden Daten nicht sicher geklärt werden. Es ist zu vermuten, dass sich die Schichtdicke aufgrund einer Verdichtung des Materials nicht proportional zur aufgetragenen Masse verhält. In diesem Falle wären die nach dem höchsten Wert festgelegten Dicken in Realität etwas größer, mit der entsprechenden Reduktion der wirklichen spezifischen Leitfähigkeit. Einen weiteren steigernden Effekt hätte die höhere Dichte an elektrisch leitfähigem Material. Alles in allem bewegen sich die spezifischen Leitfähigkeiten der drei dicksten Be-

schichtungen in einem recht begrenztem Bereich. Die gemessene spezifische Leitfähigkeit erreicht zwar nicht die vom Hersteller als Maximalwert angegebenen 1.000 S/m [239], aber in Anbetracht der diversen Annahmen und der einhergehenden Fehlerfortpflanzung der Messungen sollten die Abweichungen jedoch nicht überbewertet werden. Es wurde darüber hinaus auch nicht in den Herstellerangaben vermerkt, nach welcher Messmethode und welcher Probenvorbereitung diese Werte entstanden sind.

Der zweite Block in Tabelle 6.2 zeigt die Werte von reinen Nanotube-Beschichtungen. Es ergibt sich eine sehr viel stärkere Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der verwendeten Masse aufgrund der größeren intrinsischen Leitfähigkeit der CNT. Da hier durchgehend eine Schichtdicke von 30 nm verwendet wurde, verhält sich die spezifische Leitfähigkeit direkt proportional zu den Werten der Flächenleitfähigkeit. Diese Invariabilität der Schichtdicke ist sicherlich diskussionswürdig. Bei Betrachtung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen solcher Proben (Abbildungen 6.3 und 6.4) lässt sich aufgrund der Inhomogenität der Nanotubebelegung der Oberfläche auch keine andere begründetere Annahme treffen. Die maximale Spanne einer Dickenvariation der leitfähigen Schicht wäre durch die Spanne des Massenauftrags auf eine Dekade begrenzt und würde durch ihren linearen Einfluss daher die spezifische Leitfähigkeit höchstens um den Faktor 10 gegenüber den in Tabelle 6.2 eingetragenen Werten verändern. Insgesamt ist der Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit aus der Flächenleitfähigkeit wegen der nicht durchgehenden inhomogenen Beschichtung durch die verwendeten Gleichungen keine anwendbare Grundlage gegeben. Zu Vergleichszwecken besitzen die für eine virtuelle Schicht errechneten Werte dennoch eine qualitative Aussagekraft.

Dies wird durch die im unteren Block in Tabelle 6.2 gezeigten Daten verdeutlicht, in dem die Kennwerte für die kombinierten Beschichtungen dargestellt sind. Es ist zu sehen, dass zwar mit steigender Beschichtungsstärke die Flächenleitfähigkeit wie erwartet steigt, die spezifische Leitfähigkeit der Beschichtung aber ein Maximum durchläuft, um dann mit steigender Polymermasse bei konstanter Menge CNT wieder zu sinken. Aus diesen Daten kann geschlossen werden, dass

ohne die Notwendigkeit, die Carbon Nanotubes an der Membranoberfläche zu befestigen, die gemeinsame Verwendung mit PEDOT/PSS eine starke Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit mit sich bringt. Ein Optimum im Mischungsverhältnis CNT:Polymer mit Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften liegt zwischen 10 und 1. Wie schon bei den Daten für reine CNT-Beschichtungen diskutiert, kommt es auch hier wieder auf die angenommene Schichtdicke an. An der generellen Aussage ändert sich jedoch nichts, auch wenn leichte Anpassungen der Dicke vorgenommen würden.

Im Vergleich mit den in Abschnitt 5.3 vorgestellten elektrischen Kennwerten der auf Celluloseacetat basierten Umkehrosmosemembranen bewegen sich die (anwendungsrelevanten) Flächenleitfähigkeiten in einem ähnlichen Bereich, lediglich der Maximalwert für die modifizierten FT30-Membranen war mit $2,2 \cdot 10^{-3}$ S/sq. um den Faktor 10 höher. Die spezifischen Leitfähigkeiten der Beschichtungen liegen sehr viel höher als die der CA-Nanocomposites, was auf die Verwendung ausschließlich elektrisch leitfähiger Materialien zurückzuführen ist. Bei den Celluloseacetat-Membranen bestand das Material dagegen aus mindestens 85 Gew.% elektrisch isolierendem Kunststoff. Grundsätzliche Unterschiede der beiden modifizierten Membranarten sind in der Möglichkeit der Anpassung ihrer elektrischen Eigenschaften zu finden. Hier sind durch die Verwendung zweier elektrisch leitfähiger Materialien sowie deren Abkoppelung von dem funktionellen Aufbau der Membran bei der Beschichtung der Polyamid-Membranen größere Freiheiten gegeben. Auch der gezielte Einsatz der Carbon Nanotubes nur in der Beschichtung verringert den nötigen Materialaufwand im Vergleich zu der Modifikation der kompletten Membran.

Kämpgen *et al.* [189], die Beschichtungen aus reinen Carbon Nanotubes auf ihre elektrischen Eigenschaften untersuchten, haben mit $1 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ (10^{-3} S/sq.) einen ähnlichen maximalen Wert für den Flächenwiderstand berichtet. Da ihr Fokus auf der Transparenz gegenüber sichtbarem Licht lag, haben sie reine SWCNT verwendet, die in einem extrem kostspieligen Laserablationsverfahren hergestellt wurden. Die von ihnen angegebene benötigte Schichtdicke von über 100 nm zeigt,

in Anbetracht eines Durchmessers eines SWCNT von rund 1 nm, dass der Materialeinsatz ziemlich hoch war. Lerch *et al.* [293] berichten bei der Verwendung von 20 mg/m² PEDOT/PSS auf PET-Film ebenfalls antistatische Eigenschaften mit einem Flächenwiderstand von 10⁶ Ω/sq., ein Wert, der in etwa den in dieser Arbeit erreichten entspricht, in Kombination mit CNT aber etwa um den Faktor 10 verbessert werden kann. Kolesov *et al.* [241] beschichteten ebenfalls Kunststoffe (Polyamid 6 und Polyethersulfon) mit Baytron. Sie fanden Flächenwiderstände zwischen 1,6 · 10⁴ und 3,2 · 10⁵ Ω/sq. (6,3 · 10⁻⁵ und 3,1 · 10⁻⁶ S/sq.) bei einer Schichtdicke von 320 nm. Auch hier liegen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse für reine Polymer-Beschichtungen in demselben Bereich, jene für die Kombination aus PEDOT/PSS und Carbon Nanotubes wiederum um etwa eine Dekade höher.

Letztendlich kann die Oberfläche der Umkehrosmosemembranen auf Polyamidbasis sowohl mit Baytron P als auch mit Carbon Nanotubes mit einer elektrischen Leitfähigkeit versehen werden, so dass sie auch bei geringem Masseauftrag schon antistatische Eigenschaften besitzt. Die Kombination der beiden Materialien jedoch führt zu synergistischen Effekten, welche, neben den in den vorherigen Abschnitten aufgezeigten Vorteilen, mit ihrer höheren elektrischen Leitfähigkeit ein weiteres Argument für ihren Einsatz liefern.

6.5 Potentialverteilung

Wie beispielsweise bei der Untersuchung der Nassabriebsfestigkeit (siehe Abschnitt 6.3), war ein erster Einflussparameter bei der Charakterisierung der orts aufgelösten Potentialverteilung mittels zyklischer Voltammetrie die Vernetzung des PEDOT/PSS mit dem γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan Silquest A187.

Die Zyklovoltammogramme der mit 800 mg/m² PEDOT/PSS beschichteten FT30-Membranen sind in Abbildung 6.11 dargestellt, wobei einmal die vernetzende Komponente verwendet wurde und einmal nicht. Zwischen den beiden Ma-

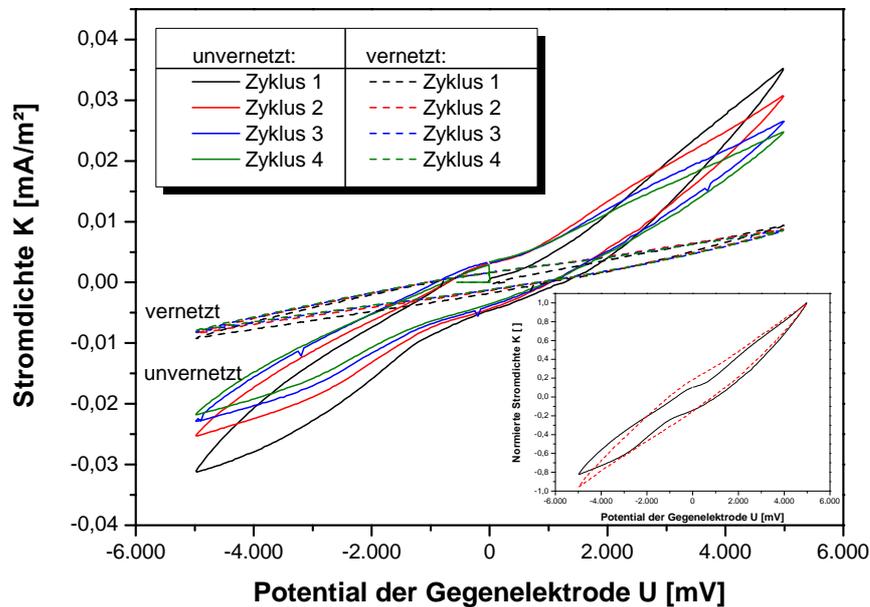


Abbildung 6.11: Zyklovoltammogramm von zwei mit reinem Baytron P beschichteten Umkehrosmosemembranen aus aromatischem Polyamid. Die Einfügung zeigt den auf den Maximalbetrag der Stromdichte normierten Verlauf des 2. Zyklus (schwarze durchgezogene Linie ohne Silquest A187, rote gestrichelte Linie mit Silquest A187).

Materialien zeigen sich wesentliche Abweichungen im Verlauf der als Funktion des Potentials der Gegenelektrode aufgetragenen Stromdichte. Der wichtigste Unterschied an dieser Stelle ist die zeitliche Stabilität des elektrochemischen Verhaltens der Elektroden, welche sich durch einen identischen Kurvenverlauf der einzelnen durchlaufenen Zyklen ausdrückt. Der erste Umlauf weist dabei generell leichte Abweichungen gegenüber den Folgezyklen auf, da das System hier erstmalig eingestellt wird. Während die Beschichtung aus der Kombination Baytron P/Silquest A187 in diesem Zyklus als innerhalb der Messgenauigkeit stabil bezeichnet werden kann, verändern sich die elektrischen Eigenschaften der unvernetzten Beschichtung massiv und stetig mit jedem weiteren Zyklus. Die bei dem ersten Umlauf bei den beiden Umkehrspannungen erreichten Beträge der Stromdichte von $35 \mu\text{A}/\text{m}^2$ und $-30 \mu\text{A}/\text{m}^2$ sinken stetig mit jedem Zyklus bis auf $24 \mu\text{A}/\text{m}^2$ und $-21 \mu\text{A}/\text{m}^2$ bei der abschließenden Kurve ab. Diese Abnahme

der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode⁴ ist durch das Quellen der leitfähigen Beschichtung im Wasser begründet. Das weniger leitfähige Wasser dringt in das Polymer ein und setzt die Leitfähigkeit der Beschichtung herab. Die Vernetzung mit γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan verhindert diesen Prozess, wodurch die elektrische Leitfähigkeit stabilisiert ist.

Ein weiterer Einfluss des Hinzufügens von Silquest A187 wird bei der Betrachtung der erzielten Stromdichte deutlich, welche bei dem reinen PEDOT/PSS mit maximal $35 \mu\text{A}/\text{m}^2$ deutlich höher liegt als der Maximalwert von etwa $10 \mu\text{A}/\text{m}^2$, der bei dem vernetzten Polymer erreicht wird. Hier wird deutlich, dass es sich bei der vernetzten Beschichtung um einen Polymer-Blend handelt, der aus einem elektrisch leitfähigen und einem isolierenden Polymer besteht. Das Hinzufügen von 1 Gew.% Silquest A187 zu der Baytron P-Suspension erscheint zwar sehr gering zu sein, aufgrund des Feststoffanteils von nur 1,3 Gew.% PEDOT/PSS ergibt sich aber letztendlich eine Mischung mit einem Anteil von 40 Gew.% vernetzender Komponente.

Schwerer zu identifizieren ist die Ursache für den deutlichen Unterschied in der Gestalt der Kurven der beiden Materialien, welcher in der eingefügten Darstellung der auf ihren Maximalwert bei +5 V normierten zweiten Zyklen besonders klar zu erkennen ist. Es ist zu sehen, dass der Kurvenverlauf bei dem vernetzten Material geradliniger ist. Wurde kein γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan verwendet, so ergibt sich beim Vorwärtsthroughlauf im positiven Spannungsbereich ein oxidativer Peak bei etwa 900 mV. Beim Vorwärtsthroughlauf im negativen Spannungsbereich zeigt sich dann entsprechend bei etwa -900 mV ein Reduktionspeak. Diese Bezeichnungen wurden entsprechend einer Reaktion eines an der Elektrode *angelaagerten* Materials definiert. Da weder das Verhalten der leitfähigen Komponente in der Beschichtung gegenüber den im umgebenden Leitungswasser vorhandenen Substanzen noch die Zusammensetzung des Elektrolyts geändert wurde, muss diese Reaktion auf Vorgänge innerhalb der Elektrode selbst zurückzuführen sein.

⁴Niedrigerer Stromfluss bei gleicher Spannung bedeutet nach dem Ohm'schen Gesetz niedrigere Leitfähigkeit

In diesem Fall würden die beiden Peaks durch eine veränderte Leitfähigkeit der Elektrode zustande kommen, die mit den vorliegenden Daten nicht bestimmt werden kann. Trotzdem zeigten auch die Analyse mittels zyklischer Voltammetrie im Einklang mit den Ergebnissen der Nassabriebsfestigkeitsuntersuchungen, dass zum Erzielen einer stabilen Beschichtung die Vernetzung des PEDOT/PSS mit γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan erforderlich ist. Dementsprechend wurde bei allen weiteren in diesem Abschnitt untersuchten Proben stets 1 Gew.-% Silquest A187 der Baytron P-Suspension hinzugefügt.

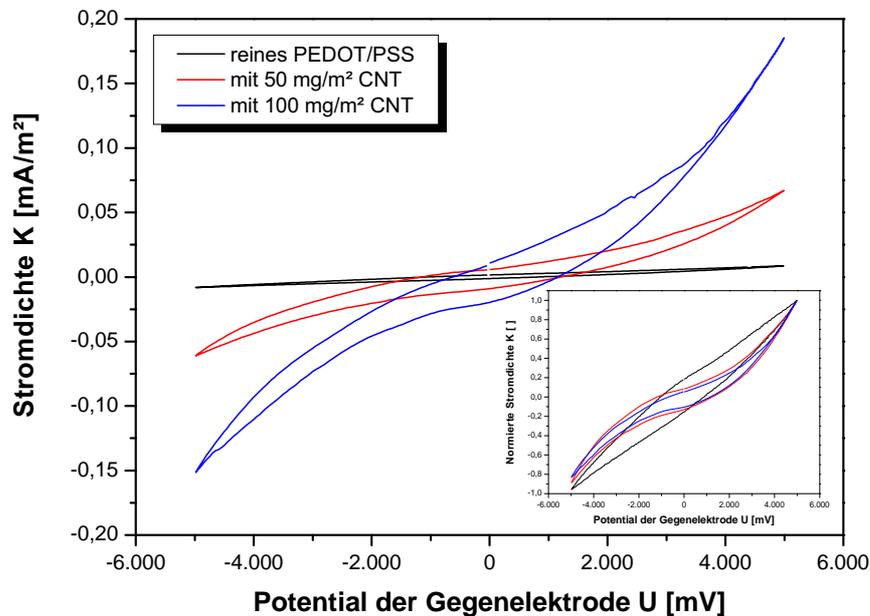


Abbildung 6.12: Zyklovoltammogramme von beschichteten Polyamid-Umkehrosmosemembranen mit unterschiedlich hohem Anteil MWCNT. Die aufgetragene Masse PEDOT/PSS betrug konstant 800 mg/m^2 . Die Einfügung zeigt den auf den Maximalbetrag der Stromdichte normierten Verlauf der drei Kurven.

Fügt man der Beschichtung aus 800 mg/m^2 PEDOT/PSS MWCNT hinzu, so ergibt sich im CV-Diagramm der in Abbildung 6.12 dargestellte Verlauf. Hier ist jeweils nur der zweite Zyklus aufgetragen für Beschichtungen ohne sowie mit 50 und 100 mg/m^2 MWCNT. Auffällig ist, dass die mit CNT modifizierten Beschichtungen mit einem sehr viel höheren Stromfluss einhergehen, wobei eine Verdopp-

lung der CNT-Masse nochmals zu einem massiven Anstieg des Maximalwertes von 69 auf 186 $\mu\text{A}/\text{m}^2$ bei einem Potential von 5 V an der Gegenelektrode führt. Dies ist eindeutig auf die bereits in Abschnitt 6.4 beschriebene stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung durch die Zugabe von CNT zurück zu führen.

Weiterhin wird die Gestalt des Zyklovoltammogramms durch die MWCNT verändert. Dies wird besonders deutlich, wenn die Kurven auf ihre maximale Stromdichte normiert werden, wie in der Einfügung unten rechts in Abbildung 6.12 gezeigt. Im Gegensatz zu dem relativ linearen Zusammenhang von K und U für die Beschichtung aus reinem Baytron ergibt sich durch die Präsenz von Carbon Nanotubes eine gekrümmte Kurve. Die Abweichung von der Linearität startet bei einem angelegten Potential zwischen 1,5 und 2 V, also einem Bereich, in dem die Elektrolyse von Wasser beginnt (Zersetzungsspannung 1,23 V + nötige Überspannung). Trotz der nicht beobachteten Gasentwicklung ist die Zersetzung des Wassers die naheliegendste Erklärung für den überproportionalen Anstieg von K , da hierbei zusätzliche Elektronen an das System abgegeben werden. Die Wasserspaltung findet dagegen bei der reinen Polymerbeschichtung nicht statt. Dies kann durch die deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit begründet sein oder auch an veränderten Wechselwirkungen mit der Wasserphase liegen.

Das Ausbleiben von Peaks bedeutet darüber hinaus, dass das Elektrodenmaterial in dem untersuchten Potentialbereich keine reduktiven oder oxidativen Prozesse durchläuft. Das heißt, dass die Beschichtung auch bei Stromfluss im Hinblick auf Redox-Reaktionen chemisch stabil ist. Weiterhin ermöglicht der glatte Kurvenverlauf im CV-Diagramm die eventuelle Detektion einer Bakterienanhaftung durch das damit einhergehende Auftreten von Reduktions- oder Oxidationspeaks, wie es beispielsweise von Matsunaga und Namba berichtet wurde [294].

