

**Vernetzung, Permeabilität, Wasser- und  
Hitzebeständigkeit Polyvinylalkohol-basierter  
Beschichtungen**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik  
der Universität Stuttgart zur Erlangung  
der Würde eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

-Dr. rer. nat.-

genehmigte kumulative Abhandlung

Vorgelegt von  
Andre Michele  
aus Nürtingen

Hauptberichter: Prof. Dr. Günter E. M. Tovar

Mitberichter: Prof. Dr. K. Andreas Friedrich

Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.2023

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie IGVP  
der Universität Stuttgart

2023



# I. Danksagung

Mit dem Ende dieser Arbeit blicke ich auf eine aufregende und nicht immer einfache Zeit zurück. Als ich während meiner Ausbildung zum chemisch-technischen Assistenten den Beschluss gefasst habe, eine Promotion anzustreben, wusste ich nicht, ob ich überhaupt fähig dazu bin, dieses Ziel zu erreichen. Dennoch war ich fest entschlossen mein Bestes zu geben und plante meinen persönlichen Weg zur Promotion. Auf diesem begleiteten und halfen mir viele großartige Menschen. An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen von ihnen bedanken.

Ein großer Dank gilt meinem Doktorvater und Betreuer **Prof. Dr. Günter E. M. Tovar** für die Unterstützung während der gesamten Arbeit. Durch die regelmäßigen organisatorischen und fachlichen Gespräche, sowie die gewährten Freiheiten, waren die perfekten Umstände gegeben, um mich entfalten zu können. Auch gefeiert habe ich immer gerne mit dir und werde das auch in Zukunft beibehalten. Vielen Dank für die sehr persönliche Betreuung meiner Arbeit und dein Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten. Insbesondere zu den Themen Selbstbewusstsein und Führung habe ich viel von dir gelernt. Vielen Dank für deine Beiträge zu unseren gemeinsamen Publikationen.

Mein Dank gilt **Prof. Dr. K. Andreas Friedrich** für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Bedanken möchte ich mich bei meinem fachlichen Betreuer **Dr. Alexander Southan** für die wöchentlichen Besprechungen, den enormen fachlichen Input, die Verbesserung meiner wissenschaftlichen Arbeitsweise und den Beitrag zu unseren gemeinsamen Publikationen. Außerdem wird mir das Zusammensitzen bei den Seminaren im Schwarzwald und bei anderen Gelegenheiten immer in Erinnerung bleiben. Vielen Dank für deine große Hilfe und die schöne Zeit in deiner Arbeitsgruppe. Ich habe sowohl menschlich als auch fachlich viel gelernt von dir.

Bedanken möchte ich mich bei **Dr. Thomas Schiestel** und **Christopher Hänel** für den Zugang zu ihren Laboren und Geräten sowie die großartige Zusammenarbeit im HIKS-Projekt und beim Verfassen unserer Publikationen. Vielen Dank für die gute Kooperation.

Ein großer Dank gilt dem lautesten Büro an der Uni mit **Jana Grübel, Oliver Gorke, Anastasia Tsianaka und Nils Hendrik von Seggern**. Nicht nur waren wir fachlich in Breite und Tiefe perfekt aufgestellt, auch menschlich waren wir unschlagbar unterwegs. Vielen Dank für die fachlichen Gespräche, jedwede Hilfe, die Möglichkeit, sich über alles beklagen zu dürfen und den Unsinn, den wir zusammen produziert haben. Ohne euch wäre die Promotion eine ganz andere, viel langweiligere Zeit geworden. Ich wünsche euch allen von Herzen große Karrieren und privates Glück.

Dank gilt auch den Doktoranden und Kollegen am IGB **Lena Spindler, Paul Reichle, Melanie Dettling, Sarah Schmidt und Regina Buck**, die stets offen und bereit waren,

mir Einweisung für Geräte zu geben und mir zu helfen. Insbesondere bei dir, Lena, möchte ich mich bedanken, für die Ausflüge, die du organisiert hast, deine Hilfe und Ansporn beim Schreiben der Arbeit und Bewerben sowie deine Gastfreundschaft.

Bedanken möchte ich mich auch bei „meinen Studenten“ **Daniel Luft, Luca Riethmüller, Maximilian Schmid** und „meiner Studentin“ **Verena Hinderer**. Ihr habt großartig im Labor gearbeitet und mir nebenbei erste Führungsverantwortung beigebracht. Ich bin sehr stolz auf eure großartigen Abschlussarbeiten und bedanke mich für die Zeit, die wir zusammen verbringen durften.

Dank gilt meinem ehemaligen Chemielehrer aus der Realschule, **Herr Guserle**, der mich früh für die Chemie begeistern konnte. Auch meinem Klassenlehrer während meiner Ausbildung **Herrn Dr. Lehmann** möchte ich danken, da er mir Mut für das Chemie-Studium zugesprochen hat.

Ein großer Dank gilt meinen Eltern **Silva und Josef** und meinem Bruder **Daniel**. Ihr habt mir immer menschlich und finanziell den Rücken gestärkt und mir die Sicherheit gegeben, die ich für meinen beruflichen Erfolg gebraucht habe. Vielen Dank für eure Unterstützung.

## II. Inhaltsverzeichnis

<b>1. Kurzzusammenfassung und Abstract .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Kurzzusammenfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Abstract .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Einleitung .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Das hydrophile Polymer Polyvinylalkohol.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Polyvinylalkohol-Netzwerke.....</b>	<b>6</b>
2.2.1 Thermische Vernetzung in Anwesenheit starker Säuren .....	8
2.2.2 Vernetzung von Polymeren durch eine UV-Licht-induzierte C,H-Insertion .....	11
2.2.3 Absorption von Wasser in PVA-Netzwerke .....	14
2.2.4 Thermische Zersetzung von PVA-Netzwerken .....	14
<b>2.3 Hydrogel-Beschichtungen – Herstellung und Charakterisierung .....</b>	<b>15</b>
2.3.1 Herstellung von dünnen Hydrogel-Filmen .....	16
2.3.1.1 Rotationsbeschichtung .....	16
2.3.1.2 Rakeln .....	17
2.3.2 Charakterisierung dünner Hydrogel-Schichten.....	18
2.3.2.1 Bestimmung der Schichtdicke mittels Ellipsometrie .....	19
2.3.2.2 UV/VIS-Spektroskopie von Polymer-Schichten.....	22
<b>2.4 Membranen für die Befeuchtung von Luft .....</b>	<b>24</b>
2.4.1.1 Komposit-Membranen .....	26
2.4.1.2 Transport von Wasserdampf durch dichte Schichten.....	27
2.4.1.3 Das <i>solution-diffusion</i> Model.....	27
2.4.1.4 Der Einfluss von Weichmachungseffekten auf die Permeabilität.....	28
2.4.1.5 Der Einfluss der Temperatur auf die Permeabilität.....	29
2.4.1.6 Charakterisierung der Wasserdampftransfers .....	30
<b>3. Ziel und Hypothesen der Arbeit.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1 Ziel der Arbeit .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2 Hypothesen.....</b>	<b>32</b>
3.2.1 Hypothese 1 .....	32
3.2.2 Hypothese 2 .....	33
3.2.3 Hypothese 3 .....	34
3.2.4 Hypothese 4 .....	35
<b>4. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>37</b>

<b>4.1 Säurekatalysierte Vernetzung von Polyvinylalkohol für Befeuchtermembranen .....</b>	<b>37</b>
4.1.1 Erklärung meiner selbstständigen Leistung .....	37
4.1.2 Acid Catalyzed Cross-linking of Polyvinyl Alcohol for Humidifier Membranes .....	38
4.1.2.1 Abstract .....	39
4.1.2.2 Introduction .....	39
4.1.2.3 Experimental section .....	41
4.1.2.4 Results and Discussion .....	46
4.1.2.5 Conclusions .....	60
4.1.2.6 Acknowledgements .....	61
4.1.2.7 Supporting Information .....	61
<b>4.2 Fotovernetzung und Oberflächenanbindung von Polyvinylalkohol-Nanobeschichtungen durch C,H-Insertion zur Anpassung ihres Quellverhaltens und ihrer Stabilität in polaren Medien .....</b>	<b>67</b>
4.2.1 Erklärung meiner selbstständigen Leistung .....	68
4.2.2 Photo-crosslinking and surface-attachment of polyvinyl alcohol nanocoatings by C,H insertion to customize their swelling behavior and stability in polar media .....	69
4.2.2.1 Abstract .....	70
4.2.2.2 Introduction .....	70
4.2.2.3 Experimental section .....	72
4.2.2.4 Results and Discussion .....	75
4.2.2.5 Conclusions .....	84
4.2.2.6 Author Contributions .....	84
4.2.2.7 Acknowledgements .....	85
4.2.2.8 Supporting Information .....	85
<b>4.3 Einstufige Modifikation von Polyvinylalkohol für UV-vernetzbare Befeuchtermembran-Beschichtungen .....</b>	<b>89</b>
4.3.1 Erklärung meiner selbstständigen Leistung .....	89
4.3.2 One step modification of polyvinyl alcohol with benzophenone and sulfonic acid groups for waterborne and UV curable humidifier membrane coatings .....	90
4.3.2.1 Abstract .....	91
4.3.2.2 Introduction .....	91
4.3.2.3 Materials .....	92
4.3.2.4 Instrumentation and Methods .....	93
4.3.2.5 Results and Discussion .....	97
4.3.2.6 Acknowledgements .....	105

4.3.2.7	Supporting Information.....	106
<b>4.4</b>	<b>Einfluss von <math>\chi_s</math> und <math>t_{irr}</math> auf die <i>WTR</i> von sPVA-BP/PVDF Komposit-Membranen .....</b>	<b>109</b>
4.4.1	Erklärung meiner selbstständigen Leistung .....	110
4.4.2	Geräte und Methoden.....	110
4.4.2.1	Herstellung von sPVA-BP/PVDF Komposit-Membranen.....	110
4.4.2.2	Charakterisierung der sPVA-BP/PVDF Komposit-Membranen.....	111
4.4.3	Ergebnisse und Diskussion .....	112
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion .....</b>	<b>118</b>
<b>5.1</b>	<b>Hypothese 1 .....</b>	<b>118</b>
<b>5.2</b>	<b>Hypothese 2 .....</b>	<b>121</b>
<b>5.3</b>	<b>Hypothese 3 .....</b>	<b>126</b>
<b>5.4</b>	<b>Hypothese 4 .....</b>	<b>132</b>
<b>6.</b>	<b>Schlussfolgerungen.....</b>	<b>137</b>
<b>7.</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>139</b>
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung und Summary .....</b>	<b>141</b>
<b>8.1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>141</b>
<b>8.2</b>	<b>Summary .....</b>	<b>145</b>
<b>VII.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>XXI</b>
VII.I.	Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation .....	XXI
VII.II.	Lebenslauf.....	XXII
VII.III.	Wissenschaftliche Beiträge .....	XXIII
<b>VIII.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>XXIV</b>

### III. Abkürzungsverzeichnis und Symbole

Abkürzung / Symbol	Bedeutung / Erläuterung
1,3-Ps	1,3-Propansulton
4-FBP	4-Fluorbenzophenon
$A$	Amplitude
$A$	Membranfläche
$a, b$ und $c$	Regressionskoeffizienten
$Al_2O_3$	Aluminium(III)oxid
ANOVA	Varianzanalyse
BM	Membran für die Befeuchtung von Luft - auch Befeuchtermembran genannt
BP	Benzophenon
$c$	Konzentration
C=C	Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffen
$C_0$	Polymerkonzentration
C-C	Einfachbindung zwischen zwei Kohlenstoffen
CCD	Engl. <i>charge coupled device</i>
CHic	Vernetzung über UV-Licht-induzierte C,H-Insertionsreaktionen (Engl. <i>C,H-insertion based cross-linking</i> )
$c_i$	Konzentration
$c_{i,feed}$	Konzentration des Permeat auf der Feedseite
$c_{i,perm}$	Konzentration des Permeat auf der Permeatseite
CT	<i>Cup-Test</i>
$d$	Dicke einer Membran
$D_i$	Diffusionskoeffizient
DI	Deionisiert
$d_k$	Dicke der Küvette
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E1	Eliminierungsreaktion 1. Ordnung



$E_D$	Aktivierungsenergie für die Diffusion
$EDS$	Gleichgewichtsquellgrad
$E_P$	Aktivierungsenergie für die Permeation
$E_\lambda$	Extinktion
$FFV$	Fraktionelles freies Volumen
Fraunhofer IGB	Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
$g$	Höhe des Flüssigkeitsfilmes
GPU	Gas Permeation Units
$h$	Schichtdicke / Höhe eines Films
HF	Hohlfaser
$I$	Intensität
IGVP	Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie
ISC	Engl. <i>intersystem crossing</i>
$j$	Effizienz der Vernetzungsreaktion
$J_i$	Fluss
$J_N$	Stickstoff-Permeanz
$J_w$	Wasserdampf-Permeanz
$K_2CO_3$	Kaliumcarbonat
$k_e$	Geschwindigkeitskonstante der Vernetzung
$K_i$	Sorptionskoeffizient
KM	Komposit-Membran
$k_R$	Empirische Konstante des Modells zur Rotationsbeschichtung nach Lawrence
$L_i$	Proportionalitätskoeffizient für die Permeation durch eine dichte Membran nach dem SDM
$m$	Masse
$M$	Molare Masse
$\dot{m}$	Massenstrom
$\mu_i$	Chemisches Potential

$M_c$	Molare Masse zwischen zwei Vernetzungspunkten
$M_n$	Zahlenmittel der molaren Masse einer Polydispersen Verbindung
$\dot{m}_w$	Wasserdampf-Massenstrom
$n$	Stoffmenge
$n_1$ und $n_2$	Brechungsindex der Materialien 1 und 2
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Natriumcarbonat
$\text{NaH}$	Natriumhydrid
NEP	N-Ethylpyrrolidon
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Ammoniumchlorid
NIPS	Nichtlösemittel-induzierte Phasenseparation
NMR	Kernspinresonanz
NTP	Normalbedingungen
$P_0$	Pre-exponential Faktor der Arrhenius Gleichung
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle (Eng. <i>polymer electrolyte membrane fuel cell</i> )
$p_i$	Partialdruck
$P_i$	Permeabilitätskoeffizient
$p_{i,sat}$	Sättigungsdampfdruck
$\text{p}K_a$	Säurekonstante
PP	Polypropylen
PSSA	Polystyrolsulfonsäure
PSSA	Polystyrolsulfonsäure
PT-10-120-60	Nomenklatur von PVA-Netzwerken, hergestellt durch thermische Behandlung in Anwesenheit von TSA
PVA	Polyvinylalkohol
PVA-BP	Benzophenon-modifiziertes PVA
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
$p_w$	Wasserdampfpartialdruck
$P_w$	Permeabilitätskoeffizient von Wasser
p-Welle	Lichtwelle mit Amplituden parallel zur Probe

$Q_{WN}$	Selektivität des Transportes von Wasserdampf gegen Stickstoff
$r$	Fresnel-Koeffizienten
$R$	Ideale Gaskonstante
$\mathfrak{R}$	Reflexionsgrad
$R'$	Reflexionsfaktor
$Res$	Messgröße, engl. <i>response</i>
RH	Relative Luftfeuchte
SDM	<i>soution-diffusion</i> Modell
SEM / REM	Rasterelektronenmikroskopie
$S_n$	Singulett-Zustand
$S_{NI}$	Nukleophile Substitutionsreaktion 1. Ordnung
sPVA-BP	Sulfoniertes und Benzophenon-modifiziertes PVA
s-Welle	Lichtwelle mit Amplituden senkrecht zur Probe
$t$	Zeit
$T$	Temperatur in K
$t_c$	Vernetzungsdauer
$t_{cc}$	Perkulationsgrenze
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIPS	Temperatur-induzierte Phasenseparation
$t_{irr}$	Bestrahlungsdauer
TMSMA	3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate
$T_n$	Triplett-Zustand
TSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
$t_w$	Messdauer bei der Bestimmung der Wasserdampf-Permeanz
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbares Spektrum
$V_m$	Molares Volumen
$\dot{V}_i$	Volumenstrom
WH	Wiederholeinheit

$WTR$	Wasserdampftransmissionsrate
$w_{TSA}$	Massenanteil an TSA in PVA-Matrix (w/w)
$Y$	Gel-Anteil
$Y_h$	Gel-Anteil nach Wärmebehandlung
$z$	Anzahl reaktiver Gruppen pro Makromolekül
$\alpha_L$ und $\beta_L$	Empirische Exponenten des Modells zur Rotationsbeschichtung nach Lawrence
$\beta_P$	Phasenänderung
$\gamma_i$	Affinitätskoeffizient des Permeat zur Gasphase
$\gamma_{i,m}$	Affinitätskoeffizient des Permeat zur Membran
$\Delta$	Phasenverschiebung
$\Delta_0$	Diffusivität
$\Delta E$	Aktivierungsenergie
$\Delta H_c$	Sorptionsenthalpie
$\delta_x - \delta_y$	Phasenunterschied
$\varepsilon_\lambda$	Absorptionskoeffizient
$\eta_0$	Viskosität
$\vartheta$	Temperatur in °C
$\theta_B$	Brewster-Winkel
$\vartheta_c$	Vernetzungstemperatur
$\vartheta_W$	Messtemperatur bei der Bestimmung der Wasserdampf-Permeanz
$\lambda$	Wellenlänge
$o$	Abstand der Amplituden einer Lichtwelle
$\rho$	Dichte
$\varsigma$	Komplexes Reflexionsverhältnis
$\nu$	Frequenz
$\varphi_1$	Einfallswinkel
$\varphi_2$	Ausfallswinkel
$\chi$	Stoffmengenanteil
$\chi_{BP}$	Benzophenon-Modifizierungsgrad
$\chi_S$	Sulfonierungsgrad

$\psi$	Amplitudenänderung
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit

## IV. Gleichungsverzeichnis

Nummer	Bezeichnung	Seite
1	Modell der Rotationsbeschichtung nach Lawrence	16
2	Modell für die Vorhersage der Schichtdicke durch Rakeln	18
3	Beschreibung der Amplitude von polarisiertem Licht	19
4	Definition der Reflexionsgrade von reflektiertem Licht	19
5	Definition des Brewster-Winkels	20
6	Berechnung des Fresnel-Koeffizienten	20
7	Berechnung der Phasenverschiebung	20
8	Berechnung der Amplitudenänderung	20
9	Berechnung der Reflexionsfaktoren	21
10	Berechnung der Phasenänderung	21
11	Definition des komplexen Reflexionsverhältnisses	21
12	Wellenformel zur Beschreibung des Zusammenhanges von Reflexionsverhältnis, Phasenverschiebung und Amplitudenänderung	21
13	Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz	22
14	Bohr'sche Frequenzbeziehung	23
15	Berechnung des Flusses durch eine dichte Membran	27
16	Fluss durch eine dichte Membran bei konstantem Druck	27
17	Definition des Sorptionskoeffizienten auf der Feedseite	27
18	Definition des Sorptionskoeffizienten auf der Permeatseite	28
19	Fluss durch eine dichte Membran unter Berücksichtigung von Diffusionskoeffizient und Sorptionskoeffizient	28
20	Fluss durch eine dichte Membran unter Berücksichtigung des Permeabilitätskoeffizienten	28
21	Einflussgrößen auf den Permeabilitätskoeffizienten	28
22	Einfluss des fraktionellen freien Volumens auf den Diffusionskoeffizienten	28
23	Einfluss der Temperatur auf den Permeabilitätskoeffizienten	29
24	Zusammensetzung der Aktivierungsenergie für die Permeation	29
25	Definition des Massenstroms	30

26	Berechnung der Wasserdampftransmissionsrate	30
27	Berechnung des Volumenstroms von Wasserdampf durch eine dichte Membran	31
28	Berechnung der Wasserdampf-Permeanz	31
29	Definition des Gel-Anteils	42
30	Definition des Gleichgewichtsquellgrades	42
31	Lineares Modell zur Beschreibung des Gel-Anteils und des Gleichgewichtsquellgrades anhand experimentell bestimmter Daten	43
32	Berechnung des Gel-Anteils nach dem Stabilitätstest	44
33	Berechnung des Gel-Anteils der Wärmebehandlung	44
34	Berechnung des Stoffmengenanteils einer Mischung mittels NMR-Spektren	45
35	Berechnung des Verhältnisses der Stoffmenge an synthetisiertem Ether zur Stoffmenge an eingesetzter TSA	45
36	Berechnung der Stickstoff-Permeanz	46
37	Verhältnis von Wasserdampf- und Stickstoff-Permeanz	46
38	Fehlerfortpflanzungsrechnung für die Selektivität	63
39	Entwicklung einer Taylorserie für die Fehlerfortpflanzungsrechnung	63
40	Ideales Gasgesetz	64
41	Zusammenhang zwischen Masse und Stoffmenge	65
42	Ideales Gasgesetz bezogen auf die Masse an Gas	65
43	Definition des Volumenstroms	65
44	Berechnung des Volumenstroms nach dem idealen Gasgesetz	65
45	Berechnung der Masse anhand des Massenstroms	65
46	Berechnung der Wasserdampfpermeanz mit den experimentell Bestimmten Parametern.	65
47	Berechnung der Wasserdampfpermeanz mit der Wasserdampftransmissionsrate	65
48	Bestimmung der Einheit der berechneten Wasserdampf-Permeanz	66
49	Definition der Einheit GPU	66
50	Umrechnung der Wasserdampfpermeanz von SI-Einheiten zu GPU	66

51	Berechnung des Benzophenon-Modifikationsgrades mittels NMR	73
52	Berechnung des volumetrischen Gel-Anteils	74
53	Berechnung des volumetrischen Gleichgewichtsquellgrades	74
54	Flory-Rehner Gleichung	74
55	Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsquellgrad und Volumenfraktion des Polymers	74
56	Modell zur Beschreibung des Gel-Anteils bei CHic basierend auf der Perkolations-Theorie	75
57	Definition des Geschwindigkeitskoeffizient der Netzwerkbildung	75
58	Berechnung der Anzahl der durchschnittlichen BP-Reste pro Makromolekül	75



## V. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Befeuchtung einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEMFC) mit der eigenen Abluft. Eine Anwendung findet diese Idee bei der Befeuchtung von Brennstoffzellen im Automobilbereich. <sup>29, 30</sup> Hierfür wird ausgenutzt, dass bei der Reaktion in der PEMFC Wasser freigesetzt wird. Dieses gelangt in den Abluftstrom und wird durch einen Membranbefeuchter abgetrennt. Der für die Reaktion in der Brennstoffzelle benötigte Sauerstoff wird durch die Zufuhr von Umgebungsluft gewährleistet. Diese Zuluft wird mit dem abgetrennten Wasser aus der Abluft befeuchtet und transportiert dieses zurück in die PEMFC. ....	5
Abbildung 2: Schematische Darstellung der physikalischen Vernetzung eines Polymers über Verschlaufungen und kristalline Bereiche. Kristalline Bereiche werden durch physikalische Wechselwirkungen, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen bei PVA, erzeugt und wirken als Vernetzungspunkte. <sup>48, 49</sup> .....	6
Abbildung 3: Schematische Darstellung der chemischen Vernetzung mit einem bifunktionellen Vernetzer. Die Vernetzungspunkte werden über die Verbindung von zwei Polymerketten durch die chemische Reaktion mit dem Vernetzer gebildet. Erst durch die Reaktionen von mehreren Vernetzern mit derselben Polymerkette entsteht ein Netzwerk. <sup>47, 56</sup> .....	7
Abbildung 4: Reaktionsschema der Vernetzung von PVA mit Glutaraldehyd. Dargestellt ist die Vernetzung über die Ausbildung von Acetalen. Weitere Vernetzungsreaktionen sowie Nebenreaktionen sind bekannt. <sup>23</sup> .....	8
Abbildung 5: Reaktionsschema der Eliminierung (E1) und nukleophilen Substitution (S <sub>N</sub> 1) von PVA katalysiert durch eine starke Säure. Als Beispiel wurde <i>p</i> -Toluolsulfonsäure (TSA) verwendet. Potenziell können beide Reaktionen während der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit der Säure stattfinden. <sup>46, 59, 60</sup> .....	10
Abbildung 6: Reaktionsschema der Sulfonierung von PVA mit 1,3-Propansulton (1,3-Ps). Die Reaktion wird üblicherweise in Dimethylsulfoxid (DMSO) mit NaH oder K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> als Basen durchgeführt. <sup>67, 68</sup> .....	11
Abbildung 7: Reaktionsschema der UV-Licht-Initiierten C,H-Insertionsreaktion von kovalent an einem Polymer gebundenem Benzophenon. Die Reaktion führt zur Vernetzung des Polymers. ....	12
Abbildung 8: Jablonski Diagramm der relevanten elektronischen Zustände von Benzophenon. Die direkte Anregung des reaktiven Triplett-Zustandes T <sub>1</sub> ist nach den El-Sayed Regeln spinverboten. <sup>76</sup> Der T <sub>1</sub> -Zustand wird, durch ein <i>intersystem crossing</i> (eng. ISC) des S <sub>1</sub> -Zustandes mit dem T <sub>2</sub> -Zustand als Übergang, erreicht. Diese Abbildung wurde verändert nach Dorman <sup>81</sup> <i>et. al.</i> ....	13
Abbildung 9: Generelle Struktur des Rückstandes nach der ersten Stufe der thermischen Zersetzung von PVA. Durch Dehydration der Hydroxygruppen entstehen Doppelbindungen. Oxidation und Kettenspaltung führen zu a) Aldehyden und b) Ketonen an den Enden der Polymerketten. <sup>100</sup> .....	15
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Prozesse bei der Rotationsbeschichtung. Nach der Aufbringung einer Polymerlösung auf das Substrat wird dieses in einer rotierenden Bewegung beschleunigt. Hierdurch entsteht eine starke Zentrifugalkraft, welche die Polymer-Lösung nach außen drückt und einen Teil vom Substrat schleudert. Die verbliebene Lösung bildet nach Verdampfen des Lösungsmittels einen festen Polymer-Film. Die Luftströmung erhöht die Trocknungsgeschwindigkeit des Filmes durch den Abtransport von Lösungsmitteldampf. <sup>112</sup> .....	17
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Quellverhaltens einer kovalent verankerten Hydrogel-Schicht. Diese quellen nur in einer Dimension. <sup>42</sup> Durch Herauswaschen von unvernetzten Polymerketten, nimmt die Schichtdicke ab. <sup>43, 71, 84, 114, 115</sup> .....	18
Abbildung 12: Schematische Darstellung des Polarisationszustandes von Licht in Anlehnung an Fujiwara <sup>118</sup> <i>et. al.</i> a) Linear polarisiertes Licht b) Zirkular polarisiertes Licht und c) Elliptisch polarisiertes Licht. ...	20

Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Ellipsometers. Für die Messung wird zunächst aus einer Lichtquelle ein Lichtstrahl mit definierter Wellenlänge emittiert. Polarisator und Kompensator definieren den Polarisationszustand und die Phase der Welle. Nach der Reflexion auf der Probe gelangt der Lichtstrahl erneut in einem Kompensator und einen Analysator. Diese bestimmen die Phase und den Polarisationszustand des reflektierten Lichtes, welches anschließend auf den Detektor trifft. <sup>120</sup> .....	22
Abbildung 14: Schematische Darstellung einer Membran für die Befeuchtung von Luft (BM). Es handelt sich hierbei um eine Flachmembran mit einer Komposit-Struktur. Diese besteht aus einem gasdurchlässigen Trägersubstrat für die mechanische Stabilität und einer semipermeablen Schicht mit einer guten Durchlässigkeit für Wasserdampf, sowie einer schlechten Durchlässigkeit für Luft. Die Trennung des Gasgemisches findet in dieser semipermeablen Schicht statt. In diesem Beispiel wird die Membran im Querstrom betrieben. Auf der sogenannten Feedseite wird feuchte Luft überströmt, der Wasserdampf fließt durch die Membran auf die Permeatseite und wird dort von einem trockenen Luftstrom aufgenommen. Der Luftstrom auf der Permeatseite wird hierdurch befeuchtet. ....	24
Abbildung 15: Überblick zur Klassifizierung von Membranen. Membranen werden insbesondere aufgrund ihrer Anwendung oder ihrer Struktur und Geometrie unterschieden. Es werden hauptsächlich zwei unterschiedliche Geometrien verwendet, Hohlfasern und flache Folien. Bezüglich der Struktur werden dichte und poröse sowie isotrope und anisotrope Membranen unterschieden. Zur Herstellung der entsprechenden Struktur werden unterschiedliche Verfahren angewendet und die Membranen gegebenenfalls zusätzlich beschichtet. Auch die verwendeten Materialien sind vielfältig. Für BM werden häufig Polymere, z. B. Polyvinylalkohol (PVA) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) verwendet. Die Farbkodierung in der Abbildung verbindet die ausgenutzten Triebkräfte, mit den dazu passenden Trennverfahren. Je nach Struktur und Anwendung sind die Transportmechanismen des Permeats durch die Membran unterschiedlich, z. B. wird bei der Luftbefeuchtung mit einer dichten Membran das <i>solution-diffusion</i> Modell angewendet. <sup>12, 13, 138, 140, 142, 143</sup> .....	25
Abbildung 16: Darstellung von anisotropen Membranen mit Loeb-Sourirajan-Struktur und Komposit-Struktur. Loeb-Sourirajan Membranen sind chemisch homogen, weisen jedoch einen Gradienten bezüglich der Porengröße auf. Komposit-Membranen bestehen aus einem porösen Trägermaterial zur mechanischen Stabilisierung und einer dichten semipermeablen Schicht. Sie sind sowohl chemisch als auch im Hinblick auf die Porosität inhomogen. Die Abbildung wurde aus Lee <i>et. al.</i> <sup>12</sup> entnommen und verändert. ....	26
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Beschichtung mittels Rakel. Hierfür wurde ein PVDF Membranträger auf eine Glasplatte verspannt, 3,5 mL einer wässrigen sPVA-BP Lösung ( $w_{sPVA-BP} = 10\%$ ) in einer Linie auf die Oberfläche pipettiert und dann mit der Rakel verteilt. Genehmigter Nachdruck aus der Masterarbeit von Verena Hinderer. <sup>205</sup> .....	110
Abbildung 18: Lichtbild einer s12-BP26/PVDF Komposit-Membran vor der Bestrahlung. Die Membran wurde mit einer 200 $\mu\text{m}$ -Rakel beschichtet. Insgesamt wurden 2 dieser Membranen hergestellt und 2 weitere s6-BP26/PVDF Komposit-Membranen. Genehmigter Nachdruck aus der Masterarbeit von Verena Hinderer. <sup>205</sup> .....	111
Abbildung 19: Versuchsaufbauten für die Membrancharakterisierung. a) Bestimmung der $J_N$ von Membranen. Diese Messung wurde vor und nach dem <i>Cup-Test</i> durchgeführt, um zu testen ob Leckagen entstehen. Zur Durchführung wurden die Membranen mit 1 bar Transmembrandruck, mithilfe einer $N_2$ -Druckgassflasche, beaufschlagt und der Stickstoff Volumenstrom $VnN$ auf der Permeatseite gemessen. b) Bestimmung des <i>WTR</i> mit dem <i>Cup-Test</i> . Als Gefäß wurde eine Schottflasche verwendet. Diese wurde mit Wasser gefüllt und mit der zu testenden KM verschlossen. Durch den Einsatz von O-Ringen wird die Dichtigkeit des Versuchsaufbaus gewährleistet. Zusätzlich wurde ein Geflecht eingesetzt, um die mechanische Deformation der KM zu verringern. Der Wasserdampf kann ausschließlich durch Passieren der Membran entweichen. Hieraus ergibt sich eine Verringerung der Masse des Wassers in der Schottflasche $\Delta m_w$ . Aus dieser kann mit Gleichung 60 der <i>WTR</i> berechnet werden.....	112

Abbildung 20: Charakterisierung von sPVA-BP/Polyvinylidenfluorid-Komposit-Membranen (sPVA-BP/PVDF-KM). **a)** Rasterelektronenmikroskopie (REM) Großaufnahme vom Querschnitt einer s6-BP26-KM nach der Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Bestrahlungsdauer  $t_{\text{irr}} = 1$  h. Die gesamte Membran ist in etwa  $94 \mu\text{m}$  Dick und besteht aus einer dichten Schicht auf einem porösen Substrat. **b)** Nahaufnahme der sPVA-BP-Schicht. Die Dicke beträgt  $5.8 \mu\text{m}$ . In der Schicht sind sowohl kleine Salzkristalle zu erkennen als auch Löcher. Jedoch sind keine Risse oder Defekte durch die gesamte Schicht zu erkennen, welche als Kanäle für den Wasserdampf fungieren könnten. **c)** Hierfür spricht auch die dekadisch logarithmische Darstellung der Stickstoffpermeanz  $J_N$  von sPVA-BP/PVDF-KM, berechnet nach Gleichung 36 aus dem Stickstoff-Volumenstrom durch die Membran  $V_{\text{N}}$ . Untersucht wurden Membranen mit Beschichtungen aus den Polymeren s6-BP26 und s12-BP26. Eine Vernetzung der Polymere erfolgte durch UV-Bestrahlung mit  $t_{\text{irr}} = 1$  h oder 2 h. Als Referenz wurde zudem das nicht beschichtete PVDF-Trägersubstrat gemessen. Messungen wurden sowohl vor als auch nach dem *Cup-Test* (CT) durchgeführt. Es war klar zu erkennen, dass durch die Beschichtung  $J_N$  stark abnimmt. Alle sPVA-BP/PVDF-KM zeigen ein höheres  $J_N$  nach dem CT. Dies deutet auf die Beschädigung der Membran durch die Messung hin. **d)** Wasserdampftransferrate (engl. water vapor transmission rate, *WTR*) von sPVA-BP/PVDF-KM gemessen mit dem CT..... 114

Abbildung 21: Aufgeblähte s12-BP26-KM nach dem *Cup-Test* (CT). Durch den Transmembrandruck wird die Membran während der Messung verformt. Die plattgedrückte Dichtfläche wurde vor dem erneuten Messen des  $VnN$  durch Ausstanzen entfernt. Genehmigter Nachdruck aus der Masterarbeit von Verena Hinderer. .... 115

Figure 1: Gel contents  $Y$  of PVA cross-linked according to the experimental design explained in the text. The measured  $Y$  values were fitted to a linear model given by Equation 2, taking only the statistically significant parameters into account..... 49

Figure 2: Equilibrium degrees of swelling  $EDS$  of PVA cross-linked according the experimental design explained in the text. The measured  $EDS'$  were fitted to a linear model given by Equation 2, taking only the statistically significant parameters into account. For the sake of a more intuitive understanding,  $EDS'$  was transformed back to  $EDS$  for the figure. .... 49

Figure 3: Thermogravimetric analysis (TGA) of neat PVA, PVA cross-linked for 1 h at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  in presence of TSA with (PT-5-120-60-s, PT-10-120-60-s, PT-15-120-60-s) and without (PT-5-120-60, PT-10-120-60, PT-15-120-60) washing with  $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}_{(\text{aq})}$  for 3 h at  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  and water for 24 h at  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Compared to pure PVA, the degradation temperature  $\vartheta_{\text{d1}}$  decreased from  $284 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $152 \text{ }^\circ\text{C}$  for PVA networks containing 15% (w/w) TSA,  $154 \text{ }^\circ\text{C}$  for 10% (w/w) TSA and to  $163 \text{ }^\circ\text{C}$  for 5% (w/w) TSA. Neutralization of excess protons via washing of the specimens raised  $\vartheta_{\text{d1}}$  to  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $336 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $341 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. . 50

Figure 4: Investigation of the thermal stability of cross-linked PVA/TSA networks at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a) FT-IR spectra of water washed networks heat-treated with  $t_h = 1$  h, 3 h and 24 h, respectively. The crude PVA reference was not washed, because it would completely dissolve. PT-15-120-60-w networks showed increasing carbonyl and vinyl stretching vibrations at  $1640 \text{ cm}^{-1}$  and  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, indicating that chemical reactions took place during heat treatment. (b) FT-IR spectra of networks washed with the extended washing protocol, including a washing step with aqueous sodium hydroxide solution. Samples were heat-treated for 72 h and 168 h in dry and water saturated air, respectively. Neutralization of the TSA after cross-linking (PT-15-120-60-s) inhibited changes in the FT-IR spectra. Heat treatment of PT-15-120-60-s in water saturated air (PT-15-120-60-s-100%RH) did not change the FT-IR spectra, either. Spectra of the networks PT-5-120-60-s and PT-10-120-60-s are given in Figure S3 (supporting information). (c)  $Y_h$  and (d)  $EDS$  of the samples washed with the extended washing protocol (legend relevant for both datasets). No steady decrease of  $Y_h$  with increasing  $t_h$  was observed. The  $EDS$  of the network PT-5-120-60-s decreased between  $t_h$  of 3 h and 72 h, indicating the formation of further cross-links. Only minor changes in  $Y_h$ ,  $EDS$  and FT-IR spectra between  $t_h$  of 72 h and 168 h were observed for all neutralized networks. Therefore we conclude, that a stable state regarding to the amount of cross-links and chemical properties was reached. .... 52

Figure 5: Cross-section SEM images of PVDF/PVA hollow fiber membranes. a) $t_c = 1$ h. b) $t_c = 2$ h. The fibers were washed with NaOH (aq) and water as described above for the PVA networks before the images were taken. All images show dense PVA layers with an average thickness of $2.8 \pm 0.6 \mu\text{m}$ and no impregnation of the PVDF hollow fibers.....	57
Figure 6: Nitrogen permeance $J_N$ of PVDF/PVA hollow fiber (HF) composite membranes cross-linked for 1 h, 1.5 h, 2 h and 3 h before and after the water transfer measurement (WTR-M). As a reference, the average $J_N$ of nine uncoated PVDF hollow fiber membranes was included in the plot. All PVA/PVDF composite membranes showed a decrease in $J_N$ by 2-3 orders of magnitude compared to the reference PVDF HF fibers, indicating a dense PVA coating before and after the WTR-M. ....	57
Figure 7: Water transfer rates ( $WTR$ ) of composite PVDF/PVA hollow fiber membranes cross-linked in the presence of TSA at $120^\circ\text{C}$ with a $t_c$ of 60 min, 75 min, 90 min, 120 min and 180 min, respectively. The $WTR$ 's were measured at varying $\rho_p$ between $60^\circ\text{C}$ and $90^\circ\text{C}$ and volume flows $V_n$ between $25 \text{ mL}_n \text{ min}^{-1}$ and $200 \text{ mL}_n \text{ min}^{-1}$ , respectively. ....	60
Figure 8: Validation of the synthesis of benzophenone-modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) via spectroscopic methods. a) $^1\text{H-NMR}$ spectra of PVA-BP with different degrees of benzophenone modification ( $\chi_{BP}$ ). The signals of the aromatic protons were located between 8.0 ppm and 6.5 ppm. PVA-BP with $\chi_{BP}$ between 25% and 1% were synthesized in this work. All spectra were recorded with a 500 MHz spectrometer, except the spectrum for $\chi_{BP} = 10\%$ which was recorded with a 700 MHz device b) UV/VIS spectrum of PVA-BP5 with a local maximum at 298 nm. Both spectroscopic methods indicated successful BP-modification of PVA. ....	76
Figure 9: Crosslinking of benzophenone modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) films on silanized wafers. a) Schematic representation of UV-light induced C,H-insertion crosslinking with covalent binding at the surface. <sup>43</sup> Orange symbols represent BP moieties, blue lines represent PVA chains and yellow lines represent silane molecules covalently bound to the surface. Newly formed bonds due to UV-irradiation are represented by a black edge. The structural changes of BP moieties while CHic will be discussed in the section "Spectroscopic analysis of the PVA-BP network formation" b) Investigation of the crosslinking kinetics of PVA-BP with the degree of benzophenone modification $\chi_{BP} = 5\%$ , $10\%$ and $25\%$ . To quantify the crosslinking rate, the gel content $Y$ was fitted with equation 4 according to the percolation theory. c) Height map of a PVA-BP5 layer, calculated with ellipsometric data. The layer was measured after crosslinking with a crosslinking time $t_{irr} = 30$ min, washing with dimethyl sulfoxide at $70^\circ\text{C}$ , swelling in water at $70^\circ\text{C}$ and drying under reduced pressure at $40^\circ\text{C}$ . ....	79
Figure 10: Equilibrium degree of swelling (EDS) of surface attached and crosslinked benzophenone modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) layers on silanized wafers. The EDS of the layers was dependent on the irradiation time $t_{irr}$ and the degree of benzophenone modification $\chi_{BP}$ .....	80
Figure 11: Equilibrium degree of swelling $EDS$ as a function of the molar mass between cross-links $M_c$ for different Flory-Huggins interaction parameters $\chi$ between 0.5 and 0.9, assumed to be independent of the $EDS$ . Unmodified PVA has a $\chi$ close to 0.5 at higher $EDS$ ( $>5$ ). <sup>195</sup> Calculations were carried out with equations 4 and 5 using $M_n = 17,000 \text{ g mol}^{-1}$ and $\rho_p = 1.27 \text{ g mL}^{-1}$ . <sup>196</sup> .....	81
Figure 12: Ultraviolet/visible (UV/VIS) absorption of benzophenone modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) layers irradiated for 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min and 30 min on fused silica wafers. a) UV/VIS spectra of PVA-BP5 in the wavelength ( $\lambda$ ) range of 210 nm to 425 nm. A spectrum of PVA-BP5 without exposure to UV-light was included as reference. b) In order to highlight changes in the spectra, difference UV/VIS spectra were calculated by subtraction of the reference spectra from the spectra of irradiated layers. ....	83
Figure 13: $^1\text{H-NMR}$ -spectrum of s6-BP6. Assignment of the signals was described in the methods part.	98
Figure 14: Difference spectra of s6-BP6. In order to obtain the difference spectra, the spectrum measured of the non-irradiated sample was subtracted from the spectra of samples with $t_{irr} = 1$ min, 3 min, 5 min,	