Eine andere wichtige Information im Hinblick auf die Antifouling-Anwendung lieferte die orts aufgelöste Bestimmung des Potentials auf der Membranoberfläche. Hiermit wurde untersucht, ob sich ein gleichmäßiges Potential über die gesamte Fläche ausbildet oder starke Schwankungen vorhanden sind. Ein repräsentatives

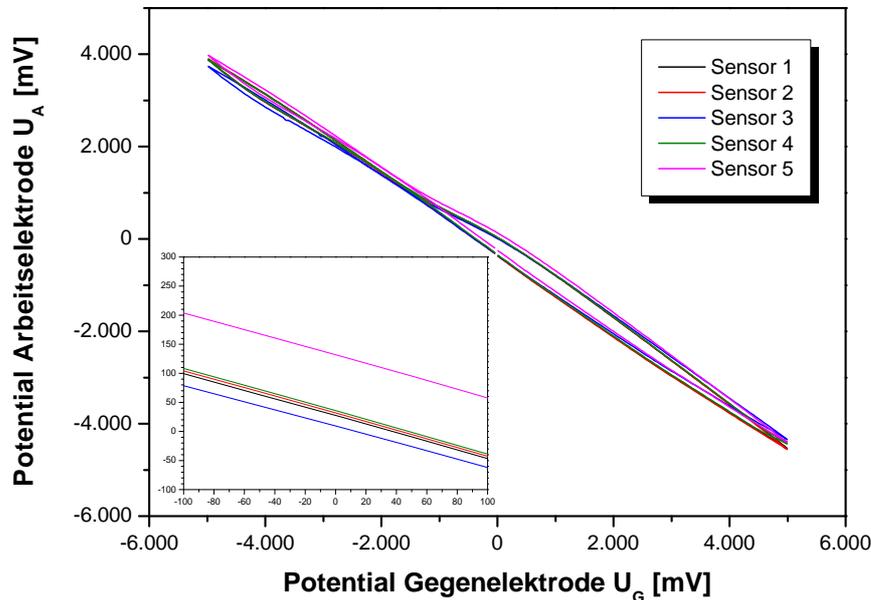


Abbildung 6.13: Potential einer mit 800 mg/m^2 PEDOT/PSS und 50 mg/m^2 MW-CNT beschichteten Membran gegenüber Ag/AgCl-Referenzelektroden an unterschiedlichen Messpunkten als Funktion des an der Gegenelektrode angelegten Potentials.

Beispiel für das Signal, das die gemäß Abschnitt 4.3.3 verteilten Referenzelektroden lieferten, ist in dem Graph in Abbildung 6.13 aufgetragen, in diesem Fall für das System aus 800 mg/m^2 PEDOT/PSS und 50 mg/m^2 MWCNT.

Wie durch den experimentellen Aufbau vorgegeben, verhält sich das Vorzeichen des Potentials entgegengesetzt zu der an der Gegenelektrode angelegten Spannung. Es ist weiterhin zu sehen, dass der durchlaufene Potentialbereich nicht ganz den vorgegebenen $\pm 5 \text{ V}$ entspricht. Dies liegt zum einen in dem Potentialverlust begründet, welcher über die Distanz zwischen den Arbeits- und Gegenelektrode im Leitungswasser abfällt. Zum anderen bewirkt das Ruhepotential der beschichteten Membran eine Verschiebung des Nullpunktes der Hysteresekurve, welche eine Unsymmetrie bewirkte mit Extremwerten von ungefähr $+3,9 \text{ V}$ und $-4,3 \text{ V}$ in Abbildung 6.13. Dieses Ruhepotential betrug stets zwischen -200 und -270 mV unabhängig von der Beschichtung. Lediglich das System mit 10fachem

Überschuss an MWCNT⁵ besaß ein zum positiven Bereich verschobenes Ruhepotential von etwa -50 mV.

Die Signale der Sensoren 1 bis 4 lagen bei jeder durchgeführten Messung sehr nahe zusammen. Dies wird bei der repräsentativen Kurve in Abbildung 6.13 besonders in der Einfügung ersichtlich, welche einen Bereich des Kurvenverlaufs nahe des Ursprungs vergrößert zeigt. Sensor 5, welcher nicht direkt an der Oberfläche, sondern in etwa 3 cm Abstand das Potential aufgenommen hat, ist in diesem Bereich um etwa 100 mV gegenüber den anderen Signalen verschoben und zeigt das von einer im normalen Betrieb zu erwartende Signal einer Referenzelektrode in der 3-Elektroden-Anordnung.

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass für die modifizierten Polyamid-Umkehrosmosemembranen im Hinblick auf ihre Anwendung als Elektrode mit Leitungswasser als umgebendes Medium keine Einschränkungen zu erkennen waren. Es ist lediglich nötig, das PEDOT/PSS mit γ -Glycidpropyltrimethylethoxysilan zu vernetzen um das Material in Wasser einsetzen zu können. Diese Anforderung besteht ebenfalls zum Erreichen der Nassabriebsfestigkeit der Beschichtung. Ansonsten zeigen alle Systeme eine gleichmäßige und reproduzierbare Potentialverteilung in dem untersuchten Bereich. Außer der Elektrolyse von Wasser wurden keine Reaktionen mit Elektronenübergang festgestellt.

6.6 Oberflächenenergie

Wie die CA-Membranen wurden auch die Polyamid-basierten Umkehrosmosemembranen betreffend ihrer Oberflächenenergie durch Kontaktwinkelmessungen gemäß Abschnitt 4.3.4 charakterisiert. In Abbildung 6.14 sind die ausgewerteten Kontaktwinkel mit Wasser und Diiodmethan über der flächenspezifischen Masse an aufgetragenem PEDOT/PSS dargestellt. Es wurden dabei zwei Testreihen durchgeführt, eine an Membranen, die mit reinem Baytron modifiziert wurden,

⁵gewichtet nach der Oberfläche der CNT und der globularen Polymerpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 80 nm

bei der anderen wurde zusätzlich eine konstante Menge an CNT von 100 mg/m^2 aufgetragen.

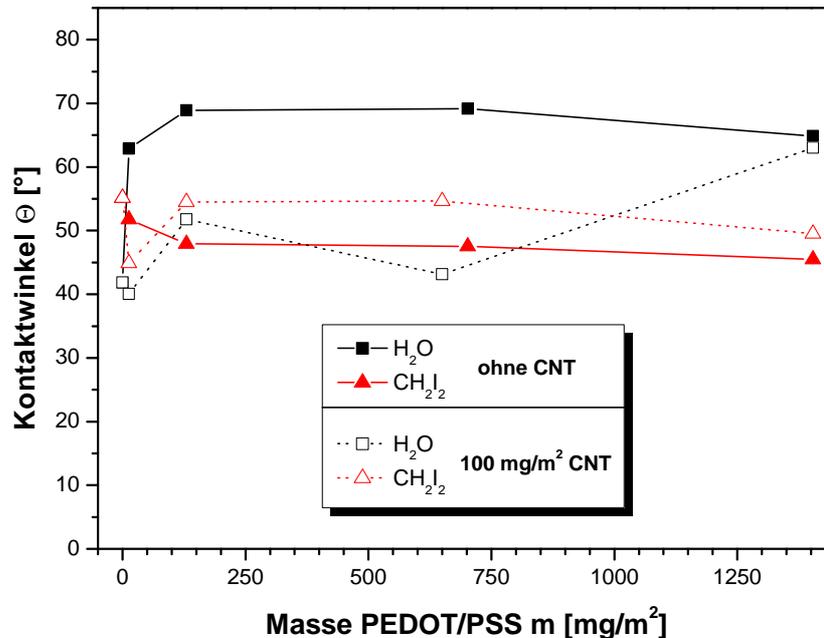


Abbildung 6.14: Kontaktwinkel von H_2O sowie CH_2I_2 ermittelt im „Sessile Drop“-Verfahren als Funktion der aufgetragenen Masse PEDOT/PSS für die modifizierten FT30-Membranen. Die ausgefüllten Symbole und durchgehenden Linien zeigen den Verlauf für eine Beschichtung aus reinem Baytron, bei dem durch die offenen Symbole und gepunkteten Linien repräsentierten Daten bestand die aufgetragene Schicht zusätzlich aus 100 mg/m^2 MWCNT.

Die unbehandelte Polyamidmembran formte einen Kontaktwinkel von rund 42° mit Reinstwasser und etwa 55° mit Diiodmethan. Diese Werte stimmen recht gut mit den von Brant *et al.* [287] berichteten Werten (49° und 54°) überein, welche ihre Untersuchungen ebenfalls an RO-Membranen des Typs FT30 von Filmtec durchführten. Gilron *et al.* [295] haben Kontaktwinkel von 60° und 55° mit H_2O an den auf Brackwasser und Salzwasser optimierten Modifikationen der FT30-Membran BW30 und SW30 ermittelt, Wu *et al.* [296] fanden sogar 78° bei einer selbst polymerisierten Membran aus aromatischem Polyamid (aPA). Dies zeigt,

dass einerseits bereits verschiedene Proben aus demselben (Grund-)Material aPA über einen größeren Bereich gestreute Werte für Kontaktwinkel ausweisen können, andererseits aber auch ein Teil dieser Abweichungen auf die Testdurchführung zurückzuführen ist, der Vergleich von Absolutwerten also mit einer gewissen Vorsicht durchgeführt werden muss.

Betrachtet man die ausschließlich mit Baytron modifizierten Membranen, zeigt sich sehr deutlich, dass die Beschichtung die Membranoberfläche hydrophober werden lässt. Der Kontaktwinkel mit Wasser steigt bereits bei einer aufgetragenen Masse von 13 mg/m^2 auf knapp 63° und stabilisiert sich bei höheren Massen zwischen 65° und 70° . Der Kontaktwinkel mit Diiodmethan weist einen entgegengesetzten Verlauf auf und sinkt auf etwa 52° bei 13 mg/m^2 und liegt zwischen 45° und 48° im weiteren Verlauf.

Weniger eindeutig sind die Daten, wenn die Beschichtung neben der variablen Menge an PEDOT/PSS auch aus einer konstanten Masse von 100 mg/m^2 MWCNT besteht. Statt, wie bei dem reinen Polymer, bereits bei der geringsten aufgetragenen Masse einen Sprung zu höheren Werten zu vollziehen, bleibt der Kontaktwinkel mit Wasser bei der Beschichtung aus 13 mg/m^2 PEDOT/PSS und 100 mg/m^2 MWCNT mit 40° fast unverändert. Beim weiteren Anstieg der aufgetragenen Polymermasse erhöht sich dann der Kontaktwinkel in einem schwankenden Kurvenverlauf, um mit 63° bei 1.400 mg/m^2 PEDOT/PSS in Kombination mit den CNT in etwa den Wert zu erreichen, der auch bei der reinen Polymerbeschichtung vorliegt. Der Kurvenverlauf für die Kontaktwinkel mit CH_2I_2 zeigt sich, mit Ausnahme eines Ausreißers nach unten bei 13 mg/m^2 PEDOT/PSS mit CNT, recht konstant und liegt etwa 4° bis 7° oberhalb der Kurve für die mit reinem Polymer beschichteten Membranen.

Insgesamt ist also besonders der Verlauf der Kontaktwinkel mit Wasser bei den Beschichtungen mit CNT als ungewöhnlich zu bezeichnen. Bezieht man die in Abschnitt 6.2 diskutierten Ergebnisse der Strukturuntersuchungen (insbesondere Abbildung 6.5) in die Betrachtung mit ein, so ist nachvollziehbar, dass bei den beiden Datenpunkten mit der höchsten Masse an Baytron das Polymer die

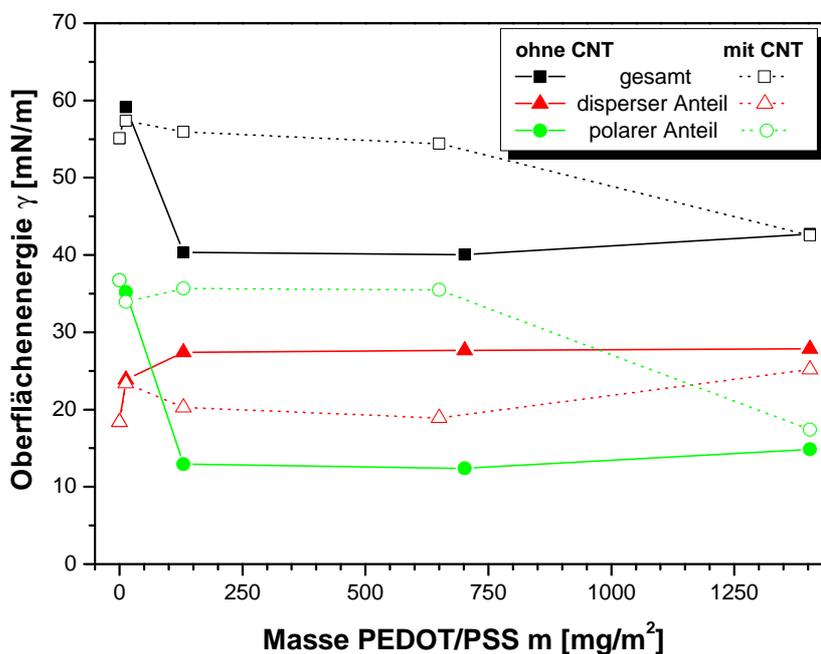


Abbildung 6.15: Aus Kontaktwinkelmessungen errechnete Oberflächenenergie der modifizierten FT30-Membranen als Funktion der aufgetragenen Masse PEDOT/PSS sowie ihre Aufteilung in disperse und polare Anteile. Die ausgefüllten Symbole und durchgehenden Linien zeigen den Verlauf für eine Beschichtung aus reinem Baytron, bei dem durch die offenen Symbole und gepunkteten Linien repräsentierten Daten bestand die aufgetragene Schicht zusätzlich aus 100 mg/m² MWCNT.

CNT weitestgehend bedeckt und daher sich seine Eigenschaften dominierend in den Kontaktwinkelmessungen widerspiegeln. Dies wird im Endpunkt deutlich, bei 650 mg/m² jedoch weichen die Datenpunkte mit und ohne CNT stark voneinander ab. Da das Verhalten so nicht erklärbar ist und der Verlauf der oberen Kurve eher den Erwartungen entspricht, muss bei dem Ergebnis der Messung mit CNT von einem Fehler ausgegangen werden.

Weiterer Klärungsbedarf besteht auch bei dem Datenpunkt mit nur 13 mg/m² PEDOT/PSS. Aus Abbildung 6.5 a) wird deutlich, dass in diesem Fall die MWCNT relativ frei von Polymer vorliegen und somit einen entscheidenden Teil zu der Oberflächenenergie beitragen sollten. Demzufolge ist der ausbleibende Sprung

des Kontaktwinkels mit Wasser zu größerer Hydrophobizität, wie ihn die vergleichbare Probe ohne Nanopartikel vollzogen hat, nicht sonderlich bemerkenswert. Schwer erklärbar ist allerdings der leichte Rückgang des Wertes um etwa 2° gegenüber der unbehandelten Membran, wenn eine große Menge hydrophober Carbon Nanotubes auf der Oberfläche vorhanden sind und mit der Testflüssigkeit wechselwirken sollten. Messungen an Membranproben, auf die nur MWCNT aufgesprüht worden sind, zeigten demgegenüber die erwartete hydrophobe Reaktion der modifizierten Oberfläche. Nur 25 mg/m^2 CNT erhöhten den Kontaktwinkel auf 55° , bei 50 mg/m^2 stellten sich 82° ein, während der Wert für Diiodmethan konstant blieb.

Die aus den Kontaktwinkelmessungen errechneten Werte für die Oberflächenenergie sowie ihren polaren und dispersen Anteil sind in Abbildung 6.15 zu sehen. Es zeigt sich hierbei das schon dargestellte Bild. Die nur mit Baytron modifizierten Membranen (gefüllte Symbole, durchgehende Linien) weisen bereits bei 13 mg/m^2 eine leichte Beeinflussung auf. Der polare Anteil geht leicht zurück, eine Überkompensation durch einen Anstieg des dispersiven Anteils lässt die gesamte Oberflächenenergie aber etwas größer werden. Bei höheren Massenaufträgen verbleiben alle drei Kurven auf einem konstanten Niveau wobei die gesamte Oberflächenenergie sich von 55 mN/m auf Werte zwischen 40 und 43 mN/m verringert, hervorgerufen durch einen massiven Rückgang des polaren Anteils. Dieser sinkt von 35 auf 12 bis 15 mN/m während der dispersive Anteil von 18 auf 27 bis 28 mN/m ansteigt, die Oberfläche wird also hydrophober.

Die mit Baytron P in Kombination mit CNT modifizierten Membranoberflächen zeigen bei der maximalen Beschichtungsmasse sehr ähnliche Werte auf. Die gesamte Oberflächenenergie ist auf $42,5 \text{ mN/m}$ abgesunken, hervorgerufen durch eine Verringerung des polaren Anteils auf $17,4 \text{ mN/m}$, welcher durch den leichten Anstieg des dispersiven Anteils auf $25,2 \text{ mN/m}$ nicht kompensiert wurde. Der Kurvenverlauf zwischen den beiden Endpunkten stellt sich allerdings deutlich anders dar. Einer leichten Abschwächung der polaren Wechselwirkungen steht eine leichte Erhöhung der dispersiven Anteile gegenüber, so dass die Gesamtoberflä-

chenenergie sich gegenüber der Referenz kaum verändert.

Im Vergleich zu den Celluloseacetat-Membranen ist die Veränderung der Oberflächenenergie etwas stärker ausgeprägt, was daran liegen mag, dass sich bei den Polyamid-Membranen die Modifikationen auf die untersuchte Oberfläche konzentrierten, während bei den CA-Membranen das gesamte Material modifiziert wurde. Bemerkenswert ist, dass die am stärksten modifizierten Membranen, d.h. die CA-Membran mit 15 Gew.% MWCNT sowie die PA-Membranen mit 1.400 mg/m² PEDOT/PSS sowohl mit als auch ohne CNT, alle auf fast die gleichen Werte bezüglich der gesamten Oberflächenenergie (etwa 43 mN/m), sowie ihrer dispersen (25–29 mN/m) als auch polaren Anteile (14,5–17,5 mN/m) kommen.

Kapitel 7

Antifoulingeigenschaften

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen modifizierten Membranen wurden gemäß den in Abschnitt 4.3.7 dargestellten Verfahren hinsichtlich ihrer Antifoulingeigenschaften untersucht. Die Charakterisierung erfolgte dabei durch die Auswertung des Anhefteverhaltens des Bakteriums *Staphylococcus warneri*. Die Variation verschiedener Parameter diente der Untersuchung des in diesem Fall vornehmlich wirksamen Mechanismus bei der Beeinflussung der bakteriellen Belegung.