10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min and 60 min, respectively. A decreasing absorbance between 240 nm and 340 nm and an increasing absorbance below 240 nm was observed. The intersection point of all spectra at 238 nm was identified as isosbestic point. ....	99
Figure 15: Thickness maps of s12-BP26 layers on silanized wafers after 60 min irradiation, generated with ellipsometric data. a) The average layer thickness before washing with water was 30 nm. b) After the washing step it decreased to 23 nm, corresponding to a gel content of 78%. Yet, the layer showed no holes. For comparison, a map of a destroyed layer is shown in Figure S10 in chapter 4.3.2.7. Indeed, the irradiated sPVA-BP layers were intact after the washing step, as shown by thickness maps of, e.g., s12-BP26 films after irradiation with $t_{irr} = 60$ min (Figure 15). This indicates successful cross-linking and surface attachment, as described for PVA-BP in a previous publication. <sup>200</sup> s12-BP6 layers were the only exception. After 60 min irradiation and subsequent washing with water the layers showed holes and delamination (Figure S10 in chapter 4.3.2.7). ....	100
Figure 16: $Y$ and $EDS$ of s12-BP26 plotted against the irradiation period $t_{irr}$ . With $t_{irr}$ smaller than 10 min, the polymer dissolved in water. No $EDS$ could be determined. At $10 \text{ min} \leq t_{irr} \leq 30 \text{ min}$ , $Y$ increased from $44\% \pm 9\%$ to $76\% \pm 9\%$ , reaching a plateau. The $EDS$ decreased at $10 \text{ min} \leq t_{irr} \leq 60 \text{ min}$ from $19 \pm 4$ to $6 \pm 0.4$ . ....	101
Figure 17: SEM image of a porous PP membrane carrier coated with a dense s12-BP11 layer. The shown layer was cross-linked with $t_{irr} = 60$ min. The overall membrane thickness was $18.26 \pm 3.04 \mu\text{m}$ and the height of the s12-BP11 coating on top of the PP carrier was $3.26 \pm 0.75 \mu\text{m}$ . ....	103
Figure 18: Permeance $J_w$ in GPU of sPVA-BP/PP composite membranes with a semipermeable s12-BP11 layer at varying relative humidity's (RH) at the feed side. According to the protocol, the measurements were executed in the order $\vartheta_w = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , $120 \text{ }^\circ\text{C}$ and again $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	104
Figure S1: $^1\text{H-NMR}$ spectra from the model reaction 2-propanol with <i>p</i> -toluenesulfonic acid. Reaction parameters were chosen according to Table S2. ....	64
Figure S2: Pictures of crude PVA and PT-15-120-60-w after 1 h, 24 h and 48 h heat treatment at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	67
Figure S3: FT-IR spectra of PVA cross-linked with a) $w_{TSA} = 5\%$ and b) $w_{TSA} = 10\%$ and c) $w_{TSA} = 15\%$ . The networks were neutralized after cross-linking by washing with $50 \text{ mMol L}^{-1} \text{ NaOH (aq)}$ for 3 h at $90 \text{ }^\circ\text{C}$ and water for 12 h at $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (PT-10-120-60-s and PT-15-120-60-s). As post treatment, the samples were heat treated at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ in dry air and water-saturated air for 3 h, 24 h, 72 h and 168 h. Afterwards, the hydrogels were washed with water at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h to remove uncured polymer and the FT-IR spectra were measured. ....	67
Figure S4: $^1\text{H-NMR}$ -spectrum of PVA-BP15. Assignment of the signals was described in the methods part of the main publication. b) $^1\text{H-NMR}$ -spectrum of 4-fluorobenzophenone. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- $d_6$ ): $\delta$ [ppm] = 7.85-7.81 (m, 2H, H-2), 7.74-7.67 (m, 3H, H-3, H-5), 7.57 (t, 2H, H-4), 7.40 (t, 2H, H-1). ....	86
Figure S5: Photos of silanized and coated wafers according to the procedure described in the methods in the main text. A wafer only silanized without coating as reference was shown in (a). Wafers coated with PVA-BP5 (b), PVA-BP10 (c) and PVA-BP25 (d), respectively, had homogeneous yellowish layers on top without visible defects. ....	87
Figure S6: Equilibrium degree of swelling $EDS$ of irradiated polymer films of PVA-BP5, PVA-BP10 and PVA-BP25 as a function of gel yield $Y$ . ....	87
Figure S7: UV/VIS-spectroscopy of PVA-BP10 (a, b) and PVA-BP25 (c, d). Spectra (a, c) and difference spectra (b, d) share the legends. ....	88
Figure S8: UV/VIS-spectra of a) s6-BP6, b) s6-BP11, c) s6-BP26, d) s12-BP6, e) s12-BP11 and f) s12-BP26, respectively. The legend in a) applies to all figures. For all polymers, triplicates were measured. The	

local absorption maximum at 290 nm was assigned to the carbonyl $\pi,\pi^*$ transition. The decreasing carbonyl $\pi,\pi^*$ transition was attributed to the irreversible reaction of the triplet state carbonyl radicals via C-H-insertion. ....	106
Figure S9: Difference spectra of a) s6-BP11, b) s6-BP26, c) s12-BP6, d) s12-BP11 and e) s12-BP26, respectively. In order to gain difference spectra, the spectrum measured of the non-irradiated sample was abstracted from the spectra of samples with $t_{irr} = 1$ min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min and 60 min, respectively. ....	107
Figure S10: Height map of a s12-BP6 layer after washing with water. The layer integrity was destroyed, presumably because of strong swelling. ....	108
Figure S11: Cross-linking progress of a) s6-BP6, b) s6-BP11, c) s6-BP26, d) s12-BP6 and e) s12-BP11 depicted as $Y$ and $EDS$ . $Y$ was fitted with the percolation theory. The results were discussed in the main article. ....	109
Scheme 1: Synthesis of benzophenone-modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) via a polymer analogous reaction of polyvinyl alcohol (PVA) with 4-fluorobenzophenone. ....	76
Scheme 2: Possible UV-light induced reaction of benzophenone-modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) leading to a benzhydrol related structure. The reaction is accompanied by the formation of a crosslink, as already described for other benzophenone-modified polymers. <sup>70</sup> ....	83
Scheme 3: Polymer analogous reaction of PVA with 1,3-Ps and 4-FBP yielding sPVA-BP. ....	97

## VI. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse der zweifaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) zur statistischen Abschätzung des Einflusses von der Bestrahlungsdauer  $t_{irr}$  und dem Sulfonierungsgrad  $\chi_s$  auf die Wasserdampftransmissionsrate ( $WTR$ ). ..... 116

Table 1: Actual parameter values used for investigation of PVA cross-linking with TSA together with their coded values used for data analysis. .... 43

Table 2: p-values for the cross-linking parameters temperature  $\vartheta$ , period  $t_c$  and weight fraction  $w_{TSA}$  of TSA, as well as p-values for the two factor interaction parameters  $\vartheta \cdot t_c$ ,  $\vartheta \cdot w_{TSA}$ ,  $t_c \cdot w_{TSA}$  and the three-factor interaction parameter  $\vartheta \cdot t_c \cdot w_{TSA}$ . The interaction parameters  $t_c \cdot w_{TSA}$  and  $\vartheta \cdot t_c \cdot w_{TSA}$  were excluded in the  $EDS$  model due to p-values  $> 0.05$ . The cross-linking parameter  $w_{TSA}$  was included into the  $Y$  model despite its high p-value in order to maintain a hierarchical model. .... 47

Table 3: Regression coefficients from Equation 2 using coded parameter values and only including significant model terms from Table 2. The values obtained using the coded parameter values allow to compare the effects of the different model terms on  $Y$  and  $EDS'$ , respectively. .... 48

Table 4: Values used in the fit of the gel content  $Y$  for benzophenone-modified polyvinyl alcohol PVA-BP5, PVA-BP10 and PVA-BP25. The effective rate coefficient  $k_e$ , the percolation threshold  $t_{cc}$ , and the amplitude  $A$  were obtained from a nonlinear fit of the  $Y$  data with equation 56. The values for the average number of benzophenone moieties per macromolecule  $z$  were calculated according to equation 58, which were subsequently used to normalize the growth rate of the percolation cluster. .... 82

Table 5: Spin-coating parameters for the coating of fused silica wafers with sPVA-BP. .... 94

Table 6: Reaction conditions of the sPVA-BP synthesis and modification degrees of the obtained polymers. Variated parameters were the equivalents (eq) of 4-fluorobenzophenone (4-FBP), eq of 1,3-propane sultone (1,3-Ps), and temperature  $T$  and reaction periods  $t$  after adding 4-FBP.  $\chi_s$  and  $\chi_{BP}$  were calculated with equation 59 and 51, respectively. .... 97

Table 7: Results of the percolation theory applied on s6-BP6, s6-BP11, s6-BP26, s12-5BP, s12-BP11 and s12-BP26. The effective reaction rate constant  $k_e$  [ $\text{min}^{-1}$ ], the percolation threshold  $t_{cc}$  [ $\text{min}$ ] and the amplitude  $A$  [%] were calculated by fitting the corresponding  $Y$  values with equation 56 (Figure 16 and Figure S11 in chapter 4.3.2.7). The number of BP moieties per polymer chain  $z$  was calculated with equation 58. For s12-BP6  $Y$  could not be sensibly fitted (n.f.). .... 101

Table S1: Table of measured gel-yields and degrees of swelling of PVA hydrogels at varying cross-linking parameters. .... 61

Table S2: Reaction conditions and yields of diisopropyl ether from the reaction of 2-propanol with *p*-toluenesulfonic acid at 140 °C oil bath temperature and 2.5 bar overpressure. The amount of diisopropyl ether is shown in equivalents (eq) of 2-propanol. Calculations were done according to Equation 5 in the main manuscript. .... 64

Table S3: Coded values of cross-linking parameters and resulting coded values of the interaction terms in the model used to fit the experimental data. .... 64

Table S4: Difference of the water vapor partial pressure on the feed ( $p_{feed}$ ) and permeate side  $p_{perm}$  while measuring the  $WTR$  at  $\vartheta_p = 80$  °C. .... 66

Table S5: Reaction conditions of PVA-BP synthesis and yielded  $\chi_{BP}$ . .... 85

# 1. Kurzzusammenfassung und Abstract

## 1.1 Kurzzusammenfassung

Polyvinylalkohol (PVA) ist ein hydrophiles Polymer mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Ein Schwerpunkt liegt auf der Nutzung von PVA als Beschichtungsmaterial. Die Beständigkeit von PVA-Schichten in Wasser ist jedoch gering, da das Polymer unter Ausdehnung des Volumens quillt oder sich vollständig auflöst. Um die Wasserbeständigkeit zu erhöhen, wird PVA deshalb üblicherweise vernetzt. Hierfür sind zahlreiche Methoden bekannt. In der Regel besitzen diese jedoch entscheidende Nachteile. Daher besteht erheblicher Forschungsbedarf, um neue Vernetzungsmethoden für PVA-Schichten zu entwickeln und bestehende Methoden zu optimieren.

In dieser Arbeit wurden zwei neue Vernetzungsmethoden für PVA entwickelt. Die erste basiert auf einer Weiterentwicklung der thermischen Vernetzung von PVA, in Anwesenheit starker Säuren. Mit dem Ziel Nebenreaktionen zu minimieren, wurde hierfür *p*-Toluolsulfonsäure (TSA) als neuer Vernetzer untersucht. Die zweite Methode basiert auf der UV-Licht-initiierten C,H-Insertion. Hierfür wurden zwei neue Polymere, mittels polymeranaloger Umsetzung von PVA mit 4-Fluorbenzophenon und PVA mit 4-Fluorbenzphenon und 1,3-Propansulfon, synthetisiert. Die auf diese Weise erhaltenen Benzophenon-Modifizierten PVA (PVA-BP) und sulfonierten PVA-BP (sPVA-BP), wurden bezüglich ihrer UV-Licht-initiierten Vernetzung untersucht.

Für die Entwicklung der thermischen Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA wurde ein statistischer Versuchsplan mit den experimentellen Parametern Temperatur ( $\vartheta$ ), Vernetzungsdauer ( $t_c$ ) und Massenkonzentration an TSA ( $w_{TSA}$ ) angewandt. Mit den Ergebnissen konnten statistische Modelle des Vernetzungsprozesses erstellt werden. Bei allen angewandten Parametern wurde die Ausbildung eines unlöslichen Materials und eine Schwarzfärbung beobachtet. Diese Beobachtungen konnten, durch die parallel ablaufende Vernetzung des PVA und Zersetzung durch Dehydratation und Oxidation, erklärt werden. Die Auswertung der aufgestellten Modelle ermöglichte die Identifizierung optimaler Vernetzungsparameter bei minimaler Zersetzung des Polymers.

Die Entwicklung von Synthesevorschriften für PVA-BP und sPVA-BP war erfolgreich. Durch die Bestrahlung von PVA-BP- und sPVA-BP-Schichten mit UV-Licht wurden diese vernetzt und kovalent an das Substrat angebunden. Zur Untersuchung der Vernetzungsreaktion wurde ein Modell basierend auf der Perkolationstheorie angewandt. Eine Korrelation zwischen dem Benzophenon-Modifikationsgrad und der Vernetzungsgeschwindigkeit konnte hierdurch festgestellt werden. Dieser Effekt wurde über die größere Anzahl an potenziell reaktiven Gruppen für die C,H-Insertion erklärt. Der Gleichgewichtsquellgrad (*EDS*) verringerte sich mit fortschreitender Bestrahlungsdauer. Dies konnte mit der Verringerung der Maschenweite des Netzwerkes erklärt werden. Zudem sank der *EDS* mit steigendem Benzophenon-Modifikationsgrad



und sinkendem Sulfonsäure-Modifikationsgrad. Als Erklärung hierfür werden die verringerte Hydrophilie und der geringere osmotischen Druck im Netzwerk, durch die geringere Anzahl an geladenen Sulfonsäure-Gruppen, angeführt.

Anwendung fanden die in dieser Arbeit vorgestellten Vernetzungsmethoden bei der Herstellung von wasser- und hitzebeständigen Komposit-Membranen mit semipermeablen PVA-Schichten. Die Membranen waren dicht gegenüber Stickstoff, jedoch gut permeabel für Wasserdampf. Folglich konnte gezeigt werden, dass die vorgestellten Vernetzungsmethoden generell für die Herstellung von Membranen für die Befeuchtung von Luft – auch Befeuchtermembranen (BM) genannt – geeignet sind.

## 1.2 Abstract

Polyvinyl alcohol (PVA) is a hydrophilic polymer with a wide range of applications. One area of focus is the use of PVA as a coating material. However, the durability of PVA coatings in water is low since the polymer swells or dissolves completely. To increase stability in water, PVA is usually cross-linked. For this purpose, numerous methods are known. As a rule, however, these have decisive disadvantages. Hence, there is a considerable need for the development of new crosslinking methods for PVA coatings and to optimize existing methods.

In this work, two new cross-linking methods for PVA were presented. The first is based on further development of thermal cross-linking of PVA in the presence of strong acids. With the aim of minimizing side reactions, *p*-toluenesulfonic acid (TSA) was investigated as a new candidate. The second method is based on UV light-initiated C,H insertion. For this purpose, two new polymers were synthesized via polymer analogous reaction of PVA with 4-fluorobenzophenone, and PVA with 4-fluorobenzophenone and 1,3-propanesulfone, respectively. The obtained benzophenone-modified PVA (PVA-BP) and sulfonated PVA-BP (sPVA-BP) were investigated with respect to their UV-light-initiated cross-linking.

The thermal cross-linking of PVA in the presence of TSA was investigated via a design of experiments approach. The experimental parameters temperature ( $\vartheta$ ), cross-linking time ( $t_c$ ), and mass concentration of TSA ( $w_{TSA}$ ) were varied. With the results, statistical models of the cross-linking process were obtained. For all applied parameters, the formation of an insoluble material and black coloration were observed. These observations could be explained by the parallel cross-linking of PVA and decomposition by dehydration and oxidation. However, the evaluation of the established models allowed the identification of optimal crosslinking parameters with minimal decomposition.

The development of synthesis protocols for PVA-BP and sPVA-BP was successful. By irradiating PVA-BP and sPVA-BP films with UV light, they were cross-linked and covalently bound to the substrate. A model based on percolation theory was applied to study the crosslinking reaction. A correlation between the degree of benzophenone modification and the rate of cross-linking was thereby established. This was explained by the larger number of potentially reactive groups for the C,H-insertion. The equilibrium

swelling degree (*EDS*) decreased as the irradiation progressed. This could be explained by the decrease in the mesh size of the network. In addition, the *EDS* decreased with an increasing degree of benzophenone modification and a decreasing degree of sulfonic acid modification. This effect was explained by the reduced hydrophilicity and osmotic pressure in the network, due to the lower number of charged sulfonic acid groups.

In this work, a possible application for the presented cross-linking methods was investigated. Therefore, water and heat resistant composite membranes with semipermeable PVA layers were prepared and investigated. The membranes were impermeable for nitrogen, but well permeable for water vapor. Consequently, it can be concluded, that the presented cross-linking methods are suitable for the preparation of membranes for the humidification of air, also called humidifier membranes (BM).

## 2. Einleitung

In dem nachfolgenden Kapitel werden die Motivation und der Stand der Technik vor der Publikation dieser Arbeit dargelegt. Die Motivation setzt einen Fokus auf die Eigenschaften des Polymers Polyvinylalkohol (PVA) und der darauf basierenden Anwendungsmöglichkeit als semipermeable Schicht einer Membran in einem Membranbefeuchter. Entsprechende Membranen werden in dieser Arbeit Befeuchtermembranen (BM) genannt. Die wichtigste Einschränkung des Polymers ist die Wasserlöslichkeit, welche Vernetzung von PVA für Anwendungen in wässrigen Medien voraussetzt.

Anschließend werden die wissenschaftlichen Grundlagen für diese Arbeit aufgezeigt. Hierbei wird ein Schwerpunkt auf die gängigsten Vernetzungsmethoden für PVA und die Grundlagen der in dieser Arbeit neu entwickelten Vernetzungsmethoden gelegt. Folgend wird die thermische Zersetzung von PVA diskutiert. Danach werden Grundlagen zu nasschemischen Beschichtungsmethoden dargelegt und die Besonderheiten der Charakterisierung von dünnen PVA-Schichten und Hydrogel-Schichten erläutert. Als potenzielle Anwendung der Vernetzungsmethoden wird die Herstellung von BM erläutert. Es werden unterschiedliche Klassen von Membranen, die Theorie zum Transport von Gasen durch dichte Membranen und die Grundlagen der Membrancharakterisierung dargelegt.

### 2.1 Das hydrophile Polymer Polyvinylalkohol

PVA ist ein synthetisches Polymer mit vielen interessanten Eigenschaften. Es wird in unterschiedlichsten Anwendungen eingesetzt, z. B. als Gerüstmaterial beim *tissue engineering*,<sup>1-4</sup> für die Adsorption von Farbstoffen<sup>5</sup> und als Trägermaterial bei der kontrollierten Wirkstofffreisetzung von Medikamenten<sup>6</sup>. PVA wird zudem häufig als Material für funktionale Beschichtung eingesetzt. PVA-Schichten finden Anwendung als Korrosionsschutz,<sup>7</sup> in der Sensorik<sup>8</sup> und zur Verringerung der Adhäsion von Bakterien.<sup>9</sup> Ein Hauptanwendungsfeld sind semipermeable Beschichtungen für Membranen zur Wasseraufbereitung<sup>9-15</sup> und Komposit-BM.<sup>16-20</sup>

Für diese Anwendungen werden die gute Hydrophilie, *anti-fouling* Eigenschaften,<sup>9</sup> Filmbildung<sup>14</sup>, Barrierewirkung gegenüber Salzen<sup>21</sup> und Temperaturstabilität bis 250 C<sup>22</sup> von PVA ausgenutzt. Außerdem sind PVA-Schichten wenig permeabel für Stickstoff, jedoch gut permeabel für Wasser und Wasserdampf.<sup>23-25</sup> Hierdurch besitzen sie eine exzellente Selektivität bezüglich der Durchlässigkeit von Wasserdampf gegenüber Stickstoff.<sup>26</sup>

Diese Selektivität der PVA-Schichten ermöglicht ihre Anwendung als semipermeable Schicht für Komposit-BM. BM werden in Membranbefeuchtern zur Befeuchtung oder Trocknung von Luft eingesetzt, z. B. bei der Trocknung von Rauchgas,<sup>27</sup> oder Erdgas<sup>28</sup>. Eine weitere Anwendung finden BM bei der Konditionierung der Zuluft von brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugen.<sup>29, 30</sup> Hierbei wird das Reaktionsprodukt Wasser

aus dem Abluftstrom mithilfe eines Membranbefeuchter entfernt und die sauerstoffhaltige Zuluft zur Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEMFC, engl. *polymer electrolyte membrane fuel cell*) damit befeuchtet. Über diese befeuchtete Zuluft gelangt das Wasser somit zurück in die PEMFC (Abbildung 1).

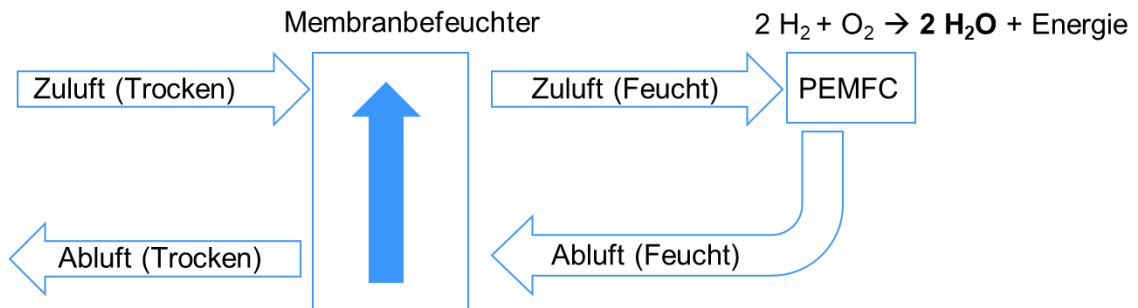


Abbildung 1: Befeuchtung einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEMFC) mit der eigenen Abluft. Eine Anwendung findet diese Idee bei der Befeuchtung von Brennstoffzellen im Automobilbereich.<sup>29, 30</sup> Hierfür wird ausgenutzt, dass bei der Reaktion in der PEMFC Wasser freigesetzt wird. Dieses gelangt in den Abluftstrom und wird durch einen Membranbefeuchter abgetrennt. Der für die Reaktion in der Brennstoffzelle benötigte Sauerstoff wird durch die Zufuhr von Umgebungsluft gewährleistet. Diese Zuluft wird mit dem abgetrennten Wasser aus der Abluft befeuchtet und transportiert dieses zurück in die PEMFC.

Diese Befeuchtung ist notwendig, da die Leitfähigkeit der enthaltenen Polymerelektrolytmembran stark von ihrem Wassergehalt abhängig ist.<sup>31</sup> Die Vorteile des Einsatzes von Membranbefeuchtern bei der Befeuchtung von PEMFC gegenüber anderen Methoden, im Automobilbereich, sind das Einsparen von beweglichen Teilen und Energie, sowie eine gute Skalierbarkeit.<sup>32-34</sup>

Anhand dieses Beispiels wird deutlich, dass BM und ihre Beschichtungen bei der Anwendung in Kontakt mit Wasser sind. Jedoch ist PVA, abhängig von Molekulargewicht, Verseifungsgrad und Temperatur, wasserlöslich.<sup>35</sup> In jedem Fall quillt PVA in Wasser.<sup>36</sup> Dies führt zu einer Ausdehnung des Materials unter Verringerung der mechanischen Stabilität.<sup>37</sup> Außerdem kann die Ausdehnung zur Delaminierung von Beschichtungen führen.<sup>38, 39</sup> Eine Beschädigung der Schicht beim unausweichlichen Kontakt mit Wasser während der Anwendung muss verhindert werden.

Deshalb wird PVA in der Regel vernetzt. Dies verhindert das Auflösen des PVA und verringert die Quellung inklusive der hierdurch ausgelösten negativen Effekte.<sup>40</sup> Einige Vernetzungsmethoden erlauben zudem parallel die kovalente Anbindung von Polymer-Schichten an die Oberfläche des verwendeten Substrates.<sup>9, 41</sup> Hierdurch wird die Quellung weiter reduziert und ein potentiell Ablösen der Schicht verhindert.<sup>39, 42, 43</sup> Weitere durch die Vernetzung beeinflussbaren Eigenschaften sind die intrinsische Stabilität des Materials gegenüber Temperaturerhöhung,<sup>44</sup> mechanischer Beanspruchung<sup>37</sup> oder Lösungsmittel.<sup>40</sup> Außerdem wird die Permeabilität von Polymer-Schichten durch die Vernetzung beeinflusst.<sup>45, 46</sup> Folglich ist die korrekte Auswahl der Vernetzungsmethode entscheidend.

Die Vernetzung von PVA wurde bereits mit einer Vielzahl von Methoden durchgeführt.<sup>40</sup> Jedoch besitzen viele der bisher verwendeten Verfahren ausschlaggebende Nachteile. Sie sind nicht ausreichend untersucht oder nicht für die Vernetzung von Schichten

optimierbar. Deshalb wird im Folgenden eine Auswahl an bekannten Vernetzungsmethoden vorgestellt und auf ihre Vorteile und Nachteile eingegangen. Im Ergebnis- und Diskussionsteil dieser Arbeit werden verbesserte Vernetzungsmethoden für PVA vorgestellt, im Detail untersucht und optimiert. Als Anwendungsbeispiel werden Komposit-BM hergestellt und bezüglich ihrer Permeabilität und Stabilität untersucht. Der Einfluss der Vernetzung auf die Membraneigenschaften wird herausgestellt.

## 2.2 Polyvinylalkohol-Netzwerke

Ein hydrophiles Polymer, welches dreidimensional vernetzt und mit Wasser als Dispersionsmittel gequollen ist, wird Hydrogel genannt. Es ist durch die Vernetzung unlöslich.<sup>47</sup> Laut dieser Definition werden mit Wasser gequollene PVA-Netzwerke als Hydrogele bezeichnet.

PVA kann physikalisch oder chemisch vernetzt werden. Die physikalische Vernetzung basiert auf der Verschlaufung der Polymerketten, Ausbildung von physikalischen Wechselwirkungen, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, und der Ausbildung von kristallinen Bereichen (Abbildung 2).<sup>48</sup>

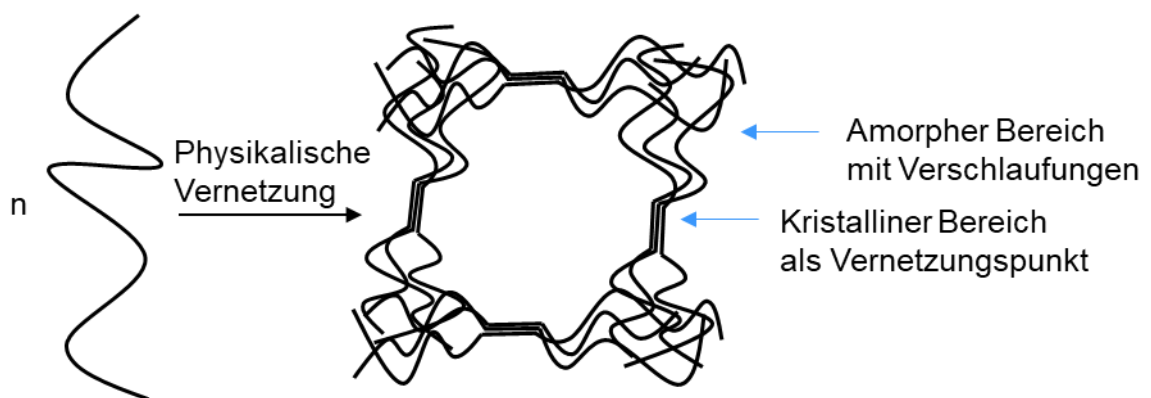


Abbildung 2: Schematische Darstellung der physikalischen Vernetzung eines Polymers über Verschlaufungen und kristalline Bereiche. Kristalline Bereiche werden durch physikalische Wechselwirkungen, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, erzeugt, und wirken als Vernetzungspunkte.<sup>48, 49</sup>

Bekanntes Verfahren zur physikalischen Vernetzung von PVA sind wiederholtes Einfrieren und Auftauen<sup>49</sup>, sowie die thermische Behandlung bei 120-175 °C.<sup>24</sup> Nagura<sup>50</sup> *et. al.* konnten PVA-Hydrogele physikalisch vernetzen. Hierfür wurde eine Lösung aus PVA mit dem Natriumsalz der Polystyrolsulfonsäure hergestellt, ein Substrat hiermit beschichtet, bei Raumtemperatur getrocknet und in Wasser gequollen. Die Hydrogelschichten waren unlöslich in Wasser und zeigten hohe Elastizitätsmodule. Beides wurde durch die Ausbildung von vielen physikalischen Wechselwirkungen erklärt. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen des PVA und der Polystyrolsulfonsäure wurde durch dynamische Differenzkalorimetrie bestätigt.

Generell bietet die physikalische Vernetzung den Vorteil, dass diese ohne toxische Zusatzstoffe auskommt und eine gute mechanische Stabilität aufgrund der physikalischen Wechselwirkungen, beziehungsweise der Kristallinität des Netzwerkes, entsteht.<sup>51</sup> Außerdem können die Netzwerke nachvernetzt werden und besitzen deshalb

selbstheilende Eigenschaften. Der Bruch eines Vernetzungspunktes, z. B. aufgrund mechanischer Belastung, kann durch erneute thermische Behandlung wieder repariert werden.<sup>52, 53</sup>

Für die Anwendung als BM besitzt die physikalische Vernetzung jedoch entscheidende Nachteile. Physikalische Vernetzungspunkte sind instabil gegenüber Temperaturerhöhung und Lösungsmittel.<sup>49, 54</sup> Zusätzlich ist die Ausbildung von kristallinen Bereichen in semipermeablen Schichten für Membrananwendungen unerwünscht. Hickey and Peppas<sup>49</sup> konnten zeigen, dass der Diffusionskoeffizient von Theophyllin in vernetzten PVA-Membranen mit steigender Kristallinität sinkt. Das gleiche Verhalten zeigten mit Glutaraldehyd vernetzte PVA-Hydrogele bei der Einführung von kristallinen Bereichen, durch die thermische Behandlung bei 120 °C.<sup>55</sup> In beiden Studien wurden die absinkenden Diffusionskoeffizienten mit einer Verringerung des freien Volumens, durch die Ausbildung der kristallinen Bereiche, erklärt. Ein geringeres freies Volumen bedeutet weniger Raum für die Diffusion des Permeat.

Die chemische Vernetzung unterliegt diesem Problem nicht. Sie basiert auf der Ausbildung von kovalenten Bindungen. Hierfür ist in der Regel ein bifunktioneller Vernetzer nötig. Dieser verbindet die Polymerketten und erzeugt jeweils einen Vernetzungspunkt (Abbildung 3).<sup>47, 56</sup>

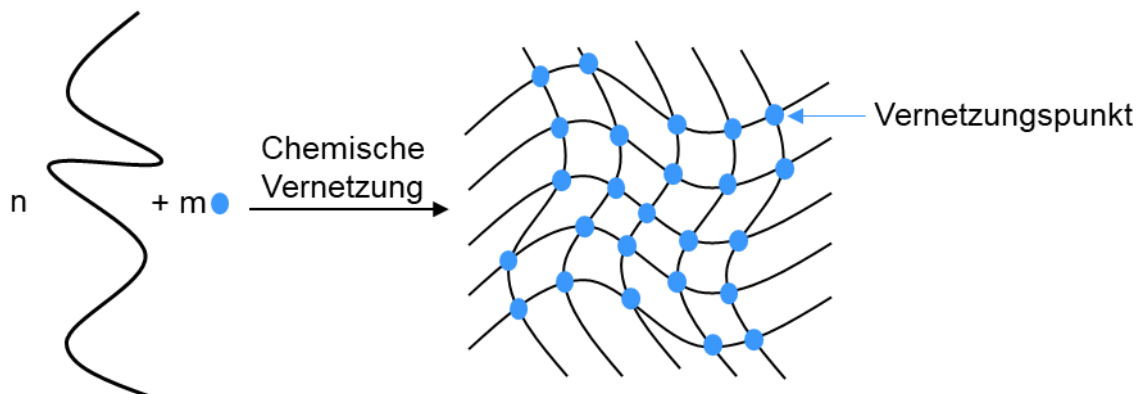


Abbildung 3: Schematische Darstellung der chemischen Vernetzung mit einem bifunktionellen Vernetzer. Die Vernetzungspunkte werden über die Verbindung von zwei Polymerketten durch die chemische Reaktion mit dem Vernetzer gebildet. Erst durch die Reaktionen von mehreren Vernetzern mit derselben Polymerkette entsteht ein Netzwerk.<sup>47, 56</sup>

Der prominenteste Vernetzer für PVA ist Glutaraldehyd.<sup>16, 23, 40, 57</sup> Die Vernetzungsmethode verläuft über zwei Stufen. Zunächst wird ein PVA-Film erzeugt. Dieser wird in eine Glutaraldehyd-haltige wässrige Lösung gegeben und vernetzt. Wird diese Vernetzung bei Temperaturen zwischen 10 °C und 40 °C sowie ohne Katalysator durchgeführt, so wird das PVA nur schwach vernetzt. Hieraus ergeben sich Hydrogele mit hohen Quellgraden von 44 bis 55.<sup>57</sup>

Um stärker vernetzte Hydrogele erhalten zu können, muss als Hilfsstoff eine starke Säure, z. B. Salzsäure, eingesetzt werden. Diese katalysiert den Vernetzungsprozess. Dennoch sind lange Vernetzungsdauern nötig, welche die Herstellung in einem kontinuierlichen Prozess erschweren. Es wurden bereits Versuche unternommen, um die Dauer der

Immersion der PVA-Schichten in der Glutaraldehyd Lösung zu reduzieren. Jesswein<sup>16</sup> *et. al.* erzeugten vernetzte PVA-Schichten mit Glutaraldehyd über eine kontinuierliche Tauchbeschichtung. Die Schichten waren jedoch erst unlöslich in Wasser bei 90 °C, nachdem diese 24 h getrocknet wurden. Eine ausreichende Vernetzung wurde somit erst während dem langen Trocknungsprozess erreicht.

Zusätzlich ist eine parallele Verankerung von PVA-Schichten durch kovalente Anbindung an die Oberfläche mit Glutaraldehyd möglich. Hu<sup>9</sup> *et. al.* vernetzte und verankerte eine PVA-Schicht auf einer Polyamid-Membran durch die Behandlung mit einer wässrigen Glutaraldehyd-haltigen Lösung. Der Nachteil dieser Methode ist die Beschränkung auf Substrate mit zum Vernetzer passenden funktionellen Gruppen. Eine Verankerung auf Polyolefine, z. B. Polypropylen, ist deshalb nicht möglich.

Neben den langen Vernetzungsdauern und begrenzten Möglichkeit der kovalenten Anbindung an Oberflächen, ist die hohe Toxizität des Glutaraldehyds problematisch. Insbesondere bei Anwendung der Schichten im medizinischen Bereich. Außerdem erschweren die Toxizität des Glutaraldehyds und die korrosive Wirkung der Salzsäure den Herstellungsprozess. Durch die hohe Reaktivität des Glutaraldehyds finden zudem Nebenreaktionen während der Vernetzung statt. Yeom<sup>23</sup> *et. al.* untersuchten die Art der Bindungen, die während der Vernetzung von PVA mit Glutaraldehyd ausgebildet werden und versuchten verbliebene Edukte aus den Netzwerken zu waschen. Hierfür wurden PVA-Filme in eine Lösung bestehend aus Glutaraldehyd und Salzsäure in Aceton getaucht und für 48 h bei 40 °C vernetzt. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) der vernetzten Schichten zeigte, dass die Vernetzungspunkte durch die Ausbildung von Acetalen und Ethern gebildet wurden (Abbildung 4).

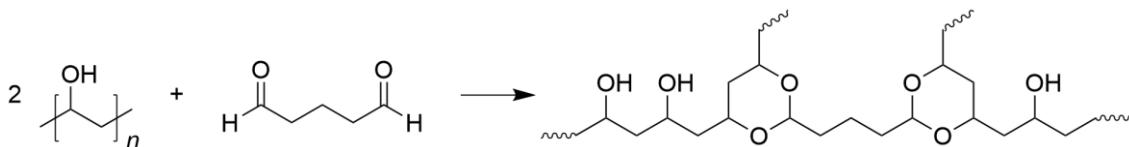


Abbildung 4: Reaktionsschema der Vernetzung von PVA mit Glutaraldehyd. Dargestellt ist die Vernetzung über die Ausbildung von Acetalen. Weitere Vernetzungsreaktionen sowie Nebenreaktionen sind bekannt.<sup>23</sup>

Als Produkte von Nebenreaktionen wurden unter anderem Aldehyde detektiert. Die Edukte, Glutaraldehyd und Salzsäure, konnten durch waschen in Wasser für 24 h bei 40 °C entfernt werden. Zusammengefasst zeigt auch diese Studie viele Nachteile der Methode auf. Insbesondere die langen Reaktions- und Nachbehandlungszeiten sowie die schwere Kontrollierbarkeit der Reaktion aufgrund von Nebenreaktionen.

### 2.2.1 Thermische Vernetzung in Anwesenheit starker Säuren

Bei der thermischen Behandlung von PVA zwischen 80 °C und 120 °C, in Anwesenheit von starken anorganischen Säuren, entsteht ein unlösliches Material.<sup>58</sup> Dieses Verhalten wurde mit der Abspaltung von Wasser erklärt. Immelmann<sup>46</sup> *et. al.* behandelten PVA-Filme thermisch bei 100 - 125 °C in Anwesenheit von Schwefelsäure. Hierbei wurde erwartungsgemäß ein unlösliches Material erhalten. Zusätzlich verfärbte sich das PVA schwarz. Das Erreichen einer Unlöslichkeit in Wasser wurde über die Vernetzung des

PVA durch eine säurekatalysierte Kondensation erklärt. Bei dieser nukleophilen Substitution ( $S_N1$ ) werden jeweils zwei Hydroxygruppen des PVA zu Ether-Bindungen kondensiert, welche als Vernetzungspunkte wirken.

Die Verfärbung des PVA wurde auf die Dehydratisierung durch eine Eliminierung (E1) der Hydroxygruppen zurückgeführt. Hierdurch entstehen konjugierte Doppelbindungen, welche zu einer Schwarzfärbung führen. Jedoch wurde nicht eindeutig differenziert, ob die Unlöslichkeit auf die Ausbildung eines Netzwerkes durch nukleophile Substitution oder den Verlust der Löslichkeit durch Eliminierung zurückgeführt werden kann. Sowohl E1 als auch  $S_N1$  werden durch starke Säuren katalysiert und stehen in Konkurrenz zueinander. E1 und  $S_N1$  sind in Abbildung 5, katalysiert durch *p*-Toluolsulfonsäure, dargestellt.

Hohe Temperaturen und Substituenten, welche die C=C-Bindung stabilisieren, sind förderlich für E1.<sup>59,60</sup> Hierzu zählt das konjugierte  $\pi$ -System, welches bei der E1 Reaktion von PVA entsteht. Folglich ist ein autokatalytischer Effekt bei der E1 von PVA zu erwarten. Die Hydroxygruppen des PVA sind jedoch entscheidend für die Eigenschaften des Materials, z. B. die Hydrophilie. Entsprechend ist deren Erhalt wichtig bezüglich der Eignung von PVA-Netzwerken für viele Anwendungen. Deshalb ist es von Bedeutung ungewollte Nebenreaktionen zu minimieren. Eine Idee hierfür ist der Austausch der Säure.

Eine Alternative zu starken anorganischen Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, bieten Sulfonsäuren. Zu Beginn dieser Dissertation war die verantwortliche Reaktion für die Ausbildung eines unlöslichen Materials, bei der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit von Sulfonsäuren, noch nicht vollständig geklärt. Die Methode wurde intensiv untersucht, jedoch herrschte kein Konsens über die verantwortliche Reaktion. Diese zu kennen ist jedoch essenziell, denn sie bestimmt die Stabilität des Netzwerkes. Beispielsweise ist bekannt, dass Ether resistenter gegen Hydrolyse bei erhöhter Temperatur in wässrigen Medien sind als Sulfonester.<sup>61, 62</sup> Im Folgenden sind die relevantesten Studien zur Vernetzung von PVA mit Sulfonsäuren und ihre Erkenntnisse aufgeführt:

Saito<sup>63</sup> *et al.* erzeugten einen zwei-komponenten Film aus PVA und Polystyrolsulfonsäure (PSSA), durch nasschemische Beschichtung einer Polymethylmethacrylat-Platte. Der Film wurde für 7 Tage bei 25 °C getrocknet und anschließend bei 140 °C oder 180 °C im Vakuum für 40 min thermisch behandelt. Das Ziel dieser Methode war, laut den Autoren, eine Verringerung des Hydratationsgrades des PVA. Koyama *et al.*<sup>64</sup> erzeugten Umkehrosmose-Membranen, durch nasschemische Beschichtung einer Lösung aus PVA und PSSA und thermischer Behandlung bei 120 °C für 2 h. Die Autoren erklärten die Vernetzung der Membran durch die Ausbildung von R-O-SO<sub>2</sub>-R-Bindungen. Interessanterweise wurden diese Bindungen beim Austausch von PSSA mit dessen Natriumsalz (NaPSSA) nicht erhalten. Dies zeigt die Wichtigkeit des Säureprotons für die Vernetzung von PVA. In dieser Studie wurde jedoch nicht näher erläutert, ob die Unlöslichkeit der erhaltenen Membranen durch die intermolekulare



Dehydratisierung des PVA oder die Ausbildung von Vernetzungspunkten zwischen PVA und PSSA zurückzuführen ist.

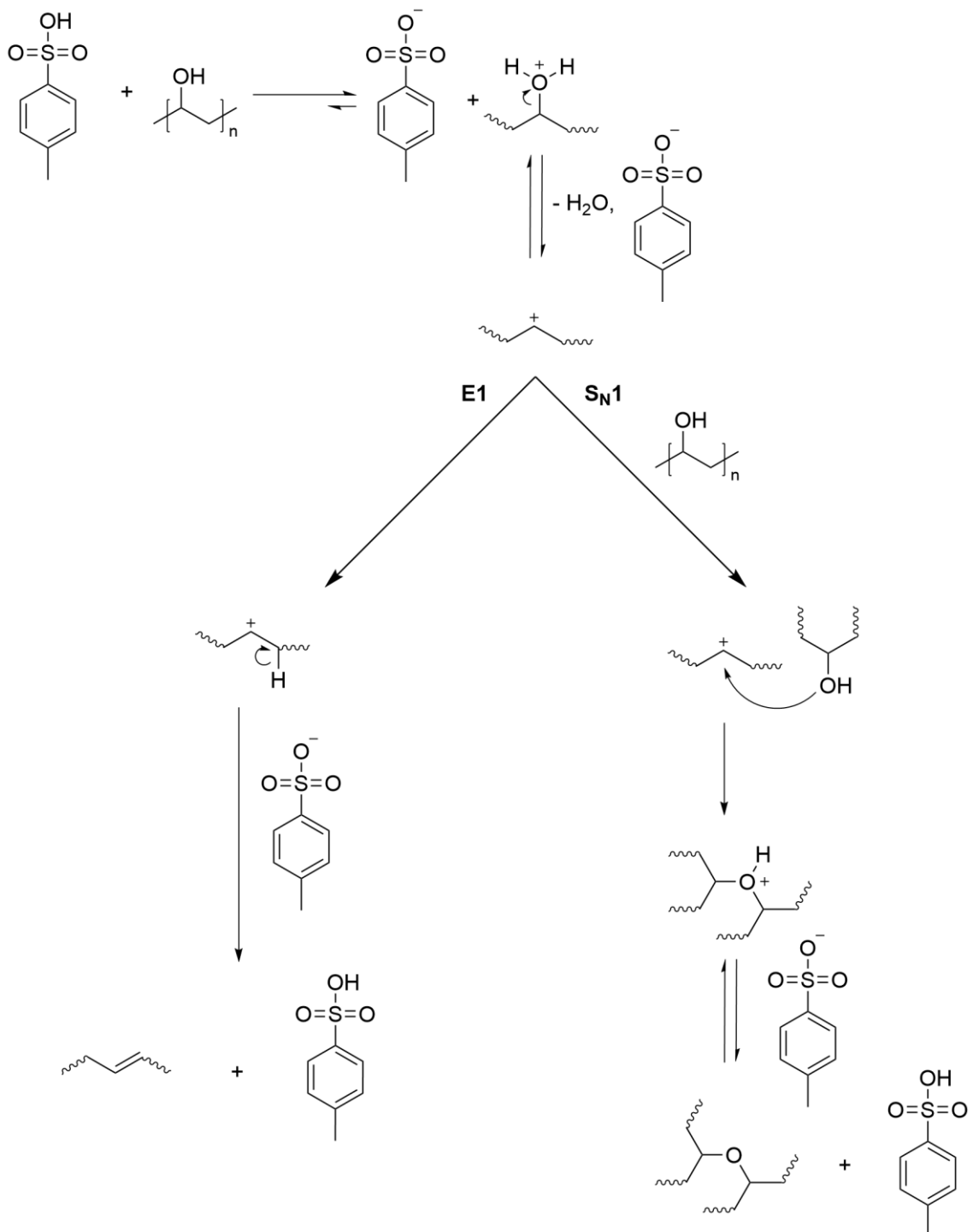


Abbildung 5: Reaktionsschema der Eliminierung (E1) und nukleophilen Substitution ( $S_N1$ ) von PVA, katalysiert durch eine starke Säure. Als Beispiel wurde *p*-Toluolsulfonsäure (TSA) verwendet. Potenziell können beide Reaktionen während der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit der Säure stattfinden.<sup>46, 59, 60</sup>

Genauso wie bei der Vernetzung mit Glutaraldehyd, ist bei den beschriebenen thermischen Vernetzungen ein Hilfsstoff nötig. Anstatt PVA mit einer Sulfonsäure zu mischen, kann diese jedoch vor der Vernetzung kovalent an das Polymer gebunden werden. Somit enthält das modifizierte PVA den nötigen Vernetzer. Hierfür sind unterschiedliche Methoden bekannt. Choudhury *et al.*<sup>65</sup> synthetisierten das statistische

Copolymer Poly(vinylalkohol-*co*-styrolsulfonsäure) über eine radikalische Polymerisation. Als Vorteile des Copolymers wurde eine gute thermische Vernetzbarkeit, Filmbildung und Hydrophilie genannt.

Die Modifizierung kann auch über eine polymeranaloge Umsetzung erfolgen. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Sulfonierung, bei der das PVA mit einer Sulfonsäure-Gruppe modifiziert wird. Xu<sup>66</sup> *et. al.* veresterte PVA mit Schwefelsäure. Ein Unlösliches Material wurde durch thermische Behandlung bei 120 °C für 3 h erhalten. Dieses wurde laut den Autoren aufgrund von selbst-Vernetzung des Polymers durch die Reaktion zwischen dem Monoester der Sulfonsäure und den Hydroxy-Gruppen des PVA erzeugt. Eine weitere Strategie für die polymeranaloge Umsetzung besteht aus der Deprotonierung des PVA und anschließender Reaktion mit 1,3-Propansulton (1,3-Ps). Hierdurch wird das PVA mit einer Sulfopropyl-Gruppe modifiziert (Abbildung 6). Als Lösungsmittel wird bevorzugt Dimethylsulfoxid (DMSO) und als Base Natriumhydrid oder Kaliumcarbonat eingesetzt.<sup>67, 68</sup>



Abbildung 6: Reaktionsschema der Sulfonierung von PVA mit 1,3-Propansulton (1,3-Ps). Die Reaktion wird üblicherweise in Dimethylsulfoxid (DMSO) mit NaH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Basen durchgeführt.<sup>67, 68</sup>

Die Reaktion mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base wurde bei Temperaturen zwischen 45 °C und 85 °C durchgeführt. Es wurde postuliert, dass 1,3-Ps zunächst mit DMSO zum Dimethyl-(3-sulfopropoxy)sulfoniumsalz und bei Erhöhung der Temperatur auf 85 °C zum Dimethyl-(3-sulfopropyl)oxosulfoniumsalz reagiert.<sup>69</sup> Folglich ist es naheliegend, dass die Sulfonierung des PVA mit einer dieser Verbindungen stattfindet.<sup>67</sup> Bei der Reaktion mit NaH wird zunächst das PVA bei 18 °C für 1 h deprotoniert, dann das 1,3-Ps zugegeben und 2 h bei 60 °C gerührt.<sup>68</sup> Mit beiden Methoden wurden Modifikationsgrade bis zu 60 % erreicht. Zudem ist das synthetisierte Produkt gut wasserlöslich. Die thermische Vernetzung des Polymers wurde nicht untersucht.

Wegen der intramolekularen Präsenz von Sulfonat-Gruppen benötigt das modifizierte PVA für die Vernetzung keine weiteren Hilfsstoffe. Eine kovalente Anbindung von vernetzten PVA-Schichten an Substratoberflächen ist jedoch auch bei Modifizierung des PVA nur auf spezifischen Substraten, mit passenden funktionellen Gruppen, möglich. Im Folgenden wird eine Vernetzungsmethode vorgestellt, welche die unspezifische Anbindung an Oberflächen ohne Hilfsstoffe erlaubt.

### 2.2.2 Vernetzung von Polymeren durch eine UV-Licht-induzierte C,H-Insertion

Für die Vernetzung von Polymeren über eine UV-Licht-induzierte C,H-Insertionsreaktion (CHic) werden keine Hilfsstoffe benötigt. Die Reaktion ist

unspezifisch. Nach der Aktivierung durch UV-Licht kann die reaktive Gruppe kovalente C-C-Bindungen mit benachbarten C-H-Gruppen bilden.<sup>70</sup> Hierzu zählen die C,H-Bindungen des Polymers, aber auch die C,H-Bindungen vieler Substrate. Folglich können in einem einstufigen Verfahren sowohl Vernetzung als auch kovalente Anbindung an die Oberfläche erreicht werden. Als reaktive Gruppe für CHic, kann kovalent an das Polymer gebundenes Benzophenon (BP) verwendet werden.<sup>42, 70-73</sup> Abbildung 7 veranschaulicht den Mechanismus der CHic mit BP als reaktive Gruppe.

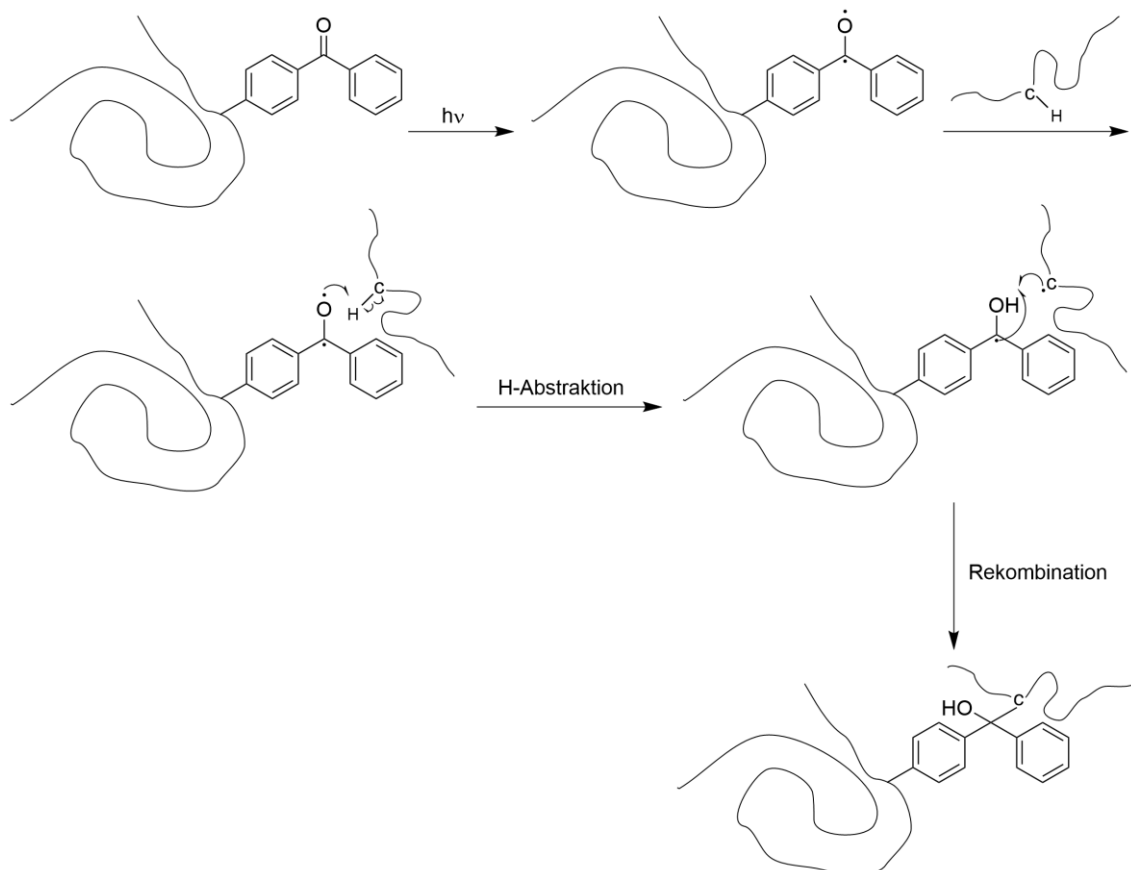


Abbildung 7: Reaktionsschema der UV-Licht-Initiierten C,H-Insertionsreaktion von kovalent an einem Polymer gebundenem Benzophenon. Die Reaktion führt zur Vernetzung des Polymers.

Im ersten Schritt absorbiert die reaktive Gruppe, das Chromophor, ein Photon mit einer Wellenlänge zwischen 250 nm und 365 nm. Hierdurch wird ein Elektron in das  $\pi^*$ -Orbital des Carbonyl angehoben.<sup>74</sup> Die Absorption kann zwei unterschiedliche Singulett-Zustände anregen;  $S_1$  oder  $S_2$  (Abbildung 8). Die Absorption von Licht mit einer Wellenlänge zwischen 300 nm und 350 nm führt zu einem  $n-\pi^*$ -Übergang zu  $S_1$ . Dieser besitzt einen niedrigeren Absorptionskoeffizienten und eine geringere Anregungsenergie als der  $\pi-\pi^*$ -Übergang zu  $S_2$ , welcher durch Absorption von Licht mit einer Wellenlänge von *ca.* 250 nm angeregt wird.<sup>75</sup> Das reaktive Biradikal (siehe Abbildung 7) bildet sich aus Triplett-Zustand  $T_1$ . Die direkte Anregung von  $T_1$  ist jedoch nach den El-Sayed Regeln spinverboten.<sup>76</sup> Stattdessen wird der  $T_1$ -Zustand durch ein schnelles *intersystem crossing* (*engl.* ISC) aus  $S_1$  gebildet.  $T_2$  dient hierbei als Übergang zwischen  $S_1$  und  $T_1$ .<sup>77</sup> Zudem bleibt  $T_2$  teilweise in der reaktiven Form erhalten. Eine Reaktion ist auch direkt aus  $T_2$  möglich.<sup>78</sup> An dieser Stelle muss beachtet werden, dass die Triplett-

Energieniveaus stark vom Lösungsmittel und eventuellen Substituenten am BP abhängen. Deshalb kann der Weg zum  $T_1$ -Zustand bei BP-Derivaten oder Variation des Lösungsmittels abweichen.<sup>79, 80</sup>

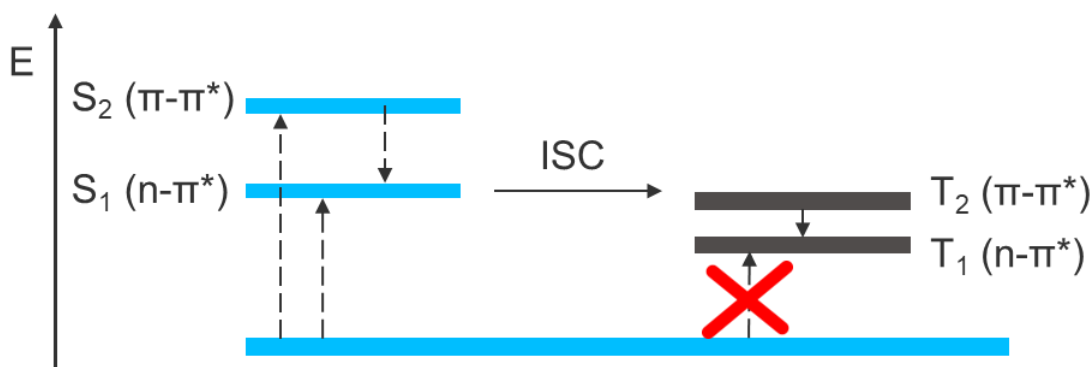


Abbildung 8: Jablonski Diagramm der relevanten elektronischen Zustände von Benzophenon. Die direkte Anregung des reaktiven Triplett-Zustandes  $T_1$  ist nach den El-Sayed Regeln spinverboten.<sup>76</sup> Der  $T_1$ -Zustand wird, durch ein intersystem crossing (eng. ISC) des  $S_1$ -Zustandes mit dem  $T_2$ -Zustand als Übergang, erreicht. Diese Abbildung wurde verändert nach Dorman<sup>81 et. al.</sup>

Das gebildete Biradikal kann an Kohlenstoff-gebundene aliphatische Wasserstoffatome und Wasserstoffatome in direkter Nähe zu Hydroxylgruppen abstrahieren. Mit letzteren reagiert das Biradikal bevorzugt. Durch die Abstraktion des Wasserstoffatoms entsteht ein neues Kohlenstoff-Radikal. Bei Rekombination der Radikale entsteht eine kovalente C-C-Bindung.<sup>70, 82, 83</sup> Es können Diphenylmethanol- (Benzhydrol) und aliphatische Kohlenstoff-Radikale rekombinieren oder jeweils zwei gleiche Radikale. Ist das BP kovalent an einem Polymer gebunden, so führen alle genannten Rekombinationen zu Vernetzungspunkten.<sup>84</sup>

Ein quantitatives Modell für die Vernetzungsreaktion wurde bereits veröffentlicht. Körner<sup>71 et. al.</sup> beschrieben die Anwendung der Perkolations-theorie, um die Kinetik der CHic von dünnen Polymerfilmen zu bestimmen. Zu berücksichtigen ist, dass die Kinetik der UV-Licht-initiierten Photoreaktion nicht identisch mit der Kinetik der Netzwerkbildung ist. Diese Aussage basiert auf der Feststellung, dass nicht jedes gebildete Biradikal zu einem Vernetzungspunkt führt. Ein Beispiel für den Verbrauch eines Biradikal ohne die Ausbildung eines effektiven Vernetzungspunktes ist die Rekombination von Radikalen bereits vernetzter Polymerketten. Außerdem können neben der Ausbildung von kovalenten Bindungen auch Nebenreaktionen stattfinden. Zum Beispiel kann nach der H-Abstraktion in der Nähe einer Hydroxylgruppe eine Photooxidation stattfinden. Hierbei wird die Hydroxygruppe zu einer Carbonylgruppe oxidiert.<sup>81, 85</sup>

Es wurden verschiedene Strategien beschrieben, um BP-Reste in Polymere einzuführen. Diese beinhalten die Modifikation eines Monomers mit BP und anschließender radikalischer Polymerisation.<sup>73</sup> Auch die Copolymerisation mit einer kleinen Menge eines BP-haltigen Monomers und einer großen Menge an einem zweiten Monomer wurde bereits durchgeführt. Hierbei entscheidet das zweite Monomer hauptsächlich über die chemischen Eigenschaften des Copolymers und einer entsprechenden Polymerschicht.<sup>42</sup>

Zusätzlich kann ein Polymer durch eine polymeranaloge Umsetzung mit BP-Resten modifiziert werden. Dies ermöglicht die Verwendung von kommerziell erhältlichen Polymeren, z.B. PVA, als Ausgangspunkt. Die polymeranaloge Umsetzung wurde von Schuler<sup>84</sup> *et. al.* angewandt, um Polyether zu modifizieren und mittels CHic zu vernetzen. Eine Strategie zur Modifikation von PVA mit BP-Resten war vor dieser Arbeit nicht bekannt. Außerdem wurde noch keine CHic mit PVA durchgeführt. Eine nukleophile aromatische Substitution beim Mischen von PVA mit BP findet nicht statt. Trotz der elektronenziehenden Carbonylgruppe ist BP noch zu elektronenreich und der Alkohol PVA ist ein zu schwaches Nukleophil.<sup>60</sup>

### 2.2.3 Absorption von Wasser in PVA-Netzwerke

PVA-Netzwerke absorbieren Wasser und werden hierdurch zu Hydrogelen.<sup>47</sup> Der Wassergehalt des Netzwerkes muss hierfür jedoch mindestens 10% entsprechen.<sup>86</sup> Der Anteil an Wasser im Hydrogel wird in der Regel durch den Gleichgewichtsquellgrad (*EDS*, eng. *equilibrium degree of swelling*) quantifiziert. Der Anteil an vernetztem Polymer im Hydrogel wird durch den Gel-Anteil beschrieben.<sup>87</sup>

Als Folge der Absorption von Wasser in die Netzwerke verändern sich dessen Eigenschaften. Generell sinkt die mechanische Stabilität und das Material erhält ein viskoelastisches Verhalten.<sup>88, 89</sup> Dieser Weichmachungseffekt beeinflusst auch die Permeabilität des Hydrogels. Der Anteil an Wasser im Hydrogel hat einen direkten Einfluss auf die Ausprägung der Eigenschaftsveränderungen.<sup>90</sup>

Die Menge an absorbierbarem Wasser ist abhängig von der Maschenweite des Netzwerkes, welche durch die Vernetzung bestimmt wird.<sup>91, 92</sup> Hydrogele mit engeren Maschenweiten können weniger Wasser aufnehmen. Je mehr Vernetzungspunkte im Hydrogel entstehen, umso geringer ist die Maschenweite. Entsprechend sinkt mit fortschreitender Vernetzungsreaktion die Maschenweite und somit auch die Menge an absorbierbarem Wasser.<sup>37, 93-95</sup> Außerdem wird eine stärkere Quellung bei Hydrogelen mit höherer Hydrophilie erwartet. Dieser Effekt kann durch den Flory Lösungsmittel/Polymer Interaktions-Parameter quantifiziert werden.<sup>96</sup> Zudem erhöhen geladene Teilchen oder geladene funktionelle Gruppen im Netzwerk die Menge an absorbierbarem Wasser.<sup>97, 98</sup>

### 2.2.4 Thermische Zersetzung von PVA-Netzwerken

Neben der Möglichkeit große Mengen an Wasser zu absorbieren, verändert sich durch die Vernetzung auch die thermische Stabilität des Materials. Dieser Effekt wurde bereits für PVA-Netzwerke beschrieben. Sonker<sup>44</sup> *et. al.* vernetzten PVA mit Korksäure und beobachteten eine Erhöhung der thermischen Zersetzungstemperatur von 318 °C auf 345 °C. Auch die Art des Vernetzers übte einen Einfluss aus. Mit der aromatischen Terephthalsäure vernetztes PVA zeigte eine Zersetzungstemperatur von 318 °C. Die höhere Zersetzungstemperatur von mit Korksäure vernetztem PVA wurde durch eine stärkere Vernetzung erklärt.

Die thermische Zersetzung von PVA verläuft in zwei Stufen. Die erste Stufe besteht hauptsächlich aus der Dehydratation des Polymers und der Entstehung von flüchtigen Bestandteilen. Der Rückstand besteht aus Makromolekülen mit Doppelbindungen.<sup>22</sup> Es wurde auch von Kettenspaltung berichtet.<sup>99</sup> Die zweite Stufe findet bei höheren Temperaturen statt und verändert die chemische Zusammensetzung des Rückstandes. Unterschiedliche Studien berichteten von einer Vielzahl von Verbindungen, welche bei der Zersetzung entstanden waren. Bei der ersten Stufe der Zersetzung wurden unter anderem Acetaldehyd, Benzaldehyd, Acetophenon, Formaldehyd und Acrolein detektiert.<sup>100</sup> Eine Analyse mittels Gaschromatographie ergab als Produkte makromolekulare Aldehyde und Ketone (Abbildung 9). Diese entstanden durch Dehydratation der Hydroxygruppe, Oxidation und Kettenspaltung an den oxidierten Enden der Polymerketten<sup>100</sup>.

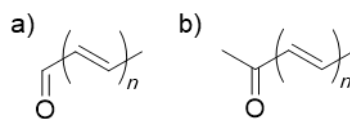


Abbildung 9: Generelle Struktur des Rückstandes nach der ersten Stufe der thermischen Zersetzung von PVA. Durch Dehydratation der Hydroxygruppen entstehen Doppelbindungen. Oxidation und Kettenspaltung führen zu a) Aldehyden und b) Ketonen an den Enden der Polymerketten.<sup>100</sup>

In der zweiten Stufe der Zersetzung wurden bei 500 °C Acetaldehyd und Ameisensäure detektiert. Als Rückstand wurden Kohlenstoff und eine Reihe von Kohlenwasserstoffen gefunden.<sup>101, 102</sup>

Die Kinetik der thermischen Zersetzung ist abhängig von vielen Einflussfaktoren, z. B. dem Molekulargewicht. PVA mit geringerem Molekulargewicht zersetzt sich bei gleicher Temperatur schneller, z. B. bei 219.5 °C.<sup>99</sup> Zusätzlich besitzen Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht eine niedrigere Zersetzungstemperatur. Es wurde berichtet, dass die erste Stufe der thermischen Zersetzung von PVA mit einem Molekulargewicht von 530 g·mol<sup>-1</sup> bei 110.8 °C beginnt. PVA mit einem Molekulargewicht von 130.000 g·mol<sup>-1</sup> zersetzt sich erst bei 200 °C.<sup>22</sup> Des Weiteren ist bekannt, dass die thermische Zersetzung von sulfoniertem PVA mit steigendem Modifikationsgrad bei niedrigeren Temperaturen stattfindet.<sup>66</sup> Auch die Anwesenheit einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure, verringert die Zersetzungstemperatur von PVA.<sup>46</sup>

### 2.3 Hydrogel-Beschichtungen – Herstellung und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Herstellung und Charakterisierung von Hydrogel-Beschichtungen aufgezeigt. Die Charakterisierung umfasst die Bestimmung der Schichtdicke, des gleichgewichts-Quellgrades *EDS* und des Gel-Anteils *Y* mittels Ellipsometrie. Außerdem wird die UV/VIS-Spektroskopie an dünnen Schichten erläutert.

Durch Quellen von hydrophilen Polymer-Netzwerken mit Wasser, werden diese zu Hydrogelen.<sup>47</sup> Das Quellen eines vernetzten Polymer-Filmes versetzt diesen in den Zustand eines Hydrogel-Filmes.<sup>43, 103</sup>

### 2.3.1 Herstellung von dünnen Hydrogel-Filmen

Die Herstellung einer Polymerschicht, durch Beschichtung eines Substrates mit einer Polymer-Lösung, ist ein gut untersuchter Prozess. Im ersten Schritt wird die Lösung aufgetragen. Durch Verdampfen des Lösungsmittels verknüpfen sich die Polymerketten untereinander und bilden im Übergang einen gelartigen Zustand aus, sobald die Konzentration des Polymers den reziproken Wert der intrinsischen Viskosität erreicht hat.<sup>104, 105</sup> Weiteres Trocknen erzeugt einen festen Polymerfilm. Im Folgenden werden zwei wichtige Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Polymer-Filmen vorgestellt. Die Rotationsbeschichtung (*engl. spin-coating*) und das Rakeln.<sup>106</sup>

#### 2.3.1.1 Rotationsbeschichtung

Die Rotationsbeschichtung ist eine weit verbreitete Technik zur Abscheidung homogener Polymer-Filme.<sup>107-111</sup> Sie basiert auf dem Aufbringen einer Polymer-Lösung auf ein rotierendes Substrat. Durch die Rotation verteilt sich die Lösung schnell und gleichmäßig. Hierbei wird ein Teil weggeschleudert. Die auf dem Substrat verbleibende Lösung trocknet und bildet einen Polymer-Film aus.<sup>112</sup>

Während dem Aufbringen der Polymer-Lösung ist das Substrat starr oder rotiert langsam. Es entsteht eine Adhäsion zwischen Flüssigkeitsfilm und festem Substrat. Das schnelle Rotieren des Substrates mit mehreren tausend Umdrehungen pro Minute erzeugt eine starke Zentrifugalkraft, welche die Flüssigkeit nach außen drückt (Abbildung 10). Währenddessen verdunstet das Lösungsmittel und die Polymerkonzentration steigt. Hierdurch steigt auch die Viskosität des Flüssigkeitsfilmes, bis sich ein fester Polymer-Film ausbildet. Das Verdampfen des Lösungsmittels wird durch die Luftströmung beschleunigt.<sup>112</sup>

Es existieren eine Reihe von Modellen zur Vorhersage der Dicke  $h$  von Filmen, welche durch Rotationsbeschichtung hergestellt werden. Diese berücksichtigen unterschiedlich viele Beschichtungsparameter.<sup>112</sup> Eines der komplexesten Modelle wurde von Lawrence entwickelt.<sup>113</sup> Es berücksichtigt die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , die Diffusivität der Lösung  $\Delta_0$ , die Polymerkonzentration in der Lösung  $C_0$ , die Viskosität der Lösung  $\eta_0$ , die empirische Konstante  $k_R$  sowie die empirischen Exponenten  $\alpha_L$  und  $\beta_L$ :

$$h = k_R \cdot C_0 \cdot (\eta_0 \cdot \Delta_0)^{\beta_L} \cdot \omega^{\alpha_L} \quad 1$$

Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass  $h$  praktikabel durch Variation von  $C_0$  in der Beschichtungslösung angepasst werden kann. Für  $\alpha_L$  wurden negative Werte gefunden, weshalb  $h$  zusätzlich durch Verringerung von  $\omega$  erhöht werden kann. Außerdem sind bei Polymer-Lösungen mit hohen  $\eta_0$  und  $\Delta_0$  dickere Schichten zu erwarten.<sup>113</sup>

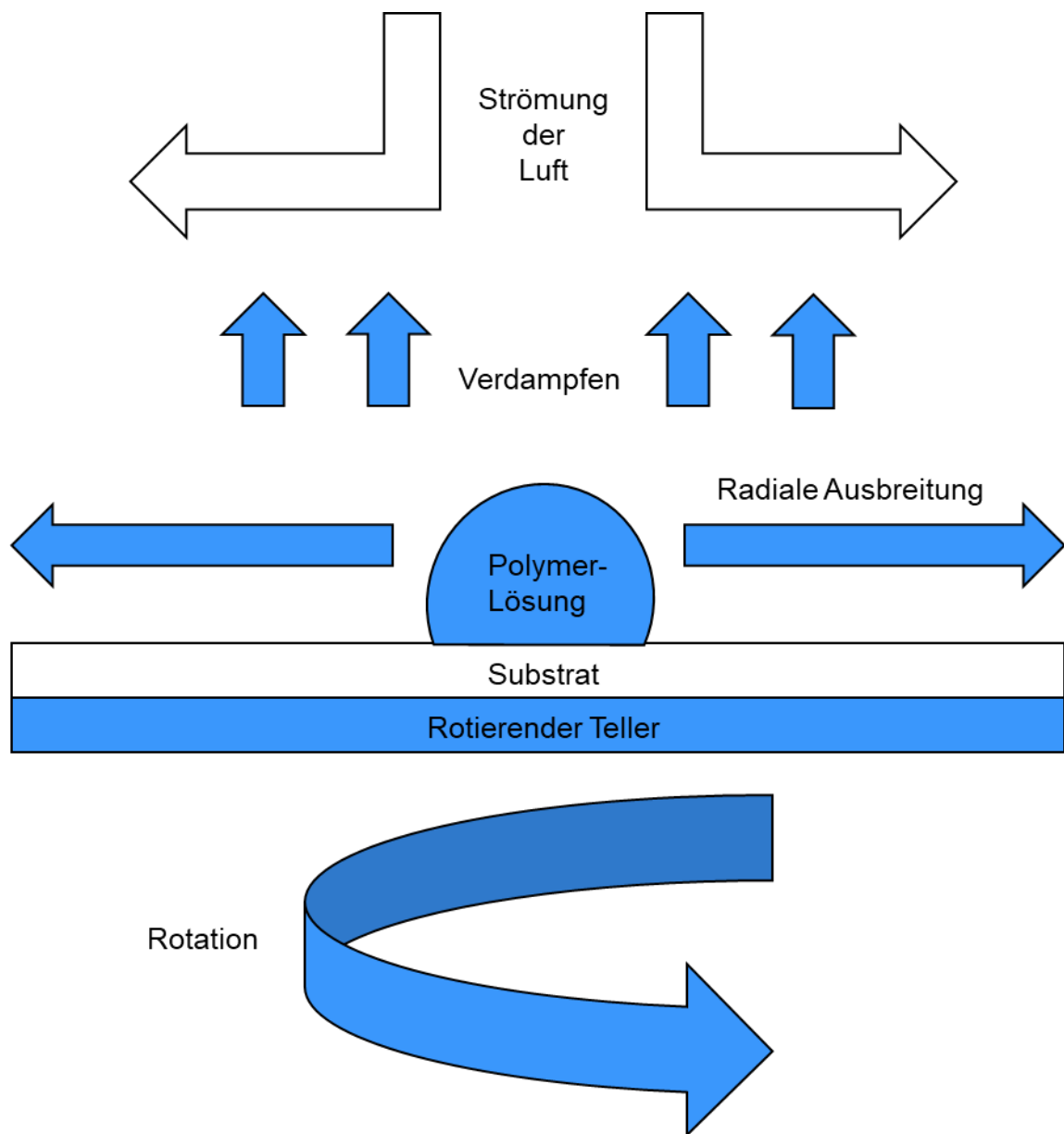


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Prozesse bei der Rotationsbeschichtung. Nach der Aufbringung einer Polymerlösung auf das Substrat wird dieses in einer rotierenden Bewegung beschleunigt. Hierdurch entsteht eine starke Zentrifugalkraft, welche die Polymer-Lösung nach außen drückt und einen Teil vom Substrat schleudert. Die verbliebene Lösung bildet nach Verdampfen des Lösungsmittels einen festen Polymer-Film. Die Luftströmung erhöht die Trocknungsgeschwindigkeit des Filmes durch den Abtransport von Lösungsmitteldampf.<sup>112</sup>

### 2.3.1.2 Rakeln

Das Rakeln ist ebenfalls eine Technik zur nasschemischen Aufbringung dünner Filme. Im Vergleich zur Rotationsbeschichtung können die Filme bei geringerem Verlust an Beschichtungslösung aufgebracht werden. Außerdem ist das Verfahren auf größere Maßstäbe skalierbar als die Rotationsbeschichtung.<sup>106</sup>

Beim Rakeln wird das zu beschichtende Substrat horizontal auf einer Arbeitsfläche platziert. Eine Lösung aus dem zu beschichtenden Material wird auf das Substrat aufgebracht und dann durch eine Rakel verteilt. Hierbei muss ein fester Abstand zwischen Rakel und Substrat gewährleistet sein. Dies führt zur Ausbildung eines gleichmäßigen Flüssigkeitsfilmes. Die Rakel definiert die Höhe des Flüssigkeitsfilmes  $g$ , welche sich



üblicherweise im Bereich 10-500  $\mu\text{m}$  befindet.<sup>106</sup> Durch Trocknen entsteht ein Polymer-Film.  $h$  des trockenen Films kann mit der Konzentration  $C_0$  der Beschichtungslösung, der Dichte  $\rho$  und  $g$  berechnet werden:<sup>106</sup>

$$h = \frac{1}{2} \cdot \frac{g \cdot C_0}{\rho} \quad 2$$

Entsprechend kann  $h$  entweder anhand  $g$  durch Auswahl der Rakel oder über  $c$  der Beschichtungslösung eingestellt werden.

### 2.3.2 Charakterisierung dünner Hydrogel-Schichten

Genauso wie Hydrogele, dehnen sich auch Hydrogel-Schichten bei der Absorption von Wasser aus. An eine Oberfläche verankerte Hydrogel-Schichten besitzen jedoch die Besonderheit, dass diese nur noch in eine Dimension quellen können.<sup>42</sup> Die Ausdehnung nach unten ist durch das Substrat blockiert, die Ausdehnung in der Fläche wird durch die kovalente Anbindung verhindert. Somit dehnen sich die Schichten bei der Absorption von Wasser nur noch nach oben aus. (Abbildung 11). Dieser Effekt verringert das Ausmaß der Volumenausdehnung im Vergleich zu freistehenden Hydrogelen.<sup>42</sup> Dennoch kann die Quellung anhand der Veränderung von  $h$  untersucht werden. Auch der Vernetzungsgrad korreliert mit  $h$ . Zunächst ergibt sich ein definiertes  $h$  aus der Beschichtung. Wird die Schicht nun vernetzt, so wird eine bestimmte Anzahl an Polymerketten unlöslich. Polymerketten, welche nicht vernetzt sind, können jedoch durch Waschen mit einem guten Lösungsmittel, z. B. Wasser, aus der Schicht gewaschen werden. Hierdurch sinkt  $h$  (Abbildung 11). Das Verhältnis von  $h$  nach dem Waschen und  $h$  vor dem Waschen ist somit ein Maß für den Fortschritt der Vernetzung.<sup>43, 71, 84, 114, 115</sup>

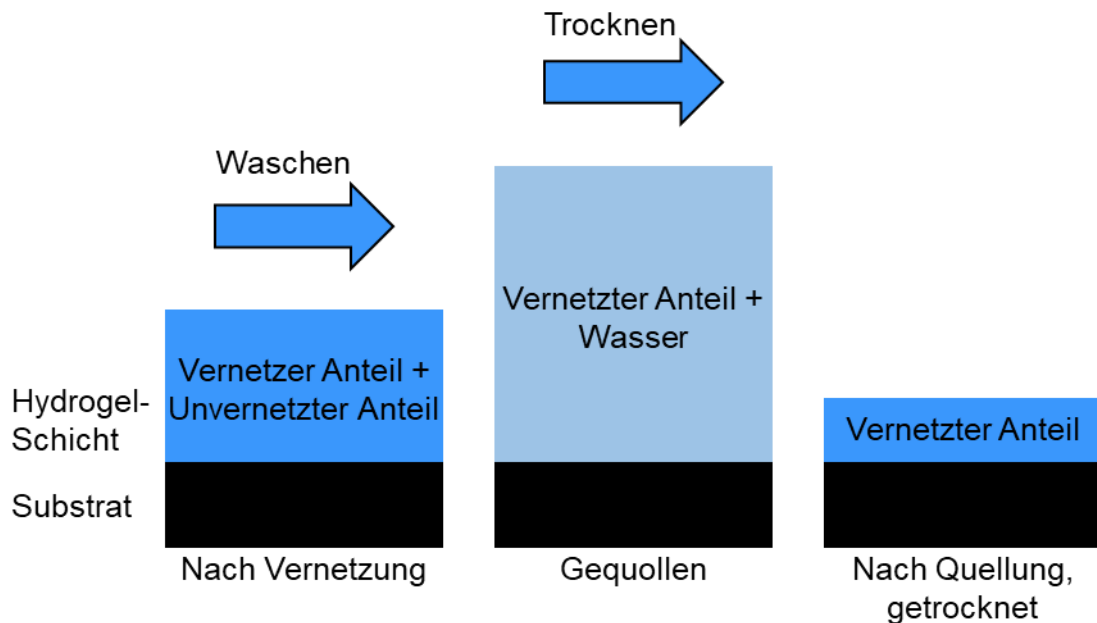


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Quellverhaltens einer kovalent verankerten Hydrogel-Schicht. Diese quellen nur in einer Dimension.<sup>42</sup> Durch extrahieren von unvernetzten Polymerketten, nimmt die Schichtdicke ab.<sup>43, 71, 84, 114, 115</sup>

### 2.3.2.1 Bestimmung der Schichtdicke mittels Ellipsometrie

Eine zuverlässige Methode zur Bestimmung von  $h$  dünner Schichten, ist die Ellipsometrie. Der messbare Bereich erstreckt sich bis zu Schichten mit  $h$  von wenigen Nanometern. Das Verfahren ist insbesondere für glatte Proben mit kontinuierlichen Schichten geeignet, z. B. durch Rotationsbeschichtung hergestellte Schichten auf Silizium-Wafern.<sup>116</sup>

Die Ellipsometrie basiert auf der Untersuchung der Änderung des Polarisationszustandes von Licht, aufgrund der Reflexion an der Grenzfläche der zu untersuchenden Schicht. Hierdurch können die optischen Eigenschaften bestimmt und mittels eines Modells  $h$  ermittelt werden.<sup>117</sup> Zum besseren Verständnis, wird zunächst auf die wichtigsten Besonderheiten von polarisiertem Licht eingegangen.

Licht ist eine elektromagnetische Welle. Der Polarisationszustand beschreibt die Richtung, in welche diese schwingt. Dies ist relevant, da sich im Gegensatz zu nicht polarisiertem Licht, polarisiertes Licht nur in einer Ebene ausbreitet. Bei einer Ausbreitung in Richtung der Z-Achse, kann die Amplitude  $A$  von polarisiertem Licht durch die Überlagerung von zwei Wellen, eine in x-Richtung ( $A_x$ ) und eine in y-Richtung ( $A_y$ ), beschrieben werden:<sup>118</sup>

$$A(o, t) = A_x(o, t) + A_y(o, t) \quad 3$$

Hierbei ist  $t$  der Zeitpunkt und  $o$  der Abstand der Amplituden. Anhand des Phasenunterschiedes  $\delta_x - \delta_y$  lässt sich polarisiertes Licht in zwei Grenzzustände einteilen. Der erste Zustand ist linear polarisiertes Licht. Für dieses gilt  $\delta_x - \delta_y = 0$  sowie  $A_{x0} = A_{y0}$  bei einer Wellenzahl von 1. Der zweite Grenzzustand, ist zirkular polarisiertes Licht. Bei diesem gilt  $\delta_x - \delta_y = \frac{\pi}{2}$ . Der elektromagnetische Vektor dreht sich mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit in der xy-Ebene. Für alle anderen  $\delta_x - \delta_y$  wird ein gemischter Zustand erhalten. In diesen Fällen wird von elliptisch polarisiertem Licht gesprochen (Abbildung 12).<sup>118</sup>

Das Ellipsometer emittiert Wellen mit den Amplituden  $A_s$  und  $A_p$ . Diese stehen jeweils senkrecht (s) oder parallel (p) zur Probe. Treffen diese auf eine Grenzfläche, z. B. die Grenzfläche zwischen Silizium-Wafer und Polymer-Schicht, so ändert sich deren Auslenkung und Intensität.

Das Verhältnis der Intensitäten von ausfallendem zu einfallendem Licht wird durch die Reflexionsgrade  $\mathfrak{R}^p$  und  $\mathfrak{R}^s$  beschrieben. Haben die p-Wellen und die s-Wellen dieselbe Amplitude, berechnen sie sich mit dem Brechungsindex  $n_1$  des Materials 1 (z. B. Silizium-Wafer) oder  $n_2$  des Materials 2 (z. B. Polymer):<sup>119</sup>

$$\mathfrak{R}^p = \mathfrak{R}^s = \left( \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2 \quad 4$$

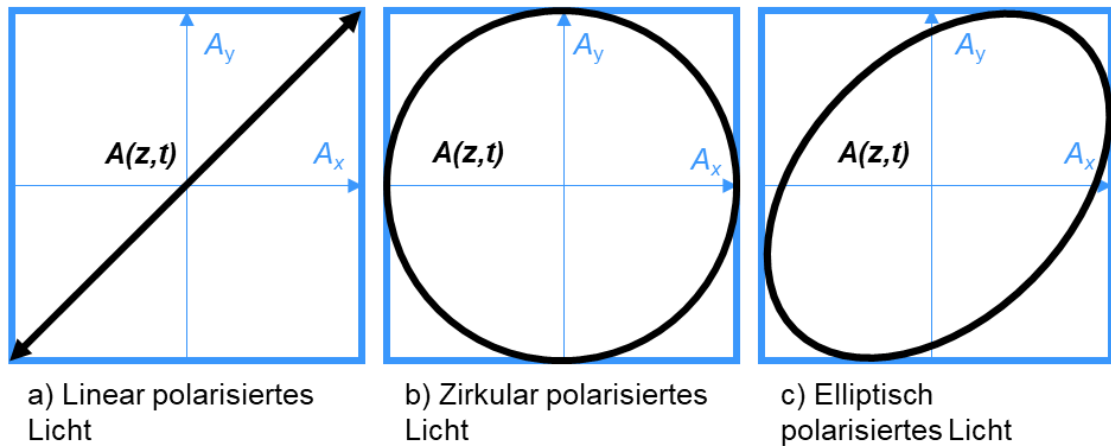


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Polarisationszustandes von Licht in Anlehnung an Fujiwara<sup>118</sup> et. al. a) Linear polarisiertes Licht b) Zirkular polarisiertes Licht und c) Elliptisch polarisiertes Licht.

Ist der Einfallswinkel gleich Null, so ist auch  $\mathfrak{R}$  gleich Null. Folglich ist das reflektierte Licht senkrecht zur Einfallsebene. Dieser klar definierte Einfallswinkel wird Brewster-Winkel  $\theta_B$  genannt. Er ist abhängig von  $n_1$  und  $n_2$ :

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad 5$$

Die Auslenkung der reflektierten Wellen wird durch den Fresnel-Koeffizienten  $r$  beschrieben. Diese sind für die p-Welle und die s-Welle unterschiedlich. Für die Reflexion an einer Grenzfläche berechnet sich  $r$  mit  $n$  und dem Einfallswinkel  $\phi_1$  und dem Ausfallswinkel  $\phi_2$ :

$$r_{12} = \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \quad 6$$

Ein beschichtetes Material besteht jedoch nicht nur aus einer Grenzfläche. Ist die Schicht entsprechend dünn, so dringt das Licht durch diese hindurch und reflektiert erneut an der nächsten Grenzfläche. Auch bei dieser Transmission durch die Schicht wird die Intensität geringer. Der Winkel des aus der ersten Grenzfläche austretenden Lichts ist jedoch immer gleich. Entsprechend setzt sich der insgesamt reflektierte Lichtstrahl aus dem reflektierten Licht der ersten Grenzfläche und dem transmittierten Licht durch alle Schichten zusammen.

Zusammengefasst entsteht bei der Reflexion der s- und p-Welle sowohl eine Phasenverschiebung  $\Delta$  als auch eine Amplitudenänderung  $\psi$ . Zur ellipsometrischen Bestimmung der Schichtdicke werden  $\Delta$  und  $\psi$  gemessen.  $\Delta$  berechnet sich durch die Differenz der Phasenunterschiede vor  $\delta_1$  und nach  $\delta_2$  der Reflexion:<sup>119</sup>

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad 7$$

$\psi$  berechnet sich aus den Beträgen der Reflexionsfaktoren  $R^p$  und  $R^s$ :<sup>119</sup>

$$\psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad 8$$

Die Reflexionsfaktoren berechnen sich mit  $r$  unter Berücksichtigung der Reflexion an mehreren Grenzflächen und der Phasenänderung  $\beta_p$ :<sup>119</sup>

$$R^s = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-i2\beta}}{1 + r_{12} + r_{23} \cdot e^{-i2\beta}} \quad 9$$

mit

$$\beta_p = 2\pi \cdot \frac{h}{\lambda} \cdot n_2 \cos \varphi_2 \quad 10$$

$\beta_p$  ist abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  und dem Ausfallswinkel  $\varphi_2$ . Außerdem sollte noch erwähnt werden, dass  $\Delta$  und  $\psi$  sich für die s- und p-Welle unterscheiden. Gleichung 10 beschreibt den Zusammenhang zwischen den messbaren Größen und  $h$ . Nach der Messung passt das Ellipsometer  $\psi$  und  $\Delta$  an ein vorgegebenes Modell an, um  $h$  und  $n$  zu bestimmen.<sup>119</sup>

Die Bestimmung von  $\psi$  und  $\Delta$  verläuft über die Messung des komplexen Reflexionsverhältnis  $\zeta$ :

$$\zeta = \frac{R^p}{R^s} \quad 11$$

Dieses wird nahe  $\theta_B$  gemessen, da hier der Unterschied der Amplituden der s- und p-Welle am größten ist und somit  $\zeta$  einen hohen Wert annimmt.  $\zeta$  ist durch eine fundamentale Wellenformel mit  $\psi$  und  $\Delta$  verbunden:<sup>119</sup>

$$\zeta = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} \quad 12$$

Zur Messung benötigt das Ellipsometer eine Vielzahl an Komponenten. Es besteht aus einer Lichtquelle, einem Polarisator, einem Kompensator, einem Analysator und einem Detektor (Abbildung 13). Die Lichtquelle erzeugt einen Lichtstrahl mit definierter  $\lambda$ . Der Polarisator stellt den Polarisationszustand des eingestrahnten Lichtes exakt ein und der Kompensator definiert die Phase der Lichtwelle. Nach der Reflexion an der Probe wird der Lichtstrahl durch einen Kompensator und Analysator geleitet, um Phase und Polarisationszustand der auf den Detektor treffenden Lichtstrahlen zu bestimmen.<sup>120</sup>

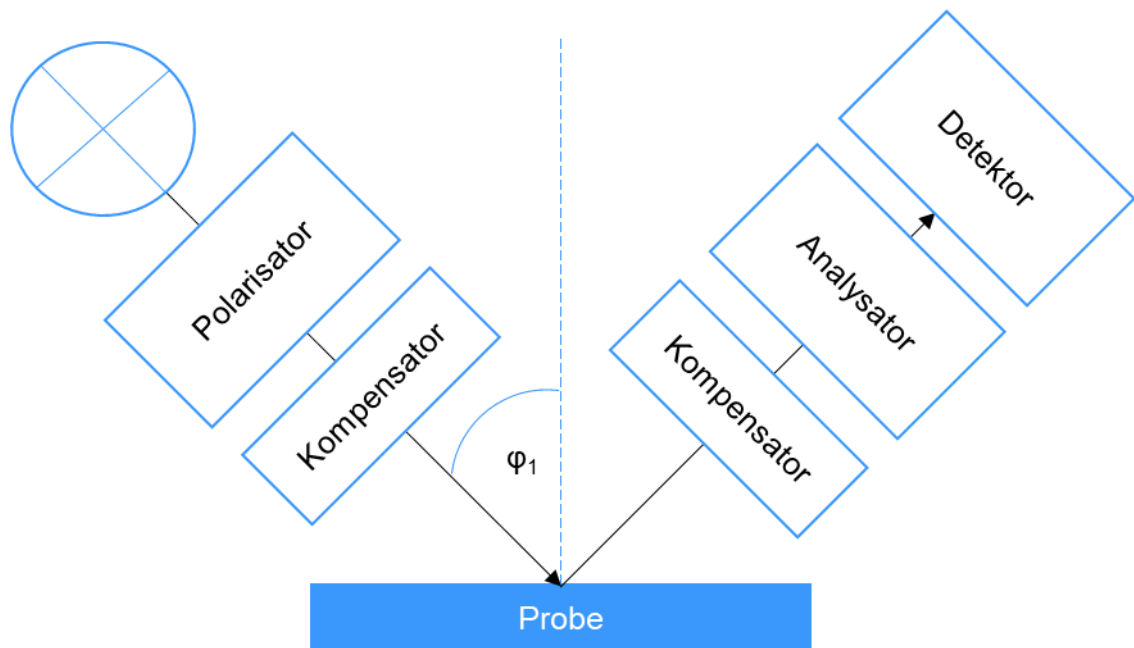


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Ellipsometers. Für die Messung wird zunächst aus einer Lichtquelle ein Lichtstrahl mit definierter Wellenlänge emittiert. Polarisator und Kompensator definieren den Polarisationszustand und die Phase der Welle. Nach der Reflexion auf der Probe gelangt der Lichtstrahl erneut in einem Kompensator und einen Analysator. Diese bestimmen die Phase und den Polarisationszustand des reflektierten Lichtes, welches anschließend auf den Detektor trifft.<sup>120</sup>

Es werden hauptsächlich zwei unterschiedliche ellipsometrische Methoden angewandt. Bei der spektroskopischen Ellipsometrie werden  $\psi$  und  $\Delta$  bei unterschiedlichen  $\lambda$ -Bereichen des eingestrahlt Lichtes bestimmt. Hierdurch können, pro Messung, mehrere Parametersätze bestimmt werden. Alternativ kann Ellipsometrie auch bei einer Wellenlänge stattfinden. Hierbei werden oft  $\psi$  und  $\Delta$  in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\varphi_1$  gemessen. Diese Methode kann zur bildgebenden Ellipsometrie erweitert werden. Für die Bildgebung wird ein CCD-Sensor (engl. *charge-coupled device*) als Detektor benötigt. Mit diesem Detektor kann ein Echtzeit-Bild der Probe aufgenommen werden und eine orts aufgelöste Bestimmung von  $h$  und  $n$  erfolgen.<sup>119</sup>

### 2.3.2.2 UV/VIS-Spektroskopie von Polymer-Schichten

Die UV/VIS-Spektroskopie wird traditionell mit Lösungen durchgeführt. Sie beruht auf der Beobachtung, dass sich die Intensität des Lichtes aufgrund der Transmission durch die Lösung verringert. Dieser Effekt wird für stark verdünnte Lösungen durch das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben:<sup>121, 122</sup>

$$E_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I_1} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d_k \quad 13$$

Die Extinktion  $E_\lambda$  ergibt sich als dekadischer Logarithmus der Intensität des eingestrahlt Lichtes  $I_0$  und der Intensität des Lichtes nach Transmission durch die Probe  $I_1$ . Sie ist abhängig von dem Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon_\lambda$ , der Konzentration der Lösung  $c$  und der durchstrahlten Dicke der Küvette  $d_k$ .