In Abbildung 7.1 ist ein Beispiel der beiden verwendeten Auswerteverfahren zu sehen. Auf der linken Seite ist eine Aufnahme der mit Acridinorange angefärbten Bakterien auf einem Polycarbonatfilter im Epifluoreszenzmikroskop gezeigt. Die kreisförmig abgebildeten Bakterien sind sowohl vereinzelt als auch als traubenförmige Agglomerate durch ihre angeregte Fluoreszenz vor dem dunklen Hintergrund leicht zu erkennen und gut auszählbar. Auf der rechten Seite ist eine Petrischale gezeigt, in der nach einem Tag im Brutschrank sich die einzelnen koloniebildenden Einheiten als weiße Punkte auf dem Nähragar abbilden. Für eine korrekte Auswertung der Zell- bzw. Koloniezahlen ist es wichtig, dass in Ansammlungen von mehreren Bakterien auf kleiner Fläche, wie sie in beiden Aufnahmen zu sehen sind, die einzelnen Einheiten noch zu unterscheiden sind. Ansonsten musste eine andere Stelle auf der Membran ausgewertet werden, respektive die Petrischale

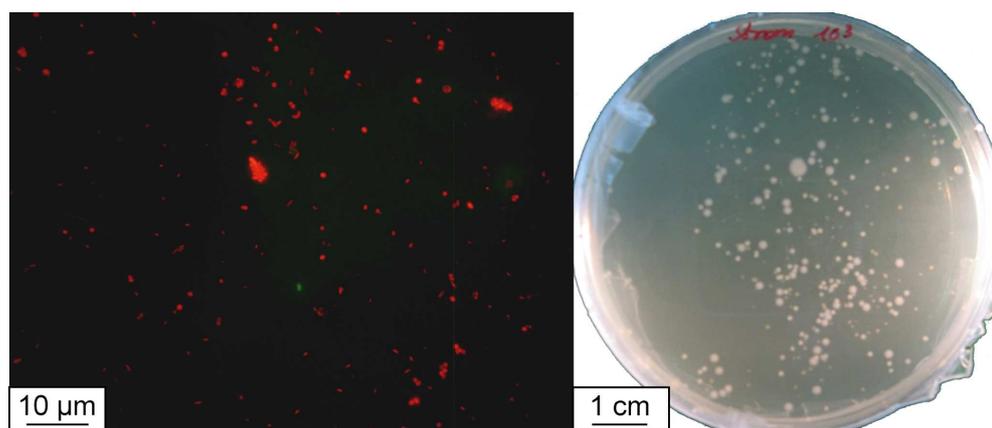


Abbildung 7.1: Repräsentative Aufnahmen der zur Auswertung der Bakterien-Anheftestests verwendeten Auszählverfahren. Links: Mit Acridinorange angefärbte Bakterien des Stamms *Staphylococcus* auf einem geschwärzten Polycarbonatfilter im Epifluoreszenzmikroskop. Rechts: Petrischale mit nach 24 Stunden Brutdauer gewachsenen Bakterienkolonien.

verworfen werden.

7.1 Einfluss des Potentialverlaufs

Von herausragender Bedeutung bei der Verwendung eines elektrischen Potentials zur Verhinderung von Biofouling ist der zeitliche Verlauf des angelegten Potentials. Wie in Kapitel 2 vorgestellt, wurden bereits vielversprechende Ergebnisse für unterschiedlichste Versuchsanordnungen und -parameter erzielt. Konstante Potentiale sowohl in kathodischer als auch in anodischer Schaltung sowie Wechsellpotentiale zeigten Wirksamkeit gegenüber mikrobiellem Bewuchs. Bei letzteren reichte der angewandte Frequenzbereich von Wellenlängen im Minutenbereich bis hin zu hochfrequenten Feldern mit mehreren kHz. Dies wurde in dieser Arbeit berücksichtigt, indem verschiedene Variationen des Potentialverlaufs untersucht worden sind. Wie in Abbildung 4.7 in Abschnitt 4.3.7 gezeigt, handelte es sich dabei um ein konstantes Potential mit einer Stärke von $\pm 2 \text{ V}$,¹ ein Wechsellpo-

¹alle Elektrodenpotentiale sind angegeben als Absolutpotential gegenüber einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (3M KCl)

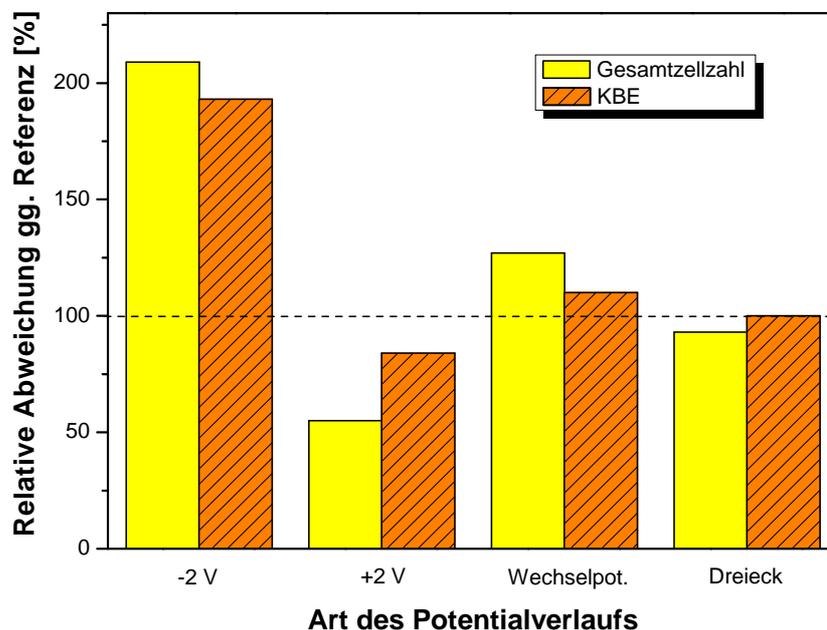


Abbildung 7.2: Veränderung der Gesamtzellenzahl (gelb) sowie der Anzahl der koloniebildenden Einheiten (KBE, orange und schraffiert) ermittelt in den Anheftetests mit *Staphylococcus warneri* in Abhängigkeit des Verlaufs des angelegten Potentials in % gegenüber einer Referenzmembran ohne beaufschlagtes Potential. Potentialverläufe von links nach rechts: -2 V und +2 V konstant, abwechselnd 60 min +1,2 V und 10 min -0,6 V sowie Wechselpotential mit Dreiecksverlauf mit ± 1 V Amplitude und 1 Hz Frequenz. Testdauer 23 h, Testmembran FT30 mit 100 mg/m^2 MWCNT und 1.404 mg/m^2 Baytron P, Zellzahl in der umgebenden Wasserphase $7,5 \cdot 10^8 \text{ ml}^{-1}$.

tential der Amplitude ± 1 V mit der Frequenz 1 Hz sowie dem von der Gruppe um Matsunaga sehr erfolgreich getesteten Potentialverlauf von 60 min 1,2 V im Wechsel mit 10 min -0,6 V.

In Abbildung 7.2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen des Anhefteverhaltens von *Staphylococcus warneri* an modifizierten FT30-Membranen in Abhängigkeit des angelegten Potentialverlaufs dargestellt. Hierbei sind die Abweichungen der Gesamtzellzahl sowie der Anzahl der KBE gegenüber einer unbeaufschlagten Referenz in Prozent aufgetragen.

Sowohl im Hinblick auf die Gesamtzellzahl als auch bei der Anzahl der koloniebildenden Einheiten zeigte ein konstantes Potential von +2 V eine Reduzierung beider Werte gegenüber der Referenzmembran, wobei die Abnahme in der Gesamtzellzahl auf 50 % weitaus stärker ausfällt als die der KBE (85 %). Ein gegenteiliges Bild zeigte sich, wenn die Polarität des Potentials umgekehrt wurde. Ein konstantes kathodisches Potential von -2 V bewirkt ungefähr eine Verdopplung sowohl der Gesamtzellzahl als auch der Zahl der KBE im Vergleich zur Referenz. Diese beiden Ergebnisse weisen darauf hin, dass es sich bei dem wirksamen Mechanismus um elektrostatische Kräfte handelt, die die elektrisch geladenen Mikroorganismen anziehen oder abstoßen.

Dieser Annahme folgt auch die insgesamt relativ neutrale Auswirkung der beiden untersuchten Wechsellpotentiale. Besonders das Wechsellpotential in Form einer Dreiecksspannung weist so gut wie keine Abweichung in der bakteriellen Belegung im Vergleich zu der Referenz auf und passt so, durch sein im zeitlichen Mittel neutrales Potential, gut zu dem elektrostatischen Mechanismus. Auch das von der Gruppe um Matsunaga in diversen Untersuchungen erfolgreich angewandte Wechsellpotential zeigt fast keine Auswirkung auf die Bakterienbelegung, tendenziell ist die Zahl der anheftenden Mikroorganismen gegenüber der Referenz erhöht.

Die Annahme elektrostatischer Mechanismen wird weiterhin unterstützt durch die fehlende Gasentwicklung, welche das Fernhalten der Bakterien durch Elektrolyse und die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen begleiten würde. Ebenfalls unwahrscheinlich ist das Wirkungsprinzip der pH-Wert-Änderung. Falls Redox-Reaktionen an der Anode die Grundlage für die Antifouling-Wirkung bildeten, wären diese jedoch auch bei den Wechsellpotentialschaltungen vorhanden. Selbst wenn die Frequenz von 1 Hz der Dreieck-Spannung zu hoch wäre, um diese Wirkung zu entfalten, müsste zumindest für das Wechsellpotential nach Matsunaga ein Effekt zu erkennen sein. Da dies nicht der Fall ist, erweisen sich an den Elektroden ablaufende chemische Reaktionen als recht unwahrscheinliche Ursache für die beobachtete verminderte Anheftung von *Staphylococcus warneri* an die auf

konstant +2 V geschaltete Membranoberfläche.

Eine wichtige Aussage über den wirkenden Antifouling-Mechanismus ergibt sich aus dem Vergleich der Gesamtzellenzahl mit der Zahl der koloniebildenden Einheiten, welche auf der Oberfläche der Membranproben anhafteten. Eine schädigende oder letale Wirkung der elektrischen Ladung, wie beispielsweise von Matsunaga *et al.* [118] postuliert, sollte zumindest in der Zahl der KBE zu einem größeren Rückgang führen, selbst wenn die toten Zellen im Anschluss weiter an der Membranoberfläche haften bleiben und so in die Gesamtzellenzahl eingehen. In der Reduktion gegenüber der potentialfreien Referenz müsste daher bei einem derartigen Mechanismus der Rückgang der Zahl der KBE größer sein als jener der Gesamtzellzahl. Ein solches Verhalten liegt jedoch nicht vor. Insbesondere das neutrale Ergebnis der Wechsellpotentiale gepaart mit den starken Reaktionen auf die konstanten Spannungen bei beiden Kennwerten spricht für ein Auftreten elektrostatischer Wechselwirkungen anstatt einer letalen Wirkung.

Bei Blindversuchen zeigte sich jedoch auch eine Einschränkung in der Aussagekraft der Zahl der KBE. Wurden zwei Proben verglichen, welche beide nicht mit einem Potential beaufschlagt waren, so ergaben sich für die Gesamtzellenzahl nur geringe Abweichungen der Werte (<10 %). Die KBE wiesen hingegen eine extreme Schwankungsbreite von bis zu 45 % auf. Die Ursache für diesen Unterschied in der Aussagekraft liegt wahrscheinlich darin begründet, dass bei der Bestimmung der KBE noch eine „lebendige Komponente“ hinzukommt, welche bei der mikroskopischen Auszählung der fixierten Zellen fehlt. Die Behandlung der Proben mit Ultraschall zur Ablösung der Zellen von der Membranoberfläche scheint beispielsweise eine gewisse Fehlerquelle in sich zu bergen. Trotz der sehr zurückhaltenden Anwendung des Ultraschalls nach der von Frühling institutsintern nach [274, 275] entwickelten Methodik besteht die Möglichkeit, dass die Bakterien hier einer Schädigung unterzogen werden, welche die nachfolgende Auswertung der KBE selbstverständlich beeinflussen würde. Durch einige nicht komplett kontrollierbare Parameter (z.B. Relativposition der Ultraschallspitze zur Membran) könnte so eine nicht konstante, systematische Fehlerquelle eingebracht

worden sein. Dies sollte bei der Bewertung der Resultate der Anhefteversuche dadurch berücksichtigt werden, dass der Gesamtzellenzahl eine höhere Relevanz zugestanden wird als der Zahl der KBE.

Ungeachtet dessen ist das in Abbildung 7.2 dargestellte Ergebnis mit Hinblick auf die Auswirkungen der beiden Polaritäten etwas überraschend, da gemäß der in Kapitel 2 dargestellten Literatur Mikroorganismen zum Großteil negativ geladen sind und daher von der Anode angezogen werden sollten. Die in Abschnitt 4.3.7 beschriebene lichtmikroskopische Untersuchung des Verhaltens von *Staphylococcus warneri* im E-Feld konnte in diesem Fall weitere Hinweise auf den wirksamen Mechanismus erbringen.

In Abbildung 7.3 sind repräsentative Bilderfolgen der bei diesen Tests gemachten Aufnahmen dargestellt. Generell sind die Mikroorganismen als schwarze Punkte zu erkennen. Durch die geringe Tiefenschärfe des Lichtmikroskops bedingt, führt die mögliche Bewegung der Bakterien in z -Richtung dazu, dass sie aus dem Fokus laufen. Es wurden daher zur Verdeutlichung ausgesuchte Mikroorganismen farbig eingerahmt, die über den gesamten Testzeitraum sichtbar blieben.

Zu Beginn des Tests, bei ausgeschaltetem elektrischen Feld, bewegten sich die Bakterien ohne bevorzugte Richtung im Wasser. Nach dem Anlegen des elektrischen Felds streben sie der Kathode entgegen, wie in Abbildung 7.3 links deutlich zu erkennen ist. Nach dem Umpolen der Elektroden und erneutem Anschalten des Feldes (ohne Wechsel der Probe) bewegen sich die Mikroorganismen entsprechend in die andere Richtung, wieder der negativen Ladung entgegen (rechte Spalte in Abbildung 7.3). Die Mikroorganismen verhalten sich also im elektrischen Feld wie positiv geladene Teilchen. Ob dies daran liegt, dass *Staphylococcus warneri* im Gegensatz zu der Mehrzahl der Mikroorganismen eine positive Ladung trägt, oder ob andere Effekte, wie beispielsweise eine Überkompensation der negativen bakteriellen Eigenladung durch angelagerte positiv geladene Teilchen, für das Verhalten ursächlich sind, kann durch die vorliegenden Beobachtungen nicht eindeutig geklärt werden. Andere bei neutralem pH-Wert generell

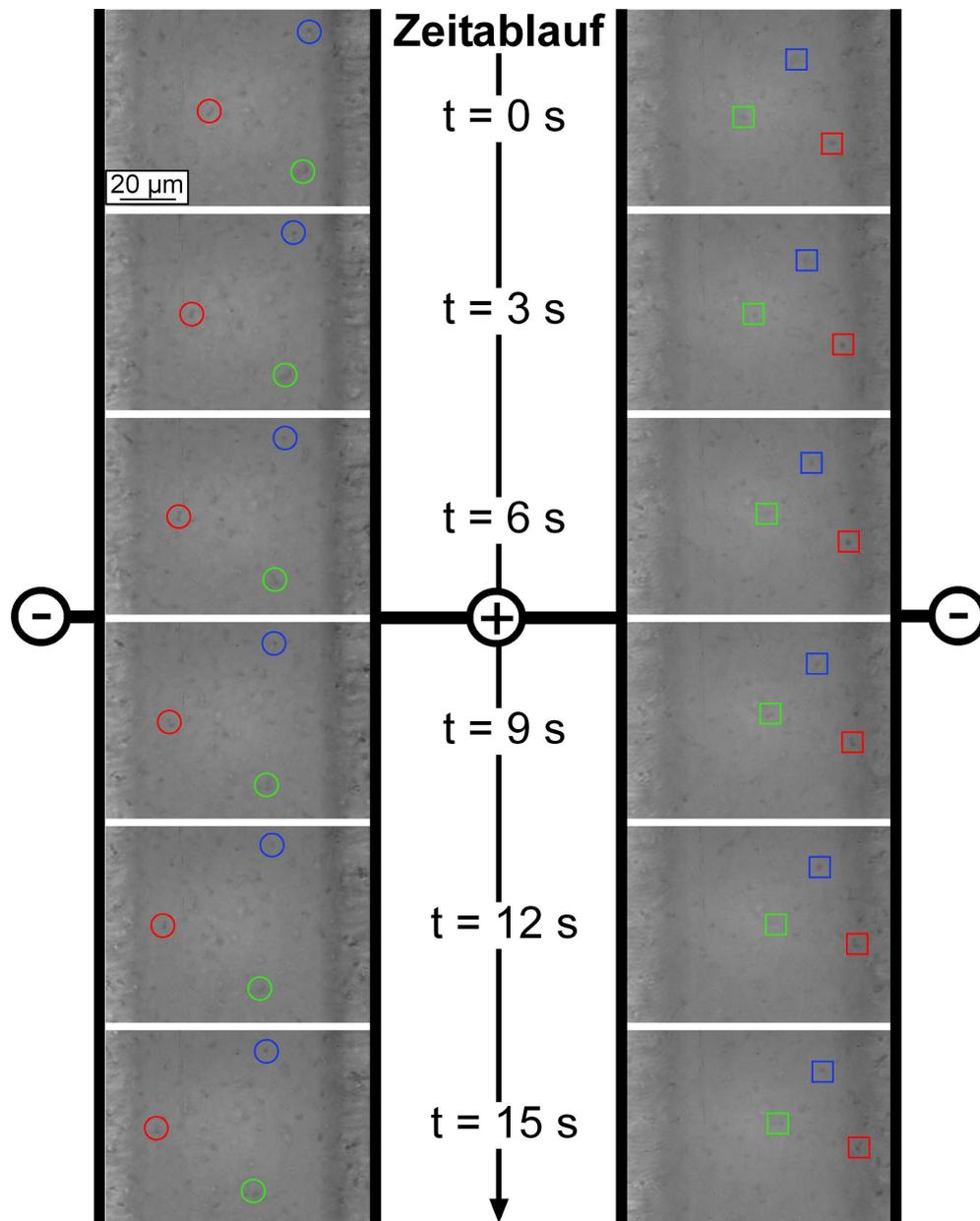


Abbildung 7.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bewegung von *Staphylococcus warneri* in wässriger Suspension unter Einfluss eines elektrischen Feldes. Wie symbolisiert dargestellt, befand sich die Kathode bei der linken Bilderserie am linken Bildrand, bei der rechten Bilderserie am rechten Bildrand. Von oben nach unten schreitet der zeitliche Verlauf um etwa 3 Sekunden je Bild voran. Zur Verdeutlichung ihrer Bewegung sind ausgewählte Bakterien(-agglomerate) markiert.

negativ geladene Mikroorganismen wandern im elektrischen Feld allerdings zur Anode [297–299], weshalb eine positive Ladung von *Staphylococcus warneri* eine äußerst wahrscheinliche Erklärung für das beobachtete Verhalten ist.

Zwei weitere bei diesen Tests gemachte Beobachtungen, welche nicht in Abbildung 7.3 zu sehen sind, könnten für das Antifouling–Verhalten des Systems relevant sein. Erstens war zu erkennen, dass mit dem Ausschalten des elektrischen Feldes sich die Mikroorganismen ein Stück entgegen ihrer vorherigen Richtung zurückbewegten. Zweitens entstand der Eindruck, dass der Effekt bei wiederholtem Einschalten des E–Feldes zunehmend schwächer ausfiel. Beide Effekte könnten auf der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an den Elektroden beruhen. Viele elektrisch geladene Partikel und Ionen haben eine sehr viel höhere Wandereschwindigkeit im elektrischen Feld als Mikroorganismen [298] und erreichen die Elektrode aus diesem Grunde schneller. Sofern kein vollständiger Ladungsübergang stattfindet, bildet sich eine der Elektrodenladung entgegengesetzt geladene Schicht aus. Diese dämpft die Feldstärke des elektrischen Feldes, welche die suspendierten Bakterien erfahren, und bildet nach dem Abschalten des äußeren Feldes ihrerseits ein entgegengesetztes elektrisches Feld aus. Sie könnte demnach sowohl der Grund für die Abschwächung der Bewegung der Mikroorganismen sein, als auch die Rückbewegung nach dem Ausschalten der Spannungsquelle induzieren.

Insgesamt lässt sich bezüglich des Potentialverlaufes aussagen, dass ein konstantes Potential von +2 V an der Membranoberfläche eine deutliche Abschwächung der Belegung mit *Staphylococcus warneri* zur Folge hat. Mit hoher Wahrscheinlichkeit beruht diese Wirkung auf abstoßenden elektrostatischen Kräften gegenüber den positiv geladenen Mikroorganismen. Aufgrund der in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurde der Einfluss anderer Faktoren bei einem konstanten Potential von +2 V untersucht.

7.2 Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit

Ein zentraler Faktor für die Antifouling–Wirkung der Membran ist ihre elektrische Leitfähigkeit. Unterschreitet diese einen bestimmten Schwellenwert, so kann sich kein Potential auf der Membranoberfläche ausbilden, welches eine grundlegende Voraussetzung für die Wirksamkeit der Methode ist. Oberhalb dieses Schwellenwertes kann darüber hinaus der Grad der Leitfähigkeit einen Einfluss auf die Zahl der anhaftenden Mikroorganismen haben.

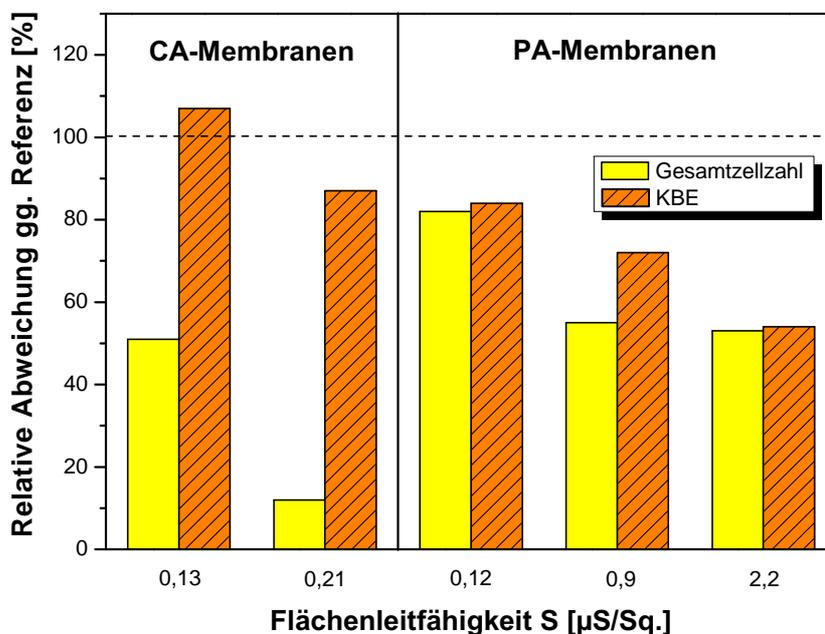


Abbildung 7.4: Veränderung der Gesamtzellzahl (gelb) sowie der Anzahl der koloniebildenden Einheiten (KBE, orange und schraffiert) ermittelt in den Anheftetests mit *Staphylococcus warneri* in Abhängigkeit von der Flächenleitfähigkeit der Membran in % gegenüber einer Referenzmembran ohne beaufschlagtes Potential. Auf der linken Seite CA–basierte Membranen, rechts modifizierte PA–Membranen mit den jeweils angegebenen Leitfähigkeiten. Testdauer 23 h, Potential konstant +2 V, Zellzahl in der umgebenden Wasserphase $7,5 \cdot 10^8 \text{ ml}^{-1}$

In Abbildung 7.4 sind die Resultate der Versuche mit Membranen unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit dargestellt. In diesem Fall musste selbst-

verständlich auch nach der Membranart (CA oder PA) unterschieden werden, da diese einen erheblichen Einfluss auf das Anhefteverhalten der Bakterien haben kann. Aufgetragen sind die Gesamtzellzahl sowie die Zahl der KBE im Vergleich zu einer identischen Referenzmembran ohne beaufschlagtes Potential für Proben mit der jeweils angegebenen elektrischen Flächenleitfähigkeit. Bei den CNT-modifizierten Celluloseacetatmembranen konnten lediglich jene mit einem CNT-Anteil von 10 Gew.% (0,13 $\mu\text{S}/\text{Sq.}$) sowie 15 Gew.% (0,21 $\mu\text{S}/\text{Sq.}$) verwendet werden, da bei einem niedrigerem Füllgrad die Leitfähigkeit so gering ausfiel, dass kein Stromfluss verzeichnet werden konnte.

Wie in Abbildung 7.4 auf der linken Seite gut zu erkennen ist, liegen beide Kennwerte der bakteriellen Anheftung für die CA-Membran mit der höheren Leitfähigkeit unterhalb denen der Membran mit der niedrigeren Flächenleitfähigkeit. Dabei fällt die Reduktion in der Gesamtzellzahl von 50 % auf etwa 10 % gegenüber den Referenzen höher aus als für die KBE. Auffällig ist weiterhin, dass zwar der Trend beider Kennwerte gleich, die erreichte Reduzierung hingegen bei der Gesamtzellzahl weitaus höher ist als für die Zahl der KBE. Für die Messungen der KBE an den Proben mit nur 0,13 $\mu\text{S}/\text{Sq.}$ Flächenleitfähigkeit war der gemessene Wert sogar gegenüber der nicht mit einem Potential beaufschlagten Referenz leicht erhöht. Wie im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt, sollte hierbei aber die Aussagekraft der ausgewerteten KBE mit Einschränkungen betrachtet werden.

Der Trend geringerer bakterieller Anhaftung mit steigender elektrischer Flächenleitfähigkeit liegt ebenfalls bei den PA-Membranen vor. Bei diesen Proben fallen auch die Reduktion der Gesamtzellzahl und der Zahl der KBE in einen engeren Bereich, als es bei den CA-basierten Membranen der Fall war. Sie weichen im maximalen Fall (0,9 $\mu\text{S}/\text{Sq.}$) um 17 Prozentpunkte voneinander ab, vergleichsweise wenig gegenüber den 75 Prozentpunkten bei der mit 15 Gew.% CNT modifizierten CA-Membran.

Auffällig werden im Vergleich der beiden Membranarten miteinander die deutlichen Unterschiede im Ausmaß der Antifouling-Wirkung. Besonders die Reduk-

tion der Gesamtzellenzahl ist für die beiden CA-basierten Membranen deutlicher ausgeprägt als es bei den FT30-Membranen der Fall ist. Bei der Zahl der KBE verhält es sich hingegen umgekehrt: Sie liegt für die PA-Membranen niedriger als für die CA-Membranen. Interessant ist weiterhin bei dem Vergleich der Ergebnisse der abgedeckte Bereich der Flächenleitfähigkeit. Das untere Limit ist bei beiden Membranarten beinahe identisch, die Reduktion der gesamt anheftenden Zellen bei der Celluloseacetat-Membran mit 49 % jedoch bedeutend höher als bei der PA-Membran mit 18 %. Weiterhin bedarf es bei den CA-Membranen nicht einmal einer Verdopplung der Flächenleitfähigkeit, um diesen Wert weiter auf 88 % zu erhöhen. Selbst mit einer 10fach höheren Flächenleitfähigkeit wird mit modifizierten FT30-Membranen hier nur eine Reduktion um 47 % erreicht.

Da die in Abbildung 7.4 aufgetragenen Daten bereits ins Verhältnis zu einer jeweiligen identischen Referenzprobe gesetzt worden sind, scheidet die bevorzugte Besiedelung einer der Membranarten durch *Staphylococcus warneri* als Begründung für die gezeigten Unterschiede aus. Sie würde den Referenzwert der nicht mit einem Potential beaufschlagten Probe ebenso beeinflussen. Aus dem gleichen Grund können auch weitere Material- und Oberflächeneigenschaften wie die Rauigkeit, die Oberflächenenergie (welche, wie in den Abschnitten 5.4 und 6.6 gezeigt, ohnehin keinen großen Änderungen unterworfen war) o.ä. als Ursache verworfen werden.

Nach dem Ausschluss der genannten Einflussparameter und unter Berücksichtigung des festgestellten Wirkungsprinzips des vorliegenden Antifouling-Effekts ist die wahrscheinlichste Erklärung im Zusammenhang mit dem sich ausbildenden Potential zu finden, da dieses gemäß des Versuchsaufbaus den einzigen Unterschied zwischen Probe und Referenz darstellte. Für die Eigenschaften des Potentials, wie etwa seine Höhe sowie die örtliche Verteilung auf der Probenoberfläche, ist die elektrische Leitfähigkeit des Substratmaterials ausschlaggebend. Die Leitfähigkeiten, wie sie im Rahmen dieser Arbeit ermittelt und in den Abschnitten 5.3 und 6.4 dargestellt worden sind, geben Messwerte wieder, die den Mittelwert einer bestimmten untersuchten Probenoberfläche beziehungsweise ei-

nes Probenvolumens widerspiegeln. Diese Messverfahren wurden ursprünglich für homogene Werkstoffe entwickelt und auf einem Maßstab angewendet, der sich mit dem Millimeterbereich und größer beschäftigt. Nun liegt hier in beiden Fällen ein Verbundwerkstoff vor, dessen

- Komponenten sich in der elektrischen Leitfähigkeit stark unterscheiden,
- sehr viel höher leitfähige Komponente, die Carbon Nanotubes, um Zehnerpotenzen kleinere Abmessungen hat als 1 mm und
- beeinflusste Partikel, die Bakterien, als Kugeln mit einem Durchmesser von etwa 1 μm approximiert werden können.

Aus diesem Grunde vermittelt die Flächenleitfähigkeit mit Sicherheit eine wichtige Information über das Material, die Erklärung des Unterschiedes in der Antifouling-Wirkung der beiden Membranarten kann sie alleine aber nicht liefern, da sie die Größenordnung, auf dem sich der Effekt zumindest teilweise abspielt, nicht abbildet. Bei Betrachtung der Struktur der Membranproben an der Grenzfläche zur Bakteriensuspension (vgl. Abschnitt 5.2 und 6.2) fallen zwei generelle Unterschiede zwischen der CA- und der PA-basierten Membran auf. Beim Vergleich der in Abbildung 5.11 dargestellten REM-Aufnahme einer Membran aus Celluloseacetat mit 10 Gew.% MWCNT mit der in Abbildung 6.5 c) gezeigten Probe einer PA-Membran mit der höchsten getesteten Flächenleitfähigkeit ist zu erkennen, dass flächenspezifisch bei ersterer mehr frei liegende CNT vorhanden sind. Dies liegt daran, dass bei den modifizierten FT30-Membranen das Baytron P die CNT zum Großteil bedeckt, dieses für die CA-Membranen aber nicht verwendet wurde. Darüber hinaus lässt sich aus der REM-Aufnahme in Abbildung 5.10 ersehen, dass insbesondere MWCNT großen Durchmessers aus der Membranoberfläche herausstehen, was bei den aufgespritzten Nanotubes bei den PA-Membranen nicht der Fall ist.

Unter der Prämisse, dass die Antifouling-Wirkung in dem vorliegenden Fall auf der Ausbildung eines elektrischen Feldes und der daraus resultierenden elektrostatischen Wechselwirkungen beruht, folgt aus den Ergebnissen, dass sich auf

den hochgefüllten CA-Membranen dieses Feld derart ausbildet, dass die abstoßenden Kräfte auf die Mikroorganismen größer sind als bei den PA-Membranen. Die Strukturuntersuchungen weisen darauf hin, dass dieser Effekt auf vermehrt freiliegende und aus der Membranoberfläche herausstehende MWCNT mit ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Besonders die herausragenden Nanotubes könnten dafür sorgen, dass der Beginn des Potentialabfalls mehrere Mikrometer von der Membranoberfläche entfernt in der Wasserphase stattfindet und sie so die Mikroorganismen auf größerer Distanz halten.

Das generelle Verhalten verminderter Anheftung von *Staphylococcus warneri* mit steigender Flächenleitfähigkeit sollte auf einem ähnlichen Effekt beruhen. Der Idealfall, dass auf der gesamten Elektrodenoberfläche verteilt dasselbe angelegte Potential vorliegt, welches dann komplett in der Wasserphase auf dem Weg zur Gegenelektrode abfällt, tritt nur für eine unendlich hohe elektrische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials ein. Anderenfalls stellt die Elektrode im Ersatzschaltbild ebenfalls einen in Reihe geschalteten Widerstand dar, über den ein Teil der Spannung abfällt. Wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit der verwendeten Bakteriensuspension ($\sigma=258 \mu\text{S}/\text{cm}$) in Verbindung mit der großen Distanz fällt der Widerstand der Elektrode gegenüber dem Wasser jedoch vernachlässigbar gering aus. Viel wahrscheinlicher ist ein statistischer Effekt verantwortlich zu machen. Durch die Erhöhung der flächenspezifischen Anzahl von CNT kommt es zu dem vermehrten Auftreten hochleitfähiger „Inseln“ auf einer Fläche geringerer Leitfähigkeit. Da der Gegensatz in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen CNT und umgebender Matrix bei den Celluloseacetat-Membranen sehr viel größer ist, ist der Effekt bei ihnen deutlich ausgeprägter. Aber auch bei den modifizierten FT30-Membranen ist gut nachvollziehbar, dass ein erhöhter Nanotube-Anteil zu dem vermehrten Hervortreten unbedeckter CNT führen wird, wie es in Abbildung 6.5 bereits zu erkennen ist.

7.3 Einfluss der Testdauer

Das zeitliche Verhalten der Bakterianheftung stellt einen weiteren wichtigen Punkt bei der Charakterisierung des Antifouling-Verhaltens der Membranen dar. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Tests haben die in Abbildung 7.5 gezeigten Ergebnisse erbracht. Wiederum ist des Verhältnis der Gesamtzellzahl sowie der Anzahl KBE, die sich auf einer mit einem Potential von konstant +2 V beaufschlagten Membran anhefteten, gegenüber einer Referenzmembran ohne angelegtes Potential aufgetragen, in diesem Falle für verschiedene Zeiten der Testdauer.

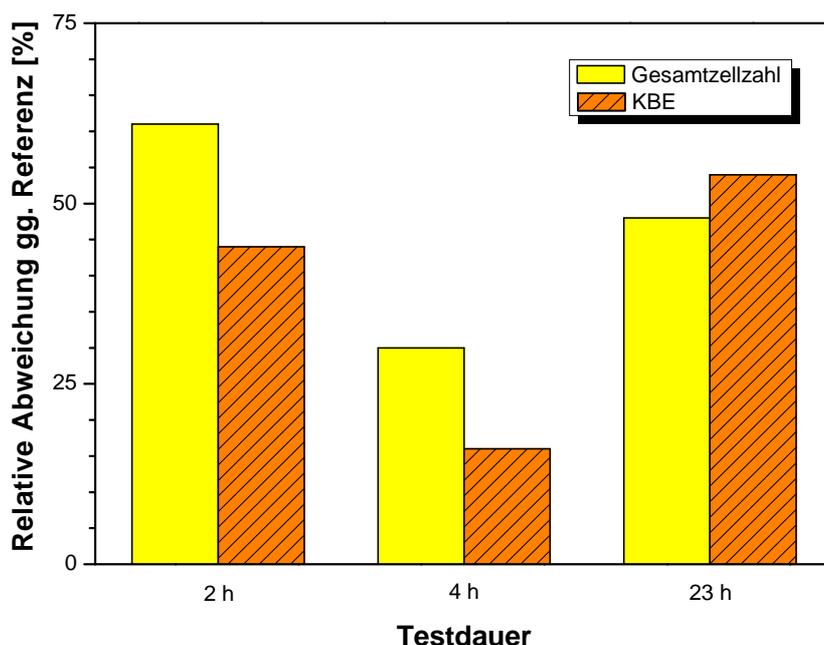


Abbildung 7.5: Veränderung der Gesamtzellenzahl (gelb) sowie der Anzahl der koloniebildenden Einheiten (KBE, orange und schraffiert) ermittelt in den Anheftetests mit *Staphylococcus warneri* in Abhängigkeit von der Testdauer in % gegenüber einer Referenzmembran ohne beaufschlagtes Potential. Testmembran FT30 mit 100 mg/m^2 MW-CNT und 1404 mg/m^2 Baytron P, Potential konstant +2 V, Zellzahl in der umgebenden Wasserphase $7,5 \cdot 10^8 \text{ ml}^{-1}$.

Die wichtigste Erkenntnis aus den in Abbildung 7.5 gezeigten Daten ist, dass unabhängig von der Testdauer alle Werte für die Gesamtzellzahl wie für die Zahl der koloniebildenden Einheiten eine deutliche Reduzierung gegenüber den Testmembranen ausweisen. Der Verlauf der Reduzierung ist bei beiden Kennwerten ähnlich: Nach zwei Stunden Testdauer lag die Reduzierung etwa bei 50 % (GZZ 39 %, KBE 56 %), gefolgt von einer weiteren Reduktion beider Werte um 70 % (GZZ) respektive 84 % (KBE), wenn der Test nach vier Stunden abgebrochen wurde. Durch eine Verlängerung der Testdauer auf 23 Stunden wurden wieder beide Kennwerte auf ca. 50 % erhöht (GZZ 48 %, KBE 54 %).

Die Interpretation dieser Ergebnisse ist auf verschiedene Arten möglich. Es könnte sich einerseits um natürliche Abweichungen handeln, die gerade in Tests mit biologischer Komponente in besonderem Umfang vorkommen. In biologischen Untersuchungen wird aus diesem Grunde eine große Wiederholungsanzahl zur statistischen Absicherung verwendet, welche, durch den dafür notwendigen apparativen Aufwand bedingt, im Rahmen dieser Arbeit so nicht zu erreichen war. Demzufolge könnte der Faktor Zeit in dem untersuchten Rahmen eventuell nur eine untergeordnete Bedeutung haben. Die ausgewerteten Kennwerte könnten lediglich einer breiten Schwankung um einen Mittelwert unterworfen sein, beispielsweise etwa 40 % für die Gesamtzellzahl und 30 % für die Zahl der KBE. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass das Minimum bei vier Stunden auf einem realen Effekt beruht, der beispielsweise auf den Ernährungszustand der Bakterien zurückzuführen ist, da dieser das Anhefteverhalten der Mikroorganismen stark beeinflussen kann.