Die Verringerung der Intensität des Lichtes basiert auf der Anregung von diskreten elektronischen Energieniveaus der Moleküle in der Lösung. Hierbei wird von der Absorption von Licht gesprochen.<sup>123</sup> Es gilt die Bohr'sche Frequenzbeziehung:<sup>124</sup>

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad 14$$

Die Anregungsenergie  $\Delta E$  entspricht dem Unterschied zweier Energieniveaus. Das eingestrahlte Licht muss exakt  $\Delta E$  besitzen, um den jeweiligen Zustand anzuregen. Dies ist gegeben bei der entsprechenden Frequenz  $\nu$  und berechnet sich als Vielfaches des Planck'schen Wirkungsquantums  $h$ .<sup>124</sup>

Wird nun Licht durch eine transparente Lösung geleitet und  $E_\lambda$  gegen  $\lambda$  oder  $\nu$  aufgetragen, so ergibt sich ein Spektrum mit entsprechender Absorption bei diskreten  $\lambda$ , passend zu den angeregten Energieniveaus. Dieses Spektrum wird deshalb Absorptionsspektrum genannt.<sup>123</sup>

Hydrogele lösen sich jedoch nicht, entsprechend können Hydrogel-Schichten nicht in Lösung untersucht werden. Abhängig von der Höhe des Films und den Absorptionseigenschaften, kann jedoch Licht durch Polymer-Schichten dringen und somit ein Absorptionsspektrum des festen Materials aufgenommen werden.<sup>125, 126 127</sup> Auch Hydrogel-Schichten können auf diese Weise untersucht werden.<sup>128, 129</sup>

Es ist möglich durch UV/VIS-Spektroskopie die Kinetik einer chemischen Reaktion zu untersuchen. Besitzt, z. B. ein Edukt, eine messbare Absorption, so wird diese während der Reaktion proportional zur Abnahme der Edukt-Konzentration geringer. Diese Methode wird häufig angewandt. Beispielsweise untersuchten Sivakumar *et. al.*<sup>130</sup> die Reaktionskinetik der Polymerisation von *N*-Methylanilin mittels UV/VIS-Spektroskopie. Lintinen *et. al.*<sup>131</sup> untersuchten die Kinetik der Photopolymerisation von Tetraalkyepoxyphyrin-Filmen. Die Kinetik der photochemischen Vernetzung von Polymer-Filmen kann ebenfalls untersucht werden. Pidhatika *et. al.*<sup>132</sup> maßen die Absorptionsspektren von Filmen aus einer Mischung zwischen Poly(*N,N*-dimethylacrylamid) und BP. Das BP zeigte ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 260$  nm. Dieses Absorptionsmaximum nahm durch die Bestrahlung mit UV-Licht aufgrund der Photoreaktion ab (Vergleich Abbildung 7). Die Abnahme der Absorption konnte durch die Aufnahme von Spektren in definierten Zeitintervallen quantifiziert werden und korreliert mit dem Fortschritt der Vernetzungsreaktion.

Eine Besonderheit von Mischungen mehrerer absorbierender Verbindungen ist das Auftreten von isosbestischen Punkten. Ein entsprechendes Gemisch kann auch durch die Abreaktion eines Eduktes zu einem Produkt mit einem anderen Absorptionsspektrum entstehen. Besitzt das Gemisch, unabhängig von den Konzentrationen der daran beteiligten Verbindungen, bei einer Wellenlänge die gleiche Absorption, so wird dieser Punkt im Absorptionsspektrum als isosbestischer Punkt bezeichnet.  $\epsilon_\lambda$  aller Verbindungen ist bei diesem  $\lambda$  identisch.<sup>133</sup>

Folglich ist die Anwesenheit eines isosbestischen Punktes ein Hinweis für eine Photoreaktion mit nur einem absorbierenden Produkt, die Ausbildung eines komplexen

pseudo zwei-Komponenten Systems mit konstanten Konzentrations-Verhältnissen der absorbierenden Produkte oder die Ausbildung mehrerer Produkte mit demselben  $\varepsilon_\lambda$  bei einem bestimmten  $\lambda$ .<sup>134-136</sup> Umso mehr Produkte entstehen, desto unwahrscheinlicher wird es, dass diese bei einem  $\lambda$  denselben Absorptionskoeffizienten besitzen. Deshalb kann das Auftreten eines isosbestischen Punktes als Indiz für eine saubere Photoreaktion mit nur einem absorbierenden Produkt angesehen werden. Jedoch kann die Ausbildung von komplexen pseudo zwei-Komponenten Systemen nicht ausgeschlossen werden, weshalb darauf geachtet werden muss, die Anwesenheit eines isosbestischen Punktes nicht überzuinterpretieren.<sup>133, 135, 137</sup>

## 2.4 Membranen für die Befeuchtung von Luft

Eine Membran für die Befeuchtung von Luft (BM) muss eine gute Durchlässigkeit für Wasserdampf aufweisen, jedoch als Barriere gegenüber Luft wirken (Abbildung 14).<sup>138, 139</sup>

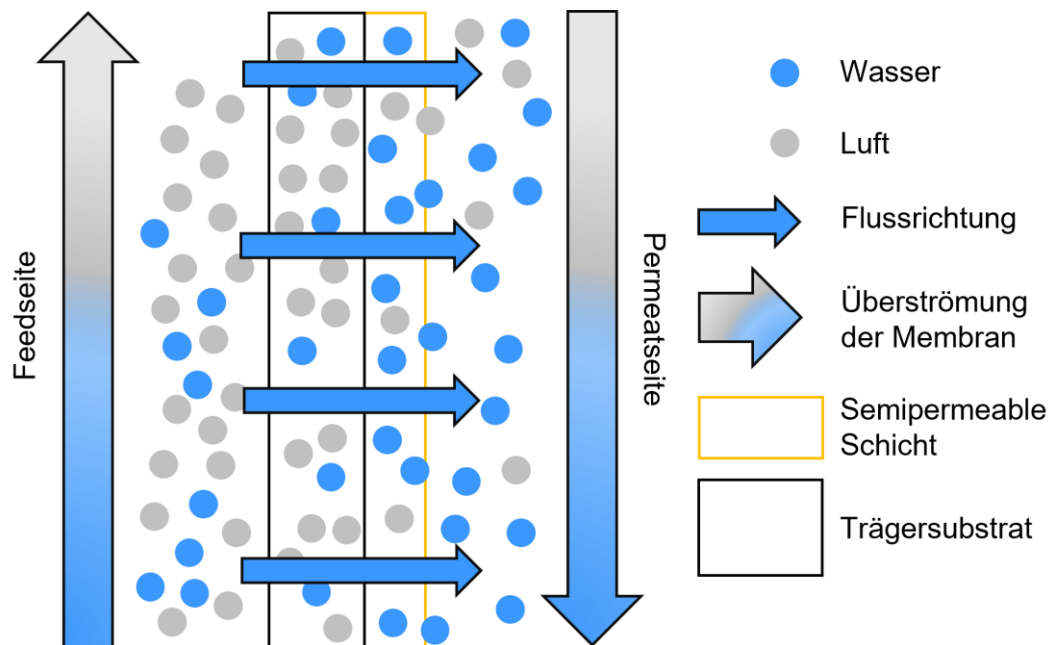


Abbildung 14: Schematische Darstellung einer Membran für die Befeuchtung von Luft (BM). Es handelt sich hierbei um eine Flachmembran mit einer Komposit-Struktur. Diese besteht aus einem gasdurchlässigen Trägersubstrat für die mechanische Stabilität und einer semipermeablen Schicht mit einer guten Durchlässigkeit für Wasserdampf, sowie einer schlechten Durchlässigkeit für Luft. Die Trennung des Gasgemisches findet in dieser semipermeablen Schicht statt. In diesem Beispiel wird die Membran im Querstrom betrieben. Auf der sogenannten Feedseite wird feuchte Luft überströmt, der Wasserdampf fließt durch die Membran auf die Permeatseite und wird dort von einem trockenen Luftstrom aufgenommen. Der Luftstrom auf der Permeatseite wird hierdurch befeuchtet.

Die Eigenschaft einer guten Durchlässigkeit für einen spezifischen Stoff, bei einer gleichzeitigen Undurchlässigkeit gegenüber anderen Stoffen, wird Semipermeabilität genannt.<sup>140</sup> Alle technischen Membranen sind semipermeabel; ihre Durchlässigkeiten variieren je nach Anwendung. Deshalb werden sie anhand ihres Anwendungsgebietes klassifiziert, z. B. als Membran für die Umkehrosmose oder als BM (Abbildung 15).<sup>12, 138, 141</sup>

Bei den Trennverfahren werden die Feedseite und die Permeatseite der Membran unterschieden (Abbildung 14). Auf der Feedseite befindet sich das zu trennende Gemisch.

Der abzutrennende Stoff (Permeat) diffundiert durch die Membran und tritt an der Permeatseite wieder aus. Dieser Prozess wird Permeation genannt. Im Falle der Luftbefeuchtung wird die Feedseite mit feuchter Luft überströmt und die Permeatseite mit trockener, zu befeuchtender Luft. Der Wasserdampf wird von der Feedseite zur Permeatseite durch die Membran transportiert. Stoffe, die nicht durch die Membran diffundieren, verbleiben auf der Feedseite und werden Retentat genannt. Permeat und Retentat variieren je nach Anwendung.

Zusätzlich zum Einsatzgebiet, werden Membranen anhand ihrer Eigenschaften klassifiziert, z. B. ihrer Struktur und Geometrie (Abbildung 15).<sup>12, 13, 138, 140, 142</sup>

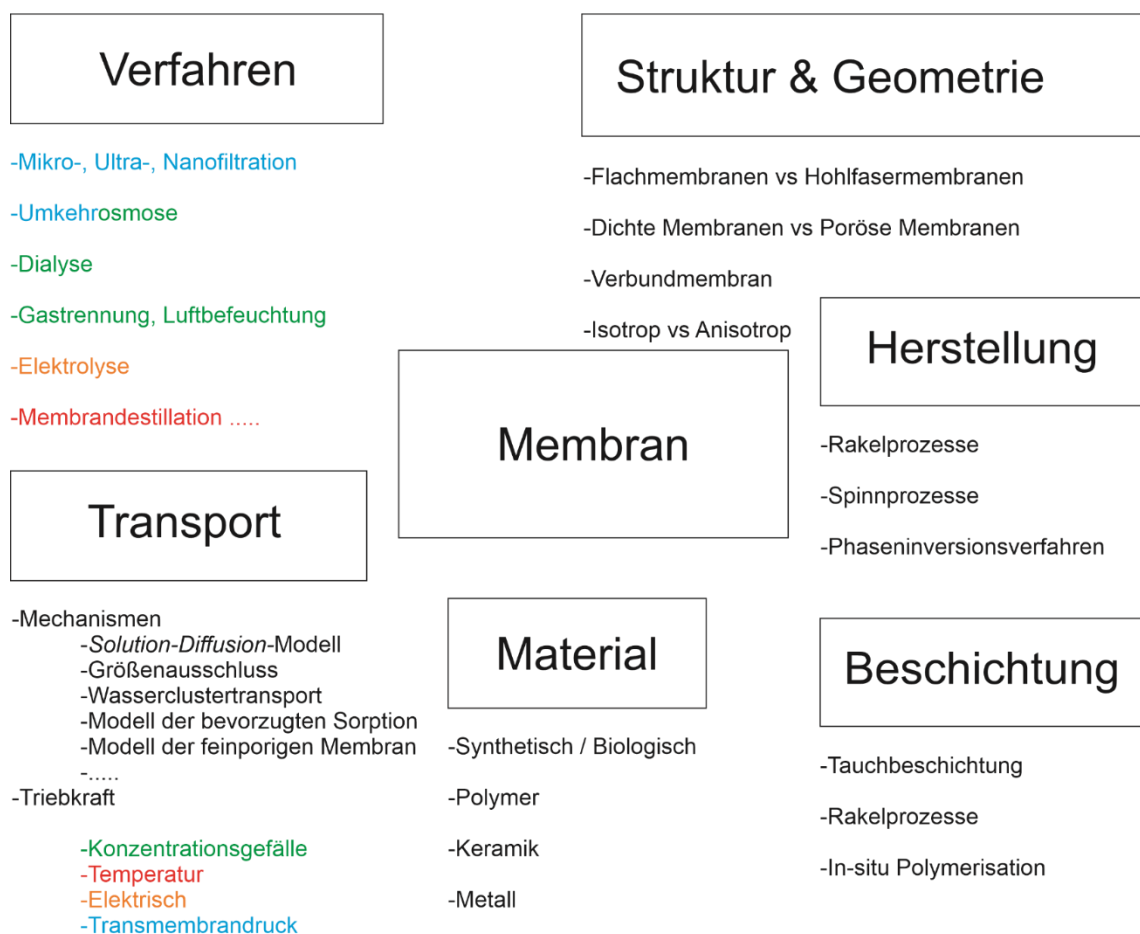


Abbildung 15: Überblick zur Klassifizierung von Membranen. Membranen werden insbesondere aufgrund ihrer Anwendung oder ihrer Struktur und Geometrie unterschieden. Es werden hauptsächlich zwei unterschiedliche Geometrien verwendet, Hohlfasern und flache Folien. Bezüglich der Struktur werden dichte und poröse sowie isotrope und anisotrope Membranen unterschieden. Zur Herstellung der entsprechenden Struktur werden unterschiedliche Verfahren angewendet und die Membranen gegebenenfalls zusätzlich beschichtet. Auch die verwendeten Materialien sind vielfältig. Für BM werden häufig Polymere, z. B. Polyvinylalkohol (PVA) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) verwendet. Die Farbkodierung in der Abbildung verbindet die zugrundeliegenden Triebkräfte, mit den dazu passenden Trennverfahren. Je nach Struktur und Anwendung sind die Transportmechanismen des Permeat durch die Membran unterschiedlich, z. B. wird bei der Luftbefeuchtung mit einer dichten Membran das *solution-diffusion* Modell angewendet.<sup>12, 13, 138, 140, 142, 143</sup>

Bezüglich der Struktur, werden isotrope und anisotrope sowie dichte und poröse Membranen unterschieden. Isotrope Membranen sind strukturell homogen. Sie liegen entweder porös oder dicht vor. Dichte Membranen werden vor allem für die Trennung von Gasen und kleinen Bestandteilen, wie Ionen bei der Umkehrosmose, eingesetzt.<sup>12</sup> Der Transport durch dichte Membranen kann über das *solution-diffusion* Modell beschrieben



werden.<sup>143</sup> Eine typische Anwendung von porösen Membranen ist die Filtration. Die Trennung erfolgt durch Größenausschluss und wird durch die Porengröße beeinflusst.<sup>12, 138, 142</sup>

Bezüglich der Geometrie kommen für BM sowohl Flachmembranen als auch Hohlfasermembranen zum Einsatz. Vorteile von Flachmembranen sind die kostengünstige Produktion, vielfach kommerzielle Erhältlichkeit, ein geringer Materialverbrauch beim Beschichten und ein vergleichsweise einfaches Einbettungsverfahren in ein Modul. Hohlfasermembranen hingegen besitzen ein hohes Verhältnis von Membranfläche zu Membranvolumen. Zudem kann durch Mikrostrukturierung die Oberfläche weiter erhöht werden. Eine große Oberfläche ist vorteilhaft für die Permeabilität der Membran, weshalb Hohlfasermembranen vielfach eingesetzt werden.<sup>23, 138, 144-147</sup>

Anisotrope Membranen vereinen die Eigenschaften von porösen und dichten Membranen. Membranen mit Loeb-Sourirajan Struktur sind chemisch homogen, weisen aber unterschiedliche Porengrößen über die gesamte Membrandicke hinweg auf (Abbildung 16). Anwendung finden diese unter anderem als Membranen für die Umkehrosmose.<sup>12, 13, 148</sup>

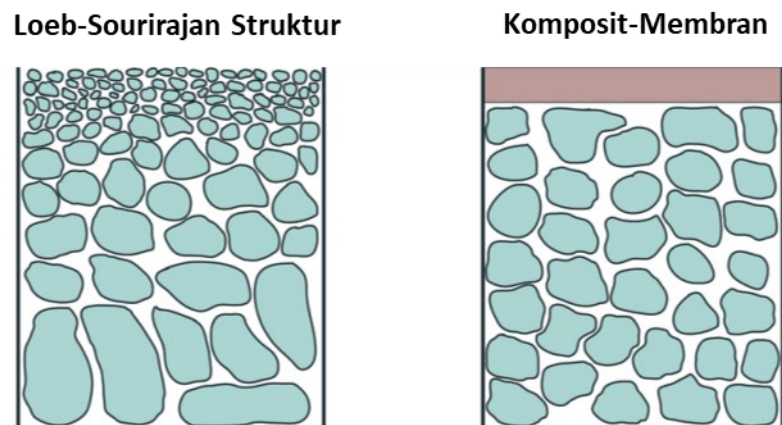


Abbildung 16: Darstellung von anisotropen Membranen mit Loeb-Sourirajan-Struktur und Komposit-Struktur. Loeb-Sourirajan Membranen sind chemisch homogen, weisen jedoch einen Gradienten bezüglich der Porengröße auf. Komposit-Membranen bestehen aus einem porösen Trägermaterial zur mechanischen Stabilisierung und einer dichten semipermeablen Schicht. Sie sind sowohl chemisch als auch im Hinblick auf die Porosität inhomogen. Die Abbildung wurde aus Lee *et. al.*<sup>12</sup> entnommen und verändert.

#### 2.4.1.1 Komposit-Membranen

Komposit-Membranen (KM) sind chemisch und im Hinblick auf die Porosität inhomogen (Abbildung 16). Sie bestehen aus einem porösen Trägermaterial für die mechanische Stabilität und einer dichten semipermeablen Schicht für die Trennwirkung. Der Hauptvorteil von KM ist die hohe mechanische Stabilität durch das Trägermaterial und eine gute Permeabilität wegen der dünnen Trennschicht.<sup>12</sup> Trägermaterial und dichte Schicht bestehen aus unterschiedlichen Materialien. Häufig werden Polymere verwendet. Eine KM könnte, z. B., aus einem porösen Polyvinylidenfluorid (PVDF) Trägermaterial und einer Polyvinylalkohol Schicht bestehen.<sup>16</sup> Es gibt jedoch auch KM, welche aus

Metallen oder Keramiken bestehen (Abbildung 15).<sup>20, 149, 150</sup> Eine typische Anwendung für KM ist die Gastrennung, z. B. der Einsatz als BM.<sup>18, 45, 151, 152</sup>

Die Herstellung von KM ist ein zweistufiger Prozess. Zunächst wird das poröse Trägersubstrat hergestellt und anschließend beschichtet. Für die Herstellung des Trägersubstrates kommen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz, z. B. Nichtlösemittel-induzierte Phasenseparation (*non-solvent induced phase separation*, NIPS) oder Temperatur-induzierte Phasenseparation (*temperature induced phase separation*, TIPS). Die Beschichtung wird mittels Rakeln, Tauchbeschichtung oder Grenzflächenpolymerisation durchgeführt.<sup>153, 154</sup>

#### 2.4.1.2 Transport von Wasserdampf durch dichte Schichten

Das Permeat muss bei einer KM durch die dichte Beschichtung transportiert werden. Die am weitesten verbreitete Theorie zur Beschreibung der Permeation von Wasserdampf durch dichte Schichten ist das *solution-diffusion* Modell (SDM). Eine dichte Membran im Sinne des SDM ist als Material mit einer durchschnittlichen Porengröße  $< 5 \times 10^{-10}$  m definiert.

#### 2.4.1.3 Das *solution-diffusion* Modell

Nach den Vorstellungen des SDM wird das Permeat zuerst vom Material absorbiert. Im nächsten Schritt diffundiert der Wasserdampf durch die Schicht und wird anschließend auf der anderen Seite wieder desorbiert. Die Trennung zwischen Permeat und Retentat findet laut dem SDM aufgrund von unterschiedlichen Löslichkeiten oder Diffusionsgeschwindigkeiten in der semipermeablen Schicht statt.<sup>140, 143</sup>

Die Triebkraft für die Permeation ist ein Gradient im chemischen Potential zwischen Feedseite und Permeatseite. Der Fluss  $J_i$  durch die Membran berechnet sich nach:<sup>155</sup>

$$J_i = -L_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad 15$$

Mit dem Gradienten des chemischen Potentials in der Membran  $d\mu_i \cdot dx^{-1}$  und dem Proportionalitätskoeffizienten  $L_i$ . Beim SDM wird angenommen, dass der Druck innerhalb der Membran konstant ist und deshalb  $d\mu_i \cdot dx^{-1}$  als reiner Konzentrationsgradient ausgedrückt werden kann.<sup>156-159</sup> Wird der Druckunterschied zwischen Feedseite und Permeatseite über einen Konzentrationsgradient in der Membran beschrieben, so folgt für  $J_i$ :<sup>160</sup>

$$J_i = \frac{D_i \cdot (c_{i,0} - c_{i,d})}{h} \quad 16$$

Hierbei ist der Diffusionskoeffizient  $D_i$ , die Konzentrationen auf der Feedseite  $c_{i,0}$  und die Konzentration auf der Permeatseite der Membran  $c_{i,d}$ . Da Wasserdampf ein Gas ist, muss für die Anwendung des SDM auf BM eine Verknüpfung zwischen der Konzentration  $c_i$  und dem Partialdruck  $p_i$  gegeben werden.  $p_i$  und  $c_i$  sind durch den Sorptionskoeffizienten  $K_i$  verbunden:<sup>161, 162</sup>

$$c_{i,feed} = K_i \cdot p_{i,feed} \quad 17$$

$$c_{i,perm} = K_i \cdot p_{i,perm} \quad 18$$

Einsetzen in Gleichung 16 ergibt für  $J_i$ :

$$J_i = \frac{D_i \cdot K_i \cdot (p_{i,feed} - p_{i,perm})}{h} \quad 19$$

$J_i$  steigt somit mit einem höheren  $p_i$ , z. B. dem Wasserdampfpartialdruck  $p_w$ , an. Außerdem wird aus dieser Gleichung klar, dass eine möglichst geringe Schichtdicke  $h$  vorteilhaft für  $J_i$  ist. Das Produkt der Koeffizienten  $D_i$  und  $K_i$  wird Permeabilitätskoeffizient  $P_i$  genannt. Gleichung 19 kann somit zum weit verbreiteten Ausdruck 20 umgeschrieben werden:

$$J_i = \frac{P_i \cdot (p_{i,0} - p_{i,d})}{d} \quad 20$$

Ein hoher  $P_i$  ergibt sich aus hohen  $D_i$ , einem hohen Affinitätskoeffizienten des Wasserdampfs zur Gasphase  $\gamma_i$ , einem niedrigen Affinitätskoeffizienten zur Membran  $\gamma_{i,m}$  und einem niedrigen Sättigungsdampfdruck  $p_{i,sat}$ .<sup>143</sup>

$$P_i = \frac{D_i \cdot \gamma_i}{\gamma_{i,m} \cdot p_{i,sat}} \quad 21$$

Hierbei sollte beachtet werden, dass ein niedriger Affinitätskoeffizient eine hohe Affinität bedeutet.  $P_i$  ist jedoch keine Materialkonstante. Beispielsweise steigt bei  $p_i$  nahe  $p_{i,sat}$  der  $P_i$  sprunghaft an. Dieser Effekt wird der Weichmachung der Membran durch das Permeat zugeschrieben.<sup>143</sup>

#### 2.4.1.4 Der Einfluss von Weichmachungseffekten auf die Permeabilität

Diese Weichmachung basiert auf der Absorption des Permeat in die Membran. Die Absorption steigt im idealen System nach dem Henry'schen Gesetz linear mit  $p_i$  an. Gummiartige Polymere weichen stark vom idealen System ab. Hier steigt die Sorptionsisotherme exponentiell an. Ein exponentieller Anstieg von  $P_i$ , durch Erhöhung der Aktivität ( $p_i \cdot p_{i,sat}^{-1}$ ), ist die Folge. Für BM gilt, umso mehr Wasserdampf absorbiert werden kann, desto stärker ist die Weichmachung und entsprechend höher wird der Permeabilitätskoeffizient von Wasser  $P_w$ .<sup>90</sup>

Der erhöhte  $P_w$  basiert auf einer besseren Mobilität des Wasserdampfs in der Membran. Eine entsprechende Verbesserung der Mobilität durch Anstieg der Konzentration an Wasser im Material wird bei vielen hydrophilen Polymeren beobachtet, z. B. Polyvinylalkohol (PVA).<sup>163, 164</sup> Der Grund für die bessere Mobilität liegt in einer loseren Struktur im mit Wasser gequollenen Polymer. Da das Polymer somit weniger dicht ist, kann das Wasser schneller hindurch diffundieren.<sup>165</sup>

Neben der Dichte, gilt das fraktionelle freie Volumen  $FFV$  als wichtige Kenngröße für die innere Struktur eines Polymers. Der Einfluss des  $FFV$  auf  $D_i$  ist über Gleichung 22, mit den empirischen Konstanten  $A$  und  $B$  gegeben:<sup>166</sup>

$$D_i = A \cdot e^{-B \cdot FFV^{-1}} \quad 22$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass eine Erhöhung des  $FFV$  einen positiven Effekt auf  $D_i$  ausübt und nach Gleichung 19 somit auch auf  $J_i$ . Das Sorbat trägt zum  $FFV$  eines Polymers bei. Die Weichmachung kann somit als Erhöhung des  $FFV$  betrachtet werden. Auf molekularer Ebene verbessert sich hierdurch die Kettenbeweglichkeit und die Abstände zwischen den Ketten vergrößert sich.<sup>166</sup>

Weichmachung ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit, um das  $FFV$  und die Kettenbeweglichkeit eines Polymers zu erhöhen. Durch Erhitzen über die Glasübergangstemperatur  $T_g$  steigen die Segmentbeweglichkeit und das  $FFV$  eines Polymers. Außerdem kann über die Struktur des Polymers eine dichte Packung der Ketten verhindert werden, z. B. durch die Einführung von sperrigen Resten in die Seitenkette. Thermodynamisch gesehen besitzen Polymere mit großem freien Volumen niedrige Aktivierungsenergien für die Diffusion ( $E_D$ ), weshalb diese schneller abläuft.<sup>166</sup>

Im Gegenteil zu einem hohen  $FFV$ , behindert eine starke Wechselwirkung zwischen den Polymerketten die Diffusion. Hierzu zählen z. B. Wasserstoffbrückenbindungen. Kristalline Bereiche gelten als nahezu impermeabel. Dementsprechend ist eine geringe Kristallinität vorteilhaft für die Permeabilität eines Polymers.<sup>49, 55</sup>

#### 2.4.1.5 Der Einfluss der Temperatur auf die Permeabilität

Die Temperatur  $T$  hat einen starken Einfluss auf  $P_i$ . Dieser kann durch eine thermodynamische Betrachtung als Arrhenius van 't Hoff Gleichung dargestellt werden:<sup>90</sup>

$$P_i = P_0 \cdot e^{-E_P \cdot (R \cdot T)^{-1}} \quad 23$$

$P_0$  ist ein empirischer pre-exponential Faktor,  $E_P$  die Aktivierungsenergie für die Permeation und  $R$  die ideale Gaskonstante.  $E_P$  berücksichtigt die Sorptionsenthalpie  $\Delta H_c$  und die Aktivierungsenergie für die Diffusion  $E_D$ :<sup>90</sup>

$$E_P = \Delta H_c + E_D \quad 24$$

Diese Gleichung beschreibt die Ambivalenz des Temperatureinflusses auf  $P_i$ . Dem SDM folgend muss das Permeat zunächst von der Membran absorbiert und dann hindurch diffundiert werden. Beide Schritte sind temperaturabhängig und werden über Gleichung 24 anhand  $\Delta H_c$  und  $E_D$  beschrieben.  $\Delta H_c$  von Wasserdampf ist negativ und steigt beim Erhöhen von  $T$ . Dies sorgt für eine niedrigere Löslichkeit des Wasserdampfes in der Membran.  $E_D$  hingegen ist immer positiv und sinkt mit steigender  $T$ . Entsprechend erhöht sich die Diffusion des Permeat in der Membran.<sup>90</sup> Durch die Gegenteilige Wirkung von  $T$  auf die Absorption und die Diffusion, ist der Effekt auf  $P_w$  komplex und stark abhängig von dem Membranmaterial.

Der komplexe Zusammenhang von  $T$  und dem Wasserdampftransport wurde, z. B. für das gummiartige Polymer PEBAX® 1074, bereits praktisch untersucht. Bei  $T = 30 \text{ °C}$  ist die Diffusion gering und der Transport durch die Membran hierdurch limitiert. Bei hohen Temperaturen ist der Transport durch die geringe Adsorption limitiert. Ein Maximum stellt sich bei  $50 \text{ °C}$  ein.<sup>165</sup>

Durch den Einsatz von hygroskopischen Additiven in PVA, z .B. Lithiumchlorid oder Triethylenglykol, konnte  $\Delta H_c$  von Wasserdampf in Membranen erniedrigt werden. Der üblicherweise endotherme Prozess der Permeation ( $E_P > 0$ ), wurde durch die Additive exotherm ( $E_P < 0$ ), da der große negative Anteil von  $\Delta H_c$  die positive  $E_D$  übertraf (Gleichung 24). Folglich drehte sich der positive Effekt von  $T$  auf  $P_w$  ins Gegenteil.<sup>20, 25</sup>

#### 2.4.1.6 Charakterisierung der Wasserdampftransfers

Ein guter Transfer des Wasserdampfes von der Feedseite auf die Permeatseite ist die entscheidende Eigenschaft einer BM. Als simpler Versuchsaufbau zur Bestimmung des Wasserdampftransfers wird der *Cup-Test* eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine statische Messmethode der *American Society of Testing Materials*.<sup>167</sup> Der Test wird mit einem Gefäß mit möglichst großer Öffnung durchgeführt. Dieses wird mit destilliertem Wasser gefüllt und mit der zu testenden Membran verschlossen. Dadurch kann der Wasserdampf nur durch die Membran entweichen. Die Flasche wird nun in einen Klimaschrank gestellt, um die Temperatur und Luftfeuchte der Umgebung regulieren zu können. Aufgrund des Transports von Wasserdampf durch die Membran verringert sich die Masse des Testgefäßes. Über die gravimetrische Bestimmung des Massenverlustes  $\Delta m_w$ , nach einer definierten Zeit  $t_p$ , kann der Wasserdampf-Massenstrom  $\dot{m}_w$  quantifiziert werden (Gleichung 25):<sup>167</sup>

$$\dot{m}_w = \frac{\Delta m_w}{t_p} \quad 25$$

Als Kenngröße für den Wasserdampftransfer kann die Wasserdampftransmissionsrate *WTR* einer bestimmten Membran, bei definierten Messbedingungen, herangezogen werden. Die *WTR* berechnet sich als Quotient von  $\dot{m}_w$  und der Membranfläche  $A$  (Gleichung 26).<sup>26, 45</sup>

$$WTR = \frac{\dot{m}_w}{A} \quad 26$$

Beim *Cup-Test* (CT) können Fehler durch Konzentrationspolarisation und Absorptionseffekte auftreten. Zudem sind die Messbedingungen nur begrenzt mit der realen Anwendung in einem Membranbefeuchter vergleichbar. Insbesondere das Fehlen eines Luftstromes auf der Feedseite und der Permeatseite verringert die Aussagekraft der Ergebnisse des CT.<sup>26, 168-170</sup>

Deshalb werden für die Bestimmung der *WTR* oftmals genauere Messmethoden verwendet, welche auf die jeweiligen Bedingungen bei der Anwendung zugeschnitten sind. Es werden häufig dynamische Systeme eingesetzt. Hierfür werden die BM in Messzellen (Module) verbaut und die *WTR* in Testständen bestimmt. Bei der Messung wird ein feuchter Luftstrom auf der Feedseite und ein trockener Luftstrom auf der Permeatseite der Membran vorbeigeleitet. Durch die Überströmung der Membran im Querstrom wird der Polarisationskonzentration entgegengewirkt.<sup>26, 169, 170</sup> Während der Messung können definierte Volumenströme, Wasserdampfpartialdrücke, Messtemperaturen  $\vartheta_w$  und Messdauern  $t_w$  eingestellt werden.<sup>16, 152</sup>

Der Wasserdampf Volumenstrom durch die Membran  $\dot{V}_w$  kann über die Messung des Wasserdampfpartialdruckes auf der Permeatseite  $p_{perm}$ , dem Volumenstrom des Spülgases auf der Permeatseite  $\dot{V}_{sweep}$  und  $T$  mithilfe des molaren Volumens  $V_m$  und  $R$  berechnet werden:<sup>16</sup>

$$\dot{V}_w = \frac{\dot{V}_{sweep} \cdot p_{perm} \cdot V_m}{R \cdot T} \quad 27$$

Um den Wasserdampftransfer von Membranen besser vergleichen zu können wird anstatt der  $WTR$ , die Wasserdampfpermeanz  $J_w$  verwendet. Diese berücksichtigt über die Differenz des Wasserdampfpartialdruckes auf der Feed-Seite  $p_{feed}$  und der Permeat-Seite  $p_{perm}$ , die Triebkraft für den Wasserdampftransfer.  $J_w$  berechnet sich nach Gleichung 28 mit  $\dot{V}_w$ , der Membranfläche  $A$  und der Differenz von  $p_{feed}$  und  $p_{perm}$ .<sup>16, 17</sup>

$$J_w = \frac{\dot{V}_w}{A \cdot (p_{feed} - p_{perm})} \quad 28$$

Dennoch können Messungen an unterschiedlichen Testständen nicht fehlerfrei verglichen werden, denn die Geometrie der Messzellen und die Strömungsverhältnisse an der Oberfläche der Membran haben einen Einfluss auf  $J_w$ .<sup>26, 138, 152</sup>

## 3. Ziel und Hypothesen der Arbeit

### 3.1 Ziel der Arbeit

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und systematische Untersuchung von neuen Vernetzern für Polyvinylalkohol (PVA). Der Fokus liegt hierbei auf der Vernetzung von Polymer-Schichten. Als Anwendungsbeispiel sollen mit diesen Schichten Komposit-Membranen (KM) hergestellt und deren Funktion als Befeuchtermembranen (BM) getestet werden.

Als Vernetzungsmethoden wurden, basierend auf einer Literaturrecherche, die UV-Licht-initiierte Vernetzung über C,H-Insertion und die thermische Vernetzung in Anwesenheit starker Säuren ausgewählt (siehe Kapitel 2.2.1 und 2.2.2). Hierfür sollen Vernetzer mit passenden chemischen Eigenschaften ausgewählt oder synthetisiert werden. Es wird darauf abgezielt einstufige Synthesevorschriften für neuartige Vernetzer zu entwickeln. Zusätzlich soll die Konstitution des Vernetzers durch die Synthesebedingungen optimiert werden können.

Die chemische Reaktion von PVA mit den Vernetzern soll untersucht und bezüglich der Vernetzungsparameter optimiert werden. Hierfür werden Polymer-Netzwerke, Hydrogele, Polymer-Schichten und Hydrogel-Schichten hergestellt und untersucht. Die erhaltenen Erkenntnisse sollen die Auswahl geeigneter PVA/Vernetzer-Systeme und Vernetzungsparameter für die Herstellung von KM durch Beschichtung geeigneter Membransubstrate ermöglichen. Die Eignung für die Anwendung der KM als BM soll über die Charakterisierung des Transportes von Wasserdampf und Stickstoff durch die Membran untersucht werden.

Aus diesen Zielen ergeben sich konkrete wissenschaftliche Fragestellungen, welche zu Hypothesen aufgeschlüsselt werden. Die Ergebnisse zu den Hypothesen werden anschließend in Kapitel 4 dargelegt und diskutiert. Eine zusammenfassende Diskussion in Kapitel 5 überprüft den Wahrheitsgehalt aller Hypothesen, anhand der Ergebnisse dieser Arbeit. Abschließend werden in Kapitel 6 die Schlussfolgerungen der Arbeit dargelegt und in Kapitel 7 ein Ausblick auf weitergehende Problemstellungen mit potenziellen Lösungen erarbeitet.

### 3.2 Hypothesen

#### 3.2.1 Hypothese 1

In der angewandten Polymerforschung wurden zahlreiche Vernetzungsmethoden für PVA entwickelt und getestet (siehe Kapitel 2.2).<sup>40</sup> Die bekannten Vernetzer weisen jedoch eindeutige Nachteile auf. Oft müssen für die Reaktion zusätzliche Hilfsstoffe eingesetzt werden, es finden Nebenreaktionen statt, die Vernetzung ist ein mehrstufiger Prozess oder eine kovalente Anbindung von Schichten an die Oberfläche ist nur bei ausgewählten Substraten möglich. Alle genannten Punkte treffen, z. B., bei der Vernetzung von PVA mit Glutaraldehyd zu. Andererseits ist zum Zeitpunkt der

Ausfertigung dieser Arbeit kein Vernetzer für PVA bekannt, welcher keine der genannten Nachteile besitzt. In diesem Kontext wird die C,H-Insertion als passende Vernetzungsreaktion mit keinem dieser Nachteile beschrieben.<sup>43, 71, 84</sup> Bisher wurden C,H-Insertionsreaktionen noch nicht zur Vernetzung von PVA verwendet. Für andere Polymere wurde berichtet, dass zur UV-Licht initiierten Vernetzung über C,H-Insertion ein Diphenylmethanon-Rest in der Seitenkette des Polymers benötigt wird.<sup>70</sup> Deshalb wurde für die Entwicklung eines neuen Vernetzers für PVA basierend auf einer C,H-Insertion folgende Hypothese aufgestellt:

*Durch die polymeranaloge Umsetzung von Polyvinylalkohol (PVA) mit 4-Fluorbenzophenon kann ein neues Copolymer mit 4-Vinyloxydiphenylmethanone- und PVA-Wiederholeinheiten (PVA-BP) synthetisiert werden. Der Benzophenon-Modifikationsgrad  $\chi_{BP}$  kann über die Menge an eingesetztem 4-Fluorbenzophenon und die verwendete Base eingestellt werden. Eine zusätzliche Sulfonierung kann durch die in-situ Zugabe von 1,3-Propansulton erreicht werden. Diese verbessert die Wasserlöslichkeit des Copolymers. Ausgelöst durch UV-Strahlung fungieren PVA-BP und sulfoniertes PVA-BP (sPVA-BP) als Vernetzer, welche sich in einem einstufigen Verfahren, ohne Hilfsstoffe und ohne störende Nebenreaktionen selbst vernetzen. Durch Rotationsbeschichtung aus wässriger Lösung kann ein Film der Copolymere auf ein organisches Modellsubstrat aufgebracht, dieser mittels UV-Bestrahlung zu einer Hydrogel-Schicht vernetzt und kovalent verankert werden.*

Hierfür wurden Synthesevorschriften für die einstufige polymeranaloge Umsetzung von PVA mit 4-Fluorbenzophenon und 1,3-Propansulton entwickelt. Die Modifikationsgrade der hierdurch erhaltenen PVA-BP und sPVA-BP sollten durch die Reaktionsbedingungen eingestellt werden. Die Herstellung von Hydrogel-Schichten durch Vernetzung, sowie die kovalente Verankerung an eine organische Oberfläche, wurden über die Bestrahlung mit UV-Licht ausgelöst und durch die Bestimmung von Schichtdicken bei Waschversuchen und UV/VIS-Spektroskopie überprüft (siehe Kapitel 2.3.2). Die Ergebnisse der Untersuchungen an PVA-BP wurden als Teil einer Veröffentlichung in der *peer-reviewed* Fachzeitschrift *Polymer Chemistry* der *Royal Society of Chemistry* mit dem Titel „*Photo-crosslinking and surface-attachment of polyvinyl alcohol nanocoatings by C,H insertion to customize their swelling behavior and stability in polar media*“ veröffentlicht<sup>200</sup> und die Ergebnisse bezüglich sPVA-BP für die Veröffentlichung vorbereitet.

### 3.2.2 Hypothese 2

Eine vielversprechende Methode zur Herstellung von unlöslichen PVA-Beschichtungen ist die thermische Vernetzung in Anwesenheit von starken anorganischen Säuren.<sup>46, 58</sup> Nachteile dieser Methode sind Nebenreaktionen, insbesondere die Eliminierung der OH-Gruppen im PVA, die Volatilität der als Katalysator benötigten Schwefelsäure oder Salzsäure, und deren korrosive Wirkung gegenüber Metallen. Eine mögliche Alternative zu den anorganischen Säuren sind Sulfonsäuren. Bisher wurden jedoch nur Mischungen aus PVA und Sulfonsäure-haltigen Polymeren eingesetzt, keine niedermolekularen



Verbindungen wie z. B. *p*-Toluolsulfonsäure (TSA). Außerdem wurde noch nicht final aufgeklärt welche Bindungen bei der thermischen Vernetzung von PVA in Anwesenheit von Sulfonsäuren entstehen. Deshalb soll die säurekatalytische Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA untersucht und optimiert werden. Es wird folgendes postuliert:

*Bei der thermischen Behandlung von Polyvinylalkohol (PVA) zwischen 120 °C und 160 °C entsteht in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure (TSA) ein unlösliches Polymernetzwerk. Hierbei fungiert TSA als Katalysator für die intermolekulare Kondensationsreaktion von PVA. Aufgrund des höheren  $pK_a$ -Wertes von TSA im Vergleich zu Schwefelsäure, können Nebenreaktionen minimiert werden. Die TSA kann nach der Vernetzungsreaktion mit Natronlauge neutralisiert oder aus dem PVA-Netzwerk gewaschen werden, um einen stabilen Zustand bei 120 °C zu erreichen.*

Hierfür wurden Probenkörper aus einer Mischung von PVA mit TSA hergestellt, durch thermische Behandlung vernetzt und in Wasser zu einem Hydrogel gequollen. Die thermische und hydrolytische Stabilität der PVA-Netzwerke wurde mit thermogravimetrischer Analyse, Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie sowie Massenkonzanz und Quellgrad nach Auslagerung bei 120 °C in trockener und befeuchteter Luft, untersucht. Zur Aufklärung der Bindungsart im PVA-Netzwerk wurde ein Modellexperiment mit Isopropanol als Modellverbindung für PVA durchgeführt, welches eine Strukturaufklärung mittels <sup>1</sup>H-Kernspinresonanzspektroskopie erlaubt. Diese Studien wurden in der *peer-reviewed* Fachzeitschrift *Journal of Applied Polymer Science* als Teil des Artikels mit dem Titel „*Acid catalyzed cross-linking of polyvinyl alcohol for humidifier membranes*“ veröffentlicht.<sup>45</sup>

### 3.2.3 Hypothese 3

Die Vernetzung von PVA wird als geeignete Methode angesehen, um das Auflösen des Polymers in wässrigem Medium zu verhindern und das Quellen zu reduzieren.<sup>40</sup> Ein Maß für die relative Menge an unlöslichem PVA, in dem durch Vernetzen hergestellten Hydrogel, ist der Gel-Anteil *Y*. Die Menge an absorbierbarem Wasser wird häufig über die Bestimmung des Quellgrades im Gleichgewichtszustand (*EDS*, *eng.*: *equilibrium degree of swelling*) quantifiziert. Deshalb sollen *Y* und *EDS* von PVA-Hydrogelen und Hydrogel-Schichten hergestellt mit unterschiedlichen Vernetzern verglichen und der Einfluss der Vernetzungsparameter untersucht werden. Es wurde folgende Hypothese aufgestellt:

*Der Gel-Anteil  $Y$  von Polyvinylalkohol (PVA) Hydrogelen und Hydrogel-Schichten kann durch die Auswahl des Vernetzers und der Vernetzungsparameter maximiert werden. Bei thermischer Vernetzung in Anwesenheit von TSA steigt  $Y$  durch Erhöhung der Vernetzungstemperatur  $\vartheta_c$ , Vernetzungsdauer  $t_c$  und Massenanteil an TSA im PVA  $w_{TSA}$  an. Mithilfe eines statistischen Modells kann ein Ensemble an optimalen Vernetzungsparametern bezüglich einer Maximierung von  $Y$  ermittelt werden.  $Y$  von Hydrogel-Schichten, bestehend aus Benzophenon-modifiziertem PVA (PVA-BP) und sulfoniertem Benzophenon-modifiziertem PVA (sPVA-BP), erhöht sich bei steigender Bestrahlungsdauer  $t_{irr}$  und steigendem Benzophenon-Modifikationsgrad  $\chi_{BP}$ . Die*

experimentellen Daten können, durch Anpassung an ein Modell basierend auf der Perkolations-Theorie, die Abhängigkeit der Vernetzungsgeschwindigkeit von  $\chi_{BP}$  beschreiben. Der EDS verhält sich sowohl bei der thermischen Vernetzung als auch bei der Vernetzung durch Bestrahlung mit UV-Licht gegenteilig zu  $Y$ . Außerdem kann der EDS von PVA-BP und sPVA-BP über die Modifikationsgrade eingestellt werden. Umso höher der Sulfonierungsgrad  $\chi_s$  und umso geringer  $\chi_{BP}$ , desto größer wird der EDS.