Auch die Analyse der Absolutwerte der ausgewerteten Gesamtzellzahlen und Anzahlen an KBE, die in Tabelle 7.1 aufgelistet sind, ermöglichen keine sichere Schlussfolgerung. Es ist zu sehen, dass die Anzahl der auf der Testmembran anhaftenden Zellen nach 2 Stunden etwa doppelt so hoch ist wie nach 4 und 23 Stunden Testdauer. Die an der Referenzmembran anhaftenden Zellen sind jedoch über die ersten Stunden konstant, um dann im späteren Verlauf um etwa ein Viertel abzunehmen. Daher ist das in Abbildung 7.5 dargestellte Verhält-

Tabelle 7.1: Absolutwerte der Gesamtzellzahl für die Testmembranen und die jeweiligen Referenzwerte ermittelt bei der Untersuchung des Einflusses der Testdauer auf das bakterielle Anhefteverhalten.

Testdauer [h]	Flächenbezogene Gesamtzellzahl [$10^5/\text{mm}^2$]	
	Testmembran	Referenz
2	$9,40 \pm 0,68$	$15,3 \pm 0,91$
4	$5,06 \pm 0,79$	$16,9 \pm 0,78$
23	$5,66 \pm 0,28$	$11,8 \pm 0,61$

nis der beiden Gesamtzellzahlen nach 23 Stunden deutlich ungünstiger als nach 4 Stunden, obwohl sich die tatsächliche Gesamtzellzahl auf der mit dem Potential beaufschlagten Testmembran pro mm^2 fast nicht verändert hat. Es könnte sich also in Wirklichkeit um einen konstanten Bedeckungsgrad handeln, der sich nach 4 Stunden ausgebildet hat, welcher aber nicht als solcher erkannt werden kann, weil die Bezugsgröße sich verändert. Diese Hypothese unterstützend kommt hinzu, dass eine grundlose Verminderung der anheftenden Gesamtzellzahl nicht wahrscheinlich ist.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Da Grund- und Oberflächenwässer nicht in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehen, wird die Aufbereitung von Abwasser und Meerwasser zu Süßwasser ein zunehmend wichtiges Thema. Die im Vergleich zu anderen Wasseraufbereitungsprozessen wenig Energie verbrauchenden Membranverfahren sind in diesem Zusammenhang zukunftsweisend. Einer ihrer bedeutendsten Nachteile ist allerdings der Leistungsverlust aufgrund von Ablagerungen auf der Membranoberfläche, dem sogenannten Fouling. Während für andere Foulingarten wirkungsvolle Gegenmaßnahmen etabliert sind, besteht für das auf der Anlagerung von Mikroorganismen basierende Biofouling noch keine dauerhaft wirksame Lösung. Das Anlegen eines elektrischen Potentials zeigte in anderen Anwendungsbereichen jedoch vielversprechende Ergebnisse.

Die für die Übertragung der Methode auf die Umkehrosmose (RO) notwendige elektrische Modifikation der Membranen, wurde an den beiden am häufigsten eingesetzten Membrantypen durchgeführt: Der integral-asymmetrischen Celluloseacetatmembran, welche selbst hergestellt wurde, und der kommerziellen Thin-Film-Composite Membran FT30 des Herstellers Filmtec, basierend auf aromatischem Polyamid (aPA). Dabei wurden zwei Ansätze zum Erzielen der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt. Bei den Celluloseacetatmembranen wurde das Polymer mit elektrisch leitfähigen Carbon Nanotubes (CNT) als Nanocomposite modifiziert,

was aufgrund ihres integralen Aufbaus zu einer elektrischen Leitfähigkeit der gesamten Membran führte. Die Polyamidmembranen wurden ebenfalls mit Carbon Nanotubes elektrisch leitfähig modifiziert. In diesem Fall wurden die Partikel in wässriger Suspension mittels Druckluftzerstäubens auf die Membranoberfläche aufgetragen, so dass sich ein feinmaschiges Netzwerk aus den elektrisch leitfähigen Nanoröhrchen bildete. Ein hinzugefügtes Polythiopen sorgte als Haftvermittler für die notwendige Adhäsion der Partikel an die Membranoberfläche und trug ebenfalls zu der elektrischen Leitfähigkeit der modifizierten Membranoberfläche bei.

Bei den Celluloseacetatmembranen blieben die Trenneigenschaften bis zu einem Füllstoffgehalt von 1 Gew.% unbeeinflusst, eine weitere Erhöhung des Gehaltes an Carbon Nanotubes hatte jedoch einen deutlichen Rückgang des Salzurückhaltes bei gleichzeitigem Ansteigen des Permeatflusses zur Folge. Anhand von Strukturuntersuchungen konnte dies auf mit steigendem Füllgrad vermehrt auftretenden Schädigungen der semipermeablen Haut zurückgeführt werden. Verursacht wurden diese im Allgemeinen durch größere Agglomerate und bei hohen Füllgraden durch vereinzelte Nanotubes, die durch die Oberfläche stachen. Das sehr erfolgreich bei Duromer–Nanotube–Systemen angewendete Kalandrierverfahren zur Dispersion der Partikel in der polymeren Matrix konnte zwar auf die vorliegende Materialkombination übertragen werden, der Dispersionsgrad erreichte jedoch nicht dieselbe Güte.

Die maximale Volumenleitfähigkeit wurde mit etwa 16 S/m bei dem höchsten Füllgrad von 15 Gew.% erzielt. Die Perkolationsschwelle wurde mit etwa 2,4 Gew.% ausgewertet, was in etwa 1,7 Vol.% entspricht. Dieser Wert liegt für einen thermoplastischen Werkstoff zwar vergleichsweise niedrig, unglücklicherweise aber dennoch so hoch, dass keine Membran hergestellt werden konnte, die gleichzeitig elektrisch leitfähig und in ihren Trenneigenschaften unbeeinflusst war. Die Flächenleitfähigkeit verhielt sich ähnlich. Erst ab einem CNT–Gehalt von 2,5 Gew.% konnte eine geringe Oberflächenleitfähigkeit festgestellt werden.

Die beschichteten FT30–Membranen wurden durch die Modifikation ebenfalls

in ihren Trenneigenschaften beeinflusst. Zwar nahm der Permeatfluss teilweise deutlich ab, aber im Gegensatz zu den Celluloseacetatmembranen wurde die besonders wichtige Größe des Salzurückhalts nicht negativ beeinflusst. Ganz im Gegenteil konnte der Wert sogar von 92,8 % auf einen Maximalwert 96,7 % gesteigert werden. Die Flächenleitfähigkeit der Membranen wurde schon bei der geringsten aufgetragenen Beschichtungsdicke messbar erhöht, ihr Maximalwert lag mit $2,2 \cdot 10^{-3}$ S/Sq. um eine Dekade höher als bei den Celluloseacetatmembranen. Es konnte durch orts aufgelöste Potentialmessungen mittels Zyklovoltammetrie nachgewiesen werden, dass für jede Probe die Flächenleitfähigkeit ausreichend war, um ein gleichmäßig verteiltes und stabiles Potential zu erzeugen. Unerwartete Redox-Vorgänge oder eine zeitliche Veränderung der elektrischen Eigenschaften im Wasser wurden nicht festgestellt.

Für die Ermittlung der Antifouling-Wirkung der modifizierten Membranen wurde ein Testverfahren entwickelt, welches auf dem Einwirken einer konzentrierten Bakteriensuspension des Bakteriums *Staphylococcus warneri* auf eine Membran mit Potential und eine identische Membran ohne Potential als Referenz aufbaut. Die nach einem bestimmten Zeitraum anheftenden Zellen wurden mittels sanfter Einwirkung von Ultraschall von der Membranoberfläche gelöst und die Gesamtzellzahl mittels Epifluoreszenzmikroskopie sowie die Zahl der koloniebildenden Einheiten mittels Ausplattieren bestimmt. Die letztere Methode stellte sich als etwas unzuverlässiger heraus, was vermutlich mit den von Probe zu Probe unterschiedlich starken Auswirkungen des Ultraschalls auf die lebenden Mikroorganismen zu begründen ist.

Es zeigte sich aus den Testergebnissen, dass mit beiden Membranarten eine Antifouling-Wirkung erzielt werden kann. Bei den Celluloseacetat-Umkehrosomembranen war jedoch nur bei den mit 10 beziehungsweise 15 Gew.% MW-CNT gefüllten Proben eine ausreichende Leitfähigkeit vorhanden. Für die Polyamidmembranen war dieser Kennwert für alle getesteten Proben hoch genug. Im Hinblick auf den Verlauf des angelegten Potentials wurde nur für eine konstante anodische Schaltung der Probe eine Verringerung der angehefteten Mikroorganis-

men gefunden. Zwei untersuchte Wechspotentiale zeigten keine Veränderung gegenüber der Referenz, eine konstante kathodische Schaltung erhöhte die Zahl der anhaftenden Zellen dramatisch. Aus den Daten folgt, dass der Mechanismus der Antifouling-Wirkung höchstwahrscheinlich auf elektrostatischen Coulombkräften beruht.

Zusammenfassend sind beide Aufgabenteile dieser Arbeit erfolgreich abgeschlossen worden. Im materialwissenschaftlichen Teil, welcher den Schwerpunkt der Aufgabenstellung bildete, wurde mit der Oberflächenbeschichtung von kommerziellen Umkehrosomemembranen eine wirkungsvolle Möglichkeit etabliert, eine elektrische Flächenleitfähigkeit ohne Verlust des Salzurückhaltes zu erhalten. Der Prozess ist verfahrenstechnisch wenig aufwendig und gut in die industrielle Membranfertigung integrierbar. Abgerundet wurde die Arbeit mit dem mikrobiologischen Teil durch die Demonstration der Antifouling-Wirkung am Beispiel des Bakteriums *Staphylococcus warneri*. Die erzielte Reduktion in der Bakterienanheftung um etwa 50 % ist als guter Erfolg zu werten.

Aus dieser Arbeit haben sich weitere Fragestellungen ergeben. Auf der membrantechnologischen Seite gilt es, die Senkung des Permeatflusses zu verringern. Dies kann einerseits durch eine Parameterstudie an dem vorliegenden System geschehen, aber auch durch die Ausarbeitung alternativer Adhäsionstechnologien. Eine viel versprechende Möglichkeit wäre hierbei die kovalente Anbindung der Haftkomponente direkt auf die Oberfläche der Carbon Nanotubes, um diese gezielter einzusetzen. Die Antifouling-Wirkung der Methode sollte auch an weiteren Mikroorganismen sowie an Mischkulturen, wie sie im realen Betrieb vorkommen, überprüft werden. Eventuell ist in solchen Systemen eine Detektion des anhaftenden Biofilms über Veränderungen in den elektrischen Eigenschaften der Membran möglich, was in den vorliegenden Untersuchungen nicht der Fall war. Darüber hinaus sollte mit weiteren Parametern bezüglich des Potentials und seines Verlaufes überprüft werden, ob weitere in der vorgestellten Literatur berichteten Wirkmechanismen nicht doch auf das System übertragbar sind, nach Möglichkeit zusätzlich zu den etablierten Coulombkräften. Dadurch könnte die

Antifouling-Wirkung wahrscheinlich noch verstärkt werden, so dass den Mikroorganismen eine Anpassung weiter erschwert wird.

Literaturverzeichnis

- [1] BROCKHAUS-REDAKTION (Hg.), *Brockhaus - Die Enzyklopädie*, F.A. Brockhaus GmbH, Leipzig - Mannheim, 20. Aufl., **1997**.
- [2] U. POST, Entwicklungspolitische Infografiken, Deutsche Welthungerhilfe, **2006**.
- [3] D. BERNHARDT, Menschenrecht Wasser Hintergrundmaterialien 10: Klimawandel und Wasser, Techn. Ber., Brot für die Welt, **2003**.
- [4] B. M. HADDAD, The Professional and Intellectual Challenges of Sustainable Water Management, in: N. AFGAN, Z. BOGDAN, N. DUIC UND Z. GUZOVIC (Hg.), *Proceedings of the 3rd Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, Singapore: World Scientific Publishing, **2007**.
- [5] J. E. BLANK, G. F. TUSEL UND S. NISANC, The real cost of desalted water and how to reduce it further, *Desalination* 205 (1-3), 298–311, **2007**.
- [6] H. C. FLEMMING, G. SCHAULE, T. GRIEBE, J. SCHMITT UND A. TAMACHKIAROWA, Biofouling - the Achilles heel of membrane processes, *Desalination* 113 (2-3), 215–225, **1997**.
- [7] H. C. FLEMMING, G. SCHAULE, R. MCDONOUGH UND H. F. RIDGWAY, Mechanism and extent of membrane biofouling, in: G. G. GEESEY, Z. LEWANDOWSKI UND H. C. FLEMMING (Hg.), *Biofouling and Biocorrosion*, Seiten 63–89, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, **1994**.

- [8] D. M. YEBRA, S. KIIL UND K. DAM-JOHANSEN, Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, *Progress in Organic Coatings* 50 (2), 75–104, **2004**.
- [9] I. OMAE, Organotin antifouling paints and their alternatives, *Applied Organometallic Chemistry* 17 (2), 81–105, **2003**.
- [10] H. C. FLEMMING, Biofouling in water systems - cases, causes and countermeasures, *Applied Microbiology and Biotechnology* 59 (6), 629–640, **2002**.
- [11] T. MELIN UND R. RAUTENBACH, *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, zweite Aufl., **2004**.
- [12] E. STAUDE, *Membranen und Membranprozesse. Grundlagen und Anwendungen*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, erste Aufl., **1992**.
- [13] P. BLAIS, Polyamide membranes, in: S. SOURIRAJAN (Hg.), *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes. Theory - Technology - Engineering*, National Research Council Canada, Ottawa, **1977**.
- [14] H. K. LONSDALE, U. MERTEN, R. RILEY UND K. D. VOS, Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes, *Journal of Applied Polymer Science* 9 (4), 1341–1362, **1965**.
- [15] W. BANKS UND A. SHARPLES, Studies on desalination by reverse osmosis. III. Mechanism of solute rejection, *Journal of Applied Chemistry* 16 (5), 153–158, **1966**.
- [16] S. SOURIRAJAN, Reverse osmosis – a general separation technique, in: S. SOURIRAJAN (Hg.), *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes. Theory – Technology – Engineering*, National Research Council Canada, Ottawa, **1977**.
- [17] R. D. SCHULTZ UND S. K. ASUNMAA, Ordered water and the ultrastructure of the cellular plasma membrane, in: J. F. DANIELLI, A. RIDDIFORD

- UND M. D. ROSENBERG (Hg.), *Recent Progress in Surface Science*, Bd. 3, Academic Press, New York, London, **1970**.
- [18] M. PANAR, H. H. HOEHN UND R. R. HEBERT, The nature of asymmetry in reverse osmosis membranes, *Macromolecules* 6 (5), 777–780, **1977**.
- [19] C. E. REID UND E. J. BRETON, Water and ion flow across cellulosic membranes, *Journal of Applied Polymer Science* 1 (2), 133–143, **1959**.
- [20] T. A. OROFINO, H. B. HOPFENBERG UND V. STANNETT, Characterization of penetrant clustering in polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 3 (4), 777–788, **1969**.
- [21] R. RAUTENBACH UND R. ALBRECHT, *Membrantrennverfahren. Ultrafiltration und Umkehrosmose*, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main, erste Aufl., **1981**.
- [22] S. LOEB UND S. SOURIRAJAN, Sea water demineralization by means of a semipermeable membrane, Sea Water Research Rept. 60-60, UCLA Dept. of Engineering, **1960**.
- [23] S. LOEB UND S. SOURIRAJAN, Sea-water demineralization by means of an osmotic membrane, *Advances in Chemistry Series* 38, 117–132, **1962**.
- [24] S. MANJIKIAN, Desalination membranes from organic casting solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research & Development* 6 (1), 23–32, **1967**.
- [25] W. M. KING, D. L. HOERNSCHEMEYER UND C. W. SALTONSTALL JR., Cellulose acetate blend membranes, in: H. LONSDALE UND H. PODALL (Hg.), *Reverse Osmosis Membrane Research*, Seiten 131–162, Plenum Press, New York, London, **1972**.
- [26] R. KESTING, Asymmetric cellulose acetate membranes, in: S. SOURIRAJAN (Hg.), *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes. Theory – Technology – Engineering*, National Research Council Canada, Ottawa, **1977**.

- [27] J. E. CADOTTE, *Interfacially synthesized reverse osmosis membrane*, United States Patent US 4,277,344, **1981**.
- [28] I. GOOSSENS UND A. VAN HAUTE, The influence of mineral fillers on the membrane properties of high flux asymmetric cellulose acetate reverse osmosis membranes, *Desalination* 18 (2), 203–214, **1976**.
- [29] H. FINKEN, Bentonite–stabilized CDA/CTA membranes: I. Improved long–term transport properties, *Desalination* 48 (2), 207–221, **1983**.
- [30] T. K. SHERWOOD, P. L. T. BRIAN, R. E. FISHER UND L. DRESNER, Salt concentration at phase boundaries in desalination by reverse osmosis, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 4 (2), 113–118, **1965**.
- [31] N. EPSTEIN, Fouling: Technical aspects, in: E. F. C. SOMERSCALES UND J. G. KNUDSEN (Hg.), *Fouling of heat transfer equipment: Proceedings of the International Conference of Fouling of Heat Transfer Equipment, held at Rensselaer Polytechnic Institute on August 13 - 17, 1979*, Seiten 31–53, Hemisphere, Washington, **1981**.
- [32] H. C. FLEMMING, *Biofouling bei Membranprozessen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, erste Aufl., **1995**.
- [33] W. G. CHARACKLIS UND K. C. MARSHALL, *Biofilms*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, erste Aufl., **1990**.
- [34] H. C. FLEMMING, *Biofilme, Biofouling und mikrobielle Schädigung von Werkstoffen*, Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München, erste Aufl., **1994**.
- [35] J. W. COSTERTON, K. J. CHENG, G. G. GEESEY, T. I. LADD, J. C. NICKEL, M. DASGUPTA UND T. J. MARRIE, Bacterial biofilms in nature and disease, *Annual Review of Microbiology* 41 (1), 435–464, **1987**.
- [36] J. HARRISON, R. TURNER, L. MARQUES UND H. CERI, A new understanding of these microbial communities is driving a revolution that may

- transform the science of microbiology, *American Scientist* 93 (6), 508–513, **2005**.
- [37] H. GIBSON, J. H. TAYLOR, K. E. HALL UND J. T. HOLAH, Effectiveness of cleaning techniques used in the food industry in terms of the removal of bacterial biofilms, *Journal of Applied Microbiology* 87 (1), 41–48, **1999**.
- [38] M. W. LECHEVALLIER, Coliform regrowth in drinking water: A review, *Journal of the American Water Works Association* 92 (11), 74–86, **1990**.
- [39] R. E. TATNALL, Biocorrosion: case histories, in: H. C. FLEMMING UND G. G. GEESEY (Hg.), *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*, Seiten 165–185, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, **1991**.
- [40] M. P. SILVERMAN, Biological and organic decomposition of silicates, in: P. A. TRUDINGER UND D. J. SWAINE (Hg.), *Biogeochemical cycling of mineral-forming elements*, Seiten 445–465, Elsevier, New York, **1979**.
- [41] R. E. KLAUSMEIER UND C. C. ANDREWS, Plastics, in: A. ROSE (Hg.), *Microbial biodeterioration*, Seiten 431–474, Academic Press, London, **1981**.
- [42] H. C. FLEMMING, Role and levels of real-time monitoring for successful anti-fouling strategies – an overview, *Water Science and Technology* 47 (5), 1–8, **2003**.
- [43] M. MERCIER-BONIN, K. OUAZZANI, P. SCHMITZ UND S. LORTHOIS, Study of bioadhesion on a flat plate with a yeast/glass model system, *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2), 342–350, **2004**.
- [44] F. I. LOEB UND R. A. NEIHOF, Marine conditioning films, in: R. BAIER (Hg.), *Applied chemistry at protein interfaces*, Seiten 319–335, American Chemical Society, Washington, **1975**.
- [45] R. E. BAIER, Substrata influences on adhesion of microorganisms and their resultant new surface properties, in: G. BITTON UND K. MARSHALL (Hg.), *Adsorption of microorganisms to surfaces*, Seiten 59–104, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1980**.

- [46] R. P. SCHNEIDER, B. R. CHADWICK, R. PEMBREY, J. JANKOWSKI UND I. ACWORTH, Retention of the gram-negative bacterium SW8 on surfaces under conditions relevant to the subsurface environment – effects of conditioning films and substratum nature, *FEMS Microbiology Ecology* 14 (3), 243–254, **1994**.
- [47] W. A. CORPE, Microbial surface components involved in adsorption of microorganisms, in: G. BITTON UND K. C. MARSHALL (Hg.), *Adsorption of microorganisms to surfaces*, Seiten 105–144, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1980**.
- [48] H. J. BUSSCHER, R. BOS UND H. C. VAN DER MEI, Initial microbial adhesion is a determinant for the strength of Biofilm adhesion, *FEMS Microbiology Letters* 128 (3), 229–234, **1995**.
- [49] C. M. PANG, P. Y. HONG, H. L. GUO UND W. T. LIU, Biofilm formation characteristics of bacterial isolates retrieved from a reverse osmosis membrane, *Environmental Science & Technology* 39 (19), 7541–7550, **2005**.
- [50] S. MCELLOWNEY UND M. FLETCHER, Variability of the Influence of Physicochemical Factors Affecting Bacterial Adhesion to Polystyrene Substrata, *Applied and Environmental Microbiology* 52 (3), 460–465, **1986**.
- [51] H. C. FLEMMING, Biofilme und Wassertechnologie – Teil III: Bekämpfung unerwünschter Biofilme, *Wasser Abwasser* 133 (6), 298–310, **1992**.
- [52] G. TRÄGÅRDH, Membrane cleaning, *Desalination* 71 (3), 325–335, **1989**.
- [53] H. K. LONSDALE, Properties of cellulose acetate membranes, in: U. MERTEN (Hg.), *Desalination by Reverse Osmosis*, The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, **1966**.
- [54] H. C. FLEMMING UND A. TAMACHKIAROW, Monitoring of biofilms in technical systems – a crucial component of advanced anti-fouling strategies, *Water Science and Technology: Water Supply* 3 (5–6), 199–204, **2003**.

- [55] F. L. ROE, E. WENTLAND, N. ZELVER, B. WARWOOD, R. WATERS UND W. G. CHARACKLIS, On-line side-stream monitoring of biofouling, in: G. G. GEESEY, Z. LEWANDOWSKI UND H. C. FLEMMING (Hg.), *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Seiten 137–150, Lewis Publishers, Ann Arbor, Michigan, **1994**.
- [56] T. E. CLOETE, Biofouling control in industrial water systems: What we know and what we need to know, *Materials and Corrosion–Werkstoffe und Korrosion* 54 (7), 520–526, **2003**.
- [57] J. KLAHRE UND H. C. FLEMMING, Monitoring of biofouling in papermill process waters, *Water Research* 34 (14), 3657–3665, **2000**.
- [58] A. TAMACHKIAROW UND H. C. FLEMMING, On-line monitoring of biofilm formation in a brewery water pipeline system with a fibre optical device, *Water Science and Technology* 47 (5), 19–24, **2003**.
- [59] D. C. WHITE, A. A. ARRAGE, D. E. NIVENS, R. J. PALMER, J. F. RICE UND G. S. SAYLER, Biofilm ecology: On-line methods bring new insights into MIC and microbial biofouling, *Biofouling* 10 (1–3), 3–16, **1996**.
- [60] R. E. HILLMAN UND D. ANSON, Biofouling detection monitoring devices: Status assessment, Techn. Ber., Battelle New England Marine Research Laboratory, Duxbury, Massachusetts, **1985**.
- [61] D. S. BALLANTINE UND H. WOHLTJEN, Surface acoustic wave devices for chemical analysis, *Analytical Chemistry* 61 (11), 704A–715A, **1989**.
- [62] H. HELLE, P. VUORIRANTA, H. VÄLIMÄKI, J. LEKKALA UND V. AALTONEN, Monitoring of biofilm growth with thickness–shear mode quartz resonators in different flow and nutrition conditions, *Sensors and Actuators B: Chemical* 71 (1-2), 47–54, **2000**.
- [63] T. SCHMID, U. PANNE, C. HAISCH UND R. NIESSNER, Biofilm monitoring by photoacoustic spectroscopy, *Water Science And Technology* 47 (5), 25–29, **2003**.

- [64] G. N. STEWART, The changes produced by the growth of bacteria in the molecular concentration and electrical conductivity of culture media, *Journal of Experimental Medicine* 4 (2), 235–243, **1899**.
- [65] W. K. HADLEY UND G. SENYK, Early detection of microbial metabolism and growth by measurement of electrical impedance, in: *Microbiology: 1975*, Bd. 1, Seiten 12–21, American Society for Microbiology, **1975**.
- [66] Y. ZAFARI UND W. J. MARTIN, Comparison of the BACTOMETER microbial monitoring system with conventional methods for detection of microorganisms in urine specimens, *Journal of Clinical Microbiology* 5 (5), 545–547, **1977**.
- [67] D. E. NIVENS, R. J. PALMER UND D. C. WHITE, Continuous nondestructive monitoring of microbial biofilms - a review of analytical techniques, *Journal of Industrial Microbiology* 15 (4), 263–276, **1995**.
- [68] D. HOLTSMANN UND D. SELL, Investigations into the application of a process for the determination of microbial activity in biofilms, *Applied Microbiology and Biotechnology* 56 (5-6), 826–830, **2001**.
- [69] A. MOLLICA UND P. CRISTIANI, On-line biofilm monitoring by BIOX electrochemical probe, *Water Science and Technology* 47 (5), 45–49, **2003**.
- [70] M. E. CALLOW UND J. A. CALLOW, Marine Biofouling: A sticky problem, *Biologist* 49, 1–5, **2002**.
- [71] I. OMAE, General aspects of tin-free antifouling paints, *Chemical Reviews* 103 (9), 3431–3448, **2003**.
- [72] S. Y. LIAU, D. C. READ, W. J. PUGH, J. R. FURR UND A. D. RUSSELL, Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: Relationship to the antibacterial action of silver ions, *Letters in Applied Microbiology* 25 (4), 279–283, **1997**.
- [73] H. G. PETEJRING, Pharmacology and toxicology of heavy metals: Silver, *Pharmacology & Therapeutics* 1 (1), 127–130, **1976**.

- [74] Q. L. FENG, J. WU, G. Q. CHEN, F. Z. CUI, T. N. KIM UND J. O. KIM, A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *Journal of Biomedical Materials Research* 52 (4), 662–668, **2000**.
- [75] A. GUPTA UND S. SILVER, Molecular genetics – Silver as a biocide: Will resistance become a problem?, *Nature Biotechnology* 16 (10), 888, **1998**.
- [76] J. R. MORONES, J. L. ELECHIGUERRA, A. CAMACHO, K. HOLT, J. B. KOURI, J. T. RAMIREZ UND M. J. YACAMAN, The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology* 16 (10), 2346–2353, **2005**.
- [77] H. Q. JIANG, S. MANOLACHE, A. C. L. WONG UND F. S. DENES, Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics, *Journal of Applied Polymer Science* 93 (3), 1411–1422, **2004**.
- [78] D. P. DOWLING, A. J. BETTS, C. POPE, M. L. MCCONNELL, R. ELOY UND M. N. ARNAUD, Anti-bacterial silver coatings exhibiting enhanced activity through the addition of platinum, *Surface and Coatings Technology* 163-164, 637–640, **2003**.
- [79] C. AYMONIER, U. SCHLOTTERBECK, L. ANTONIETTI, P. ZACHARIAS, R. THOMANN, J. C. TILLER UND S. MECKING, Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties, *Chemical Communications* 38 (24), 3018–3019, **2002**.
- [80] V. ALT, T. BECHERT, P. STEINRÜCKE, M. WAGENER, P. SEIDEL, E. DINGELDEIN, E. DOMANN UND R. SCHNETTLER, An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement, *Biomaterials* 25 (18), 4383–4391, **2004**.
- [81] K. NANDAKUMAR, H. OBIKA, T. SHINOZAKI, T. OOIE, A. UTSUMI UND T. YANO, Inhibition of bacterial attachment by pulsed Nd:YAG laser irradiations: An in vitro study using marine biofilm-forming bacterium *Pseu-*

- doalteromonas carrageenovora*, *Biotechnology and Bioengineering* 80 (5), 552–558, **2002**.
- [82] R. P. SCHNEIDER, L. M. FERREIRA, P. BINDER, E. M. BEJARANO, K. P. GOES, E. SLONGO, C. R. MACHADO UND G. M. Z. ROSA, Dynamics of organic carbon and of bacterial populations in a conventional pretreatment train of a reverse osmosis unit experiencing severe biofouling, *Journal of Membrane Science* 266 (1-2), 18–29, **2005**.
- [83] T. F. SPETH, A. M. GUSSES UND R. S. SUMMERS, Evaluation of nanofiltration pretreatments for flux loss control, *Desalination* 130 (1), 31–44, **2000**.
- [84] J. P. VAN DER HOEK, J. A. M. H. HOFMAN, P. A. C. BONNE, M. M. NEDERLOF UND H. S. VROUWENVELDER, RO treatment: Selection of a pretreatment scheme based on fouling characteristics and operating conditions based on environmental impact, *Desalination* 127 (1), 89–101, **2000**.
- [85] M. PASMORE, P. TODD, B. PFIEFER, M. RHODES UND C. N. BOWMAN, Effect of polymer surface properties on the reversibility of attachment of *Pseudomonas aeruginosa* in the early stages of biofilm development, *Biofouling* 18 (1), 65–71, **2002**.
- [86] P. R. RUTTER UND B. VINCENT, Physicochemical interactions of the substratum, microorganisms, and the fluid phase, in: K. C. MARSHALL (Hg.), *Microbial Adhesion and Aggregation*, Bd. 31 von *Life Sciences Research Report*, Seiten 21–38, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1984**.
- [87] J. H. PRINGLE UND M. FLETCHER, Influence of substratum wettability on attachment of freshwater bacteria to solid surfaces, *Applied and Environmental Microbiology* 45 (3), 811–817, **1983**.
- [88] H. F. RIDGWAY, M. G. RIGBY UND D. G. ARGO, Bacterial adhesion

- and fouling of reverse osmosis membranes, *Journal of the American Water Works Association* 77 (7), 97–106, **1985**.
- [89] P. CAMPBELL, R. SRINIVASAN, T. KNOELL, D. PHIPPS, K. ISHIDA, J. SAFARIK, T. CORMACK UND H. S. RIDGWAY, Quantitative structure–activity relationship (QSAR) analysis of surfactants influencing attachment of a *Mycobacterium sp* to cellulose acetate and aromatic polyamide reverse osmosis membranes, *Biotechnology and Bioengineering* 64 (5), 527–544, **1999**.
- [90] A. NABE, E. STAUDE UND G. BELFORT, Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions, *Journal of Membrane Science* 133 (1), 57–72, **1997**.
- [91] J. PIERACCI, J. V. CRIVELLO UND G. BELFORT, Photochemical modification of 10 kDa polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of biofouling, *Journal of Membrane Science* 156 (2), 223–240, **1999**.
- [92] B. KAESELEV, J. PIERACCI UND G. BELFORT, Photoinduced grafting of ultrafiltration membranes: Comparison of poly(ether sulfone) and poly(sulfone), *Journal of Membrane Science* 194 (2), 245–261, **2001**.
- [93] N. HILAL, L. AL KHATIB, B. P. ATKIN, V. KOCHKODAN UND N. POTAPCHENKO, Photochemical modification of membrane surfaces for (bio)fouling reduction: A nano-scale study using AFM, *Desalination* 158 (1-3), 65–72, **2003**.
- [94] M. ULBRICHT UND G. BELFORT, Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone, *Journal of Membrane Science* 111 (2), 193–215, **1996**.
- [95] M. ULBRICHT UND G. BELFORT, Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. I. Treatment of polyacrylonitrile, *Journal of Applied Polymer Science* 56 (3), 325–343, **1995**.

- [96] E. P. J. M. EVERAERT, H. C. VAN DER MEI UND H. J. BUSSCHER, Adhesion of yeasts and bacteria to fluoro-alkylsiloxane layers chemisorbed on silicone rubber, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 10 (4), 179–190, **1998**.
- [97] E. P. J. M. EVERAERT, B. VAN DE BELT-GRITTER, H. C. VAN DER MEI, H. J. BUSSCHER, G. J. VERKERKE, F. DIJK, H. F. MAHIEU UND A. REITSMA, In vitro and in vivo microbial adhesion and growth on argon plasma-treated silicone rubber voice prostheses, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 9 (3), 147–157, **1998**.
- [98] D. S. JONES, J. G. MCGOVERN, C. G. ADAIR, A. D. WOOLFSON UND S. P. GORMAN, Conditioning film and environmental effects on the adherence of *Candida spp.* to silicone and poly(vinylchloride) biomaterials, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 12 (5), 399–405, **2001**.
- [99] D. R. ABSOLOM, F. V. LAMBERTI, Z. POLICOVA, W. ZING, C. J. VAN OSS UND A. W. NEUMANN, Surface thermodynamics of bacterial adhesion, *Applied and Environmental Microbiology* 46 (1), 90–97, **1983**.
- [100] H. J. BUSSCHER, A. H. WEERKAMP, H. L. VAN DER MEI, A. W. J. VAN PELT, H. P. DE JONG UND J. ARNENDS, Measurement of the surface free energy of bacterial cell surfaces and its relevance for adhesion, *Applied and Environmental Microbiology* 48 (5), 980–983, **1984**.
- [101] M. C. M. VAN LOOSDRECHT, J. LYKLEMA, W. NORDE UND A. J. B. ZEHNDER, Bacterial adhesion: A physicochemical approach, *Microbial Ecology* 17 (1), 1–15, **1989**.
- [102] P. G. ROUXHET UND N. MOZES, Physical chemistry of the interface between attached micro-organisms and their support, *Water Science and Technology* 22 (1-2), 1–16, **1990**.
- [103] B. V. DERJAGUIN UND L. LANDAU, Theory of the stability of strongly

- charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physicochimica URSS* 14 (3), 633–662, **1941**.
- [104] E. J. W. VERWEY UND J. T. G. OVERBEEK, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, erste Aufl., **1948**.
- [105] A. T. POORTINGA, R. BOS, W. NORDE UND H. J. BUSSCHER, Electric double layer interactions in bacterial adhesion to surfaces, *Surface Science Reports* 47 (1), 3–32, **2002**.
- [106] C. J. VAN OSS, Acid–base interfacial interactions in aqueous media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 78, 1–49, **1993**.
- [107] A. KERR, T. HODGKISS, M. J. COWLING, C. M. BEVERIDGE, M. J. SMITH UND A. C. S. PARR, A novel technique to prevent bacterial fouling, using imposed surface potential, *Journal of Applied Microbiology* 85 (6), 1067–1072, **1998**.
- [108] A. T. POORTINGA, J. SMIT, H. C. VAN DER MEI UND H. J. BUSSCHER, Electric field induced desorption of bacteria from a conditioning film covered substratum, *Biotechnology and Bioengineering* 76 (4), 395–399, **2001**.
- [109] C. RABINOVITCH UND P. S. STEWART, Removal and inactivation of *Staphylococcus epidermidis* biofilms by electrolysis, *Applied and Environmental Microbiology* 72 (9), 6364–6366, **2006**.
- [110] W. C. CHIANG, S. D. CHYOU, R. HUANG UND J. K. WU, Control of marine biofouling by conductive coatings, *Corrosion Prevention & Control* 47 (4), 121–128, **2000**.
- [111] S. SANDROCK UND E.-M. SCHARF, *Steuerbares elektrochemisches Bewuchsschutzsystem auf der Basis von pH-Änderungen (Aktenzeichen 14961)*, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, **1999**.

- [112] E.-M. SCHARF, S. SANDROCK UND G. HÖFFER, *Verfahren und Vorrichtung zur Vermeidung von Bewuchs in Seekästen und Seewassersystemen auf Schiffen, Offshore-Plattformen etc.*, Deutsches Patent DE 19921433 C1, **2000**.
- [113] E.-M. SCHARF, H.-G. NEUMANN, K. REITER, A. FRANZ UND E. GÜNTHER, *Beschichtung von Oberflächen, die mit einer Flüssigkeit in Kontakt kommen, zur Verhinderung von biologischem Bewuchs*, Europäisches Patent EP 1570010 B1, **2007**.
- [114] S. NAKASONO, G. BURGESS, K. TAKAHASHI, M. KOIKE, C. MARUYAMA, S. NAKAMURA UND T. MATSUNAGA, Electrochemical prevention of marine biofouling with a carbon-chloroprene sheet, *Applied and Environmental Microbiology* 59 (11), 3757–3762, **1993**.
- [115] T. NAKAYAMA, H. WAKE, K. OZAWA, N. NAKAMURA UND T. MATSUNAGA, Electrochemical prevention of marine biofouling on a novel titanium-nitride-coated plate formed by radio-frequency arc spraying, *Applied Microbiology and Biotechnology* 50 (4), 502–508, **1998**.
- [116] T. MATSUNAGA, T. NAKAYAMA, H. WAKE, M. TAKAHASHI, M. OKOCHI UND N. NAKAMURA, Prevention of marine biofouling using a conductive paint electrode, *Biotechnology and Bioengineering* 59 (3), 374–378, **1998**.
- [117] T. MATSUNAGA, Y. NAMBA UND T. NAKAJIMA, 751 - Electrochemical sterilization of microbial cells, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 13 (4-6), 393–400, **1984**.
- [118] M. OKOCHI, T. K. LIM, N. NAKAMURA UND T. MATSUNAGA, Electrochemical disinfection of drinking water using an activated-carbon-fiber reactor capable of monitoring its microbial fouling, *Applied Microbiology and Biotechnology* 47 (1), 18–22, **1997**.
- [119] T. K. LIM, T. MURAKAMI, M. TSUBOI, K. YAMASHITA UND T. MATSUNAGA, Preparation of a colored conductive paint electrode for electrochemical

- inactivation of bacteria, *Biotechnology and Bioengineering* 81 (3), 299–304, **2003**.
- [120] A. J. VAN DER BORDEN, H. C. VAN DER MEI UND H. J. BUSSCHER, Electric-current-induced detachment of *Staphylococcus epidermidis* strains from surgical stainless steel, *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 68B (2), 160–164, **2004**.
- [121] A. J. VAN DER BORDEN, H. VAN DER WERF, H. C. VAN DER MEI UND H. J. BUSSCHER, Electric current-induced detachment of *Staphylococcus epidermidis* biofilms from surgical stainless steel, *Applied and Environmental Microbiology* 70 (11), 6871–6874, **2004**.
- [122] A. J. VAN DER BORDEN, H. C. VAN DER MEI UND H. J. BUSSCHER, Electric block current induced detachment from surgical stainless steel and decreased viability of *Staphylococcus epidermidis*, *Biomaterials* 26 (33), 6731–6735, **2005**.
- [123] A. E. CLARK, L. L. HENCH UND H. A. PASCHALL, The influence of surface chemistry on implant interface histology: A theoretical basis for implant materials selection, *Journal of Biomedical Materials Research* 10 (2), 161–174, **1976**.
- [124] A. J. H. SALE UND W. A. HAMILTON, Effects of high electric fields on microorganisms: I. Killing of bacteria and yeasts, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects* 148 (3), 781–788, **1967**.
- [125] W. A. HAMILTON UND A. J. H. SALE, Effects of high electric fields on microorganisms: II. Mechanism of action of the lethal effect, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects* 148 (3), 789–800, **1967**.
- [126] K. H. SCHOENBACH, R. P. JOSHI, R. H. STARK, F. C. DOBBS UND S. J. BEEBE, Bacterial decontamination of liquids with pulsed electric fields, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 7 (5), 637–645, **2000**.