Für die Überprüfung der Hypothese wurden PVA-Hydrogele und Hydrogel-Schichten mit unterschiedlichen Vernetzungsparametern hergestellt und deren  $Y$  und EDS untersucht. Bei der thermischen Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA wurden EDS und  $Y$  von flachen Probenkörpern gravimetrisch mittels eines statistischen Versuchsplanes ermittelt, anhand einer Varianzanalyse ausgewertet und mit der bekannten Vernetzung von PVA mit Schwefelsäure verglichen.  $w_{TSA}$  im Probenkörper wurde zwischen 5%, 10% und 15%,  $\vartheta_c$  zwischen 120 °C und 160°C und  $t_c$  zwischen 60 min und 90 min variiert. Diese Studie wurde in der *peer-reviewed* Fachzeitschrift *Journal of Applied Polymer Science* als Teil eines des Artikels mit dem Titel „*Acid catalyzed cross-linking of polyvinyl alcohol for humidifier membranes*“ veröffentlicht.<sup>45</sup>

$Y$  und EDS von dünnen PVA-BP und sPVA-BP Hydrogel-Schichten wurden volumetrisch über die ellipsometrische Bestimmung der Schichtdicken bei variierenden  $t_{irr}$  und Modifikationsgraden ermittelt. Die gemessenen  $Y$  wurden an ein Perkolations-Modell angepasst, wodurch Vernetzungsgeschwindigkeiten ermittelt werden konnten. Zusätzlich wurde die photochemisch-initiierte Vernetzungsreaktion, anhand der UV-Absorption der Diphenylmethanon-Reste, mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse der Studie an PVA-BP sind als Teil einer Veröffentlichung in der *peer-reviewed* Fachzeitschrift *Polymer Chemistry* der *Royal Society of Chemistry* mit dem Titel „*Photo-crosslinking and surface-attachment of polyvinyl alcohol nanocoatings by C,H insertion to customize their swelling behavior and stability in polar media*“ veröffentlicht<sup>200</sup> und die Ergebnisse der Studie an sPVA-BP für die Veröffentlichung vorbereitet.

#### 3.2.4 Hypothese 4

Membranen zur Befeuchtung von Luft (BM) sind gut permeabel für Wasserdampf und schlecht permeabel für Luft. Eine Art von gängigen BM sind Komposit-Membranen (KM) (siehe Kapitel 2.4.1.1). Diese bestehen aus einem porösen Membransubstrat und einer semipermeablen Schicht.<sup>18, 45, 151, 152</sup> Vernetzte PVA-Schichten besitzen die benötigte Semipermeabilität und werden deshalb für BM genutzt.<sup>26</sup> Die Permeabilität der Schichten wird maßgeblich beeinflusst durch ihre Quellbarkeit mit Wasserdampf (siehe Kapitel 2.4.1.4).<sup>90, 165, 166</sup> Aus diesen Beobachtungen ergibt sich Hypothese 4 wie folgt:

*Durch die Beschichtung poröser Membransubstrate aus Polyethylen, Polypropylen und Polyvinylidenfluorid mit einer wässrigen Lösung bestehend aus Polyvinylalkohol (PVA) und Vernetzer, sowie anschließender Vernetzung, kann eine Komposit-Membran (KM) hergestellt werden. Diese KM ist durchlässig für Wasserdampf, wirkt jedoch als Barriere gegenüber Stickstoff und kann deshalb als Befeuchtermembran (BM) bezeichnet werden.*

*Über die Auswahl des Vernetzers, Auswahl der Modifikationsgrade  $\chi_{BP}$  und  $\chi_S$  und Anpassung der Vernetzungsparameter  $\mathcal{D}_c$ ,  $c_{TSA}$ ,  $t_c$  und  $t_{irr}$ , kann die Wasserdampfdurchlässigkeit der BM optimiert werden. Die BM ist auch nach Beanspruchung mit feuchter Luft bei 70 °C, 80 °C, 90 °C und 120 °C dicht gegenüber Stickstoff.*

Durch Beschichtung und anschließende Vernetzung wurden semipermeable PVA-Hydrogel-Schichten auf Membransubstrate aufgebracht und somit KM hergestellt. Für die Auswahl der PVA/Vernetzer-Systeme und Vernetzungsparameter wurden die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zu den Vernetzungsreaktionen und der Stabilität der PVA-Netzwerke angewendet (Hypothese 1, Hypothese 2 und Hypothese 3). Die Ausbildung einer dichten Schicht wurde durch Rasterelektronenmikroskopie und Messung der Stickstoffpermeanz überprüft. Außerdem wurde die Wasserdampfdurchlässigkeit der KM über einen *Cup-Test* und Messungen am Wasserdampftransmissions-Teststand des Fraunhofer IGB bestimmt. Membranen mit TSA vernetzen PVA-Schichten wurden in der *peer-reviewed* Fachzeitschrift *Journal of Applied Polymer Science* als Teil des Artikels mit dem Titel „*Acid catalyzed cross-linking of polyvinyl alcohol for humidifier membranes*“ veröffentlicht<sup>45</sup>. Die Ergebnisse zu Membranen mit sPVA-BP-Schichten wurden in einem Manuskript für die Veröffentlichung vorbereitet.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden mittels Manuskripten dargelegt und diskutiert. Die verwendeten Materialien und Methoden sind ebenfalls auf diese Weise dargestellt. Die Manuskripte sind in *peer-reviewed* Fachzeitschriften veröffentlicht oder für die Veröffentlichung vorbereitet. Das Layout der Manuskripte ist an diese Abhandlung angepasst, der Inhalt wurde nicht verändert.

Zusätzlich werden die vorgestellten Hypothesen in Kapitel 5 zusammenfassend diskutiert und bewertet.

### 4.1 Säurekatalysierte Vernetzung von Polyvinylalkohol für Befeuchtermembranen

Die Ergebnisse und Diskussion zu Hypothese 2 sowie Teile von Hypothese 3 und Hypothese 4 sind in diesem Abschnitt 4.1 dargelegt. Der Abschnitt entspricht dem bereits in der *peer-reviewed* Fachzeitschrift *Journal of Applied Polymer Science* veröffentlichten Fachartikel *Acid Catalyzed Cross-linking of Polyvinyl Alcohol for Humidifier Membranes*. Michele, A.; Paschkowski, P.; Hanel, C.; Tovar, G. E. M.; Schiestel, T.; Southan, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139* (6), 51606. <https://doi.org/10.1002/app.51606>. Zusätzlich werden die hier dargestellten Ergebnisse gemeinsam mit allen in anderen Abschnitten dargelegten Ergebnisse in Kapitel 5 diskutiert.

#### 4.1.1 Erklärung meiner selbstständigen Leistung

Die Studie wurde zum größten Teil von mir eigenständig konzipiert. Ihre wissenschaftliche Methodik wurde von mir ausgearbeitet. Außerdem habe ich den größten Teil der praktischen Arbeiten durchgeführt. Lediglich die Herstellung der Hohlfaser-Membranen sowie ihre Charakterisierung wurden von P. Paschkowski, C. Händel und Dr. T. Schiestel vorgenommen. Alle erhobenen Daten wurden von mir ausgewertet und zum größten Teil interpretiert. Der Original-Entwurf des Manuskriptes wurde von mir konzipiert und geschrieben. Die Änderungsvorschläge der Co-Autoren wurden von mir harmonisiert und eingearbeitet.

#### **4.1.2 Acid Catalyzed Cross-linking of Polyvinyl Alcohol for Humidifier Membranes**

*Andre Michele, Patrick Paschkowski, Christopher Hänel, Günter E. M. Tovar, Thomas Schiestel, Alexander Southan\**

A. Michele, Prof. Dr. G. E. M. Tovar, Dr. A. Southan

Institute of Interfacial Process Engineering and Plasma Technology IGVP, University of Stuttgart, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart, Germany. Tel: +49 711 68568162; E-mail: alexander.southan@igvp.uni-stuttgart.de.

P. Paschkowski, C. Hänel, Prof. Dr. G. E. M. Tovar, Dr. T. Schiestel

Fraunhofer Institute for Interfacial Engineering and Biotechnology IGB, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart, Germany.

Published in the peer-reviewed Journal of Applied Polymer Science

Publisher: Wiley Periodicals, LLC.

<https://doi.org/10.1002/app.51606>

Volume: 139, Issue: 6, Page: 51606

Published online: September 2021

©2022 Wiley Periodicals, LLC.

#### 4.1.2.1 Abstract

Polyvinyl alcohol (PVA) is a hydrophilic polymer well known for good film forming properties, high water vapor permeance  $J_w$  and low nitrogen permeance. However, depending on molar mass and temperature, PVA swells strongly in water until complete dissolution. This behavior affects the usability of PVA in aqueous environments and makes cross-linking necessary if higher structural integrity is envisaged. In this work, PVA networks are formed by thermal cross-linking in the presence of *p*-toluenesulfonic acid (TSA) and investigated in a design of experiments approach. Experimental parameters are the cross-linking period  $t_c$ , temperature  $\vartheta$  and the TSA mass fraction  $w_{TSA}$ . Cross-linking is found to proceed via ether bond formation at all reaction conditions. Degradation is promoted especially by a combination of high  $w_{TSA}$ ,  $t_c$  and  $\vartheta$ . Thermal stability of the networks after preparation is strongly improved by neutralizing residual TSA. Humidification membranes with a  $J_w$  of  $6423 \text{ GPU} \pm 63.0 \text{ GPU}$  are fabricated by coating PVA on polyvinylidene fluoride hollow fibers and cross-linking with TSA. Summarizing, the present study contributes to a clearer insight into the cross-linking of PVA in presence of TSA, the thermal stability of the resulting networks and the applicability as selective membrane layers for water vapor transfer.

#### 4.1.2.2 Introduction

Polyvinyl alcohol (PVA) is a widely used polymer for many applications, *e.g.*, humidity sensors,<sup>171</sup> adsorption of dyes,<sup>5</sup> hydrogel scaffolds for tissue engineering,<sup>172</sup> drug delivery systems,<sup>6</sup> and semipermeable membranes for filtration in water treatment<sup>10, 11, 21</sup> or the humidification of air.<sup>16, 19</sup> It is a hydrophilic polymer that shows good anti fouling properties,<sup>9</sup> film forming properties which allow the deposition of thin films,<sup>14</sup> temperature stability up to  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>22</sup> and good water vapor and selectivity against nitrogen.<sup>26</sup> Moreover, PVA swells in water until it dissolves completely. To overcome this disadvantage, cross-linking of PVA is necessary before it can be used in aqueous environments. Cross-linking decreases the equilibrium degree of swelling (*EDS*) and prevents complete dissolution of the polymer.<sup>40</sup>

Numerous cross-linking methods for PVA are described in the literature. They can be divided into two categories, physical cross-linking, and chemical cross-linking. Physical cross-linking is based on, *e.g.*, molecular entanglements, physical interactions like hydrogen bonds, or ordered crystalline areas. Physical PVA networks can be prepared, *e.g.*, via a freeze-thaw method<sup>49</sup> or heat treatment.<sup>24, 50</sup> However, crystallinity is undesirable for membrane applications as it lowers the free volume necessary for the diffusion of permeants.<sup>49, 55</sup>

Chemically cross-linked PVA is linked together via covalent bonds. Therefore, no crystallinity is needed to reach insolubility. The most prominent chemical cross-linker for PVA is the bifunctional glutaraldehyde. Disadvantages of this method are the two-step process, the need for corrosive HCl as catalyst, high immersion times to reach low degrees of swelling, and the toxicity and carcinogenicity of glutaraldehyde.<sup>16, 23, 40, 57</sup>

Another possibility of chemically cross-linking PVA is thermal treatment in the presence of acids, *e.g.*, sulfuric acid, hydrochloric acid, and sulfonic acids. Immelman *et al.*<sup>46</sup> stated that thermal treatment of PVA at 100 °C to 125 °C in the presence of sulfuric acid induces ether-bond formation between the PVA chains. Simultaneously, hydroxyl groups of the PVA were eliminated and conjugated double-bonds were formed in the chain, which made the polymer turn black. The mechanisms of these reactions are stated to be similar to those of low molecular alcohols. Hence, a higher temperature favors the elimination (E<sub>1</sub>) over ether-bond formation via nucleophilic substitution.<sup>60</sup> However, an insolubilization of PVA in water may be achieved by both reactions. Drechsel and Görlich<sup>58</sup> showed that the presence of strong acids like sulfuric acid and hydrochloric acid enabled dehydration of PVA at 80 °C, 100 °C and 120 °C. Since the hydrophilicity of PVA is crucial for many applications, unintended elimination of hydroxyl groups is disadvantageous and should be avoided while cross-linking. Xu *et al.*<sup>66</sup> esterified PVA with sulfuric acid. The sulfated PVA (sPVA) was thermally cross-linked at 120 °C for 3 h. They stated that this occurs due to the self-cross-linking between the monoester of the sulfuric acid and the hydroxyl groups of PVA. The thermal stability of membranes decreased with increasing sPVA content. Choudhury *et al.*<sup>65</sup> synthesized the statistical copolymer poly(vinyl alcohol-*co*-styrenesulfonic acid) via free radical polymerization. They stated that the polymer could be used for water purification or fuel cell membranes because of its good cross-linking ability, film forming characteristics, hydrophilicity, water-retaining capacity at higher temperature and proton conducting sites. But changing the acid from sulfuric acid to a sulfonic acid adds the option of sulfonic ester bonds, which are more labile to hydrolysis in presence of water than ether bonds.<sup>61, 62</sup> Saito<sup>63</sup> *et al.* casted a solution of PVA and poly(styrenesulfonic acid) (PSSA) on a flat poly(methyl methacrylate) plate and dried it at 25 °C for 7 days. These membranes were annealed at 140 °C or 180 °C under vacuum for 40 min to decrease the degree of hydration. Koyama *et al.*<sup>64</sup> prepared reverse osmosis membranes by casting a solution of PVA and PSSA and heat cured at 120 °C for 2 h. They stated that the membrane was cross-linked by the formation of R-O-SO<sub>2</sub>-R bonds and intermolecular dehydration of PVA. These bonds were not formed in presence of the sodium salt of PSSA (NaPSSA) which stresses the important role of the acidic proton for cross-linking PVA in presence of a sulfonic acid with heat. It was not stated to which degree the insolubility of the network relates to intermolecular dehydration of PVA or the formation of cross-links between PVA and PSSA.

Since the stability of the networks against hydrolysis in water relates to the kind of bonds formed between the PVA polymer chains, a study on the cross-linking mechanism should be executed. Moreover, it is crucial to monitor the cross-linking progress depending on the cross-linking parameters to receive a PVA network with the desired insolubility and swelling properties in water, whilst minimizing the progress of side reactions and process duration. We hypothesize that *p*-toluenesulfonic acid (TSA), a low molecular weight compound, may be capable of cross-linking polyvinyl alcohol (PVA) by catalyzing the intermolecular condensation reaction of the alcoholic hydroxyl groups via the acidic

proton, analogous to sulfuric acid and other sulfonic acids, *e.g.*, PSSA. TSA has not been used for this purpose so far. An advantage of TSA compared to sulfuric acid could be its higher  $pK_a$  value (-8.3 compared to -6.57)<sup>173, 174</sup>, thus mitigating side reactions, especially elimination reactions. Additionally, TSA is less volatile and corrosive than sulfuric acid, making its use in fabrication processes more likely.<sup>175</sup> TSA cannot entangle into the cross-linked PVA network like PSSA. Therefore, it might be possible to neutralize the TSA after cross-linking, which makes it suitable for investigations of the cross-linking progress and the thermal stability of PVA networks cross-linked in presence of a sulfonic acid.

Therefore, in this contribution PVA was heat-treated in presence of TSA to obtain insoluble polymer networks. The influence of the temperature ( $\vartheta$ ), treatment period ( $t_c$ ) and TSA mass fraction ( $w_{TSA}$ ) on cross-linking were monitored in a design of experiments approach by measuring the gel content ( $Y$ ) and equilibrium degree of swelling ( $EDS$ ). Furthermore, it was attempted to clarify the chemical reaction responsible for cross-linking. The thermal stability of the received PVA networks was examined via thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, as well as the heat treatment gel content  $Y_h$  and  $EDS$  at 120 °C in dry and excess humidified air for 7 days. The applicability of the cross-linked PVA as a selective layer in a composite humidification membrane was demonstrated by dip coating thin PVA films on polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibers. The films were heat cross-linked in presence of TSA to create stable membranes with good water vapor permeance and high selectivity against nitrogen.

#### 4.1.2.3 Experimental section

##### Materials

Polyvinyl alcohol (PVA, Mowiol 6-98,  $M_w$  47,000, 98 % hydrolyzed), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (TSA, 98 %), sodium hydroxide (NaOH, 98 %), and chloroform-*d* ( $CDCl_3$ , 99.8 %) were purchased from Sigma-Aldrich (Munich, Germany). Silica gel 60 (0.06 – 0.2 mm) and *N*-ethyl-2-pyrrolidone (NEP, 99.8%) were purchased from Carl Roth (Karlsruhe, Germany) and 2-propanol (99 %) from Fisher Scientific (Schwerte, Germany). Polyvinylidene fluoride (PVDF, KF1550) was kindly provided from Kureha (Japan) and polyvinylpyrrolidone (PVP, Kollidon KF17PF) from BASF (Ludwigshafen, Germany). The above-mentioned materials were used as received. Argon N50 was purchased from Air Liquide (Düsseldorf, Germany) and dried by passing through an Agilent (Waldbronn, Germany) “Gas Clean Moisture” filter prior to use.

##### Preparation of cross-linked PVA networks

PVA networks were prepared by a solvent casting method. For this purpose, hydrogel precursor solutions with a PVA concentration of  $c_{PVA} = 176 \text{ g L}^{-1}$  and a TSA mass fraction of  $w_{TSA} = 5 \%$ ,  $10 \%$ , and  $15 \%$  relative to the PVA mass were prepared in water as follows. 3.529 g PVA were dissolved in 17 mL demineralized water (electrical conductivity  $G = 0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) at 80 °C. 0.176 g (0.012 eq.,  $w_{TSA} = 5 \%$ ), 0.353 g (0.023 eq.,  $w_{TSA} = 10 \%$ ) or 0.529 g (0.035 eq.,  $w_{TSA} = 15 \%$ ) TSA were dissolved in 3 mL demineralized water, respectively. Each TSA solution was added to a separate PVA



solution and stirred for 30 minutes while letting the mixture cool down to room temperature. The solutions were poured into polystyrene petri dishes and dried for 12 h at 40 °C and ambient pressure in a furnace (VDL 53 or ED 240, Binder, Germany), followed by 12 h at 40 °C under reduced pressure (40 mbar) in a vacuum furnace (VDL 115, Binder, Germany). Transparent specimens composed of PVA with TSA mass fractions  $w_{\text{TSA}}$  of 5 %, 10 %, and 15 % were formed. These specimens were weighed for their initial mass  $m_0$  and cross-linked at various temperatures  $\vartheta$  for various periods  $t_c$  in the above-mentioned furnaces.  $\vartheta$  and  $t_c$  were set to 120 °C, 140 °C and 160 °C as well as 60 min, 75 min, and 90 min, respectively. The cross-linked PVA networks were washed with aqueous NaOH solution (0.05 mol L<sup>-1</sup>) for 3 h at 90 °C followed by washing with water for 12 h at 90 °C. The so formed hydrogels were weighed for their swollen mass  $m_w$ , at room temperature, dried for 12 h at 40 °C under reduced pressure (40 mbar) and weighed again for their dry mass  $m_d$ .

Samples will be named by their preparation parameters as follows. A PVA network cross-linked with  $w_{\text{TSA}} = 5\%$  at 120 °C for 60 min which was washed with sodium hydroxide solution and water and dried afterwards, will be referred to as PT-5-120-60-s. The same network which was washed with water only will be named PT-5-120-60-w and without any washing step PT-5-120-60. Gel contents  $Y$  and equilibrium degrees of swelling  $EDS$  were calculated as follows:

$$Y = \frac{m_d}{m_0} \quad 29$$

$$EDS = \frac{m_w}{m_d} \quad 30$$

### Design of experiments and statistics

We followed a two-level full factorial design ( $2^3$ ) with an added center point to investigate the cross-linking reaction of PVA in the presence of TSA. Thus, the experimental design has two levels for each of the three parameters  $\vartheta$ ,  $t_c$  and  $w_{\text{TSA}}$ , which are equal to the border values of the parameter space. The tested parameter values are shown in Table 1 together with their transformation to coded parameter values (see Table S1 in the supporting information for a list of all parameter combinations tested). The dimensionless coded values were obtained by setting the lower parameter values to -1, the center point to 0 and the higher parameter values to 1. All experiments with parameter combinations with high and low parameter values were performed in triplicates, the center point was measured 12 times.

Table 1: Actual parameter values used for investigation of PVA cross-linking with TSA together with their coded values used for data analysis.

$\vartheta$	120 °C	140 °C	160 °C
$t_c$	60 min	75 min	90 min
$w_{TSA}$	5%	10%	15%
<b>Coded values</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>

Data was analyzed with the software DesignExpert 12 (Stat-Ease). A full linear model was used to describe the experimentally determined responses  $Res$ :

$$Res = r_0 + a_{\vartheta} \cdot \vartheta + a_t \cdot t_c + a_{TSA} \cdot w_{TSA} + b_{\vartheta,t} \cdot \vartheta \cdot t_c + b_{\vartheta,TSA} \cdot \vartheta \cdot w_{TSA} + b_{t,TSA} \cdot t_c \cdot w_{TSA} + c_{\vartheta,t,TSA} \cdot \vartheta \cdot t_c \cdot w_{TSA} \quad 31$$

Here,  $a_{\vartheta}$ ,  $a_t$ ,  $a_{TSA}$ ,  $b_{\vartheta,t}$ ,  $b_{\vartheta,TSA}$ ,  $b_{t,TSA}$  and  $c_{\vartheta,t,TSA}$  are regression coefficients, the regression was performed both with coded as well as actual parameter values. Statistical significance of the model terms was determined by analysis of variance (ANOVA), and non-significant model terms with p-values greater than 0.05 were excluded. Analyzed responses were  $Y$  and  $EDS$ . For the  $EDS$ , the data was transformed with an inverse square root  $EDS' = (\sqrt{EDS})^{-1}$  to compensate the curvature.

All errors shown are standard deviations of the measured values, including the thermal stability experiments, water transfer measurements and nitrogen permeances. The errors of the selectivity's of the membranes  $\Delta Q_{WN}$  were calculated via propagation of uncertainty (Equation S1 in supporting information).

### Measurement of the decomposition temperatures of PVA networks

PVA networks were prepared as described above with  $\vartheta$  at 120 °C and a  $t_c$  of 60 min. Then thermogravimetric analysis (TGA) was performed with an “STA 449 F3 Jupiter” (Netzsch, Germany) in ceramic  $Al_2O_3$  pans. For TGA, samples were cut into pieces and  $20 \pm 2$  mg of those were weighed into ceramic  $Al_2O_3$  pans without lid. The TGA scans were executed with a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$  in the range of 35-600 °C under synthetic air (80 %  $N_2$ , 20 %  $O_2$ ). Crude PVA “Mowiol 6-98” was measured in the same conditions. The temperature of the onset of the mass loss was determined via the software “Origin” (Version 2019b; OriginLab Corporation; Northampton, USA) and used as decomposition temperature  $\vartheta_d$ .

### Thermal stability test for PVA networks

PVA networks were prepared according to the procedure above with  $\vartheta$  at 120 °C and a  $t_c$  of 60 min and weighed for their dry mass  $m_d$ . The samples were divided in half and one half was placed in a furnace (VDL 53, Binder, Germany). To observe the influence of relative humidity on the thermal stability, the other half was placed in a pressure cooker (P2530738 Secure 5 Neo V2, Tefal, France) which was partly filled with water. The

specimens were not in direct contact with the liquid water. The treatment in dry and wet atmosphere was performed at 120 °C with heat treatment periods  $t_h$  of 3 h, 12 h, 24 h, 48 h, and 168 h, respectively. For each  $t_h$  a separate network was fabricated. After the treatment, unbound polymer was removed from the PVA networks by extraction with water at 90 °C for 12 h and the samples were dried for 12 h at 40 °C under reduced pressure (40 mbar). Then the networks were weighed again for their dry mass  $m_{d2}$ . The ratio of the gel content after the stability test  $Y_2$  and  $Y$  was calculated resulting in the heat treatment gel content  $Y_h$ .

$$Y_2 = \frac{m_{d2}}{m_0} \quad 32$$

$$Y_h = \frac{Y_2}{Y} = \frac{m_{d2}}{m_d} \quad 33$$

*EDS*, as well as attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR FT-IR) spectra of the networks were measured before and after heat treatment. The FT-IR spectra were recorded on a “Vertex70” spectrometer (Bruker; Ettlingen, Germany) using a diamond ATR crystal. The FT-IR measurements were executed in the range of 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . The baseline of the spectra was corrected with the software OPUS (Bruker). The spectra were then normalized to the CH-stretch vibration at 2900-3000  $\text{cm}^{-1}$  in order to account for the different number of absorbing molecules.

### Model reaction of 2-propanol with p-toluenesulfonic acid

As a model compound for PVA, 2-propanol was used to investigate the chemical reactions of a secondary alcohol in the presence of TSA. 2-propanol was reacted with TSA for different reaction periods with varying stoichiometric ratios of 2-propanol, TSA, and silica gel (as a drying agent to remove water formed by the reaction) in a pressure reactor (tinyclave steel, Büchi, Switzerland). As an example, a reaction of a tenfold molar excess of 2-propanol relative to TSA is described, all other reactions were performed similarly with different amounts. 1.24 g (6.5 mmol, 0.1 eq) *p*-toluenesulfonic acid was dissolved in 3.9 g 2-propanol (65 mmol, 5 mL, 1.0 eq) in a pressure reactor, and 0.26 g silica gel 60 (pore diameter 0.06 – 0.2 mm) were added while stirring the solution. The reactor was flushed with Argon, sealed and then heated with an oil bath until the overpressure in the reactor reached 2.5 bar, which is approximately the vapor pressure of 2-propanol at 120°C.<sup>176, 177</sup> 2.5 bar overpressure were reached with an oil bath temperature of 140 °C. The temperature was kept constant for 1 h (reaction period). To terminate the reaction, the pressure reactor was cooled down to room temperature with a water bath and opened. The solution was filtered to separate the silica gel and the filtrate was analyzed via <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy (Avance 500, Bruker, Germany) without further purification (spectra in Figure S1, supporting information).

<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $\delta$ ): 1.10 (d,  $J = 6.1$  Hz, 12 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-O-CH-(CH}_3)_2$ ), 1.16 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6 H,  $\text{HO-CH-(CH}_3)_2$ ), 2.32 (s, 3 H,  $\text{Ar-CH}_3$ ), 3.62 (st,  $J = 12.2$  Hz, 2 H,  $\text{HC-O-CH}$ ), 4.0 (st,  $J = 12.3$  Hz, 1 H,  $\text{HO-CH}$ ), 5.54 (s, 1 H,  $\text{SO}_3\text{H/H}_3\text{O}^+$ ), 7.15 (d,  $J$

= 8.0 Hz, 2 H, Ar-**H** *meta* to SO<sub>3</sub>H), 7.26 (s, CDCl<sub>3</sub>/CHCl<sub>3</sub>) 7.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ar-**H** *ortho* to SO<sub>3</sub>H).

The molar fraction  $\chi$  and the amount  $n_{\text{Ether}}$  of diisopropyl ether relative to the starting amount  $n_{\text{TSA}}$  of TSA using the starting amount  $n_0$  of 2-propanol were calculated with equations 34 and 35, respectively (for results see Table S2 in the supporting information).

$$\chi = \frac{\frac{1}{2} \int \text{diisopropyletherHC-O-CH}}{\int \text{isopropanol HO-CH} + \frac{1}{2} \int \text{diisopropyletherHC-O-CH}} \quad 34$$

$$\frac{n_{\text{Ether}}}{n_{\text{TSA}}} = \frac{\chi}{\chi + 1} \cdot \frac{n_0}{n_{\text{TSA}}} \quad 35$$

The ratio specified by equation 35 can be understood as average number of reactions one molecule of TSA is participating in.

### **Fabrication and coating of membranes**

Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibers were fabricated through nonsolvent-induced phase separation (NIPS) and coated via a continuous dip coating process. The procedure was described in detail in a previous work.<sup>16</sup> In short, 45 g PVDF and 45 g PVP were dissolved in 210 g of NEP. The solution was spun through a spinneret (Central fluid: 75% NEP/25% DI-water v/v) with an outer diameter  $d_o=1.0$  mm and an inner diameter  $d_i=0.5$  mm into a coagulation bath (DI-water). The resulting hollow fiber (HF) membranes ( $d_o=2.0$  mm,  $d_i=1.57$  mm) had a nitrogen permeance of more than  $100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . To reduce the nitrogen permeance, the HF were coated with an aqueous solution of  $w_{\text{PVA}} = 5\%$  and  $w_{\text{TSA}} = 10\%$  relative to the PVA. A dip-coating process was used in a roll-to-roll device with a coating velocity of  $1 \text{ m min}^{-1}$ .<sup>16</sup> The thin PVA layers were cross-linked via heat treatment at  $\vartheta = 120^\circ\text{C}$  with  $t_c$  of 60 min, 75 min 90 min, 120 min and 180 min. The fibers were washed as described for the PVA networks above.

### **Determination of the water vapor and nitrogen permeance**

Pure nitrogen permeance  $J_N$  was measured as a mean value for the gas leakage before and after the water transfer measurement (WTR-M). An ‘‘ADM’’ flowmeter (Agilent Technologies, Germany) was used which measures gas flows volumetrically. All flowmeters and mass flow controllers were calibrated for normal temperature and pressure (NTP, 273.15 K and 1 atm) to respect the dependence of the gas volume on the measurement conditions. In this work, NTP is indicated by a subscript ‘‘n’’ in the symbol and unit, *i.e.*, the normal air flow  $\dot{V}_n$  and the normal nitrogen flow  $\dot{V}_{nN}$ , both with the unit  $\text{L}_n \text{ h}^{-1}$ .

For the measurement of  $J_N$ , nitrogen was applied at 0.5 bar, 1 bar, 1.5 bar and 2 bar inside the hollow fiber and the gas flow on the outside was measured using the flowmeter. Dividing the resulting  $\dot{V}_{nN}$  through the membrane surface area  $A$  and the applied pressure values  $\Delta p$  yields  $J_N$ :<sup>16</sup>

$$J_N = \frac{\dot{V}_{nN}}{A \cdot \Delta p} \quad 36$$

A two factorial ANOVA with Bonferroni correction (significance level  $\alpha = 0.05$ ) was applied to assess if  $t_c$  and the WTR-M had a significant influence on  $J_N$ . The water vapor flux was determined with a setup already described in a previous work.<sup>16</sup> Two air flows are passed in counter-flow over the membrane. While the air flow through the hollow fiber inside is dry, the flow on the outside of the membrane previously passes through a washing flask with water to humidify the gas. Two sensors measure temperature and relative humidity  $RH$ , one for the humid air influent flow, later referred to as “wet in”. The other sensor measured the outlet flow of the dry side, so-called “dry out”. The whole setup is built into a cabinet, so the measurement can be undertaken at different measurement temperatures  $\vartheta_P$ . In this work,  $\vartheta_P$  was adjusted between 60 °C and 90 °C.  $\dot{V}_n$  was set between 20 mL<sub>n</sub> min<sup>-1</sup> and 200 mL<sub>n</sub> min<sup>-1</sup> on both sides of the membrane using mass flow controllers (Bronkhorst, Germany). The mass related water vapor flow rate  $\dot{m}_w$  was then calculated with the relative humidity of the dry out stream. Dividing  $\dot{m}_w$  by the membrane area  $A$  yields the water transfer rate  $WTR$ :

$$WTR = \frac{\dot{m}_w}{A} \quad 28$$

The water vapor permeance  $J_w$  was calculated assuming an ideal gas behavior via the following equation:<sup>16, 17</sup>

$$J_w = \frac{\dot{V}_{nw}}{A \cdot (p_{feed} - p_{perm})} \quad 26$$

Here,  $p_{feed}$  is the water vapor partial pressure on the feed side and  $p_{perm}$  on the permeate side, and  $\dot{V}_{nw}$  the volume related water vapor flow rate. The transformation of Equation 8 to calculate  $J_w$  with the  $WTR$  and the derivation of unit converting factors for  $J_w$  and  $J_N$  to gas permeation units GPU are given in section 5 in the supporting information. The ratio of water vapor permeance against nitrogen permeance  $Q_{wN}$  was calculated with equation 37.

$$Q_{wN} = \frac{J_w}{J_N} \quad 37$$

$J_N$  was always calculated using the value measured at  $\vartheta_P = 25$  °C with dry nitrogen, while  $J_w$  was calculated using  $\dot{m}_w$  values determined at  $\vartheta_P$  between 60 °C and 90 °C with humidified air.

#### 4.1.2.4 Results and Discussion

##### **Cross-linking of polyvinyl alcohol in presence of *p*-toluenesulfonic acid**

The aim of the cross-linking process is the preparation of an insoluble network of covalently cross-linked PVA chains which is still hydrophilic and able to swell in water, resulting in hydrogels. A good way of measuring the percentage of cross-linked material is the determination of the gel content  $Y$  (equation 29), which corresponds to the fraction

of starting polymer that became insoluble during treatment. The hydrophilicity and free volume is correlated to the equilibrium degree of swelling  $EDS$ , which corresponds to the amount of water a hydrogel can absorb (equation 30). To optimize  $Y$  and  $EDS$ , the best operation point for cross-linking was examined by a design of experiment approach varying the cross-linking temperature  $\vartheta$ , cross-linking period  $t_c$  and TSA weight fraction  $w_{TSA}$ .

In order to define the parameter borders for the experimental design, preliminary experiments showed that at  $\vartheta$  of 100 °C, no insoluble material was formed at  $w_{TSA}$  between 5% and 15% by applying  $t_c$  up to 120 min. Furthermore, no intact hydrogels were received from experiments made with cross-linking periods below 60 min. Insoluble PVA networks were obtained at all combinations of  $\vartheta$  values of 120 °C and 160 °C,  $t_c$  values of 60 min and 90 min and  $w_{TSA}$  values of 5% and 15%. Therefore, these parameter values were used as borders for the parameter space covered by the model resulting from the experimental design. The experimentally determined values for  $Y$  and  $EDS$  are shown in Figure 1 and Figure 2, respectively.

In a first step, the experimental data was analyzed for statistically significant effects by analysis of variance. Both resulting models ( $Y$  and  $EDS'$ ) are significant in terms of statistical measures with p-values  $< 10^{-4}$ . The p-values for all cross-linking and interaction parameters are listed in Table 2. In the model for  $Y$ , all interaction terms were significant as well as the cross-linking parameters  $\vartheta$  and  $t_c$ . The p-value for  $w_{TSA}$  was 0.445 and  $w_{TSA}$  can therefore be considered to not have a significant effect on  $Y$ . However,  $w_{TSA}$  was included into the model in order to maintain hierarchy. In the  $EDS'$  model, all cross-linking parameters were significant as well as the interaction terms  $\vartheta \cdot t_c$  and  $\vartheta \cdot w_{TSA}$ . The interaction term  $t_c \cdot w_{TSA}$  and the three-factor interaction term were excluded from the model due to p-values  $\gg 0.05$ . The  $\vartheta \cdot w_{TSA}$  term has a p-value of 0.0775 and is therefore exceeding the 0.05 significance level threshold. The parameter was nonetheless incorporated into the model, as the p-value was only slightly higher than the threshold value and the effect on the  $EDS'$  was reasonably high. The lack of fit for the  $EDS'$  model was not significant with a p-value of 0.252, whereas for  $Y$  there was no degree of freedom left to check the significance of the lack of fit.

Table 2: p-values for the cross-linking parameters temperature  $\vartheta$ , period  $t_c$  and weight fraction  $w_{TSA}$  of TSA, as well as p-values for the two factor interaction parameters  $\vartheta \cdot t_c$ ,  $\vartheta \cdot w_{TSA}$ ,  $t_c \cdot w_{TSA}$  and the three-factor interaction parameter  $\vartheta \cdot t_c \cdot w_{TSA}$ . The interaction parameters  $t_c \cdot w_{TSA}$  and  $\vartheta \cdot t_c \cdot w_{TSA}$  were excluded in the  $EDS$  model due to p-values  $> 0.05$ . The cross-linking parameter  $w_{TSA}$  was included into the  $Y$  model despite its high p-value in order to maintain a hierarchical model.

<i>Model</i>	$\vartheta$	$t_c$	$w_{TSA}$	$\vartheta \cdot t_c$	$\vartheta \cdot w_{TSA}$	$t_c \cdot w_{TSA}$	$\vartheta \cdot t_c \cdot w_{TSA}$
<b><i>Y</i></b>	$<10^{-4}$	$2.21 \cdot 10^{-2}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$	$4.45 \cdot 10^{-1}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
<b><i>EDS'</i></b>	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$	$<10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7.75 \cdot 10^{-2}$	

Table 3: Regression coefficients from Equation 2 using coded parameter values and only including significant model terms from Table 2. The values obtained using the coded parameter values allow to compare the effects of the different model terms on  $Y$  and  $EDS'$ , respectively.

	$r_0$	$a_{\vartheta}$	$a_t$	$a_{TSA}$	$b_{\vartheta,t}$	$b_{\vartheta,TSA}$	$b_{t,TSA}$	$c_{\vartheta,t,TSA}$
$Y$	67.6	-1.96	2.71	6.5	-4.87	-5.96	-4.46	2.96
				$\cdot 10^{-1}$				
$EDS'$	64.1	16.8	3.06	6.82	-4.82	-2.08		
	$\cdot 10^{-2}$	$\cdot 10^{-2}$	$\cdot 10^{-2}$	$\cdot 10^{-2}$	$\cdot 10^{-2}$	$\cdot 10^{-2}$		

The statistical evaluation of the cross-linking reaction of PVA with TSA showed that the experimental outcome is influenced by a variety of parameters and parameter interactions, making data interpretation rather complex. In order to understand the effects of different parameter combinations in detail, the experimental data were fitted with the model described by equation 31 using coded parameter values and only the statistically significant model terms. The resulting values of the regression coefficients are shown in Table 3. The value of  $r_0$  describes the value of the model center point (coded parameter values all zero). Using the coded parameter values has the advantage that the absolute values of the regression coefficients can be used directly to compare the influence of the different parameters on the response value.

First looking at  $Y$ , this meant that the highest value was predicted at the combination of a low  $\vartheta$  ( $a_{\vartheta} < 0$ ), a high  $t_c$  ( $a_t > 0$ ), and a low  $w_{TSA}$  (although  $a_{TSA} > 0$ ). With this parameter value combination, also the interaction terms  $\vartheta \cdot t_c$ ,  $t_c \cdot w_{TSA}$  and  $\vartheta \cdot t_c \cdot w_{TSA}$  resulted in an increase of  $Y$  ( $b_{\vartheta,t} < 0$ ,  $b_{t,TSA} < 0$  and  $c_{\vartheta,t,TSA} > 0$ ) that outweighed the decrease caused by the negative contribution of  $\vartheta \cdot w_{TSA}$  ( $b_{\vartheta,TSA} < 0$ ). In fact, with 76%, the highest values for  $Y$  were found at  $\vartheta = 120^\circ\text{C}$  (low) and  $t_c = 90$  min (high) with only a minor influence of  $w_{TSA}$  (Figure 1). A similar reasoning explained the lowest  $Y$  of  $48\% \pm 8.0\%$  at  $\vartheta = 120^\circ\text{C}$  (low),  $t_c = 90$  min (low) and  $w_{TSA} = 5\%$  (low). For a better overview, all possible combinations of high/low parameter values together with their effect on  $Y$  are shown in Table S3 (Supporting Information). The parameter interactions resulted in an increase of  $Y$  at a low  $w_{TSA}$  with  $\vartheta$  and  $t_c$  from  $48\% \pm 8.0\%$  at  $120^\circ\text{C}$  and 60 min to  $70\% \pm 2.0\%$  at  $160^\circ\text{C}$  and 90 min. At  $w_{TSA}$  of 15%, this trend turned vice versa. With  $t_c$  of 90 min,  $Y$  decreased from  $76\% \pm 8.0\%$  to  $64\% \pm 6.0\%$  by raising  $\vartheta$  from  $120^\circ\text{C}$  to  $160^\circ\text{C}$ .

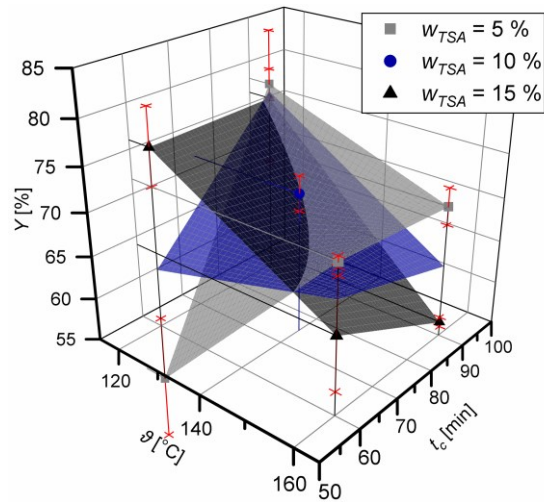


Figure 1: Gel contents  $Y$  of PVA cross-linked according to the experimental design explained in the text. The measured  $Y$  values were fitted to a linear model given by Equation 2, taking only the statistically significant parameters into account.

Interestingly, the model for  $EDS'$  did not reflect the full complexity of the  $Y$  model, indicating that  $Y$  did not correlate with the  $EDS'$ . This fact also became obvious when comparing the experimental data of the  $EDS$  shown in Figure 2 with the  $Y$  data in Figure 1. The  $EDS$  decreased with increasing  $w_{TSA}$ ,  $\vartheta$  and  $t_c$ . With a  $w_{TSA}$  of 5%, the  $EDS$  decreased from  $11 \pm 1.5$  by cross-linking at 120 °C for 60 min to  $1.8 \pm 0.5$  at 160 °C for 90 min (Figure 2). By increasing  $w_{TSA}$  to 15%, low  $EDS$  values of  $1.3 \pm 0.1$  were reached with the network PT-15-160-90-s. PT-10-140-75-s reached an  $EDS$  of  $1.5 \pm 0.10$ . With  $w_{TSA}$  of 15%, no higher  $EDS$  than  $4.3 \pm 1.0$  (PT-15-120-60-s) were reached with the tested cross-linking parameters.

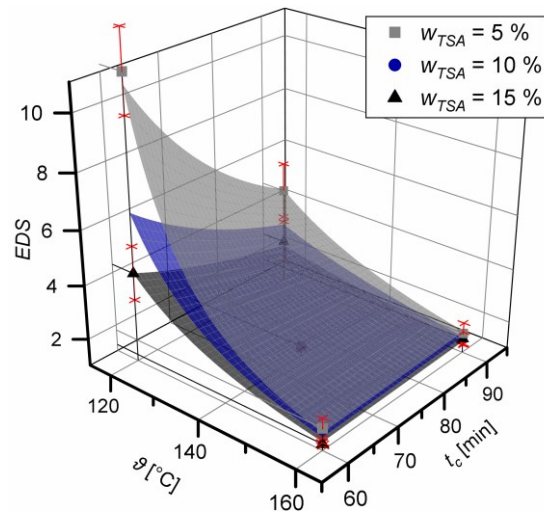


Figure 2: Equilibrium degrees of swelling  $EDS$  of PVA cross-linked according to the experimental design explained in the text. The measured  $EDS'$  were fitted to a linear model given by Equation 2, taking only the statistically significant parameters into account. For the sake of a more intuitive understanding,  $EDS'$  was transformed back to  $EDS$  for the figure.

From a chemical perspective, it is conceivable that for  $Y$ , two competing processes are effective during thermal treatment of PVA with TSA. On the one hand, a cross-linking reaction takes place that increases  $Y$  and seems to be accelerated by higher  $\vartheta$  and  $w_{TSA}$  and proceeds further by increasing  $t_c$ . The more chemical cross-links are formed, the



higher is the fraction of insoluble material. This process is dominant at the milder cross-linking conditions (low  $\vartheta$ , low  $t_c$ ), in our example controlled by  $w_{TSA}$ . Moreover, an increasing number of cross-links results in the well-known reduction of  $EDS$  upon increase in cross-link density.<sup>94, 178</sup>

On the other hand, a side reaction that is also accelerated by  $\vartheta$  and especially with increasing  $w_{TSA}$  takes place that is obviously connected to a weight loss of the system, thus reducing the fraction of the starting material recovered after the experiments. This side reaction becomes dominant at the harsher reaction conditions (high  $\vartheta$ , high  $t_c$ ), but is also relevant for parameter combinations where only either  $\vartheta$  or  $t_c$  is high, while the other value is low. As a result, in these cases  $Y$  decreases parallel to the  $EDS$ , indicating that the side reaction reduces hydrophilicity of the final polymer network.

In order to support the reasoning that a side reaction is responsible for the mass loss at high  $\vartheta$ , thermogravimetric analysis (TGA) was performed. Here, the mass loss was measured without any washing step in contrast to the previous experiments, so that a mass loss would be a strong indication of decomposition reactions. The corresponding data are shown in Figure 3. The decomposition temperature of neat PVA was measured at 284 °C, which is the onset of the first decomposition stage. For the PVA networks PT-15\_120\_60 (cross-linked PVA with  $w_{TSA}=15\%$ ,  $\vartheta=120$  °C,  $t_c=60$  min, no washing/swelling steps), PT-10\_120\_60 and PT-5\_120\_60, the onset temperature  $\vartheta_{d1}$  of thermal decomposition decreased to 152 °C, 156 °C and 163 °C, respectively, which is quite close to the high value of  $\vartheta=160$  °C used in the cross-linking experiments above. We observed the second decomposition temperature  $\vartheta_{d2}$  at 466 °C, 424 °C, 423 °C and 421 °C for crude PVA and PT-5\_120\_60, PT-10\_120\_60 and PT-15\_120\_60 respectively. Therefore,  $\vartheta_{d2}$  decreased in comparison to crude PVA.

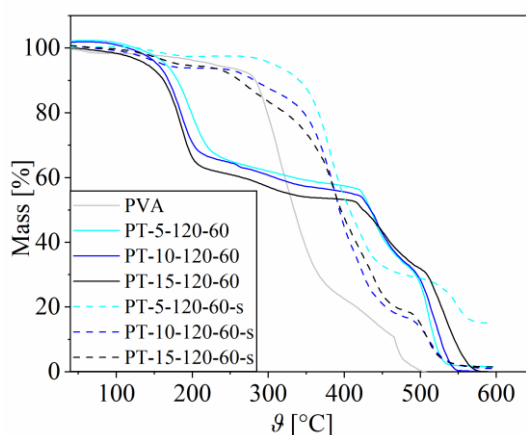


Figure 3: Thermogravimetric analysis (TGA) of neat PVA, PVA cross-linked for 1 h at 120 °C in presence of TSA with (PT-5-120-60-s, PT-10-120-60-s, PT-15-120-60-s) and without (PT-5-120-60, PT-10-120-60, PT-15-120-60) washing with 50 mmol L<sup>-1</sup> NaOH<sub>(aq)</sub> for 3 h at 90 °C and water for 24 h at 90 °C. Compared to pure PVA, the degradation temperature  $\vartheta_{d1}$  decreased from 284 °C to 152 °C for PVA networks containing 15% (w/w) TSA, 154 °C for 10% (w/w) TSA and to 163 °C for 5% (w/w) TSA. Neutralization of excess protons via washing of the specimens raised  $\vartheta_{d1}$  to 325 °C, 336 °C and 341 °C, respectively.

Generally, intact, and insoluble polymer networks were fabricated by cross-linking PVA in presence of TSA. From our point of view, the optimal operation point regarding  $Y$  and

*EDS* is 5% (w/w) TSA, at 120 °C and 90 min cross-linking period. The gel content of  $78\% \pm 2.0\%$  ensures intact hydrogels while the *EDS* of  $4.6 \pm 1.1$  is high compared to other hydrogels presented in this paper, which indicates good hydrophilicity. However, it can be hypothesized that there might be issues concerning the long-term stability of the formed polymer networks. Both the side-reactions as well as the cross-linking reaction might proceed also at lower temperatures than used for cross-linking, changing the material properties over time. Therefore, in the next step, data helpful for the identification of the cross-linking as well as the side-reaction will be generated in order to be able to take measures for stabilization of the formed polymer network.

### **Chemical reactions in the PVA/TSA mixture**

As discussed above, it is likely that two competing reactions are effective when heating a mixture of PVA and TSA: One reaction that leads to cross-linking and one reaction that leads to weight loss together with reduced hydrophilicity.

FT-IR spectroscopy was used to assess changes of the chemical composition induced by heating, also for longer time periods than used for the cross-linking investigations (Figure 4a and Figure 4b). A C=O stretching vibration of the not fully hydrolyzed ester functionalities was observed at  $1684\text{ cm}^{-1}$  in neat PVA (Figure 4a). By heat treatment at 120 °C in the presence of TSA, the most prominent change in the spectra are two new absorption bands at  $1640\text{ cm}^{-1}$  and  $1710\text{ cm}^{-1}$ . They were assigned to C=O and C=C stretching vibrations. Their intensity was rather low directly after cross-linking, but in samples washed only with water after cross-linking, a longer thermal treatment of samples up to 24 h strongly increased their intensity (Figure 4a). Concomitantly, the band between  $3000\text{ cm}^{-1}$  and  $3500\text{ cm}^{-1}$  connected to OH stretching vibrations decreased. Also, at wavenumbers smaller than  $1500\text{ cm}^{-1}$ , the spectra changed markedly. However, it was difficult to assign these changes to specific functional groups. Longer treatment times were also connected to a change of the sample appearance, *i.e.*, the samples became increasingly brown as shown in Figure S2 (supporting information). Taken together, we conclude that chemical reactions take place also after the designated cross-linking period, meaning that the samples properties are not stable over longer times.

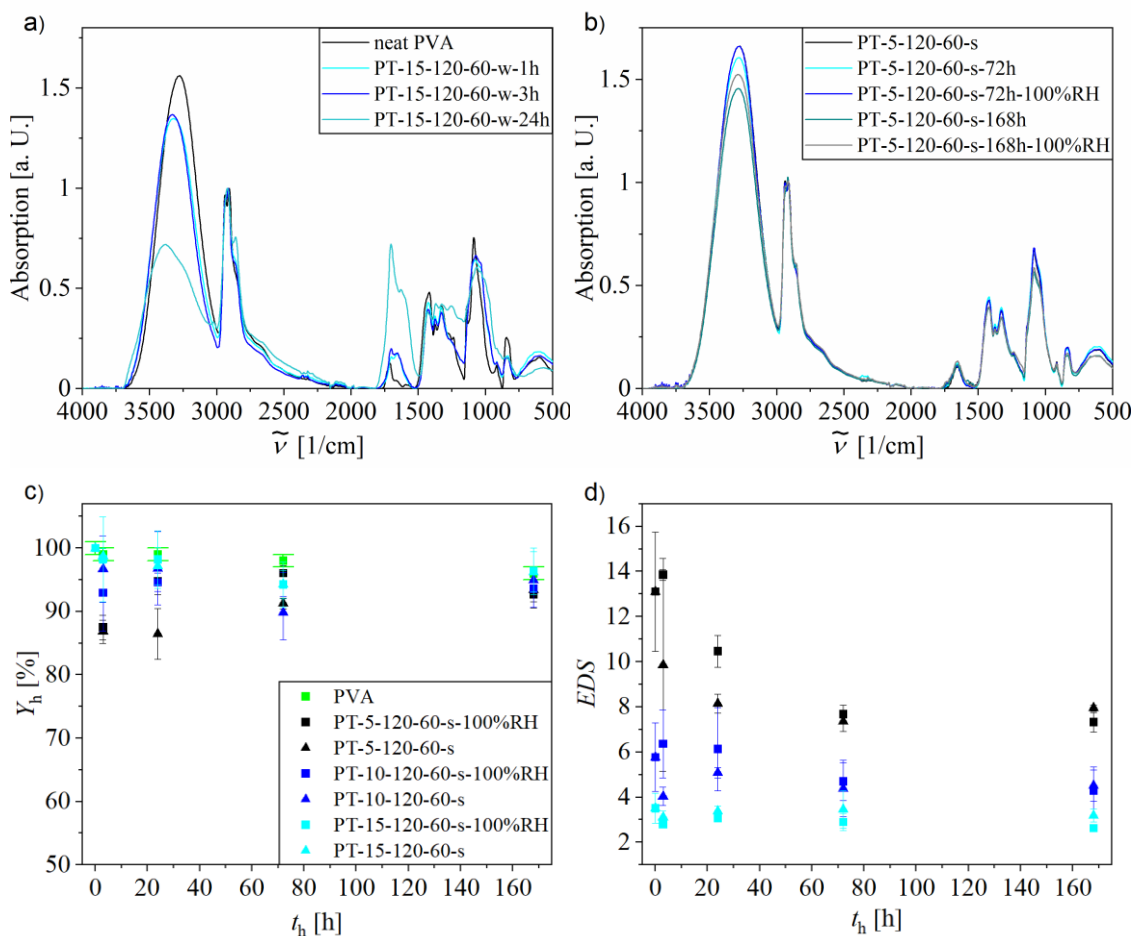


Figure 4: Investigation of the thermal stability of cross-linked PVA/TSA networks at 120 °C. (a) FT-IR spectra of water washed networks heat-treated with  $t_h = 1$  h, 3 h and 24 h, respectively. The crude PVA reference was not washed, because it would completely dissolve. PT-15-120-60-w networks showed increasing carbonyl and vinyl stretching vibrations at 1640  $\text{cm}^{-1}$  and 1710  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, indicating that chemical reactions took place during heat treatment. (b) FT-IR spectra of networks washed with the extended washing protocol, including a washing step with aqueous sodium hydroxide solution. Samples were heat-treated for 72 h and 168 h in dry and water saturated air, respectively. Neutralization of the TSA after cross-linking (PT-15-120-60-s) inhibited changes in the FT-IR spectra. Heat treatment of PT-15-120-60-s in water saturated air (PT-15-120-60-s-100%RH) did not change the FT-IR spectra, either. Spectra of the networks PT-5-120-60-s and PT-10-120-60-s are given in Figure S3 (supporting information). (c)  $Y_h$  and (d) EDS of the samples washed with the extended washing protocol (legend relevant for both datasets). No steady decrease of  $Y_h$  with increasing  $t_h$  was observed. The EDS of the network PT-5-120-60-s decreased between  $t_h$  of 3 h and 72 h, indicating the formation of further cross-links. Only minor changes in  $Y_h$ , EDS and FT-IR spectra between  $t_h$  of 72 h and 168 h were observed for all neutralized networks. Therefore, we conclude, that a stable state regarding to the number of cross-links and chemical properties was reached.

We ascribed the assignable changes in the FT-IR spectra mainly to decomposition reactions of the PVA by elimination and oxidation reactions. The formation of C=C and C=O groups due to heat treatment of PVA was observed before by Matsubara and Imoto<sup>99</sup>. Tsuchiya<sup>100</sup> *et al.* found aldehydes, methyl ketones and water as the main thermal decomposition products of PVA. Both studies fit our observations and support that thermal degradation is taking place. These degradation reactions were obviously accelerated by TSA, as visible in the TGA data in Figure 3. This also is in line with the increasing mass loss as  $t_c$  and  $w_{\text{TSA}}$  were increased at high  $\vartheta$  (Figure 1), as well as with the reduced hydrophilicity (Figure 2). Another side reaction in the PVA/TSA system might be the formation of sulfonic esters, as described in the introduction, *e.g.*, for the PVA/PSSA system. Sulfonic ester bands were expected around 1460  $\text{cm}^{-1}$  and 1170  $\text{cm}^{-1}$ <sup>64</sup>. However, no bands at these wavenumbers could clearly be assigned to a sulfonic ester

group in our spectra. Concerning the cross-linking reactions, no clear conclusions could be drawn from the FT-IR spectra. As described in the introduction, TSA might catalyze the formation of ether bonds involving two PVA hydroxyl groups. The corresponding C-O-C stretching vibration would be expected to occur between  $1150\text{ cm}^{-1}$  and  $1070\text{ cm}^{-1}$  but is not clearly visible. The only indirect indication is given by the reduction of the OH stretching vibration, as two hydroxyl groups are consumed per ether bond cross-link, but this cannot clearly be distinguished from elimination reactions.

In order to clarify whether cross-linking is likely to proceed via ether bond formation and to find out if sulfonic ester bonds are formed under the reaction conditions, we carried out a model reaction using 2-propanol as a PVA substitute, resulting in soluble products that can easily be analyzed by  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy. The reaction conditions and outcomes are listed in Table S2 (Supporting Information), the corresponding  $^1\text{H NMR}$  spectra in Figure S1. Generally, at all reaction conditions, distinct formation of diisopropylether was observed, whereas the sulfonic ester isopropyltosylate was observed only in trace amounts. The conversion  $\chi$  of 2-propanol to diisopropylether was increased both by increasing the reaction time as well as by adding silica gel as a drying agent, the latter indicating that water participates in a dynamic equilibrium reaction like acid-catalyzed ether bond formation. The highest  $\chi$  of 0.14 was found after 3 h reaction time with 0.1 eq. TSA with silica gel. This means that under these conditions, 1.2 ether bonds per TSA molecule were formed, also in line with TSA rather being a catalyst than a reactant.

From the model experiment, we tend to conclude that cross-linking of PVA with TSA proceeds via ether bond formation, and that formation of sulfonic esters is only of minor importance. However experiments by Chandra<sup>61</sup> *et al.* showed that sulfonic ester formation depends on the solvent. They observed the formation of sulfonic esters by the reaction of TSA with butanol in toluene, but had no yield in water, DMF and *o*-xylene. Therefore, it cannot be completely ruled out that the reaction outcome in PVA matrix might differ from the reaction in 2-propanol.

Summarizing, the interplay of cross-linking via ether bond formation on the one hand and thermal degradation via elimination of water and oxidation on the other hand is likely to cause the experimental findings on *Y* and *EDS* (Figure 1 and Figure 2), similar to what was described by Immelman<sup>46</sup> for the PVA/sulfuric acid system. Thermal degradation is favored over cross-linking at higher temperatures in the PVA/TSA system. This is in agreement with the general observation, that elimination is favored over ether bond formation via nucleophilic substitution when increasing the temperature and Brønsted acid concentration.<sup>60</sup> The data makes it safe to conclude that cross-linking indeed occurs at all and that the formation of insoluble material is not solely caused by hydrophobization after elimination of water. These findings are also relevant when looking at other literature reports for treatment of PVA with acidic compounds, *e.g.*, by Xu *et al.* who treated sulfated PVA thermally.<sup>66</sup> Their acidic sulfonic acid groups could have catalyzed the ether bond formation between two hydroxyl groups of two different polymer chains which could have led to insolubility. The same cross-linking behavior could be the reason

for the observations of Saito *et al.*<sup>63</sup> Their observed decreasing degrees of hydration while heat treatment of PVA in presence of PSSA may occur due to chemical cross-linking of the PVA via ether bonds. However, the presence of an acidic compound at temperatures of 140 – 180 °C can lead to the elimination of the hydroxyl groups in PVA and will therefore decrease the *EDS* and the solubility in water, too. The formation of ether bonds and the elimination of hydroxyl groups might occur at the same time at temperatures of 120 °C– 160 °C, when a sulfonic acid is present.

From the FT-IR spectra (Figure 4a), it was concluded that washing with water is not enough to avoid side reactions and further thermal decomposition at relatively low temperatures. It can be expected that the same is true for the cross-linking reaction. However, chemical reactions that change the composition and therefore the properties of the PVA network are problematic for any application. Therefore, we aimed to identify a suitable method to increase the thermal stability of the polymer networks. We hypothesized that washing with water alone is not sufficient to remove TSA completely from the samples, so that remaining acid keeps catalyzing chemical reactions.

Therefore, the samples were washed with aqueous solutions of sodium hydroxide after cross-linking, followed by water. The obtained samples were then heated to assess their thermal stability over time and studied by TGA (Figure 3) and FT-IR spectroscopy (Figure 4b) similar to the samples described above that were solely washed with water. After this extended washing method, the PVA networks showed no visible increase of the C=C and C=O stretching upon further thermal treatment. This indicated that in fact the thermal decomposition was effectively avoided. Also, the TGA measurements showed increased  $g_{d1}$  around 330 °C and increased  $g_{d2}$  around 500 °C. This raise in decomposition temperatures was ascribed to the neutralization of the acid, rendering it ineffective as a catalyst. The decomposition temperatures of the neutralized polymer networks were higher than of PVA, which could be explained by the formation of ether cross-links. Sonker *et al.*<sup>44</sup> observed an increase in decomposition temperature due to aliphatic cross-linking of PVA with suberic acid. Another explanation is the partial dehydration while cross-linking. This effect was shown by Yang *et al.*<sup>179</sup> for thermally treated PVA without the presence of an acid.

In order to assess the effect of the extended washing protocol on the stability of the material properties during thermal treatment at 120 °C, the cross-linked samples were observed for one week by measuring the heat treatment gel content  $Y_h$  and *EDS* (Figure 4c-d) in addition to the FT-IR spectra (Figure 4b). After the stability test, the samples were washed again at 90 °C for 12 h in water to remove polymer chains which were cleaved off the network. By dividing the mass of the networks before and after the stability test, the mass quotient  $Y_h$  was calculated (equation 33). The neat PVA reference was not washed because it would completely dissolve. It showed a  $Y_h$  of 96% ± 1% after a heat treatment period  $t_h$  of 168 h in dry air (Figure 4c). The mass loss of 4 % can be attributed to a loss of adsorbed water. All networks show high  $Y_h$  between 93% and 96% after a  $t_h$  of 168 h, which is approximately equal to the  $Y_h$  of neat PVA. Furthermore, no steady decrease in  $Y_h$  with increasing  $t_h$  was observed. Both indicates that no

decomposition occurred. The *EDS* of the network PT-5-120-60-s and the same network heat-treated under humidified air (PT-5-120-60-s-100%RH) decreased from  $9.9 \pm 4.7$  to  $7.9 \pm 0.1$  and from  $13.9 \pm 0.2$  to  $7.3 \pm 0.4$ , respectively (Figure 4d). The decreased *EDS* was not the result of decomposition since no formation of C=C and C=O bonds were observed in the FT-IR spectra (Figure 4b). We hypothesized that the decreasing *EDS* was the consequence of a post-cross-linking which led to decreased free volume and hydrophilicity of the networks. This effect can be illustrated by the decrease in *EDS* of the network PT-5-120-60-s between  $t_h$  of 3 h and 72 h, while the mass loss stayed approximately constant. The decreasing *EDS* rather indicates a progressing cross-linking process than decomposition since the latter would strongly decrease the overall mass of the networks (Figure 1) and  $Y_h$ . However, ether bond formation was unlikely since the essential TSA had been deactivated by the extended washing protocol. The post-cross-linking is rather explained by the formation of physical cross-links. Wang *et al.*<sup>180</sup> showed that heat treatment of cross-linked PVA membranes at 120 °C led to a decrease of the *EDS*. This effect was attributed to the crystallization of the membrane polymer. We propose that the decreasing *EDS* with increasing  $t_h$  is caused by crystallization of our networks in the same way. PT-5-120-60-s showed lower *EDS* after  $t_h$  of 3 h and 24 h compared to the analogous networks heat-treated in water saturated air (PT-5-120-60-s-100%RH). The same correlation between the *EDS* values was observed when comparing the PT-10-120-60-s networks, yet the difference is smaller and diminishes completely when comparing the PT-15-120-60-s networks. However, the difference in *EDS* between heat treatment in dry and humidified air indicates a slower post-cross-linking while heat treatment in humidified air compared to dry air. This is in good agreement with the crystallization of the networks. We propose that the humidified air led to absorption of water into the network, which slowed down the implementation of crystallinity. The lower the *EDS*, the smaller the effect, since less water can be absorbed by the hydrogel networks. Thus, the difference in *EDS* was highest at the PT-5-120-60-s networks, when comparing heat-treatment in dry and humidified air.

PT-5-120-60-s reached the minimum *EDS* possible for this specific parameter set after 72 h. Increasing  $t_h$  to 168 h showed no further difference in *EDS*. In contrast, a stable *EDS* was reached by PT-15-120-60-s already directly after cross-linking ( $t_h = 0$  h) and was with  $3.1 \pm 0.3$  the lowest observed value. Extending  $t_h$  had no influence on the *EDS* or the mass. These observations indicate that there was no further post-cross-linking while heat treatment after 72 h for the network PT-5-120-60-s and none at all for the network PT-15-120-60-s. This is in good agreement to the influence of polymer crystallization on the *EDS*. According to our conclusions, the most PVA hydroxyl groups were consumed for the formation of ether bonds, elimination, and oxidation when heat cross-linking with the highest amount of TSA present. Hence, the PT-15-120-60-s networks had the lowest *EDS* before the stability test ( $t_h = 0$ , Figure 4d). Crystallization of those networks had only a minor influence on the *EDS*, since it was already low. Moreover, the small relative amount of hydroxyl groups is disadvantageous for the crystallization of PVA. However, the differences in *EDS* and  $Y_h$  between  $t_h$  of 72 h and 168 h were within the standard

deviation for all observed networks. Therefore, we conclude that it is possible to reach a stable state concerning decomposition, cross-linking and hydrolysis for PVA networks cross-linked with TSA at operating temperatures up to 120 °C and varying relative humidities within a  $t_h$  of 168 h.

Considering the decreased  $\vartheta_{d1}$  of PVA in presence of TSA in the TGA experiments, the behavior of C=C and C=O vibrations in the measured FT-IR spectra, the stability experiments in dry and humidified air, the published results on the thermal decomposition of PVA<sup>99, 100, 179</sup> and the observed reactions of PVA in presence of sulfuric acid<sup>46, 58</sup>, we propose that the decomposition of PVA in presence of TSA occurs via dehydration and oxidation at lowered temperatures and increased rate compared to crude PVA. Neutralization of TSA in the PVA networks by washing with aqueous NaOH solution and water removes the negative effect on the thermal stability. In addition, we conclude that due to cross-linking and slight dehydration the PVA networks show increased decomposition temperatures in comparison to neat PVA in TGA experiments, which resulted in sufficient temperature stability for the observed time periods.

### **Cross-linked PVA coatings on PVDF hollow fibers for water vapor transport**

In order to demonstrate the potential of the PVA/TSA cross-linking system for applications, PVA/TSA coatings were prepared on polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibers (HF), cross-linked by thermal treatment, and washed with the extended washing protocol described above. Details on the PVDF HFs are described in a previous study by Jesswein et al.<sup>16</sup> The resulting composite membranes were then tested for their water vapor transfer rates (*WTR*). Cross-linker concentration  $w_{TSA} = 10\%$  was chosen, since the evaluation of the cross-linking experiments of the pure networks showed a faster cross-linking velocity compared to  $w_{TSA} = 5\%$  and higher *EDS* compared to  $w_{TSA} = 15\%$  networks (Figure 1 and Figure 2). Therefore, the networks with  $w_{TSA} = 10\%$  are a good compromise between high *Y* at minimized cross-linking periods, good hydrophilicity, and minor formation of physical cross-links due to post-cross-linking, which is beneficial for the water vapor transfer, and improved thermal stability compared to crude PVA. The layers were cross-linked at the lowest possible  $\vartheta$  (120 °C) in order to minimize the thermal stress on the PVDF HF membrane carrier and the decomposition of the PVA layer.  $t_c$  was varied between 60 min and 180 min towards optimization of the membrane performance by changing the *EDS* and *Y* of the layers. However, we expect that the heat distribution while cross-linking differs between thin layers on HF and thicker free standing PVA samples which could have an influence on the cross-linking velocity. Therefore, scanning electron microscopy (SEM) images were recorded after processing the cross-linked membranes with the extended washing protocol, in order to verify that an intact and insoluble PVA layer adhered on the HF.

Cross-section SEM images showed dense PVA layers on the surface of the PVDF fibers (Figure 5). The determined average thickness of the PVA layer via SEM was  $2.8 \pm 0.6 \mu\text{m}$ . SEM pictures and layer thickness are comparable to pure PVA coatings on PVDF fibers which were cross-linked with glutaraldehyde in a second step.<sup>16</sup> Therefore, we conclude

that the TSA content in the coating solution had no or a negligible influence on the layer homogeneity and thickness.

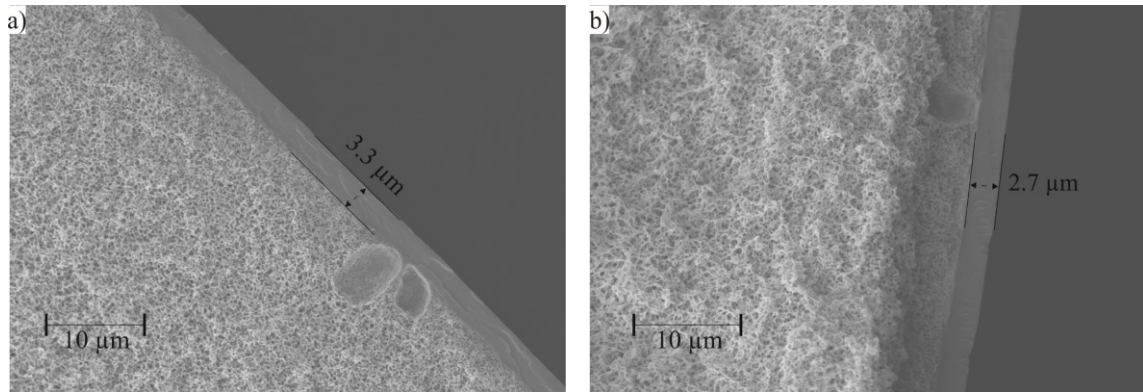


Figure 5: Cross-section SEM images of PVDF/PVA hollow fiber membranes. a)  $t_c = 1$  h. b)  $t_c = 2$  h. The fibers were washed with NaOH (aq), and water as described above for the PVA networks before the images were taken. All images show dense PVA layers with an average thickness of  $2.8 \pm 0.6 \mu\text{m}$  and no impregnation of the PVDF hollow fibers.

According to the solution-diffusion-model, the permeation of gases decreases with increasing thickness of the selective layer.<sup>143</sup> Since we want to use the PVA layer to achieve a good selectivity of water against air while maintaining a high water vapor permeance, a thin layer was preferred. However, thin selective layers may reduce the selectivity since inhomogeneity and defects more likely introduce leakages into the membrane. Possible leakages in the membrane will strongly increase the nitrogen permeance. Therefore, the nitrogen permeance is an important parameter to verify the success of the membrane fabrication process. The nitrogen permeance  $J_N$  of the membranes was measured after cross-linking and neutralization according to the extended washing protocol.  $J_N$  values of composite PVA/PVDF HF membranes with varying  $t_c$  before and after the water transfer measurement (WTR-M) are shown in Figure 6.

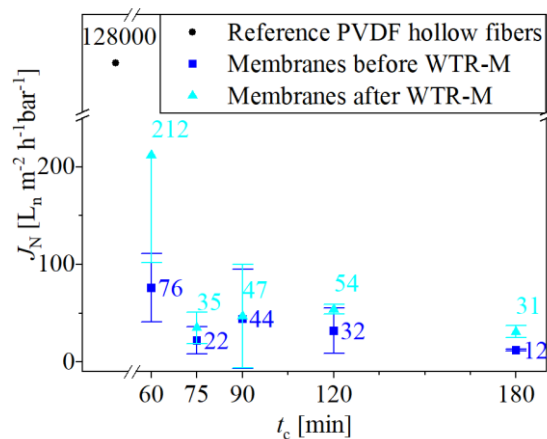


Figure 6: Nitrogen permeance  $J_N$  of PVDF/PVA hollow fiber (HF) composite membranes cross-linked for 1 h, 1.5 h, 2 h and 3 h before and after the water transfer measurement (WTR-M). As a reference, the average  $J_N$  of nine uncoated PVDF hollow fiber membranes was included in the plot. All PVA/PVDF composite membranes showed a decrease in  $J_N$  by 2-3 orders of magnitude compared to the reference PVDF HF fibers, indicating a dense PVA coating before and after the WTR-M.

$J_N$  decreased by three orders of magnitude, comparing the uncoated reference HF with the composite PVA/PVDF HF membranes. In good agreement with the observed layers



on the PVA/PVDF HF composite membranes in SEM (Figure 5), we conclude that the cross-linked PVA coatings are dense and homogeneous over the complete fiber length. The coating and cross-linking process was successful. However, swelling of the PVA layers while measuring the *WTR* could introduce defects and delaminate the membrane. Both would lead to an increase of  $J_N$ . However, an analysis of variance showed that the WTR-M had no significant influence on  $J_N$ . Moreover, the measured differences in  $J_N$  before and after WTR-M, are minor compared to the  $J_N$  decrease caused by the PVA coating onto the HF. Therefore, we conclude, that no significant leakages were introduced into the membrane while measuring the *WTR*. The fabricated composite PVA/PVDF HF membranes stayed intact. One should note that  $t_c$  was significant with a p-value of 0.008, indicating that longer  $t_c$  decreased  $J_N$ . The Bonferroni test narrowed the result down to significant differences between membranes cross-linked with  $t_c = 60$  min and membranes with longer  $t_c$ . The reason behind this was the complex correlation between  $t_c$  and  $Y$  (Figure 1). In the case of cross-linking with  $t_c = 60$  min,  $w_{TSA} = 10\%$  and  $\mathcal{G} = 120\text{ }^\circ\text{C}$ , longer cross-linking resulted in increased  $Y$ . Higher  $Y$  resulted in lower  $J_N$ , since the cross-link density of the layer was possibly higher and therefore less permeable.

The absolute  $J_N$  of the composite PVA/PVDF HF membranes were between  $4.44 \pm 0.0370$  GPU before the WTR-M and  $78.5 \pm 40.7$  GPU after the WTR-M. Liu *et al.*<sup>18</sup> achieved selective layers of poly(dopamine) modified PVA on PVDF HF with a thickness of 450 nm and  $J_N$  between 1500 GPU and 2500 GPU. Our observed  $J_N$  values were more than 1 magnitude lower, which can be explained by the higher PVA layer thickness. PVDF HF composite membranes with glutaraldehyde cross-linked PVA coatings showed  $J_N$  of approximately  $60\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}\text{ bar}^{-1}$ ,<sup>16</sup> which is comparable to our observed values. Thus, heat cross-linking of PVA in presence of TSA did not lead to high  $J_N$  compared to other PVA coatings used for water vapor transport.

In summary, the PVA/PVDF HF composite membranes presented in this paper showed approximately 3 magnitudes lower  $J_N$  after the extended washing protocol and the WTR-M, compared to the uncoated PVDF HF membranes. The absolute  $J_N$  values were comparable to other PVA composite membranes. Therefore, we conclude that PVA layers cross-linked at  $120\text{ }^\circ\text{C}$  in presence of TSA show good barrier properties against nitrogen at all  $t_c$  and they are stable in liquid water and humidified air at temperatures up to  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . The humidification performance of the PVA/PVDF HF composite membranes was analyzed by measuring the water transfer rates (*WTR*).

The highest *WTR* were measured for the membranes with  $t_c = 60$  min, *e.g.*,  $3.24 \pm 0.040\text{ kg m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  compared to  $3.04 \pm 0.030\text{ kg m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  with  $t_c = 180$  min at  $80\text{ }^\circ\text{C}$  and  $100\text{ mL}_n\text{ min}^{-1}$  (Figure 7). This correlation can be explained with the *EDS* of the cross-linked PVA layers. The *EDS* of the networks with  $t_c = 60$  min (*e.g.*, PT-5-120-60-s) were the highest observed values in Figure 2. Therefore, the highest degree of hydrophilicity and mesh size was expected for the selective PVA membrane layers consisting of these networks. Both is beneficial for the water vapor permeance. Moreover, it was expected that the networks with the highest *EDS* show the strongest plasticization effect. Plasticization is often accompanied by an increased free volume and a lowered

glass transition temperature  $T_g$  due to an increased chain mobility at sorbent partial pressures close to saturation. A higher permeant diffusion coefficient in the membrane can be its consequence.<sup>143, 166</sup> This is in good agreement with our observed  $WTR$  values, as they are highest for membranes with  $t_c = 60$  min, where we expect the highest plasticization.

The overall  $WTR$ s increased with increasing measurement temperature  $\vartheta_p$ , *i.e.*, membranes cross-linked with a  $t_c$  of 180 min showed  $WTR$ s of  $0.83 \pm 0.01$ ,  $1.52 \pm 0.02$ ,  $3.04 \pm 0.03$  and  $5.61 \pm 0.10$  kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> at air volume flows  $\dot{V}_n$  of 100 mL<sub>n</sub> min<sup>-1</sup> and  $\vartheta_p$  of 60 °C, 70 °C, 80 °C and 90 °C, respectively. The increase in  $WTR$  can be attributed to a higher water vapor partial pressure and stronger swelling of the membrane layers. Furthermore, the diffusion coefficient of water in the membrane increases with  $\vartheta_p$ , which could lead to an increased  $WTR$ . This behavior is typical for a diffusivity driven water vapor transport mechanism as described, *e.g.*, for Teflon membranes.<sup>181</sup> Composite PVA/PVDF HF membranes showed increasing  $WTR$ s with increasing  $\dot{V}_n$ . The steady increase was observed for all membranes at  $\vartheta_p$  up to 80 °C. This was expected, because the water vapor partial pressure gradient is the driving force for the water transfer.  $\dot{V}_n$  influences this gradient through variation of the water vapor partial pressure at the feed side, as well as the flow conditions. Furthermore, increasing water vapor partial pressure leads to stronger swelling. Analogous dependence of water transfer through membranes and water activity is widely observed.<sup>19, 26, 182</sup> The measurements at  $\vartheta_p = 90$  °C were in contradiction to this correlation. Furthermore, the data showed a higher slope of the  $WTR$  increase at lower  $\dot{V}_n$  for all  $\vartheta$ , but especially at 90 °C, where the slope turned negative at  $\dot{V}_n = 125$  mL<sub>n</sub> min<sup>-1</sup>. The reason behind this trend inversion were limitations of the measuring method. At high  $\vartheta_p$  and  $\dot{V}_n$  it was not possible to hold the water vapor partial pressure at the feed side on a constant value, *e.g.*, it decreased at  $\vartheta_p = 90$  °C from 0.68 bar at 25 mL<sub>n</sub> min<sup>-1</sup> to 0.63 bar at 200 mL<sub>n</sub> min<sup>-1</sup>. With decreasing water vapor partial pressure on the feed side, the concentration gradient decreases which lowers the  $WTR$ .

At  $\vartheta_p = 80$  °C and  $\dot{V}_n = 200$  mL<sub>n</sub> min<sup>-1</sup>, a  $WTR$  of  $3.89 \pm 0.09$  kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> was reached with  $t_c = 60$  min, whereas the 90 min cross-linked membrane showed a  $WTR$  of  $3.15 \pm 0.03$  kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. The increase in  $WTR$  of 23 % due to the shorter cross-linking period, decreased to a 17% increase when lowering  $\vartheta_p$  to 70 °C. At  $\vartheta_p = 90$  °C, the  $WTR$  difference between the membranes cross-linked with  $t_c = 60$  min and  $t_c = 90$  min was at a maximum of 26 %. One could explain this observation with the temperature dependence of the  $EDS$ . The absolute differences of the  $EDS$  between membrane layers with varying  $t_c$  increases with  $\vartheta_p$ . At  $\vartheta_p = 90$  °C the highest possible  $EDS$  differences due to varying  $t_c$  showed the highest differences in the  $WTR$ 's, consequently. The same correlations were observed with increasing  $\dot{V}_n$  instead of  $\vartheta_p$ .

The  $WTR$ 's at  $\vartheta_p = 80$  °C were converted to the permeance  $J_w$  in gas permeation units (GPU) (see equation 36 and Chapter 4.1.2.7). Moreover, the ratio of water and nitrogen permeance  $Q_{WN}$  (equation 37) was calculated.

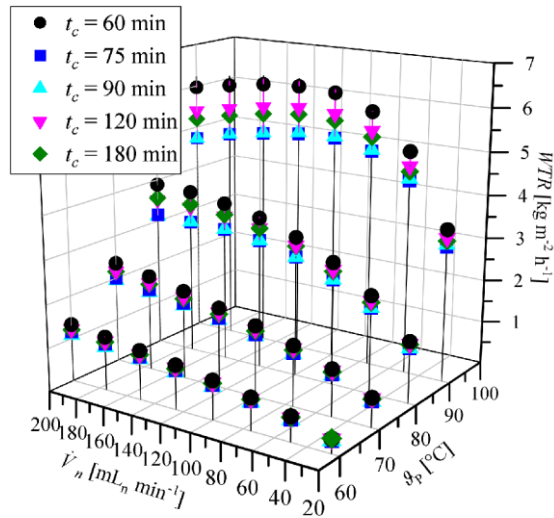


Figure 7: Water transfer rates ( $WTR$ ) of composite PVDF/PVA hollow fiber membranes cross-linked in the presence of TSA at 120 °C with a  $t_c$  of 60 min, 75 min, 90 min, 120 min and 180 min, respectively. The  $WTR$ 's were measured at varying  $\vartheta_p$  between 60 °C and 90 °C and volumes flows  $\dot{V}_n$  between 25 mL<sub>n</sub> min<sup>-1</sup> and 200 mL<sub>n</sub> min<sup>-1</sup>, respectively.

The highest  $J_w$  and  $Q_{WN}$  values of membranes produced with  $t_c = 180$  min at  $\vartheta_p = 80$  °C were  $6423 \text{ GPU} \pm 63.0 \text{ GPU}$  and  $1445 \pm 114$ , respectively. These values were reached at  $\dot{V}_n = 100 \text{ mL}_n \text{ min}^{-1}$ . One should note that  $J_N$  was measured at room temperature with dry nitrogen and  $J_w$  at 80 °C in wet air, which has an impact on  $Q_{WN}$ .

Liu *et al.*<sup>17</sup> reached a  $J_w$  of 2298 GPU with a zeolite filled PVA/PVDF membrane at a  $\vartheta_p$  of 25 °C. This value is more than 50% lower than our measured values. However, the water vapor permeance is strongly dependent on  $\vartheta_p$ , which was 80 °C in our measurement. Liu *et al.*<sup>18</sup> moreover reported that PVA/PVDF hollow fiber membranes surface modified with poly(dopamine) reached a  $J_w$  of 2898 GPU and a selectivity against nitrogen  $S_{WN}$  of 2.09 at  $\vartheta_p = 25$  °C. The determined  $Q_{WN}$  of our TSA cross-linked membranes was 1445 at  $\vartheta_p = 80$  °C, which represents a difference of three magnitudes. The main reason for this difference were the lower  $J_N$  values of the TSA cross-linked composite PVA/PVDF HF membranes. Tong *et al.*<sup>139</sup> fabricated Lupamin© membranes on a polysulfon support with  $J_w$  between 2250 GPU and 4000 GPU at  $\vartheta_p = 120$  °C. The measured water vapor permeances are therefore in the same dimension as the  $J_w$  of the presented composite PVA/PVDF HF membranes in this work. In summary, the here presented membranes show comparable  $J_w$  and  $Q_{WN}$  to other water vapor permeable membranes. Therefore, we conclude that PVA cross-linked in presence of TSA is an interesting semipermeable layer for composite membranes in water vapor separation systems, *i.e.*, humidifier membranes.

#### 4.1.2.5 Conclusions

Our study contributed to a further understanding of the cross-linking and thermal degradation of PVA in the presence of TSA. It was proven, that TSA can be used to cross-link PVA. A potential application for PVA cross-linked with TSA as selective layer on a PVDF HF humidification membrane has been shown. For this purpose, PVA was cross-linked with TSA at  $\vartheta$ ,  $w_{TSA}$  and  $t_c$ .  $Y$  increased with increasing  $\vartheta$  and  $t_c$  with  $w_{TSA} = 5\%$ .

With  $w_{\text{TSA}} = 15\%$  the trend turned vice versa. This behavior was attributed to the coexistence of a cross-linking reaction and thermal decomposition. The latter became dominant with increasing  $\vartheta$  and  $t_c$ . The cross-linked networks showed inferior  $\vartheta_d$  in comparison to crude PVA. The presence of TSA in the PVA networks led to formation of carbonyl and vinyl groups in the network when heating them to 120 °C. Neutralization of the excess acid and washing of the networks recovered the thermal stability and even improved it to higher  $\vartheta_d$  compared to crude PVA. Moreover, oxidation and elimination were suppressed. After 72 h heat treatment in dry or humidified air, a stable state regarding  $EDS$  and  $Y_h$  was reached. Through an experiment with 2-propanol as model substance, the formation of ether bonds was identified as predominant for cross-linking PVA in presence of TSA. Therefore, we conclude that nucleophilic substitution, elimination, and oxidation are the predominant reactions while heat treatment of PVA in presence of TSA, analogous to sulfuric acid. Composite PVA/PVDF HF membranes were fabricated by coating PVDF HF with PVA and heat cross-linking in presence of TSA. The PVA layers were dense, and no impregnation was observed. At  $\vartheta_p = 80$  °C a  $J_w$  of 6423 GPU  $\pm$  63.0 GPU and a  $Q_{\text{WN}}$  of 1445  $\pm$  114 was reached. In summary, heat cross-linked PVA in presence of TSA can be used as thermal degradation stable and easy to produce selective layer for humidifier membranes, *i.e.*, on PVDF HF support.

#### 4.1.2.6 Acknowledgements

This work was supported by the *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie* (Germany) in the project *Hochintegriertes Kathodensubsystem* (grant ID 03ET6091D). We gratefully thank Monika Riedl for the SEM measurements and Marita Southan for preliminary membrane preparation experiments.

#### 4.1.2.7 Supporting Information

##### Experimental parameter settings for cross-linking of PVA

The experimental parameters temperature ( $\vartheta$ ), cross-linking period ( $t_c$ ) and TSA fraction ( $w_{\text{TSA}}$ ) were systematically varied according to the following table.

Table S1: Table of measured gel-yields and degrees of swelling of PVA hydrogels at varying cross-linking parameters.