- [127] B. GROSS, S. KANDLIKAR, B. OAKLEY, D. HANNA, A. RUSEK UND G. STRYKER, An examination of the effect of an AC pulsed electric field on cell mortality in SWLA-2 hybridomas, in: *Engineering in Medicine and Biology Society, 2004. IEMBS '04. 26th Annual International Conference of the IEEE*, Bd. 1, Seiten 2635–2638, **2004**.
- [128] R. E. PEREZ-ROA, D. T. TOMPKINS, M. PAULOSE, C. A. GRIMES, M. A. ANDERSON UND D. R. NOGUERA, Effects of localised, low-voltage pulsed electric fields on the development and inhibition of *Pseudomonas aeruginosa* biofilms, *Biofouling* 22 (6), 383–390, **2006**.
- [129] S. A. BLENKINSOPP, A. E. KHOURY UND J. W. COSTERTON, Electrical enhancement of biocide efficacy against *Pseudomonas aeruginosa* biofilms, *Applied and Environmental Microbiology* 58 (11), 3770–3773, **1992**.
- [130] A. E. KHOURY, K. LAM, B. ELLIS UND J. W. COSTERTON, Prevention and control of bacterial infections associated with medical devices, *ASAIO Journal* 38 (3), M174–M178, **1992**.
- [131] N. WELLMAN, S. M. FORTUN UND B. R. MCLEOD, Bacterial biofilms and the bioelectric effect, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 40 (9), 2012–2014, **1996**.
- [132] J. W. COSTERTON, B. ELLIS, K. LAM UND A. E. JOHNSON, F. KHOURY, Mechanism of electrical enhancement of efficacy of antibiotics in killing biofilm bacteria, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 38 (12), 2803–2809, **1994**.
- [133] J. JASS, J. W. COSTERTON UND H. M. LAPPIN-SCOTT, The effect of electrical currents and tobramycin on *Pseudomonas aeruginosa* biofilms, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 15 (3), 234–242, **1995**.
- [134] P. STOODLEY, D. DEBEER UND H. M. LAPPIN-SCOTT, Influence of electric fields and pH on biofilm structure as related to the bioelectric effect, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 41 (9), 1876–1879, **1997**.

- [135] B. R. MCLEOD, S. FORTUN, J. W. COSTERTON UND P. S. STEWART, Enhanced bacterial biofilm control using electromagnetic fields in combination with antibiotics, *Methods in Enzymology* 310 (1), 656–670, **1999**.
- [136] S. S. MADAENI, M. E. AALAMI-ALEAGHA UND P. DARAEI, Preparation and characterization of metallic membrane using wire arc spraying, *Journal of Membrane Science* 320 (1-2), 541–548, **2008**.
- [137] R. D. WEBSTER, S. V. V. CHILUKURI, J. A. LEVESLEY UND B. J. WEBSTER, Electrochemical cleaning of microporous metallic filters fouled with bovine serum albumin and phosphate under low cross-flow velocities, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (8), 915–924, **2000**.
- [138] Y. GUPTA, R. WAKEMAN UND K. HELLGARDT, High-productive, nanostructured polyaniline membranes for gas separation, *Desalination* 199 (1-3), 474–476, **2006**.
- [139] D. STAUFFER UND A. AHARONY, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis Ltd., London, Washington DC, zweite Aufl., **1992**.
- [140] K. KOPITZKI UND P. HERZOG, *Einführung in die Festkörperphysik*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 6. Aufl., **2007**.
- [141] P. GONON UND A. BOUDEFEL, Electrical properties of epoxy/silver nanocomposites, *Journal of Applied Physics* 99 (2), 024308–8, **2006**.
- [142] A. LARENA UND G. PINTO, Electroconductive nylon 6 and copper composites, *Polymer Composites* 16 (6), 536–541, **1995**.
- [143] G. PINTO UND A. JIMENEZ-MARTIN, Conducting aluminum-filled nylon 6 composites, *Polymer Composites* 22 (1), 65–70, **2001**.
- [144] B. BRIDGE, M. FOLKES UND H. JAHANKHANI, Low voltage electrical properties of polypropylene filled with stainless steel fibres and a model of sample conductivity based on fibre geometry, *Journal of Materials Science* 24 (4), 1479–1485, **1989**.

- [145] G. PINTO UND M. B. MAIDANA, Conducting polymer composites of zinc-filled nylon 6, *Journal of Applied Polymer Science* 82 (6), 1449–1454, **2001**.
- [146] A. MALLIARIS UND D. T. TURNER, Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders, *Journal of Applied Physics* 42 (2), 614–618, **1971**.
- [147] Y. P. MAMUNYA, E. G. PRIVALKO, E. V. LEBEDEV, V. P. PRIVALKO, F. J. B. CALLEJA UND P. PISSIS, Structure-dependent conductivity and microhardness of metal-filled PVC composites, *Macromolecular Symposia* 169 (1), 297–306, **2001**.
- [148] H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, A. G. MACDIARMID, C. K. CHIANG UND A. J. HEEGER, Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{Ch})_X$, *Journal Of The Chemical Society–Chemical Communications* 5 (16), 578–580, **1977**.
- [149] C. K. CHIANG, C. R. FINCHER, Y. W. PARK, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GAU UND A. G. MACDIARMID, Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Physical Review Letters* 39 (17), 1098, **1977**.
- [150] A. J. HEEGER, Halbleitende und metallische Polymere: Polymere Materialien der vierten Generation (Nobel-Vortrag), *Angewandte Chemie* 113 (14), 2660–2682, **2001**.
- [151] H. SHIRAKAWA, Die Entdeckung der Poyacetylenfilme - der Beginn des Zeitalters leitfähiger Polymere (Nobel-Aufsatz), *Angewandte Chemie* 113 (14), 2642–2648, **2001**.
- [152] A. G. MACDIARMID, „Synthetische Metalle“: Eine neue Rolle für organische Poylmere (Nobel-Vortrag), *Angewandte Chemie* 113 (14), 2649–2659, **2001**.
- [153] B. WESSLING, Progress in science and technology of polyaniline and polyethylenedioxythiophene, *Synthetic Metals* 135 (1-3), 265–267, **2003**.

- [154] I. WINTER, C. REESE, J. HORMES, G. HEYWANG UND F. JONAS, The thermal ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy, *Chemical Physics* 194 (1), 207–213, **1995**.
- [155] B. WESSLING, H. VOLK, W. R. MATHEW UND V. G. KULKARNI, Models for understanding processing properties of intrinsically conductive polymers, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 160, 205–220, **1988**.
- [156] P. BANERJEE UND B. M. MANDAL, Blends of HCl-doped polyaniline nanoparticles and poly(vinyl chloride) with extremely low percolation threshold – a morphology study, *Synthetic Metals* 74 (3), 257–261, **1995**.
- [157] E. RUCKENSTEIN UND S. YANG, An emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polystyrene composites, *Synthetic Metals* 53 (3), 283–292, **1993**.
- [158] S. YANG UND E. RUCKENSTEIN, Processable conductive composites of polyaniline/poly(alkyl methacrylate) prepared via an emulsion method, *Synthetic Metals* 59 (1), 1–12, **1993**.
- [159] A. PUD, N. OGURTSOV, A. KORZHENKO UND G. SHAPOVAL, Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers, *Progress in Polymer Science* 28 (12), 1701–1753, **2003**.
- [160] J. ANAND, S. PALANIAPPAN UND D. N. SATHYANARAYANA, Conducting polyaniline blends and composites, *Progress in Polymer Science* 23 (6), 993–1018, **1998**.
- [161] T. INGRAM, *Einfluss scherinduzierter Abbauprozesse auf CA-Membranen*, Studienarbeit, TU Hamburg-Harburg, **2006**.
- [162] J. C. CHARLIER UND J. P. ISSI, Electrical conductivity of novel forms of carbon, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (6-8), 957–965, **1996**.

- [163] J.-B. DONNET, R. C. BANSAL UND M.-J. WANG, *Carbon black: Science and technology*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, **1993**.
- [164] W. THONGRUANG, R. J. SPONTAK UND C. M. BALIK, Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber, *Polymer* 43 (8), 2279–2286, **2002**.
- [165] C. DEL RÍO, M. C. OJEDA, J. L. ACOSTA, M. J. ESCUDERO, E. HONTAÑÓN UND L. DAZA, New polymer bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: Synthesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science* 83 (13), 2817–2822, **2002**.
- [166] M. NARKIS, I. RAFAIL, G. VICTOR, A. TZUR, R. TCHOUDAKOV UND A. SIEGMANN, Electrically conductive thermosetting resins containing low concentrations of carbon black, *Journal of Applied Polymer Science* 76 (7), 1165–1170, **2000**.
- [167] R. SCHÜLER, J. PETERMANN, K. SCHULTE UND H.-P. WENTZEL, Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin, *Journal of Applied Polymer Science* 63 (13), 1741–1746, **1997**.
- [168] G. YU, M. Q. ZHANG UND H. M. ZENG, Carbon-black-filled polyolefine as a positive temperature coefficient material: Effect of composition, processing, and filler treatment, *Journal of Applied Polymer Science* 70 (3), 559–566, **1998**.
- [169] J.-F. ZHANG, Q. ZHENG, Y.-Q. YANG UND X.-S. YI, High-density polyethylene/carbon black conductive composites. I. Effect of CB surface modification on its resistivity-temperature behavior, *Journal of Applied Polymer Science* 83 (14), 3112–3116, **2002**.
- [170] J. G. MALLETT, L. M. QUEJ, A. MARQUEZ UND O. MANERO, Carbon black-filled PET/HDPE blends: Effect of the CB structure on rheological

- and electric properties, *Journal of Applied Polymer Science* 81 (3), 562–569, **2001**.
- [171] F. LUX, Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials, *Journal of Materials Science* 28 (2), 285–301, **1993**.
- [172] T. PRASSE, L. FLANDIN, K. SCHULTE UND W. BAUHOFFER, In situ observation of electric field induced agglomeration of carbon black in epoxy resin, *Applied Physics Letters* 72 (22), 2903–2905, **1998**.
- [173] M.-K. SCHWARZ, W. BAUHOFFER UND K. SCHULTE, Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins, *Polymer* 43 (10), 3079–3082, **2002**.
- [174] S. H. MUNSON-MCGEE, Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network, *Physical Review B* 43 (4), 3331–3336, **1991**.
- [175] T. W. EBBESEN, H. J. LEZEC, H. HIURA, J. W. BENNETT, H. F. GHAE MI UND T. THIO, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature* 382 (6586), 54–56, **1996**.
- [176] M. S. P. SHAFFER UND J. K. W. SANDLER, Carbon nanotube/nanofibre polymer composites, in: S. G. ADVANI (Hg.), *Processing and Properties of Nanocomposites*, Seiten 1–59, World Scientific Pub. Co., Mountain View, **2006**.
- [177] J. K. W. SANDLER, J. E. KIRK, I. A. KINLOCH, M. S. P. SHAFFER UND A. H. WINDLE, Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites, *Polymer* 44 (19), 5893–5899, **2003**.
- [178] M. C. M. NOLTE, *Carbon-nanotube-reinforced polypropylene nanocomposites*, Studienarbeit, TU Hamburg-Harburg & University of Cambridge, **2002**.

- [179] C. PARK, Z. OUNAIES, K. A. WATSON, K. PAWLOWSKI, S. E. LOWTHER, J. W. CONNELL, E. J. SIOCHI, J. S. HARRISON UND T. L. S. CLAIR, Polymer-single wall carbon nanotube composites for potential spacecraft applications, in: *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Bd. 706, Seiten 91–96, Materials Research Society, Warrendale, USA, **2002**.
- [180] C. A. MARTIN, J. K. W. SANDLER, M. S. P. SHAFFER, M. K. SCHWARZ, W. BAUHOFFER, K. SCHULTE UND A. H. WINDLE, Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites, *Composites Science and Technology* 64 (15), 2309–2316, **2004**.
- [181] F. H. GOJNY, M. H. G. WICHMANN, U. KOPKE, B. FIEDLER UND K. SCHULTE, Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content, *Composites Science and Technology* 64 (15), 2363–2371, **2004**.
- [182] F. H. GOJNY, M. H. G. WICHMANN, B. FIEDLER UND K. SCHULTE, Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study, *Composites Science and Technology* 65 (15-16), 2300–2313, **2005**.
- [183] K.-T. LAU, S.-Q. SHI UND H.-M. CHENG, Micro-mechanical properties and morphological observation on fracture surfaces of carbon nanotube composites pre-treated at different temperatures, *Composites Science and Technology* 63 (8), 1161–1164, **2003**.
- [184] X. Y. GONG, J. LIU, S. BASKARAN, R. D. VOISE UND J. S. YOUNG, Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites, *Chemistry of Materials* 12 (4), 1049–1052, **2000**.
- [185] J. ZHU, J. D. KIM, H. Q. PENG, J. L. MARGRAVE, V. N. KHABASHESKU UND E. V. BARRERA, Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization, *Nano Letters* 3 (8), 1107–1113, **2003**.

- [186] F. H. GOJNY, *Evaluation of the potential of carbon nanotubes as nano-structured modification of (glass-fibre reinforced) epoxy-based composites*, Dissertation, Technische Universität Hamburg–Harburg, Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe, **2006**.
- [187] J. K. W. SANDLER, S. PEGEL, M. CADEK, F. GOJNY, M. VAN ES, J. LOHMAR, W. J. BLAU, K. SCHULTE, A. H. WINDLE UND M. S. P. SHAFFER, A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres, *Polymer* 45 (6), 2001–2015, **2004**.
- [188] H. FINKEN, Bentonite-stabilized CDA/CTA membranes: II. Determination of the transport coefficients l_{ep} , and l_p , *Desalination* 48 (3), 235–251, **1983**.
- [189] M. KAEMPGEN, G. S. DUESBERG UND S. ROTH, Transparent carbon nanotube coatings, *Applied Surface Science* 252 (2), 425–429, **2005**.
- [190] J. SALAMONE, *Polymeric Materials Encyclopedia*, Bd. 2, CRC Press, Baton Rouge, New York, London, Tokyo, erste Aufl., **1996**.
- [191] H. DOMINGHAUS, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, VDI-Verlag, Düsseldorf, dritte Aufl., **1988**.
- [192] P. ZUGENMAIER, Characterization and physical properties of cellulose acetates, *Macromolecular Symposia* 208, 81–66, **2004**.
- [193] S. SAKA, The raw materials of CA, *Macromolecular Symposia* 208, 7–28, **2004**.
- [194] K. KAMIDE UND M. SAITO, Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92, *Polymer Journal* 17 (8), 919–928, **1985**.
- [195] P. RUSTEMEYER, History of CA and evolution of the markets, *Macromolecular Symposia* 208, 1–6, **2004**.
- [196] W. K. JOHNSEN, U. FINK UND Y. SCHUMA, *EH Marketing Research Report 1999*, EH Publishing, Framingham, MA, USA, **1999**.

- [197] K. MURAKAMI, T. OKANO, H. TANIGUCHI, A. KIYOSE UND S. SHIMAMOTO, *Cellulose acetate with high moldability and process for production thereof*, United States Patent US 5,919,920, **1999**.
- [198] K. H. MAIER UND E. A. SCHEUERMANN, Über die Bildungsweise teildurchlässiger Membranen, *Kolloid-Zeitschrift* 171 (2), 122–135, **1960**.
- [199] K. W. BÖDDEKER, H. FINKEN UND A. WENZLAFF, High-flux cellulose acetate membranes, in: A. F. TURBAK (Hg.), *Synthetic Membranes*, Bd. 153 von *ACS Symposium Series*, Seiten 191–198, American Chemical Society, Washington D.C., **1981**.
- [200] H.-W. RÖSLER, Membrantechnologie in der Prozessindustrie – polymere Membranwerkstoffe, *Chemie Ingenieur Technik* 77 (5), 487–503, **2005**.
- [201] Toray Industries Inc., *Toray Reverse Osmosis Membrane Elements*, **2007**.
- [202] J. E. CADOTTE, R. J. PETERSEN, R. E. LARSON UND E. E. ERICKSON, A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane, *Desalination* 32 (1), 25–31, **1980**.
- [203] Filmtec Corporation, *FILMTEC Membranes. Basics of RO and NF: Membrane Description*, **2007**.
- [204] L. E. MURR, E. V. ESQUIVEL, J. J. BANG, G. DE LA ROSA UND J. L. GARDEA-TORRESDEY, Chemistry and nanoparticulate compositions of a 10,000 year-old ice core melt water, *Water Research* 38 (19), 4282–4296, **2004**.
- [205] S. IIJIMA, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (6348), 56–58, **1991**.
- [206] S. IIJIMA, T. ICHIHASHI UND Y. ANDO, Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth, *Nature* 356 (6372), 776–778, **1992**.