Temperature $\vartheta$ [°C]	Period $t_c$ [min]	TSA fraction $w_{\text{TSA}}$ [%]	Gel-Yield $Y$ [%]	Degree of swelling $EDS$
120	60	5	51	12
120	60	5	54	9.6
120	60	5	39	12
120	60	15	81	4.6
120	60	15	74	3.2
120	60	15	73	5.1
120	90	5	76	5.7

120	90	5	79	4.7
120	90	5	79	3.6
120	90	15	74	1.9
120	90	15	85	3.5
120	90	15	70	2.4
140	75	10	72	1.3
140	75	10	72	1.5
140	75	10	66	1.3
140	75	10	72	1.5
140	75	10	73	1.5
140	75	10	71	1.4
140	75	10	73	1.4
140	75	10	70	1.4
140	75	10	72	1.3
140	75	10	73	1.4
140	75	10	72	1.3
140	75	10	70	1.3
160	60	5	71	1.4
160	60	5	72	1.9
160	60	5	72	2.1
160	60	15	71	1.3
160	60	15	62	1.2
160	60	15	59	1.2
160	90	5	71	1.8
160	90	5	72	1.3
160	90	5	68	2.1
160	90	15	56	1.5
160	90	15	57	1.3
160	90	15	57	1.8

#### Estimation of error in the determination of the selectivity of the membranes

Propagation of uncertainty for the selectivity of water vapor against nitrogen  $\Delta Q_{WN}$  (equation 38). Where  $\Delta P_N$  and  $\Delta P_W$  are the standard deviations of the nitrogen permeance

and water vapor permeance, respectively.  $\Delta Q_{WN}$  was estimated via a Taylor series expansion (equation 39). Only linear terms were used. A possible correlation between  $\Delta P_N$  and  $\Delta P_W$  was neglected.

$$\Delta Q_{WN} = \frac{P_W}{P_N^2} \cdot \Delta P_N + \frac{1}{P_N} \cdot \Delta P_W \quad 38$$

$$\Delta Q_{WN} = \frac{\delta Q_{WN}}{\delta P_N} \cdot \Delta P_N + \frac{\delta Q_{WN}}{\delta P_W} \cdot \Delta P_W \quad 39$$

### Reaction of 2-propanol with *p*-toluenesulfonic acid

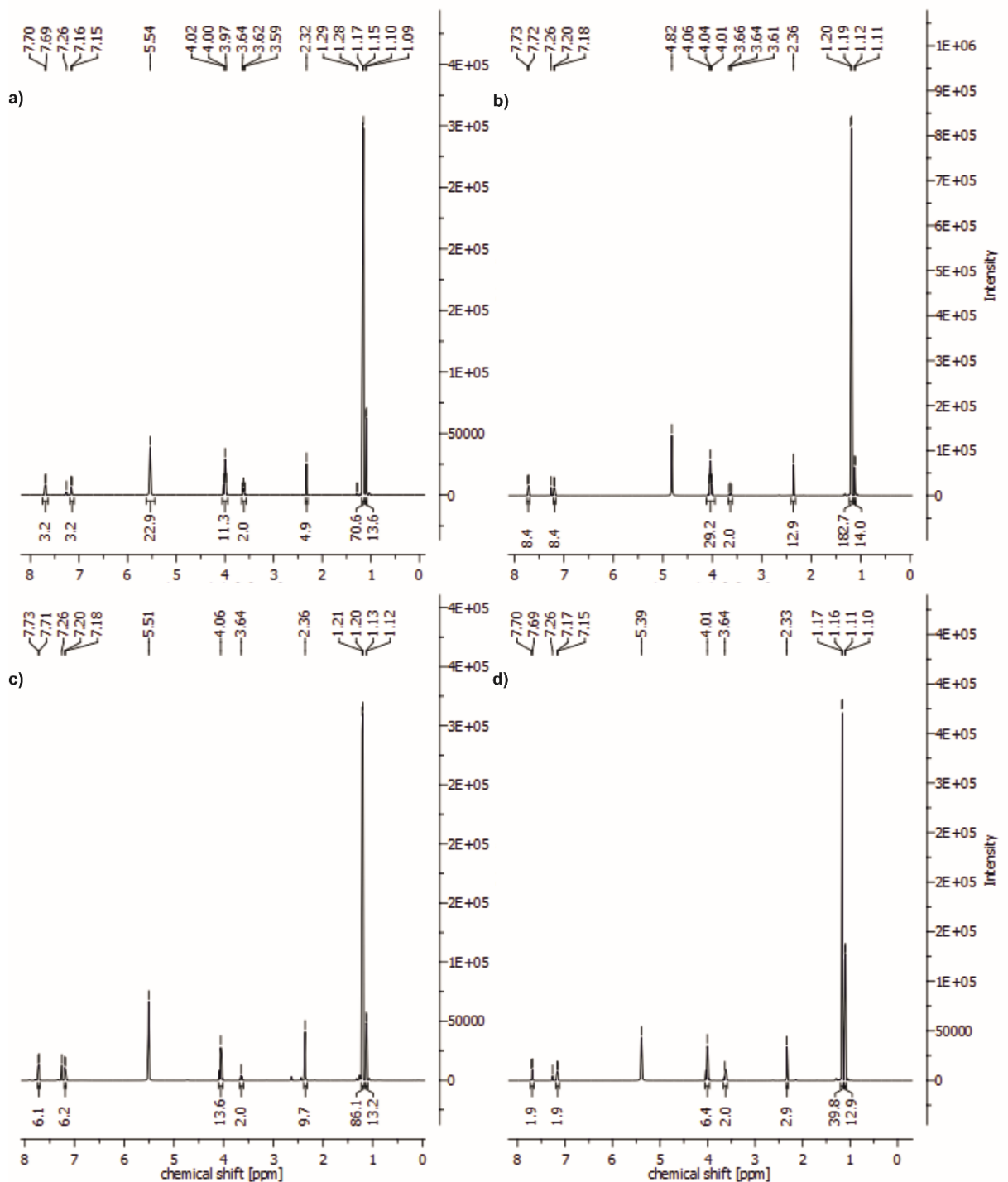


Figure S1: <sup>1</sup>H-NMR spectra from the model reaction 2-propanol with *p*-toluenesulfonic acid. Reaction parameters were chosen according to Table S2.

Table S2: Reaction conditions and yields of diisopropyl ether from the reaction of 2-propanol with *p*-toluenesulfonic acid at 140 °C oil bath temperature and 2.5 bar overpressure. The amount of diisopropyl ether is shown in equivalents (eq) of 2-propanol. Calculations were done according to Equation 5 in the main manuscript.

	Silica-Gel	TSA (eq)	Reaction Period [h]	$\chi$ [%]	$\frac{n_{Ether}}{n_{TSA}}$
<b>A</b>	+	0.1	1	<b>8.1</b>	<b>0.75</b>
<b>B</b>	-	0.1	1	<b>3.3</b>	<b>0.32</b>
<b>C</b>	+	1.0	1	<b>6.8</b>	<b>0.064</b>
<b>D</b>	+	0.1	3	<b>14</b>	<b>1.2</b>

### Effect of cross-linking parameter settings on properties of cross-linked PVA

Table S3: Coded values of cross-linking parameters and resulting coded values of the interaction terms in the model used to fit the experimental data.

$\mathcal{G}$	$t_c$	$w_{TSA}$	$\mathcal{G} \cdot t_c$	$\mathcal{G} \cdot w_{TSA}$	$t_c \cdot w_{TSA}$	$\mathcal{G} \cdot t_c \cdot w_{TSA}$	$\Delta Y$	$\Delta EDS'$	$\Delta EDS$
1	1	1	1	1	1	1	-10.93	0.1978	0.04
1	1	-1	1	-1	-1	-1	2.69	0.103	0.42
1	-1	-1	-1	-1	1	1	4.01	0.1382	0.26
-1	-1	-1	1	1	1	-1	-19.65	-0.3358	9.35
-1	-1	1	1	-1	-1	1	8.41	-0.1578	2.9
-1	1	1	-1	-1	1	-1	8.73	-0.0002	1.05
-1	1	-1	-1	1	-1	1	10.35	-0.1782	3.29
1	-1	1	-1	1	-1	-1	-3.61	0.233	-0.07

### Calculation of membrane permeances and of conversion factors to GPU

The water vapor permeance  $J_w$  is defined by Equation 28 with  $p_{feed}$  as the water vapor partial pressure on the feed side,  $p_{perm}$  as the water vapor partial pressure on the permeate side,  $\dot{V}_{nN}$  as the norm volume flow of water, and  $A$  as the surface area of the membrane.

$\dot{V}_{nw}$  in equation 28 must be converted to the mass flow  $\dot{m}_w$ , since  $\dot{m}_w$  was experimentally determined. For this purpose, the ideal gas law (equation 40) was used with  $p$  as the pressure,  $V$  as the volume,  $n$  as the amount,  $R$  as the universal gas constant, and  $T$  as the absolute temperature. In the first step, the amount of water  $n$  was converted to the mass of water  $m$  with the molar mass of water  $M$  (equation 41), which resulted in equation 42.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad 40$$

$$n = \frac{m}{M} \quad 41$$

$$V = \frac{m}{M \cdot p} \cdot R \cdot T \quad 42$$

$\dot{V}_{nw}$  is defined by equation 43 with  $t$  as the time. Insertion of equation 42 into equation 43 resulted in equation 44. This expression is a mass related definition of  $\dot{V}_{nw}$ .

$$\dot{V}_{nw} = \frac{V}{t} \quad 43$$

$$\dot{V}_{nw} = \frac{m \cdot R \cdot T}{t \cdot M \cdot p} \quad 44$$

Now the definition of  $\dot{m}_w$  (equation 45) can be used to convert  $m$  in equation 44 into  $\dot{m}_w$ , which together with equation 25 leads to equation 46.

$$m = \dot{m}_w \cdot t \quad 45$$

$$J_w = \frac{\dot{m}_w \cdot T \cdot R}{A \cdot (p_{feed} - p_{perm}) \cdot M \cdot p} \quad 46$$

In this work, the values for  $\dot{m}_w$  are displayed as water transfer rate  $WTR$  in Figure 7.  $\dot{m}_w$  and  $WTR$  are connected via equation 26.

Substitution of equation 46 with Equation 26 results in equation 47.

$$J_w = \frac{WTR \cdot T \cdot R}{(p_{feed} - p_{perm}) \cdot M \cdot p} \quad 47$$

With this Equation, the presented  $WTR$  values (in Figure 7) can be used to calculate the water vapor permeance  $J_w$ . For this purpose,  $T$  and  $p$  at STP (standard temperature and pressure according to IUPAC, 273.15 K, 1 bar), the ideal gas constant  $R = 0.083144 \text{ dm}^3 \text{ n bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , the molar mass of water  $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$ , the  $WTR$  in  $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (same unit as used in Figure 7), and the water vapor partial pressures in cmHg (Table S4) were inserted in equation 47.



Table S4: Difference of the water vapor partial pressure on the feed ( $p_{feed}$ ) and permeate side ( $p_{perm}$ ) while measuring the  $WTR$  at  $\vartheta_P = 80$  °C.

$\dot{V}_n$ [mL <sub>n</sub> min <sup>-1</sup> ]	$(p_{feed} - p_{perm})$ [cmHg] at 80 °C
25	7.87505
50	12.0519
75	15.0239
100	17.0381
125	19.4467
150	20.9989
175	21.7839
200	22.5645

$$J_w = \frac{WTR \cdot 273.15 \text{ K} \cdot 0.083144 \text{ dm}_n^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{(p_{feed} - p_{perm}) \cdot 18 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ bar}}$$

$$[J_w] = \frac{\text{kg dm}_n^3}{\text{m}^2 \text{ h cmHg g}} \quad 48$$

In order to compare the calculated values to the literature, the unit has to be converted to gas permeation units (GPU) which is defined as:

$$1 \text{ GPU} = 10^{-6} \cdot \frac{\text{cm}_n^3}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}}$$

When calculating with the units above, the conversion factor to write  $J_w$  in GPU then is:

$$\frac{[J_w]}{\text{GPU}} = \frac{\frac{\text{kg dm}_n^3}{\text{m}^2 \text{ h cmHg g}}}{10^{-6} \cdot \frac{\text{cm}_n^3}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}}} = 10^6 \cdot \frac{\frac{10^3 \text{ g } 10^3 \text{ cm}_n^3}{10^4 \text{ cm}^2 3600 \text{ s cmHg g}}}{\frac{\text{cm}_n^3}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}}} = \frac{10^8}{3600} \approx 27778$$

Therefore, when adhering to the units mentioned above,  $J_w$  in GPU can be calculated with the presented  $WTR$  values using equation 49.

$$J_w = \frac{WTR \cdot T_{STP} \cdot R}{(p_{feed} - p_{perm}) \cdot M \cdot P_{STP}} \cdot 27778 \quad [J_w] = \text{GPU} \quad 49$$

For the nitrogen permeance  $J_N$  given by equation 36, calculations were similar:

$$[J_N] = \frac{L_n}{\text{bar m}^2 \text{ h}}$$

The conversion factor to express  $J_N$  in GPU is then given by:

$$\frac{[J_N]}{\text{GPU}} = \frac{\frac{L_n}{\text{bar m}^2 \text{ h}}}{10^{-6} \cdot \frac{\text{cm}_n^3}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}}} = 10^6 \cdot \frac{\frac{10^3 \text{ cm}_n^3}{75.01 \text{ cmHg } 10^4 \text{ cm}^2 3600 \text{ s}}}{\frac{\text{cm}_n^3}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}}} = \frac{10^5}{75.01 \cdot 3600} \approx 0.37 \quad 50$$

The factor calculated in equation 50 allows to convert the data shown in Figure 6 to GPU.

## Representative photos of cross-linked PVA samples

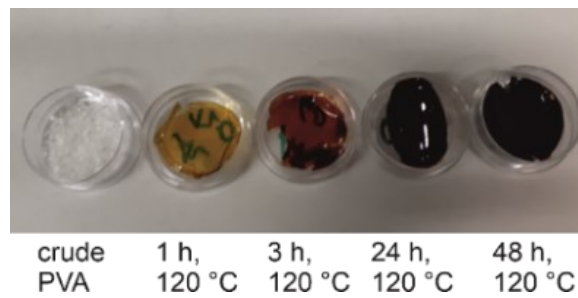


Figure S2: Pictures of crude PVA and PT-15-120-60-w after 1 h, 24 h and 48 h heat treatment at 120 °C.

## Additional FT-IR spectra of cross-linked PVA

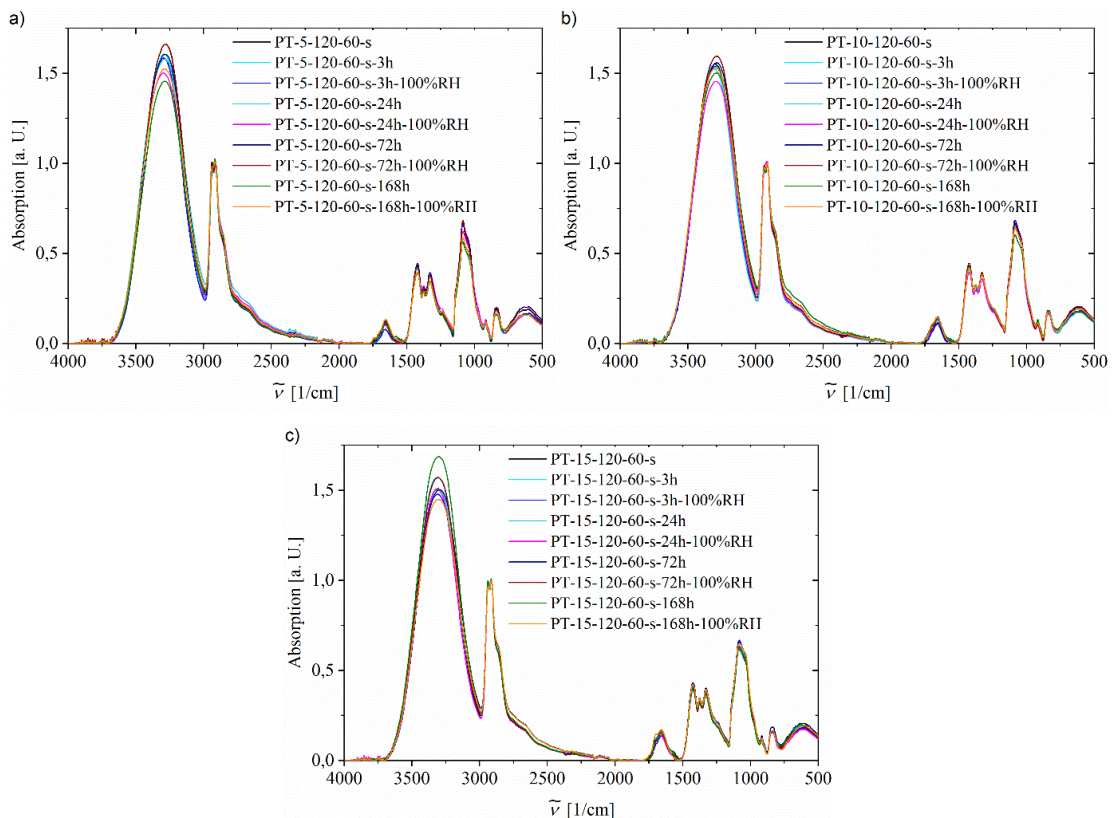


Figure S3: FT-IR spectra of PVA cross-linked with a)  $w_{TSA} = 5\%$  and b)  $w_{TSA} = 10\%$  and c)  $w_{TSA} = 15\%$ . The networks were neutralized after cross-linking by washing with 50 mMol L<sup>-1</sup> NaOH (aq) for 3 h at 90 °C and water for 12 h at 90 °C (PT-10-120-60-s and PT-15-120-60-s). As post treatment, the samples were heat treated at 120 °C in dry air and water-saturated air for 3 h, 24 h, 72 h and 168 h. Afterwards, the hydrogels were washed with water at 100 °C for 12 h to remove uncured polymer and the FT-IR spectra were measured.

## 4.2 Fotovernetzung und Oberflächenanbindung von Polyvinylalkohol-Nanobeschichtungen durch C,H-Insertion zur Anpassung ihres Quellverhaltens und ihrer Stabilität in polaren Medien

Die Ergebnisse und Diskussion zu Teilen von Hypothese 1, Hypothese 3 und Hypothese 4 sind in diesem Abschnitt 4.2 dargelegt und sind als Fachartikel in der *peer-reviewed* Fachzeitschrift *Polymer Chemistry* veröffentlicht: *Photo-crosslinking and surface-attachment of PVA nanocoatings by C,H insertion to customize their swelling behavior*

*and stability in polar media*. Michele, A.; Luft, D.; Tovar, G. E. M.; Southan, A. *Polym. Chem.* 2022. <https://doi.org/10.1039/D2PY00443G>. Es beschäftigt sich mit der Synthese und der Vernetzung von Benzophenon-modifiziertem PVA. Zusätzlich werden die Ergebnisse anhand der Hypothesen in Kapitel 5 gemeinsam diskutiert.

#### 4.2.1 Erklärung meiner selbstständigen Leistung

Die Studie wurde zum größten Teil von mir eigenständig konzipiert und ihre wissenschaftliche Methodik ausgearbeitet. Außerdem habe ich alle praktischen Arbeiten durchgeführt oder angeleitet, dies beinhaltete konkret:

- ◆ Ausarbeitung und erste Durchführung aller Synthesen. Die Herstellung von weiterem Polymer erfolgte unter meiner Anleitung.
- ◆ Beschichtungsversuche wurden von mir etabliert und von D. Luft unter meiner Anleitung optimiert.
- ◆ UV/VIS-Versuche wurden in großen Teilen von mir konzipiert und durchgeführt. Teilweise wurden diese unter meiner Anleitung von D. Luft durchgeführt.
- ◆ Die Ermittlung von  $Y$  und  $EDS$  mittels Ellipsometrie wurde von mir konzipiert und unter meiner engen Anleitung und Anwesenheit von D. Luft durchgeführt.

Alle erhobenen Daten wurden von mir ausgewertet und zum größten Teil interpretiert. Bei der Entwicklung des Modells wurde ich von A. Southan unterstützt. Der Original-Entwurf des Manuskriptes wurde von mir konzipiert und geschrieben. Die Änderungsvorschläge der Co-Autoren wurden von mir harmonisiert und eingearbeitet.

#### **4.2.2 Photo-crosslinking and surface-attachment of polyvinyl alcohol nanocoatings by C,H insertion to customize their swelling behavior and stability in polar media**

*Andre Michele, Daniel Luft, Günter E. M. Tovar, Alexander Southan\**

A. Michele, Prof. Dr. G. E. M. Tovar, Dr. A. Southan

Institute of Interfacial Process Engineering and Plasma Technology IGVP, University of Stuttgart, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart, Germany. Tel: +49 711 68568162; E-mail: alexander.southan@igvp.uni-stuttgart.de.

Prof. Dr. G. E. M. Tovar

Fraunhofer Institute for Interfacial Engineering and Biotechnology IGB, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart, Germany.

Published in the peer-reviewed Journal Polymer Chemistry

Publisher: The Royal Society of Chemistry.

<https://doi.org/10.1039/D2PY00443G>

Volume: 13, Issue: 29, Page: 4273-4283

Published online: June 2022

© Royal Society of Chemistry 2022

#### 4.2.2.1 Abstract

The hydrophilic polymer polyvinyl alcohol (PVA) is a well-known coating material with interesting properties. However, PVA coatings swell in polar solvents or dissolve completely, most likely leading to problems with layer stability. We report a successful strategy to limit swelling and simultaneously covalently attach PVA coatings to a substrate, based on C,H-insertion crosslinking. For this purpose, a series of benzophenone-modified PVA (PVA-BP) with different degrees of benzophenone-modification  $\chi_{BP}$  are synthesized. PVA-BP is spin-coated on silanized silicon wafers as a nanoscopic film and its photoreactivity, stability and swelling behaviour are investigated. The crosslinking progress is monitored by the gel content  $Y$  and the equilibrium degree of swelling  $EDS$ . The results show that PVA-BP is capable of crosslinking and surface adhesion when irradiated with UV light. UV/VIS spectroscopy reveals an isosbestic point at 240 nm and a decrease in the absorption maximum of the carbonyl  $\pi$ - $\pi^*$  transition at 298 nm during photoreaction in the film, indicating the reactive conversion of BP. The crosslinking kinetics are studied by applying the percolation theory to  $Y$ . The results show that increasing  $\chi_{BP}$  accelerates the crosslinking reaction until a threshold is reached at which further modification leads to predominantly unproductive photoreactions. Swelling of PVA-BP can be significantly reduced by increasing  $\chi_{BP}$  and crosslinking time. PVA-BP with  $\chi_{BP} = 5\%$  exhibits an  $EDS$  value of  $8.4 \pm 2.0$  after 1 min and  $2.4 \pm 0.1$  after 30 min of irradiation, indicating that swelling can be successfully adjusted by crosslinking. In conclusion, modification of PVA with benzophenone is an effective method for simple photochemical crosslinking to limit swelling and increase surface adhesion of PVA coatings.

#### 4.2.2.2 Introduction

Polyvinyl alcohol (PVA) is a hydrophilic polymer widely used as a versatile coating material, *e.g.*, to improve conductivity<sup>8</sup> and corrosion protection<sup>7</sup> or to reduce bacterial adhesion<sup>183</sup> and nitrogen permeability<sup>16</sup>. Due to the hydrophilic nature of PVA, the coatings swell strongly in polar solvents. This leads to a number of problems, in such as reduction in mechanical stability<sup>37</sup>, delamination of coatings<sup>38, 39</sup> and, depending on temperature, tacticity and molecular weight, dissolution of the polymer.<sup>36</sup> Therefore, crosslinking is often required to limit the degree of swelling and improve the intrinsic stability before the networks can be used in a polar solvent environment.<sup>40</sup> A variety of routes are known for crosslinking PVA, *e.g.*, chemical crosslinking with glutaraldehyde<sup>23, 57</sup>, thermal treatment in presence of acids<sup>45, 46</sup>, or physical crosslinking by a freeze-thaw process<sup>49</sup>. Crosslinked networks do not dissolve, but still tend to swell in good solvents. To further reduce swelling, prevent delamination and increase coating stability, coatings can be attached to the surface via covalent bonds.<sup>41, 42</sup> It has been shown that surface attached PVA layers can be generated via subsequent surface treatment of aromatic polyamide membranes with aqueous glutaraldehyde solution and PVA solution.<sup>9</sup> This method cannot be applied to all substrates, *i.e.*, not to polyolefins. Substrates are generally limited to those that have reactive moieties compatible with crosslinkers at the surface. Therefore, a more widely applicable crosslinking method is advantageous. A promising

method for surface anchoring is relying on photo-induced C,H-insertion-based crosslinking (CHic).<sup>70</sup> Photo-induced CHic requires only one reactive group. After photo-activation, the reactive group forms covalent bonds with a great variety of neighboring C,H moieties.<sup>43</sup> This strategy has the advantage that it can be performed in one-step and ensures attachment to the surface of most substrates that contain C,H-bonds, providing additional stability. A commonly used reactive group for this purpose is benzophenone (BP).<sup>42, 70-73</sup>

The BP chromophore typically absorbs light with a wavelength between 250 nm and 365 nm, resulting in an electron entering the  $\pi^*$  orbital of the carbonyl group.<sup>74</sup> The photon absorption can excite two different singlet states. The first is usually found after the absorption of light between 300 nm and 350 nm ( $n-\pi^*$  transition). This transition is associated with a lower absorption coefficient and excitation energy than the  $\pi-\pi^*$  transitions that occur at an absorption of approximately 250 nm.<sup>75</sup> A rapid intersystem transition from the singlet state after  $n-\pi^*$  excitation to the corresponding triplet state enables the formation of the reactive BP biradical. It should be noted that the triplet energy levels depend on the solvent polarity and the substituent groups, and therefore the pathway to the reactive triplet state may vary.<sup>79, 80</sup>

However, the carbonyl radical of the biradicaloid in the triplet state tends to abstract aliphatic hydrogens and hydrogens adjacent to hydroxyl groups. The subsequent recombination of the ketyl and aliphatic radicals thus formed, leads to a covalent C-C bond.<sup>70, 82, 83</sup> In the case of H-abstraction adjacent to a hydroxyl group, a second reaction pathway is possible. The hydroxyl group can be oxidized to a carbonyl group in a photo-oxidation process.<sup>81, 85</sup> If the BP group is covalently bound to a polymer, recombination of the radicals leads to a crosslinking according to the CHic mechanism.<sup>84</sup> Irrespective of the type of crosslinks formed, the reaction rate and duration determine the progress of the crosslinking reaction. The progress of crosslinking directly affects the swelling properties and the thickness of potential coatings. Therefore, the kinetics of the CHic reaction is of crucial importance in regulating the material properties. It should be noted that the kinetics of photo activation of BP and formation of crosslinks are not necessarily the same. Körner *et. al.* described that percolation theory can be applied to describe kinetics of the CHic reaction in thin polymer films.<sup>71</sup> To enable CHic crosslinking reactions, several strategies for introducing BP moieties into polymers have been successfully developed. These include modification of a monomer capable of free radical polymerization with BP and subsequent polymerization<sup>73</sup> or free radical copolymerization of a small amount of BP containing monomer capable of CHic with another monomer primarily responsible for the properties of the intended coatings<sup>42</sup>.

Another approach is to introduce BP moieties into an already existing polymer via a polymer analogous reaction. This allows the use of commercially available polymers such as PVA, which reduces the cost of the coatings. In addition, the swelling of a hydrophilic polymer is likely to be reduced by introducing the hydrophobic BP in the side chain. Schuler<sup>84</sup> *et. al.* have shown that polyethers can be modified with BP via polymer

analogous reactions. A strategy for modifying PVA with BP moieties has not yet been described.

Therefore, we aimed to develop a synthesis to modify PVA with BP reactive groups in a polymer analogous reaction, where the degree of BP modification  $\chi_{BP}$  can be adjusted by the reaction conditions. We will also investigate the photo activation of the BP modified PVA (PVA-BP) after processing into thin films. We hypothesized that the gel content ( $Y$ ) of the films at specific irradiation times ( $t_{irr}$ ) can be described by the percolation theory and that the equilibrium degree of swelling ( $EDS$ ) decreases as a function of  $t_{irr}$  and  $\chi_{BP}$ .

#### 4.2.2.3 Experimental section

##### Materials

Polyvinyl alcohol (PVA, Mowiol 6-98, Mw = 47.000, 98% hydrolyzed), sodium hydride (60% dispersion in mineral oil), ethanol (absolute, 99%), dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.9%), 4-fluorobenzophenone (97%), ammonium chloride (99.5%), potassium hydroxide (99.5 %), hydrogen peroxide solution (30% (w/w) with stabilizer), ammonium hydroxide solution (30% in water), 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate (97%), toluene and dimethyl sulfoxide-d6 (99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Germany). 2-propanol (99%) and acetone (99.5%) were purchased from Fisher Scientific (Schwerte, Germany). Silicon wafers (CZ-Si, 675  $\mu$ m, 2-side polished) and fused silica wafers (JGS 1, 500  $\mu$ m, 2-side polished) were purchased from microchemicals (Ulm, Germany). The above-mentioned materials were used as received. Argon (Alphagaz, L50, 99.999%) and nitrogen (Alphagaz, L50, 99.8%) were purchased from Air Liquide (Düsseldorf, Germany) and dried by passing through an Agilent (Waldbronn, Germany) “Gas Clean Moisture” filter prior to use.

##### Instrumentation and Methods

##### General procedure for the synthesis of poly(vinylalcohol-co-4-vinyloxydiphenylmethanone)

The synthesis of Poly(4-vinyloxydiphenylmethanone-co-vinylalcohol) (PVA-BP) was inspired by the synthesis route of linear monodisperse poly(aryl ether ketones), described by Finocchiaro.<sup>184</sup> A general procedure for the synthesis of PVA-BP with  $\chi_{BP} = 15\%$  is described. All other reactions were performed similarly with different amounts of 4-fluorobenzophenone, different bases and reaction periods as listed in Table S5 (supporting information).

Polyvinyl alcohol (PVA) (794 mg, 18 mmol repeating units, 1 eq) was dissolved in 50 mL dimethyl sulfoxide (DMSO) at 70 °C. The solution was cooled down to 22 °C, stirred and degassed with argon for 10 min. Sodium hydride (60% dispersion in mineral oil, 650 mg, 16.2 mmol, 0.9 eq) was added to the solution, which was subsequently degassed for 10 min with argon and stirred for 60 min at 25 °C under argon atmosphere. The formed hydrogen gas was vented through an excess pressure outlet. 4-fluorobenzophenone (721 mg, 3.6 mmol, 0.2 eq) was dissolved in 5 mL DMSO, added dropwise to the PVA solution, and stirred for 19 h at 25 °C under argon atmosphere. The

reaction was interrupted by adding 3.60 mL of 5M aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution (18 mmol, 1 eq). The resulting suspension was centrifuged, and the supernatant added dropwise into 550 mL ethanol to precipitate a white filament. The filament/ethanol suspension was centrifuged, yielding a brown solid which was dissolved in DMSO and re-precipitated in ethanol. This purification procedure was repeated twice, giving PVA-BP (752 mg, 9.36 mmol, 52%) with a degree of benzophenone modification  $\chi_{BP} = 15\%$  (average molar mass of one repeating unit  $M_{PVA-BP15} = 71.08 \text{ g mol}^{-1}$ ) as a brown solid. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8.00-6.64 (m, 1.34H, Ar-H), 5.01-4.12 (m, 1H, OH) 4.00-3.55 (m, 1H, RO-CH-CH<sub>2</sub>), 2.23-1.08 (m, 2H, RO-CH-CH<sub>2</sub>).

### Determination of the degree of benzophenone modification $\chi_{BP}$

The degree of benzophenone modification  $\chi_{BP}$  in the PVA-BP copolymer was determined via <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy (500 MHz, Avance 500, Bruker, Germany, and 700 MHz, Avance III HD, Bruker, Germany).  $\chi_{BP}$  was defined as the ratio of BP modified repeating units and repeating units in the unmodified PVA before the reaction. For this purpose, the <sup>1</sup>H-NMR integrals of aromatic benzophenone H-atoms (8.00-6.64 ppm, 9H) and H-atoms of the PVA backbone (4.00-3.55 ppm, 1H) were quantified. The ratio of those integrals yields  $\chi_{BP}$  (equation 51).

$$\chi_{BP} = \frac{\int \text{benzophenone Ar - H}}{9 \times \int \text{PVA C - H}} \quad 51$$

In this work PVA-BP are marked with their  $\chi_{BP}$  by a number in the polymer name, *e.g.*, PVA-BP5 identifies a polymer with  $\chi_{BP} = 5\%$ .

### Preparation of thin polymer coatings

Polished silicon wafers with a surface area of approximately 2 cm<sup>2</sup> were cleaned with water, 2-propanol, acetone, and then activated by heating for 40 min at 70 °C in a mixture of 60% (v/v) ammonia and 40% (v/v) hydrogen peroxide. The wafers were again washed with water, blow-dried with nitrogen, and fully covered with a solution of 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate (TMSMA) in toluene (5 mmol L<sup>-1</sup>) for 1 h. The wafers were washed with toluene, blow-dried, and three wafers per polymer and irradiation time  $t_{irr}$  were spin-coated with 1.5% (w/w) PVA-BP solution in DMSO (Model P6700, Specialty Coating Systems Inc., Indianapolis, USA). For this purpose, the wafers were accelerated to 1000 rpm in 25 s and the velocity kept constant for 10 s. In the second acceleration step, the velocity was increased to 1500 rpm in 15 s and kept constant for additional 15 s. In the third step, the wafers were accelerated to 3000 rpm in 21 s and rotated for additional 15 s. The coated wafers were placed on a heating plate for 10 min at 60 °C to evaporate residual DMSO, cooled down to room temperature, and irradiated with UV light (UV-H 255 EU, Hartmann, Germany) for 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min 20 min and 30 min, respectively.

### Determination of the gel content and the equilibrium degree of swelling



The initial thickness  $h_0$  of the PVA-BP layer was measured via spectroscopic ellipsometry (SE 801, Sentech Instruments, Germany) after crosslinking. The wafers were washed with DMSO at 70 °C to remove unbound polymer, swollen in water at 70 °C, cooled down to room temperature, and the swollen thickness  $h_s$  was measured under water via spectroscopic ellipsometry. The wafers were dried under vacuum at 40 °C (VDL115, Binder, Germany) and the thickness  $h_1$  determined as mean value of measurements at different positions on the wafer with an imaging ellipsometer (nanofilm ep\_4, Accurion, Germany). In order to prove the homogeneity of the coating after swelling, the mapping function of the software was used to generate one height map for each polymer. The gel contents  $Y$  and equilibrium degrees of swelling  $EDS$  were calculated according to equation 52 and 53, respectively.

$$Y = \frac{h_1}{h_0} \quad 52$$

$$EDS = \frac{h_s}{h_0} \quad 53$$

Volume expansion due to swelling of a thin and covalently bound layer on a substrate is confined to one dimension.<sup>42</sup> Therefore, only  $h_s$  and  $h_0$  had to be considered to calculate  $EDS$ .

#### Estimation of equilibrium degree of swelling with the Flory-Rehner equation

The Flory-Rehner equation<sup>96</sup> was used to estimate the molar mass  $M_c$  between cross-links:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{2}{M_n} - \frac{\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_P} \cdot [\ln(1 - \phi) + \phi + \chi \cdot \phi^2]}{M_1 \cdot \left[ \phi^{1/3} - \frac{\phi}{2} \right]} \quad 54$$

Here,  $M_n$  is the number average molar mass of the polymers before cross-linking,  $\chi$  is the Flory-Huggins interaction parameter of the polymer network with water,  $M_1 = 18.01 \text{ g mol}^{-1}$  is the molar mass of water,  $\phi$  is the polymer volume fraction in the swollen hydrogels,  $\rho_P$  is the density of the polymer and  $\rho_{H_2O}$  is the density of water which was assumed to be  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ . The polymer volume fraction was converted to the equilibrium degree of swelling  $EDS$  by:

$$EDS = \frac{1}{\phi} \quad 55$$

From equation 56 and 57, the  $EDS$  was estimated as a function of both  $M_c$  and  $\chi$ .

#### Investigation of the photo reaction of PVA-BP

Transparent fused silica wafers were spin-coated with 6% (w/w) PVA-BP solution in DMSO. The wafers were accelerated to 1000 rpm in 25 s, which was kept up for additional 10 s, accelerated to 3000 rpm in 25 s and again rotated at that speed for 15 s to

yield a homogenous coating. The coated wafers were placed on a heating plate for 10 min at 60 °C to evaporate residual solvent and ultraviolet/visible (UV/VIS) spectra of the wafers were measured (UV-2450, Shimadzu, Austria). The wafers were then irradiated with UV-light (UV-H 255 EU, Hartmann, Germany) for the given times and UV/VIS absorption spectra were measured after each irradiation step. Difference spectra were calculated by subtracting the spectra of the non-irradiated wafers from the spectra of the corresponding irradiated wafers.

### **Application of the percolation theory on the crosslinking progress**

The percolation theory was used to discuss the kinetics of PVA-BP crosslinking. The theory was applied as described for CHic with benzophenone modified polymers before.<sup>71</sup> Additionally to the described assumptions, we assumed that due to the small layer thicknesses (< 100 nm) the intensity of the UV-light was not attenuated significantly in the film. The experimental results for  $Y$  as a function of the irradiation times  $t$  were fitted with equation 56.<sup>71</sup>

$$Y = A \cdot (1 - e^{-k_e \cdot (t - t_{cc})}) \quad 56$$

The effective rate coefficient  $k_e$  for the growth of the percolating cluster, the percolation threshold  $t_{cc}$  and the amplitude  $A$  were varied to fit the data. The rate coefficient  $k_e$  is interpreted as:<sup>71</sup>

$$k_e = j \cdot z \cdot k_r \quad 57$$

Here  $j$  expresses the probability that a reaction of a BP moiety leads to a crosslink,  $z$  is the average number of benzophenone moieties per macromolecule, and  $k_r$  is the reaction rate coefficient of the BP photoreaction. The values for  $z$  were calculated using  $\chi_{BP}$  and the number average molar mass  $M_n$  of the unmodified PVA by

$$z = \frac{M_n}{M_{PVA}} \cdot \chi_{BP} \quad 58$$

with  $M_n = 17.000 \text{ g mol}^{-1}$ , determined via size exclusion chromatography, and the molar mass of the repeating unit  $M_{PVA} = 44.05 \text{ g mol}^{-1}$ .

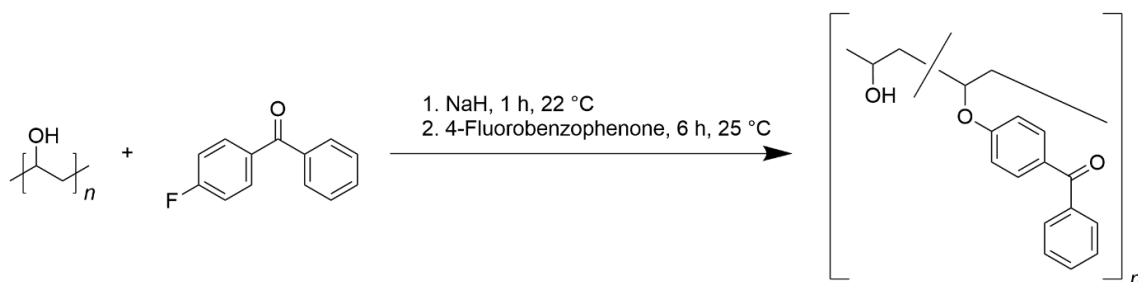
#### **4.2.2.4 Results and Discussion**

##### **Synthesis of benzophenone-modified polyvinyl alcohol**

In order to access the potent CHic for PVA, BP was attached to the PVA side chain via a polymer analogous reaction using a nucleophilic aromatic substitution (Scheme 1). The resulting benzophenone-modified PVA (PVA-BP) was characterized by <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy (full spectrum in the supporting information, Figure S4) and UV/VIS spectroscopy of spin-coated films. The success of the reaction was indicated by NMR signals between about  $\delta = 8.0 \text{ ppm}$  and  $\delta = 6.5 \text{ ppm}$ , which were assigned to the aromatic protons of benzophenone in the PVA side chain (Figure 8a). They were split into two separate signals, one between approximately  $\delta = 8.0 \text{ ppm}$  and  $\delta = 7.3 \text{ ppm}$ , and the other between roughly  $\delta = 7.2 \text{ ppm}$  and  $\delta = 6.5 \text{ ppm}$ . The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 4-

methoxybenzophenone is in good agreement with the assignment, since its aromatic protons also show two separate signals at comparable chemical shifts.<sup>185</sup> By comparing the <sup>1</sup>H NMR spectrum of PVA-BP with 4-fluorobenzophenone, it is evident that the starting material cannot be identified in the product spectra (see Figure S1b, supporting information).

In addition, the UV/VIS spectra of PVA-BP showed two local absorption maxima and a shoulder at 298 nm, 190 nm, and 240 nm, respectively (Figure 8b). These characteristics are not found in spectra of unmodified PVA.<sup>186</sup> One should note, that absorptions at 190 nm are common for many substances, *e.g.* solvents. The absorption could be caused by residues of dimethyl sulfoxide. Yet, the spin-coated films dried fast because of their small height. Therefore, we conclude that all absorptions can be attributed to electron transitions of the BP moieties. The maximum at 298 nm was attributed to carbonyl  $\pi$ - $\pi^*$  absorption of the BP moieties. The distinction between  $\pi$ - $\pi^*$  and  $n$ - $\pi^*$  excitation was based on the observation that  $\pi$ - $\pi^*$  usually shows a stronger absorption than  $n$ - $\pi^*$  in BP.<sup>75, 79</sup> Interestingly, mixed PVA/BP films showed a  $\pi$ - $\pi^*$  absorption at 256 nm in a previous study.<sup>82</sup> Therefore, PVA-BP exhibited a 42 nm red shift compared to PVA/BP mixtures. Comparing the polymer films, the most obvious difference is the covalent ether bond between BP and the PVA backbone in PVA-BP. Inductive and mesomeric effects of the ether oxygen link on the benzophenone  $\pi$ -system caused the red shift.



Scheme 1: Synthesis of benzophenone-modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) via a polymer analogous reaction of polyvinyl alcohol (PVA) with 4-fluorobenzophenone.

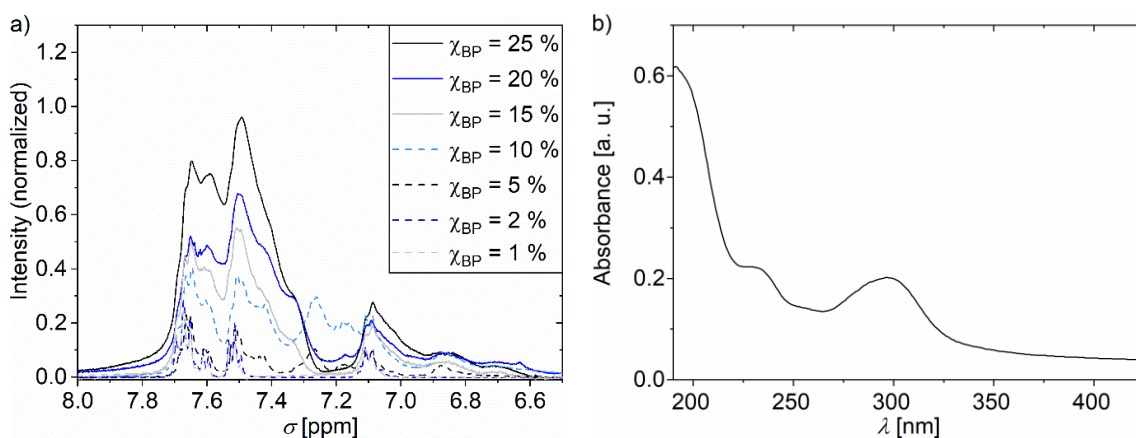


Figure 8: Validation of the synthesis of benzophenone-modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) via spectroscopic methods. a) <sup>1</sup>H-NMR spectra of PVA-BP with different degrees of benzophenone modification ( $\chi_{BP}$ ). The signals of the aromatic protons were located between 8.0 ppm and 6.5 ppm. PVA-BP with  $\chi_{BP}$  between 25% and 1% were synthesized in this work. All spectra were recorded with a 500 MHz spectrometer, except the spectrum for  $\chi_{BP} = 10\%$  which was recorded with a 700 MHz device b) UV/VIS spectrum of PVA-BP5 with a local maximum at 298 nm. Both spectroscopic methods indicated successful BP-modification of PVA.

A red shift has also been observed between BP and the low molecular 4-methoxybenzophenone in n-hexane, confirming our reasoning.<sup>85</sup> Moreover, the substituent effect caused that the rather weak n- $\pi^*$  absorption band was overlapped by the tail of the much stronger  $\pi$ - $\pi^*$  absorption band. This is in good agreement with the influence of electron donating groups, e.g., O-Me (+M, -I), on reducing the excitation energy gap between n- $\pi^*$  and  $\pi$ - $\pi^*$  transitions in substituted BP.<sup>85, 187, 188</sup>

After verifying that the reaction was successful, the  $\chi_{BP}$  of the polymers was adjusted by varying the reaction conditions, *i.e.*, the concentration of 4-fluorobenzophenone and the kind of base used. The reaction conditions for PVA-BP synthesis and the resulting  $\chi_{BP}$  are listed in Table S5 (supporting information). The integrals of the aromatic protons in the NMR-spectra (Figure 8a) increased with increasing  $\chi_{BP}$ . According to the NMR-spectra, PVA-BP derivatives with  $\chi_{BP}$  between 1 % and 25 % were successfully synthesized.

It should be noted that the modification reaction was successful only with DMSO as solvent. No  $\chi_{BP} > 2\%$  could be achieved with *tert*-butyl alcohol or *N*-methyl-2-pyrrolidone. The same observations were made with the bases Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and KOH in DMSO.

This indicates that the necessary deprotonation of PVA hydroxyl groups was sufficient only with NaH in DMSO at 25 °C. It should be noted that the deprotonation possibly occurred via the methylsulfinyl anion as intermediate.<sup>189</sup> However, the achieved  $\chi_{BP}$  with DMSO and NaH were similar to those of polymers that are CHic compatible.<sup>84</sup> Thus, we conclude that modification of PVA with BP is possible via a polymer analogous reaction and  $\chi_{BP}$  can be varied via reaction conditions. We also assume that the necessary degrees of modification for crosslinking have been achieved.