- [207] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS UND P. AVOURIS, *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, erste Aufl., **2001**.
- [208] P. J. F. HARRIS, *Nanotubes and Related Structures. New Materials for the Twenty-first Century*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, dritte Aufl., **2004**.
- [209] S. REICH, C. THOMSEN UND J. MAULTZSCH, *Carbon Nanotubes. Basic Concepts and Physical Properties*, Wiley-VCH, Weinheim, erste Aufl., **2004**.
- [210] A. PEIGNEY, C. LAURENT, E. FLAHAUT, R. R. BACSA UND A. ROUSSET, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon* 39 (4), 507–514, **2001**.
- [211] M. M. J. TREACY, T. W. EBBESEN UND J. M. GIBSON, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* 381 (6584), 678–680, **1996**.
- [212] M.-F. YU, O. LOURIE, M. DYER, K. MOLONI, T. F. KELLY UND R. S. RUOFF, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science* 287 (5453), 637–640, **2000**.
- [213] M.-F. YU, B. S. FILES, S. AREPALLI UND R. S. RUOFF, Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Physical Review Letters* 84 (24), 5552–, **2000**.
- [214] J. P. SALVETAT, G. A. D. BRIGGS, J. M. BONARD, R. R. BACSA, A. J. KULIK, T. STOCKLI, N. A. BURNHAM UND L. FORRO, Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes, *Physical Review Letters* 82 (5), 944–947, **1999**.
- [215] D. A. WALTERS, L. M. ERICSON, M. J. CASAVANT, J. LIU, D. T. COLBERT, K. A. SMITH UND R. E. SMALLEY, Elastic strain of freely sus-

- pended single-wall carbon nanotube ropes, *Applied Physics Letters* 74 (25), 3803–3805, **1999**.
- [216] G. GAO, T. CAGIN UND W. A. GODDARD III, Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology* 9 (3), 184–191, **1998**.
- [217] S. IIJIMA, C. J. BRABEC, A. MAITI UND J. BERNHOLC, Structural flexibility of carbon nanotubes, *Journal of Chemical Physics* 104 (5), 2089–2092, **1996**.
- [218] B. I. YAKOBSON, M. P. CAMPBELL, C. J. BRABEC UND J. BERNHOLC, High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes, *Computational Materials Science* 8 (4), 341–348, **1997**.
- [219] A. TCESS, R. LEE, P. NIKOLAEV, H. DAI, P. PETIT, J. ROBERT, C. XU, Y. H. LEE, S. G. KIM, A. G. RINZLER, D. T. COLBERT, G. E. SCUSERIA, D. TOMANEK, J. E. FISCHER UND R. E. SMALLEY, Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science* 273 (5274), 483–487, **1996**.
- [220] K. HERNADI, A. FONSECA, J. B. NAGY, D. BERNAERTS UND A. A. LUCAS, Fe-catalyzed carbon nanotube formation, *Carbon* 34 (10), 1249–1257, **1996**.
- [221] C. BOWER, W. ZHU, S. H. JIN UND O. ZHOU, Plasma-induced alignment of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* 77 (6), 830–832, **2000**.
- [222] M. TERRONES, N. GROBERT, J. OLIVARES, J. P. ZHANG, H. TERRONES, K. KORDATOS, W. K. HSU, J. P. HARE, P. D. TOWNSEND, K. PRASIDES, A. K. CHEETHAM, H. W. KROTO UND D. R. M. WALTON, Controlled production of aligned-nanotube bundles, *Nature* 388 (6637), 52–55, **1997**.
- [223] R. SEN, A. GOVINDARAJ UND C. N. R. RAO, Carbon nanotubes by the metallocene route, *Chemical Physics Letters* 267 (3-4), 276–280, **1997**.

- [224] B. C. SATISHKUMAR, A. GOVINDARAJ UND C. N. R. RAO, Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene-hydrocarbon mixtures: Role of the metal nanoparticles produced in situ, *Chemical Physics Letters* 307 (3-4), 158–162, **1999**.
- [225] C. N. R. RAO, R. SEN, B. C. SATISHKUMAR UND A. GOVINDARAJ, Large aligned–nanotube bundles from ferrocene pyrolysis, *Chemical Communications* 38 (15), 1525–1526, **1998**.
- [226] S. FAN, M. G. CHAPLINE, N. FRANKLIN, T. W. TOMBLER, A. M. CASSELL UND H. DAI, Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties, *Science* 283 (5401), 512–514, **1999**.
- [227] T. W. EBBESEN, *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, CRC Press, Inc., Boca Raton, New York, London, Tokyo, erste Aufl., **1997**.
- [228] R. T. K. BAKER, M. A. BARBER, P. S. HARRIS, F. S. FEATES UND R. J. WAITE, Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene, *Journal of Catalysis* 26 (1), 51–62, **1972**.
- [229] C. SINGH, *Synthesis of Carbon Nanotubes*, Dissertation, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, United Kingdom, **2003**.
- [230] A. KUKOVECZ, Z. KONYA, N. NAGARAJU, I. WILLEMS, A. TAMASI, A. FONSECA, J. B. NAGY UND I. KIRICSI, Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol–gel silica–aluminas, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (13), 3071–3076, **2000**.
- [231] V. IVANOV, J. B. NAGY, P. LAMBIN, A. LUCAS, X. B. ZHANG, X. F. ZHANG, D. BERNAERTS, G. VAN TENDELOO, S. AMELINCKX UND J. VAN LANDUYT, The study of carbon nanotubules produced by catalytic method, *Chemical Physics Letters* 223 (4), 329–335, **1994**.

- [232] W. Z. LI, S. S. XIE, L. X. QIAN, B. H. CHANG, B. S. ZOU, W. Y. ZHOU, R. A. ZHAO UND G. WANG, Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes, *Science* 274 (5293), 1701–1703, **1996**.
- [233] B. WEI, Z. J. ZHANG, G. RAMANATH UND P. M. AJAYAN, Lift-up growth of aligned carbon nanotube patterns, *Applied Physics Letters* 77 (19), 2985–2987, **2000**.
- [234] S. HUANG, A. W. H. MAU, T. W. TURNEY, P. A. WHITE UND L. DAI, Patterned growth of well-aligned carbon nanotubes: A soft-lithographic approach, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (10), 2193–2196, **2000**.
- [235] Y. LI, J. LIU, Y. WANG UND Z. L. WANG, Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes, *Chemistry of Materials* 13 (3), 1008–1014, **2001**.
- [236] M. JOSE-YACAMAN, M. MIKI-YOSHIDA, L. RENDON UND J. G. SANTIESTEBAN, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Applied Physics Letters* 62 (6), 657–659, **1993**.
- [237] M. ENDO, K. TAKEUCHI, K. KOBORI, K. TAKAHASHI, H. W. KROTO UND A. SARKAR, Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers, *Carbon* 33 (7), 873–881, **1995**.
- [238] M. C. M. NOLTE, *Production and Characterisation of CVD-grown Carbon Nanotubes*, Diplomarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg & University of Cambridge, **2003**.
- [239] H.C. Starck, *Technical Product Information Sheet: Baytron P*, **2007**.
- [240] F. JONAS, 3,4-Polyethylenedioxihiopen: Leitfähige Beschichtungen. Technische Anwendungen und Eigenschaften., in: *Tagungsband 8 Symposium elektrisch leitende Kunststoffe*, Bd. 19, Technische Akademie Esslingen, 14.06.–15.06., Ostfildern, **1999**.

- [241] I. S. KOLESOV UND H. MÜNSTEDT, Stabilität antielektrostatischer Beschichtungen auf der Basis von Polyethylen-dioxithiophenen, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 34 (6), 542–548, **2003**.
- [242] OSi Specialties, *Silquest A-186 and Silquest A-187 Silanes*, **2007**.
- [243] M. T. MADIGAN UND J. M. MARTINKO, *Brock Mikrobiologie*, Pearson Studium, München, 11. Aufl., **2006**.
- [244] W. E. KLOOS UND K. H. SCHLEIFER, Isolation and characterization of *Staphylococci* from human skin II. Descriptions of four new species: *Staphylococcus warneri*, *Staphylococcus capitis*, *Staphylococcus hominis*, and *Staphylococcus simulans*., *Journal of Systematic Bacteriology* 25 (1), 62–79, **1975**.
- [245] W. E. KLOOS, The Genus *Staphylococcus*, in: A. BALOWS, H. G. TRÜPNER, M. DWORKIN, W. HARDER UND K.-H. SCHLEIFER (Hg.), *The prokaryotes: A handbook on the biology of bacteria: Ecophysiology, isolation, identification, applications*, Bd. 2, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, **1992**.
- [246] H. C. FLEMMING UND G. SCHAULE, Biofouling on membranes - A microbiological approach, *Desalination* 70 (1-3), 95–119, **1988**.
- [247] P. KLAUTH, *Quantitative Erfassung von Bakterien und deren spezifische Aktivität in komplexen Habitaten mittels Fluoreszenzmikroskopie und digitaler Bildverarbeitung*, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2001**.
- [248] R. L. KEPNER UND J. R. PRATT, Use of fluorochromes for direct enumeration of total bacteria in environmental-samples – past and present, *Microbiological Reviews* 58 (4), 603–615, **1994**.
- [249] C. H. HAMANN UND W. VIELSTICH, *Elektrochemie*, Wiley VCH, Weinheim, vierte Aufl., **2005**.

- [250] L. VAN DER PAUW, A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lammellae of arbitrary shape, *Philips Technical Review* 20, 220–224, **1958**.
- [251] R. J. MACDONALD, *Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials And Systems*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, erste Aufl., **1987**.
- [252] S. KIRKPATRICK, Percolation and conduction, *Reviews of Modern Physics* 45 (4), 574–588, **1973**.
- [253] M. T. CONNOR, S. ROY, T. A. EZQUERRA UND F. J. BALTÁ CALLEJA, Broadband AC conductivity of conductor-polymer composites, *Physical Review B* 57 (4), 2286–2294, **1998**.
- [254] D. K. GOSSER JR., *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH Publishers Inc., New York, Weinheim, Cambridge, erste Aufl., **1993**.
- [255] H. W. FOX UND W. A. ZISMAN, The spreading of liquids on low energy surfaces. 1. Polytetrafluoroethylene, *Journal Of Colloid Science* 5 (6), 514–531, **1950**.
- [256] L. A. GIRIFALCO UND R. J. GOOD, A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension, *The Journal of Physical Chemistry* 61 (7), 904–909, **1957**.
- [257] D. K. OWENS UND R. C. WENDT, Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science* 13 (8), 1741–1747, **1969**.
- [258] D. H. KAELBLE, Dispersion-polar surface tension properties of organic solids, *The Journal of Adhesion* 2 (2), 66–81, **1970**.
- [259] T. YOUNG, An essay on the cohesion of fluids, *Philosophical transactions of the Royal society of London* 95 (1), 65–87, **1805**.

- [260] J. K. SPELT, E. MOY, D. Y. KWOK UND A. W. NEUMANN, The theory of surface tension components and the equation of state approach, in: A. W. NEUMANN UND J. K. SPELT (Hg.), *Applied Surface Thermodynamics*, Bd. 63 von *Surfactant Science Series*, Seiten 293–332, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, **1996**.
- [261] C. J. VAN OSS, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, erste Aufl., **1994**.
- [262] B. L. GABRIEL, *SEM: A User's Manual for Materials Science*, American Society for Metals, Ohio, erste Aufl., **1985**.
- [263] S. L. FLEGLER, J. W. HECKMANN JR. UND K. L. KLOMPARENS, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford, fünfte Aufl., **1995**.
- [264] E. BAST, *Mikrobiologische Methoden. Eine Einführung in grundlegende Arbeitstechniken*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, zweite Aufl., **2001**.
- [265] F. H. KASTEN, Methods for fluorescence microscopy, in: G. CLARK (Hg.), *Staining procedures*, Seiten 39–103, The Williams & Wilkins Co., Baltimore, **1981**.
- [266] P. P. H. DE BRUYN, R. S. FARR, H. BANKS UND F. W. MORTHLAND, In vivo and in vitro affinity of diaminoacridines for nucleoproteins, *Experimental Cell Research* 4 (1), 174–180, **1953**.
- [267] J. P. BACK UND R. G. KROLL, The differential fluorescence of bacteria stained with acridine orange and the effects of heat, *Journal of Applied Microbiology* 71 (1), 51–58, **1991**.
- [268] J. CHAYEN, L. BITENSKY UND R. G. BUTCHER, *Practical histochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., London, zweite Aufl., **1991**.

- [269] G. A. MCFETERS, A. SINGH, S. BYUN, P. R. CALLIS UND S. WILLIAMS, Acridine orange staining reaction as an index of physiological activity in *Escherichia coli*, *Journal of Microbiological Methods* 13 (2), 87–97, **1991**.
- [270] K. BOSCH, *Elementare Einführung in die angewandte Statistik*, Verlag Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 7. Aufl., **2000**.
- [271] G. STRÖM, M. FREDRIKSSON UND P. STENIUS, Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving hydrocarbon surface, *Journal of Colloid and Interface Science* 119 (2), 352–361, **1987**.
- [272] R. RILEY, U. MERTEN UND J. O. GARDNER, Replication electron microscopy of cellulose acetate osmotic membranes, *Desalination* 1 (1), 30–34, **1966**.
- [273] K. A. ROSENBAUER UND B. H. KEGEL, *Rasterelektronenmikroskopische Technik*, Thieme Georg Verlag, Stuttgart, erste Aufl., **1978**.
- [274] L. R. BAKKEN, Separation and purification of bacteria from soil, *Applied and Environmental Microbiology* 49 (6), 1482–1487, **1985**.
- [275] D. BALKWILL, T. RUCINSKY UND L. CASIDA, Release of microorganisms from soil with respect to transmission electron microscopy viewing and plate counts, *Antonie van Leeuwenhoek* 43 (1), 73–87, **1977**.
- [276] R. BLOCH UND A. FROMMER, The mechanism for formation of „skinned“ membranes I. Structure and properties of membranes cast from binary solutions, *Desalination* 7 (2), 259–264, **1970**.
- [277] Y. WANG, W. W. Y. LAU UND S. SOURIRAJAN, Effects of pretreatments on morphology and performance of cellulose acetate (formamide type) membranes, *Desalination* 95 (2), 155–169, **1994**.
- [278] H. STRATHMANN UND P. SCHEIBLE, Zum Bildungsmechanismus von asymmetrischen Zelluloseazetatmembranen, *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere* 246 (2), 669–678, **1971**.

- [279] B. O. LEE, W. J. WOO, H. S. PARK, H. S. HAHM, J. P. WU UND M. S. KIM, Influence of aspect ratio and skin effect on EMI shielding of coating materials fabricated with carbon nanofiber/PVDF, *Journal of Materials Science* 37 (9), 1839–1843, **2002**.
- [280] R. E. KESTING, Concerning the microstructure of dry-RO membranes, *Journal of Applied Polymer Science* 17 (6), 1771–1784, **1973**.
- [281] J. K. W. SANDLER, G. BROZA, M. C. M. NOLTE, K. SCHULTE, Y. M. LAM UND M. S. P. SHAFFER, Crystallization of carbon nanotube and nanofiber polypropylene composites, *Journal of Macromolecular Science-Physics* B42 (3-4), 479–488, **2003**.
- [282] M. H. G. WICHMANN, J. SUMFLETH, B. FIEDLER, F. H. GOJNY UND K. SCHULTE, Multiwall carbon nanotube/epoxy composites produced by a masterbatch process, *Mechanics of Composite Materials* 42 (5), 395–406, **2006**.
- [283] J. SANDLER, M. SHAFFER, T. PRASSE, W. BAUHOFFER, K. SCHULTE UND A. WINDLE, Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties, *Polymer* 40 (21), 5967–5971, **1999**.
- [284] M. SHAFFER UND A. WINDLE, Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites, *Advanced Materials* 11 (11), 937–941, **1999**.
- [285] B. E. KILBRIDE, J. N. COLEMAN, J. FRAYSSE, P. FOURNET, M. CADEK, A. DRURY, S. HUTZLER, S. ROTH UND W. J. BLAU, Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films, *Journal of Applied Physics* 92 (7), 4024–4030, **2002**.
- [286] C. COMBE, E. MOLIS, P. LUCAS, R. RILEY UND M. M. CLARK, The

- effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid, *Journal of Membrane Science* 154 (1), 73–87, **1999**.
- [287] J. A. BRANT UND A. E. CHILDRESS, Assessing short-range membrane–colloid interactions using surface energetics, *Journal of Membrane Science* 203 (1-2), 257–273, **2002**.
- [288] M. PAVESE, S. MUSSO, S. BIANCO, M. GIORCELLI UND N. PUGNO, An analysis of carbon nanotube structure wettability before and after oxidation treatment, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (47), 474206–, **2008**.
- [289] C. T. WIRTH, S. HOFMANN UND J. ROBERTSON, Surface properties of vertically aligned carbon nanotube arrays, *Diamond and Related Materials* 17 (7-10), 1518–1524, **2008**.
- [290] W. ADAMSON UND A. P. GAST, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 6. Aufl., **1997**.
- [291] A. H. BARBER, S. R. COHEN UND H. D. WAGNER, Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes, *Physical Review Letters* 92 (18), 186103, **2004**.
- [292] H. C. Starck, *Baytron Coating Guide Formulation CPP 105D*, **2007**.
- [293] K. LERCH, F. JONAS UND M. LINKE, Properties and applications of Baytron (PEDT), *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 95 (6), 1506–1509, **1998**.
- [294] T. MATSUNAGA UND Y. NAMBA, Detection of microbial cells by cyclic voltammetry, *Analytical Chemistry* 56 (4), 798–801, **1984**.
- [295] J. GILRON, S. BELFER, P. VAISANEN UND M. NYSTROM, Effects of surface modification on antifouling and performance properties of reverse osmosis membranes, *Desalination* 140 (2), 167–179, **2001**.
- [296] S. Y. WU, J. XING, C. ZHENG, G. F. XU, G. D. ZHENG UND J. P. XU, Plasma modification of aromatic polyamide reverse osmosis composite

- membrane surface, *Journal of Applied Polymer Science* 64 (10), 1923–1926, **1997**.
- [297] H. S. LEE UND K. LEE, Bioremediation of diesel-contaminated soil by bacterial cells transported by electrokinetics, *Journal of Microbiology and Biotechnology* 11 (6), 1038–1045, **2001**.
- [298] M. F. DEFLAUN UND C. W. CONDEE, Electrokinetic transport of bacteria, *Journal of Hazardous Materials* 55 (1-3), 263–277, **1997**.
- [299] M. E. BAYER UND J. L. SLOYER, The electrophoretic mobility of gram-negative and gram-positive bacteria – an electrokinetic analysis, *Journal of General Microbiology* 136, 867–874, **1990**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

.....

Name	Mathias Nolte
Geburtsdatum	17. März 1975
Geburtsort	Hamburg

Schulbildung/Studium

.....

August 1981 – Juli 1994	GHS und Gymnasium Hittfeld Abschluss: Abitur
Januar 1996 – September 1996	diverse studienvorbereitende Praktika
Oktober 1996 – September 2003	Maschinenbaustudium an der TUHH Abschluss: Dipl.-Ing.

Wehrdienst

.....

Oktober 1994 – Dezember 1995	Wehrersatzdienst in der Diakonie- und Sozialstation Hamburg Wilhelmsburg
------------------------------	---

Beruflicher Werdegang

.....

Oktober 2003 – Juni 2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe an der TUHH
Juli 2004 – Juni 2008	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft an der TUHH
seit Februar 2009	Entwicklungsingenieur bei der Lufthansa Technik AG, Hamburg