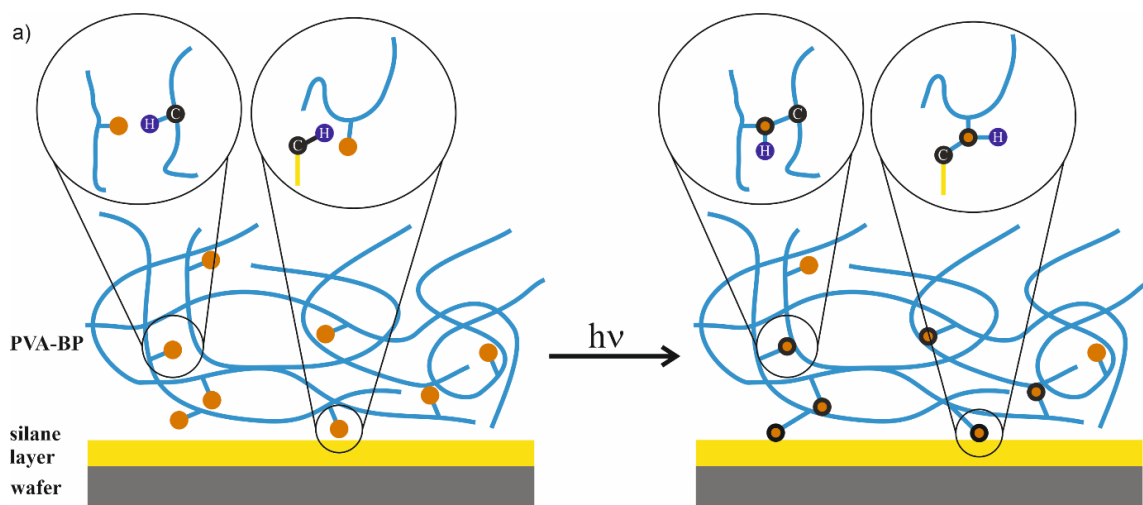
### **Preparation and stability of polymer films**

Doctor blading of a PVA-BP2 solution in DMSO on a glass slide and irradiation of the dried layer with UV-light for 30 min, resulted in an insoluble sPVA-BP film. To investigate whether the synthesized PVA-BP is capable of UV-light induced crosslinking and adhesion to organic surfaces with a broad range of different  $\chi_{BP}$ , we studied the crosslinking reaction of PVA-BP5, PVA-BP10 and PVA-BP25 by ellipsometric determination of  $Y$  (equation 52) and  $EDS$  (equation 53). For this purpose, silicon wafers were silanized with TMSMA, spin-coated with PVA-BP, irradiated with UV-light, and  $Y$  and  $EDS$  were determined as described in the Experimental section. To understand the influence of UV irradiation and the silane interlayer on the stability of the polymer film at the surface, comparative experiments were performed, in which the wafers were treated in the same way but were not irradiated with UV or silanized.

For surface activated, but not silanized surfaces, the static water contact angle was not measurable, instead, we observed full wettability. In contrast, TMSMA-silanized surfaces exhibited an increased static water contact angle of  $40 \pm 2^\circ$ . TMSMA monolayers are known to increase contact angles of hydrophilic surfaces.<sup>190-194</sup> Moreover, a new  $2.5 \pm 0.7$  nm thick layer was detected on the wafers after silanization, indicating the formation of a TMSMA nano-layer.

The sPVA-BP coatings emerged slightly yellow and homogeneous without defects (pictures shown in the supporting information, Figure S5). The initial thicknesses  $h_0$  ranged from  $21 \pm 2$  nm,  $23 \pm 4$  nm, and  $32 \pm 5$  nm for PVA-BP5, PVA-BP10 and PVA-BP25, respectively. We concluded that the spin-coating protocol met the requirement of producing thin and homogeneous films. Moreover,  $h_0$  was small enough to assume that the UV-light could penetrate the whole layer.<sup>71, 114</sup>

The successful CH<sub>2</sub> reactions within the PVA-BP film, and between the PVA-BP film and the silane nano-layer that was anchored to the silicon wafer, was verified with simple washing experiments using DMSO. Washing the silanized and coated wafers with DMSO before irradiation resulted in the disappearance of the PVA-BP layer. Likewise, no intact layers were observed after washing with DMSO on non-silanized wafers that had been coated with PVA-BP and irradiated with UV-light. Only UV-irradiated PVA-BP coatings on silanized wafers resisted the washing step, so that they were still visible after washing and their thickness could be determined by ellipsometry. The different behavior of the coatings on silanized and non-silanized wafers when washed with DMSO for removal can be explained by successful covalent surface binding on silanized wafers. Silanization provided the necessary organic groups that were reactive with the radicals on the surface and enabled covalent bonding of the PVA-BP layer, making the coating durable to washing with DMSO. Non-covalently bound films, on the other hand, were washed off the surface. Additionally, the effect of UV irradiation on the insolubility of the layer can be explained by successful crosslinking. The polymer chains formed a chemical network during irradiation, which was additionally covalently attached to the silanized wafer surface (Figure 9a). In contrast, purely inorganic substrates such as native silicon wafers are not suitable for stable PVA-BP coatings, since no covalent bonds can be formed between the polymer and the substrate. Therefore, we concluded that the formation of a TMSMA nano-film at the surface of the wafer and attachment of the sPVA-BP layers was successful.



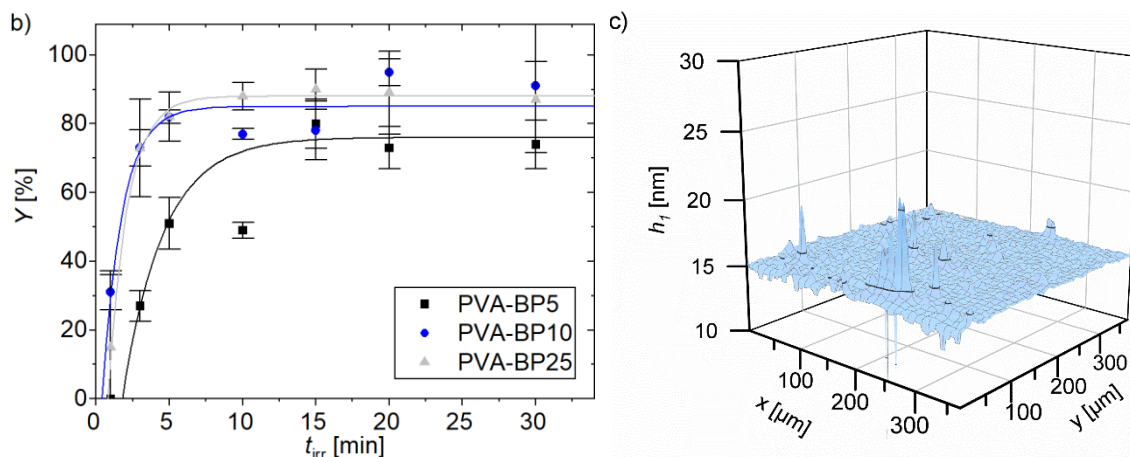


Figure 9: Crosslinking of benzophenone modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) films on silanized wafers. a) Schematic representation of UV-light induced C,H-insertion crosslinking with covalent binding at the surface.<sup>43</sup> Orange symbols represent BP moieties, blue lines represent PVA chains and yellow lines represent silane molecules covalently bound to the surface. Newly formed bonds due to UV-irradiation are represented by a black edge. The structural changes of BP moieties while CHic will be discussed in the section “Spectroscopic analysis of the PVA-BP network formation” b) Investigation of the crosslinking kinetics of PVA-BP with the degree of benzophenone modification  $\chi_{BP} = 5\%$ ,  $10\%$  and  $25\%$ . To quantify the crosslinking rate, the gel content  $Y$  was fitted with equation 4 according to the percolation theory. c) Height map of a PVA-BP5 layer, calculated with ellipsometric data. The layer was measured after crosslinking with a crosslinking time  $t_{irr} = 30$  min, washing with dimethyl sulfoxide at  $70$  °C, swelling in water at  $70$  °C and drying under reduced pressure at  $40$  °C.

Looking more closely at the irradiated and washed coatings on silanized wafers, we found that the coating thickness was generally reduced by washing, as reflected by the less-than-quantitative  $Y$  values even with long irradiation times (Figure 9b). However, the coatings were still dense and homogenous despite the harsh conditions of washing at  $70$  °C in DMSO, subsequently swelling in water at  $70$  °C and drying at  $40$  °C under reduced pressure (Figure 9c). We attributed the reduction in thickness to the removal of polymer chains that were not covalently linked to the network.<sup>84</sup>

### Gel content and swelling of polymer films

Our assumption of successful CHic-reactions was further confirmed by the gradual increase of  $Y$  with irradiation time until a plateau is reached (Figure 9b). Due to the progressing crosslinking reaction, an increasing number of polymer chains were covalently connected to the insoluble network, hence leading to a higher  $Y$  value. In this regard, an influence of  $\chi_{BP}$  on the  $Y$  value of the plateaus was observed:

PVA-BP25 and PVA-BP10 leveled off at approximately  $Y = 90\%$ , while PVA-BP5 reached about  $75\%$ . The higher the  $\chi_{BP}$  value of the polymer, the more macromolecules contained the necessary amount of BP moieties to covalently bind to the network. Consequently, a higher BP content resulted in more polymer chains being linked to the layer. This can be explained by a rather wide distribution of  $\chi_{BP}$  between individual macromolecules within the same polymer as a result of the reaction conditions during polymer modifications. In general, the formation of plateaus and the dependence of their  $Y$  values on  $\chi_{BP}$ , are in good agreement with other BP-modified polymers irradiated with  $365$  nm UV-light.<sup>84</sup> Moreover, the formation of a plateau indicates that there is no significant bond cleavage due to high doses of UV-irradiation, since this would decrease  $Y$ .<sup>84</sup>

The formation of a homogeneous, stable, and insoluble layer is a basic requirement for coatings in aqueous applications. However, as PVA forms hydrogels, the film volume is influenced by swelling and had to be investigated. For this purpose, the water uptake of the coatings was measured by determination of the *EDS* value (equation 53). The results (Figure 10) exhibited a gradual decrease in *EDS* with increasing  $t_{irr}$  for PVA-BP5 and PVA-BP10 until values of approximately 2 were reached.

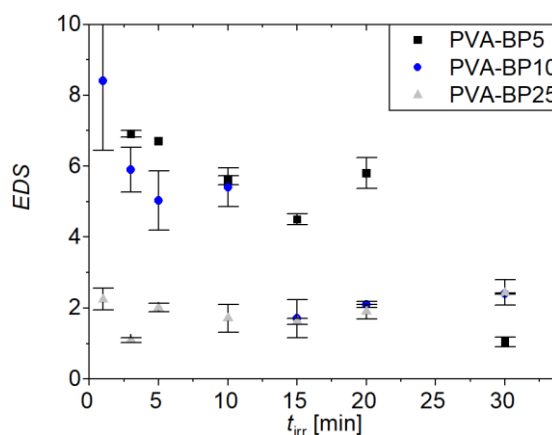


Figure 10: Equilibrium degree of swelling (*EDS*) of surface attached and crosslinked benzophenone modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) layers on silanized wafers. The *EDS* of the layers was dependent on the irradiation time  $t_{irr}$  and the degree of benzophenone modification  $\chi_{BP}$ .

For PVA-BP25, the *EDS* remained the same after the shortest applied  $t_{irr}$  of 1 min, and no further decrease in *EDS* was observed.

The different behavior of PVA-BP5 and PVA-BP10 on the one hand, and PVA-BP25 on the other hand can be explained using the Flory-Rehner equation (equation 54). An estimation for the evolution of the *EDS* with progressing crosslinking reaction as a function of the Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$  is shown in equation 55. The more hydrophilic polymers like PVA-BP5 and PVA-BP10, have compositions closer to unmodified PVA, and thus can be expected to be closer to the  $\chi$  value of PVA around 0.5.<sup>195</sup> However, due to the introduction of the hydrophobic benzophenone moieties,  $\chi$  probably increased. Qualitatively, the decrease of the *EDS* with increasing irradiation time shown in Figure 10 for PVA-BP5 and PVA-BP10, follows the prediction from Figure 11 of a polymer with a  $\chi$  between 0.5 and 0.6. The decrease of the *EDS* is therefore consistent with a progressing crosslinking reaction, in accordance with the *Y* data discussed above. Interestingly, for PVA-BP25 the constant *EDS* around 2 seems to be inconsistent with an increased crosslinking density with increased irradiation time, in contrast to the *Y* data. However, we ascribe this observation to the decreased hydrophilicity of PVA-BP25. This is in line with the Flory-Rehner calculations for polymers with rather high  $\chi$  around 0.7 to 0.8 (Figure 11). In combination with the *Y* data, it is therefore very likely that also for PVA-BP25 the crosslinking density increases with increasing irradiation time.

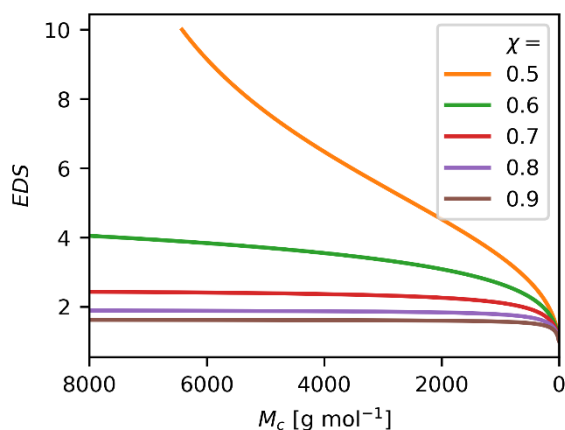


Figure 11: Equilibrium degree of swelling  $EDS$  as a function of the molar mass between cross-links  $M_c$  for different Flory-Huggins interaction parameters  $\chi$  between 0.5 and 0.9, assumed to be independent of the  $EDS$ . Unmodified PVA has a  $\chi$  close to 0.5 at higher  $EDS$  ( $>5$ ).<sup>195</sup> Calculations were carried out with equations 4 and 5 using  $M_n = 17,000 \text{ g mol}^{-1}$  and  $\rho_P = 1.27 \text{ g mL}^{-1}$ .<sup>196</sup>

It is interesting to note that for PVA-BP5 and PVA-BP10 the plateau in  $Y$  is reached at rather high  $EDS$  values between 4 and 5, as evident when plotting the  $EDS$  as a function of  $Y$  (Figure S6 in the supporting information). The  $EDS$  at the beginning of the plateau thus is rather far from the lowest observed  $EDS$  for crosslinked layers from both polymers. Therefore, at higher irradiation times the crosslinking density is further increased without increasing the gel yield. This demonstrates that the maximum  $Y$  values are obtained at incomplete conversion of the benzophenone moieties. The lowest achieved  $EDS$  value of 2 is comparable to other crosslinked and surface attached layers,<sup>42</sup> as well as other PVA coatings.<sup>19, 45, 197</sup> Thus, the strategy of PVA modification with BP followed by crosslinking and surface attachment successfully reduced swelling.

We conclude that the PVA-BP coatings presented are homogeneous, stable in polar solvents, and exhibit reduced water uptake compared to non-CHic-crosslinked PVA coatings. Therefore, we consider PVA-BP as a promising material for polymer coatings whose swelling behavior can be customized. In a next step, the crosslinking rate is investigated. This should enable the adjustment of coating properties, *e.g.*, the coating thickness and optimization of the crosslinking process.

### Determination of the crosslinking rate

As described in the previous section, the average  $h_1$  (Figure 9c) of the layers increased as the crosslinking reaction progressed. This makes  $Y$  (equation 52) a quantitative measure of network formation in nanoscopic films. A deeper insight into the crosslinking rate can be achieved by application of the percolation theory to  $Y$ .

For this purpose, equation 4 was used to fit the experimental data of  $Y$  by varying the effective rate coefficient  $k_e$  for percolation cluster growth, percolation threshold  $t_{cc}$  and the amplitude  $A$  (Figure 9b). The lowest  $k_e$  and the highest  $t_{cc}$  values were obtained for PVA-BP5 (Table 4). Both values confirmed that crosslinking of PVA-BP5 is slow with respect to PVA-BP10 and PVA-BP25. When comparing PVA-BP10 and PVA-BP25,  $k_e$  and  $t_{cc}$  showed similar values. Therefore, increasing  $\chi_{BP}$  from 5 % to 10 % greatly



accelerated the growth of the percolation cluster, while increasing the  $\chi_{BP}$  from 10 % to 25 % had little effect.

Table 4: Values used in the fit of the gel content  $Y$  for benzophenone-modified polyvinyl alcohol PVA-BP5, PVA-BP10 and PVA-BP25. The effective rate coefficient  $k_e$ , the percolation threshold  $t_{cc}$ , and the amplitude  $A$  were obtained from a nonlinear fit of the  $Y$  data with equation 56. The values for the average number of benzophenone moieties per macromolecule  $z$  were calculated according to equation 58, which were subsequently used to normalize the growth rate of the percolation cluster.

Parameter	PVA-BP5	PVA-BP10	PVA-BP25
$k_e$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	0.36	0.73	0.75
$t_{cc}$ [min]	1.8	0.4	0.8
$A$ [%]	76	85	88
$z$	19.3	38.6	96.5
$\frac{k_e}{z}$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	0.018	0.019	0.008

The reason for the stagnation of  $k_e$  becomes apparent when  $k_e$  is divided by  $z$ . According to equation 57, this ratio corresponds to the product of  $j$  and  $k_r$ , and - assuming a constant  $k_r$  - is a measure of the probability that a BP photoreaction contributes to the growth of the percolating cluster. While the ratio of  $k_e$  to  $z$  was similar between PVA-BP5 and PVA-BP10, it decreased by approximately 60 % between PVA-BP10 and PVA-BP25. Therefore, each photoreaction of a BP unit in PVA-BP25 contributed less to crosslinking compared to the other polymer chains, which limited the increase of  $k_e$  by increasing  $\chi_{BP}$ . This indicates a lower efficiency of the crosslinking reaction in PVA-BP25. We assume that the reason for this was the increased formation of unproductive covalent bonds between polymer chains that were already part of the network. It stands to reason that this behavior would increase with an increasing number of BP groups per chain. In summary, network formation can be accelerated by increasing the amount of BP. However, the formation of unproductive bonds slows down the increase of  $k_e$  at high  $\chi_{BP}$ .

### Spectroscopic analysis of the PVA-BP network formation

The formation of the PVA-BP network could be well followed by UV/Vis absorption spectroscopy. Upon irradiation with UV light, a sharp decrease in UV absorption of PVA-BP5 was observed at 298 nm (Figure 12a) with a shoulder in the difference spectra at 256 nm (Figure 12b). Furthermore, the absorption increased at 210 nm leading to an isosbestic point at 240 nm. The same observations were made for PVA-BP10 and PVA-BP25 (Figure S7 in the supporting information). The decrease in  $\pi$ - $\pi^*$  absorption upon UV-light irradiation is commonly observed for BP and BP-containing polymers.<sup>81, 82</sup> It has been referred to as consequence of the photochemical reaction, namely the consumption of the carbonyl group (Scheme 2). Also in this current study, it can be concluded that PVA-BP undergoes similar photochemical reactions to BP upon irradiation.

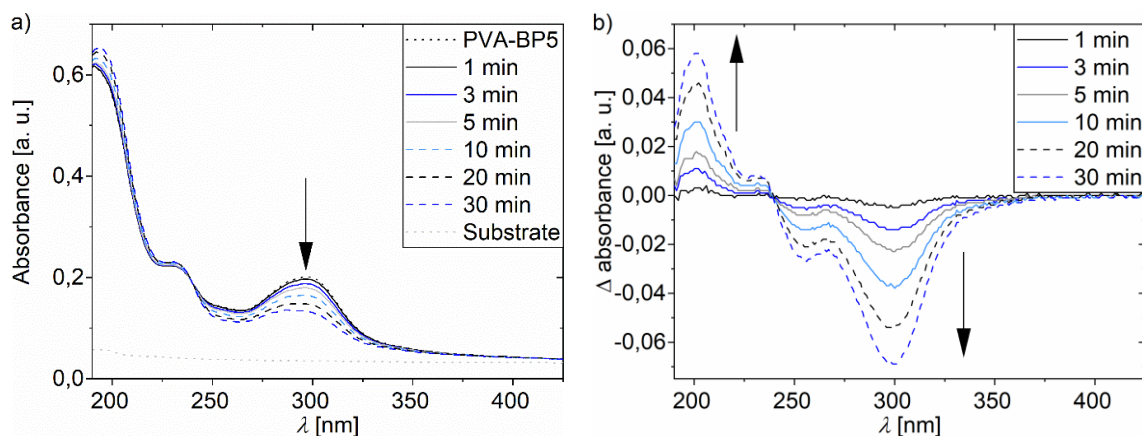
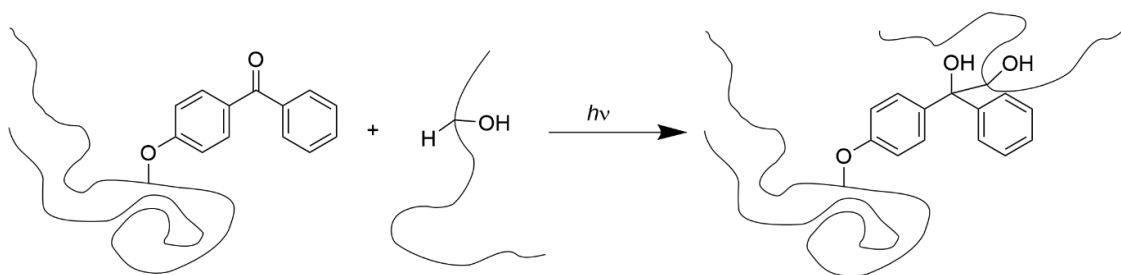


Figure 12: Ultraviolet/visible (UV/VIS) absorption of benzophenone modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) layers irradiated for 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min and 30 min on fused silica wafers. a) UV/VIS spectra of PVA-BP5 in the wavelength ( $\lambda$ ) range of 210 nm to 425 nm. A spectrum of PVA-BP5 without exposure to UV-light was included as reference. b) In order to highlight changes in the spectra, difference UV/VIS spectra were calculated by subtraction of the reference spectra from the spectra of irradiated layers.

Since the photoreactions of BP have been studied in detail, we would like to offer suggestions about the chemical composition of the network here as well. However, most likely it consisted of a variety of absorbing compounds formed via C,H-insertion. According to the results of other BP-modified polymers, mainly benzhydrol- and benzopinacol-related structures were formed.<sup>70, 73, 188</sup> A possible reaction pathway for the formation of a benzhydrol-related structure in PVA-BP is shown in Scheme 2. A benzopinacol is formed via the recombination of two ketyl radicals, as shown in Scheme S1b.



Scheme 2: Possible UV-light induced reaction of benzophenone-modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) leading to a benzhydrol related structure. The reaction is accompanied by the formation of a crosslink, as already described for other benzophenone-modified polymers.<sup>70</sup>

However, PVA-BP offers a completely different chemical environment than the polymers studied so far, mainly due to the presence of secondary hydroxyl groups in the polymer chain. This allows for the possibility of a photo redox reaction, in which a hydroxyl group can be oxidized to a carbonyl group. An analogous reaction has already been described for BP in presence of 2-propanol.<sup>85, 198, 199</sup> Therefore, photo redox reactions should be considered as side reactions. A possible photo redox reaction pathway for PVA-BP is shown in Scheme S1c. However, there is a concern with more than one absorbing product in the network. This could be in contradiction with the presence of the isosbestic point at 240 nm (Figure 12). The presence of an isosbestic point indicates a photoreaction with one absorbing product or the formation of complex pseudo-two-component systems. Pseudo-two-component systems consist of unreacted reactant and formed products with

constant concentration ratios or products with the same absorption coefficients at 240 nm.<sup>134-136</sup> As for PVA-BP, a pseudo-two-component system could consist of compounds with BP-like chromophores on the one hand and compounds with benzhydrol- and benzopinacol-like chromophores on the other. In this case, the compounds in each group would have the same absorption coefficients at 240 nm. Therefore, the overall spectrum would look like a two-component spectrum. However, a clean photoreaction with one product is still a possible option. In this case, only two compounds form the spectrum, unreacted reactant, and the formed product.

#### 4.2.2.5 Conclusions

In this study, a new route for crosslinking nanoscopic PVA films with simultaneous surface attachment has been shown. For this purpose, the synthesis of benzophenone-modified PVA (PVA-BP) via a polymer analogous reaction was introduced. Polymers with different degrees of benzophenone modification ( $\chi_{BP}$ ) were synthesized. To control swelling and achieve insolubility, PVA-BP films were crosslinked and simultaneously attached to the surface. This allowed a reduction of the *EDS* to approximately 2.

Moreover, a dependency of the crosslinking velocity on  $\chi_{BP}$  has been identified via application of the percolation theory on *Y*, *i.e.*, increasing  $\chi_{BP}$  from 5% to 10% increased  $k_e$  from  $3.6 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  to  $7.3 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ . PVA-BP10 and PVA-BP25 showed similar  $k_e$ . Considering *z* of both polymers, this suggests that PVA-BP25 has lower crosslinking efficiency, *e.g.*, due to the formation of bonds between already crosslinked polymer chains.

The UV/VIS spectra of irradiated PVA-BP layers revealed the consumption of carbonyl groups, indicating photoreactions similar to BP and crosslinking via C,H-insertion. In addition, an isosbestic point was observed at 240 nm. This indicates a clean photo reaction with only one product or the formation of a pseudo-two-component system in the network.

In summary, benzophenone modification of PVA followed by UV-light irradiation renders the CHic mechanism accessible to PVA. We consider this a very valuable method for producing an insoluble and surface bound PVA network. Possible applications are stable nanoscopic hydrogel layers for sensors, membranes, or for general protection of substrates with hydrocarbon content on the surface.

#### 4.2.2.6 Author Contributions

We defined our contributions to this work according to the CRediT taxonomy and the roles described there as follows:

Andre Michele and Alexander Southan did the conceptualization, formal analysis of data, methodology and project administration. Alexander Southan fulfilled the role of data curation, software work and funding acquisition. Daniel Luft and Andre Michele performed the investigation. Günter Tovar and Alexander Southan provided resources and reviewed and edited the manuscript. Günter Tovar did the supervision. Andre

Michele was responsible for the validation and visualization of data. Moreover, he wrote the original draft.

#### 4.2.2.7 Acknowledgements

This work was supported by the *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie* (Germany) in the project *Hochintegriertes Kathodensubsystem* (grant ID 03ET6091D). We gratefully thank Dr. Oswald Prucker from the University of Freiburg - IMTEK for CHic-advice on C,H-insertion crosslinking.

#### 4.2.2.8 Supporting Information

Table S5: Reaction conditions of PVA-BP synthesis and yielded  $\chi_{BP}$ .

$\chi_{BP}$ [%]	Equivalentents 4-fluorobenzophenone	Reaction after adding 4-fluorobenzophenone	Used base and equivalentents
25	0.3 eq	22 h at 25 °C	0.9 eq of NaH
20	0.4 eq	6 h at 25 °C	0.9 eq of NaH
15	0.2 eq	19 h at 25 °C	0.9 eq of NaH
10	0.3 eq	5 h at 25 °C	0.9 eq of NaH
5	0.1 eq	5 h at 25 °C	0.9 eq of NaH
5	0.07 eq	19 h at 25 °C	0.9 eq of NaH
2	0.3 eq	12 h at 100°C, 11 h at 25 °C	1 eq of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
2	0.07 eq	60 h at 25 °C	1 eq of KOH
1	0.04 eq	16 h at 25 °C	0.9 eq NaH

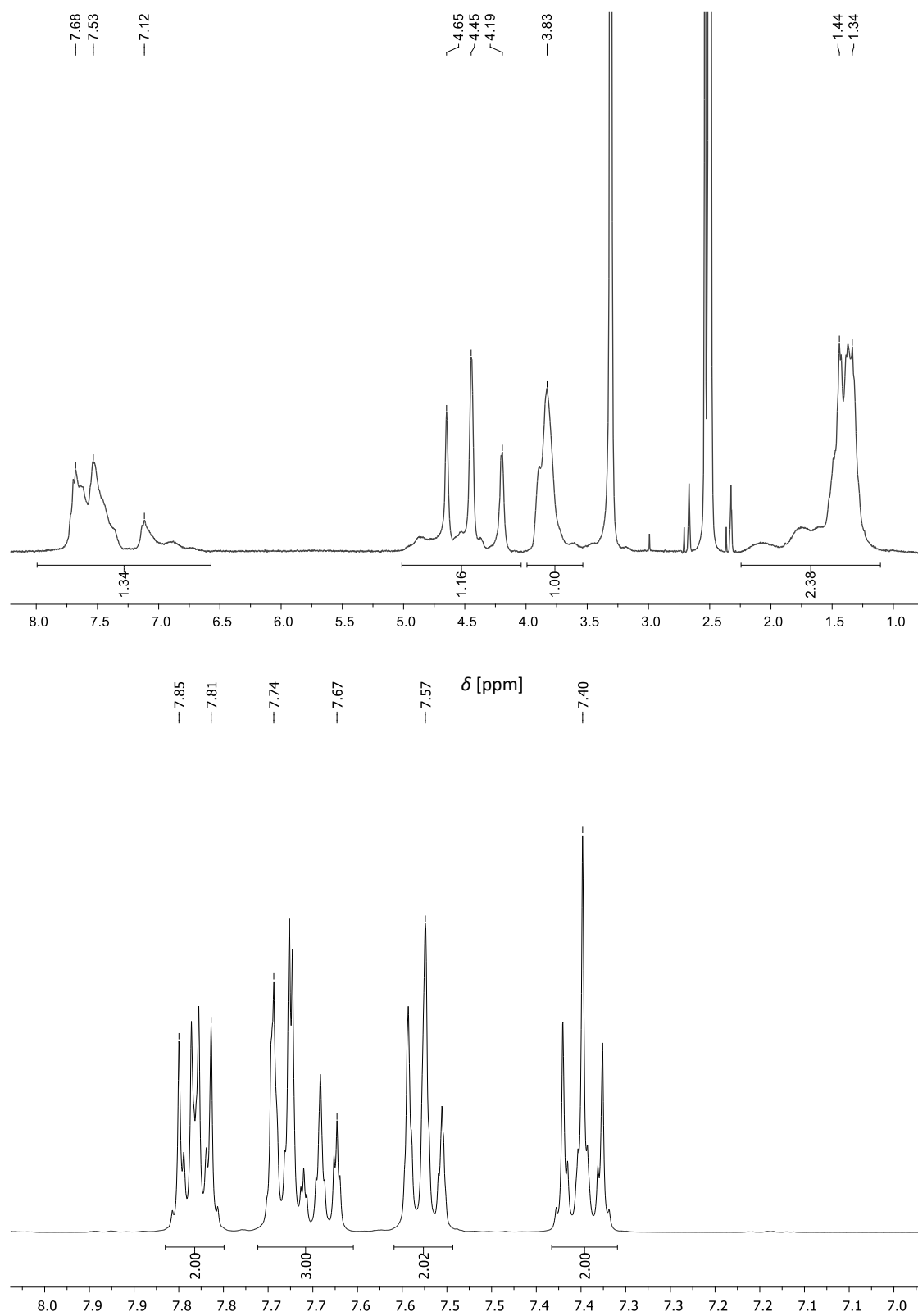


Figure S4: <sup>1</sup>H-NMR-spectrum of PVA-BP15. Assignment of the signals was described in the methods part of the main publication. b) <sup>1</sup>H-NMR-spectrum of 4-fluorobenzophenone. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7.85-7.81 (m, 2H, H-2), 7.74-7.67 (m, 3H, H-3, H-5), 7.57 (t, 2H, H-4), 7.40 (t, 2H, H-1).

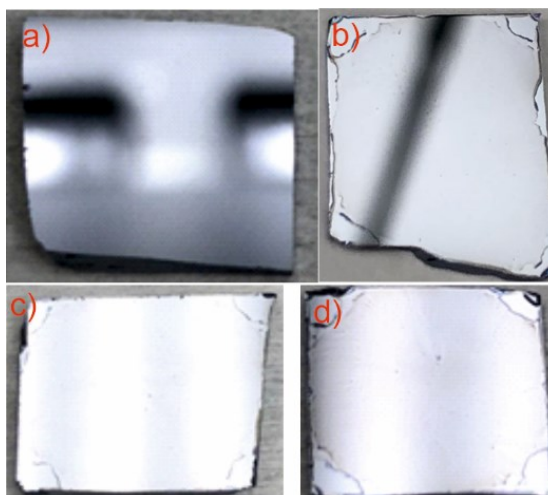


Figure S5: Photos of silanized and coated wafers according to the procedure described in the methods in the main text. A wafer only silanized without coating as reference was shown in (a). Wafers coated with PVA-BP5 (b), PVA-BP10 (c) and PVA-BP25 (d), respectively, had homogeneous yellowish layers on top without visible defects.

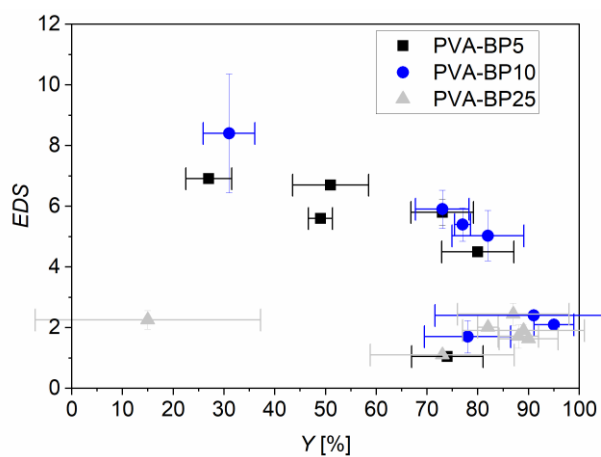


Figure S6: Equilibrium degree of swelling  $EDS$  of irradiated polymer films of PVA-BP5, PVA-BP10 and PVA-BP25 as a function of gel yield  $Y$ .

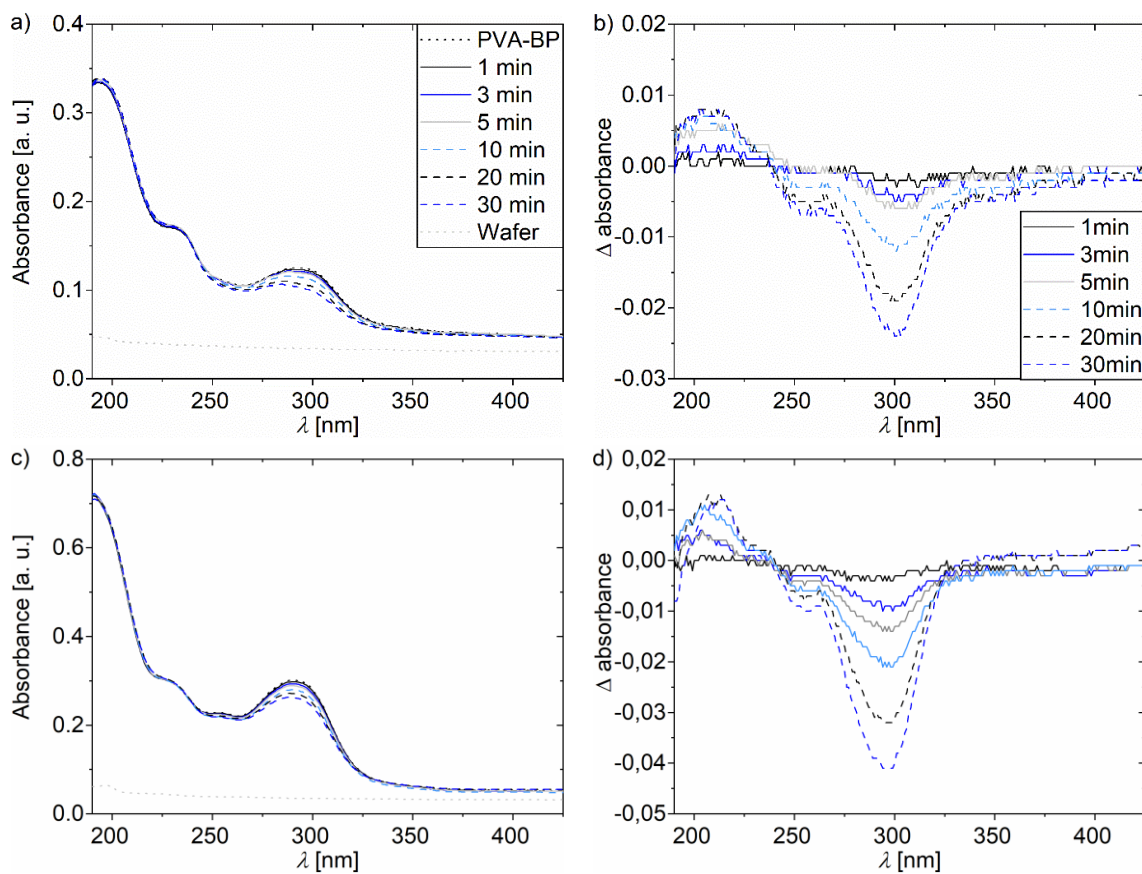
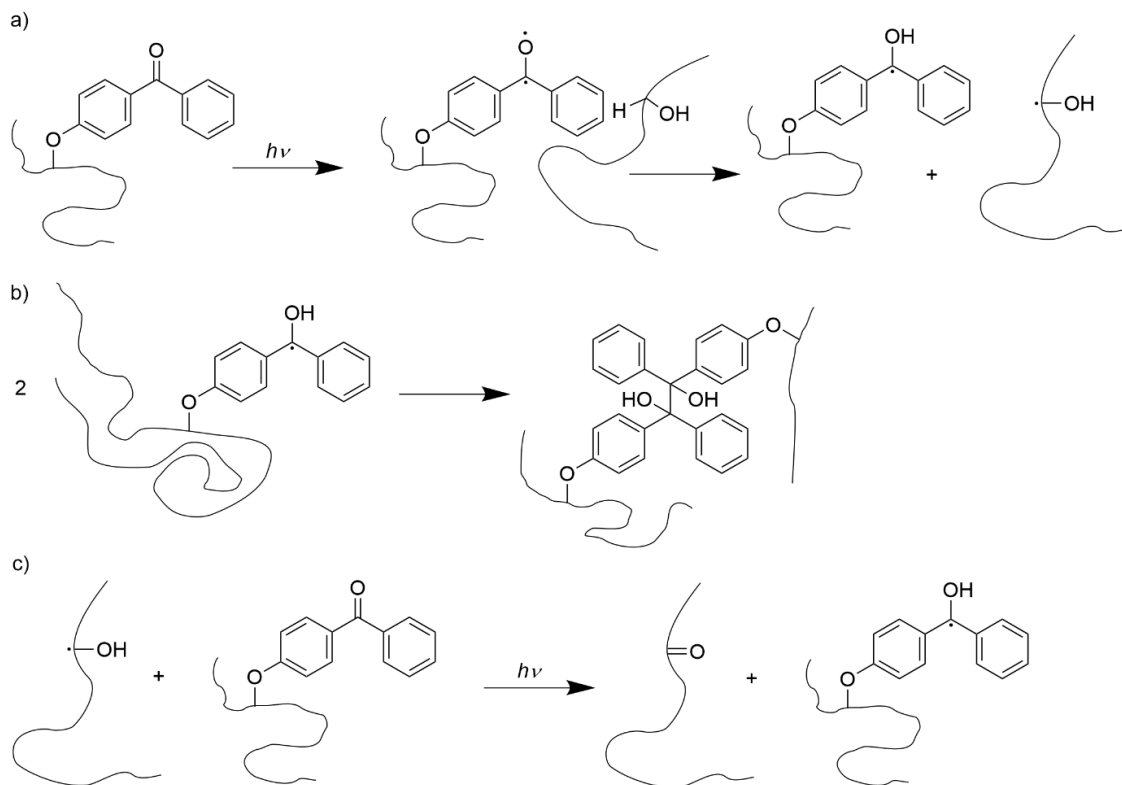


Figure S7: UV/VIS-spectroscopy of PVA-BP10 (a, b) and PVA-BP25 (c, d). Spectra (a, c) and difference spectra (b, d) share the legends.



Scheme S1: Possible photo reactions of PVA-BP. The BP moieties were activated by UV-light and formed biradicaloid triplet state carbonyl radicals. These radicals were prone to abstract hydrogens adjacent to the secondary hydroxyl groups (a). Subsequent recombination of two ketyl radicals would lead to a benzopinacol related structure (b). The aliphatic radicals could be oxidized to a carbonyl compound (c).

## 4.3 Einstufige Modifikation von Polyvinylalkohol für UV-vernetzbar Befeuchtermembran-Beschichtungen

Die Ergebnisse und Diskussion zu Teilen von Hypothese 1, Hypothese 3 und Hypothese 4 sind in diesem Abschnitt 4.3 in Form eines Fachartikels veröffentlicht in der *peer-reviewed* Fachzeitschrift *ACS Applied Engineering Materials* dargelegt. Er beschäftigt sich mit der Synthese und Vernetzung von sulfoniertem und Benzophenon-modifiziertem PVA. Zusätzlich werden die Ergebnisse in Kapitel 5 gemeinsam diskutiert.

### 4.3.1 Erklärung meiner selbstständigen Leistung

Die Studie wurde zum größten Teil von mir eigenständig konzipiert und ihre wissenschaftliche Methodik ausgearbeitet. Außerdem habe ich den größten Teil der praktischen Arbeiten durchgeführt oder angeleitet, dies beinhaltet konkret:

- ◆ Ausarbeitung und Durchführung aller Synthesen.
- ◆ Beschichtungsversuche wurden von mir etabliert und von V. Hinderer unter meiner Anleitung optimiert.
- ◆ UV/VIS-Versuche wurden von mir konzipiert und von V. Hinderer durchgeführt.
- ◆ Die Ermittlung von  $Y$  und  $EDS$  mittels Ellipsometrie wurde von mir konzipiert und unter meiner engen Anleitung und Anwesenheit von V. Hinderer durchgeführt.
- ◆ Die vorgestellten Membranen wurden von mir hergestellt und von C. Händel und Dr. T. Schiestel charakterisiert. Vorversuche zur Membran-Herstellung wurden unter meiner Anleitung von V. Hinderer durchgeführt.

Alle erhobenen Daten wurden von mir ausgewertet und zum größten Teil interpretiert. Bei der Entwicklung des Modells wurde ich von A. Southan unterstützt. Der Original-Entwurf des Manuskriptes wurde von mir konzipiert und geschrieben. Die Änderungsvorschläge der Co-Autoren wurden von mir harmonisiert und eingearbeitet.



#### 4.3.2 One step modification of polyvinyl alcohol with benzophenone and sulfonic acid groups for waterborne and UV curable humidifier membrane coatings

*Andre Michele, Verena Hinderer, Christopher Hänel, Thomas Schiestel, Günter E. M. Tovar, Alexander Southan*

A. Michele, V. Hinderer, Prof. Dr. G. E. M. Tovar, Dr. A. Southan

Institute of Interfacial Process Engineering and Plasma Technology IGVP, University of Stuttgart, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart, Germany. Tel: +49 711 68568162; E-mail: alexander.southan@igvp.uni-stuttgart.de.

C. Hänel, Prof. Dr. G. E. M. Tovar, Dr. T. Schiestel

Fraunhofer Institute for Interfacial Engineering and Biotechnology IGB, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart, Germany.

Published in the peer-reviewed ACS Applied Engineering Materials

Publisher: American Chemical Society ACS.

<https://doi.org/10.1021/acsaenm.3c00371>

Volume: 1, Issue: 10, Page: 2589-2598

Published online: October 2023

©American Chemical Society 2023

Reprinted with permission from: Michele, A.; Hinderer, V.; Hänel, C.; Schiestel, T.; Tovar, G. E. M.; Southan, A. One-Step Modification of Poly(vinyl alcohol) with Benzophenone and Sulfonic Acid Groups for Waterborne and UV-Curable Humidifier Membrane Coatings. *ACS Applied Engineering Materials* **2023**, *1* (10), 2589-2598. DOI: 10.1021/acsaenm.3c00371. Copyright 2023 American Chemical Society.

#### 4.3.2.1 Abstract

The water-soluble polymer polyvinyl alcohol (PVA) is a well-known coating material for the fabrication of composite membranes. In order to limit swelling and prevent dissolution in aqueous environments, PVA layers must be cross-linked prior to use. For this purpose, in this work a water soluble, photoreactive PVA derivative was synthesized. In a one pot synthesis, PVA was reacted with 1,3-propane sultone and 4-fluorobenzophenone, yielding sulfopropyl and benzophenone modified PVA (sPVA-BP). The modification degrees were successfully controlled via the reaction conditions, and all synthesized polymers had a solubility of at least 10% (w/w) in water. Thin layers of sPVA-BP formed insoluble networks upon irradiation with gel contents ( $Y$ ) of approximately 80%. The equilibrium degrees of swelling ( $EDS$ ) strongly depended on the modification degrees of the polymers and decreased while cross-linking. After 30 min irradiation with UV-light,  $EDS$  plateaus between 4 and 12 were reached, indicating a completed network formation. In order to prove the applicability of sPVA-BP layers for membrane applications, polypropylene/sPVA-BP composite membranes were tested for their water vapor permeance. The membranes reached a water vapor permeance ( $J_w$ ) of approximately 2000 GPU, which is comparable to other PVA based composite membranes. Therefore, we conclude, that sPVA-BP is a promising photoreactive coating material, *e.g.*, for the fabrication of composite humidifier membranes on polypropylene membrane carriers.

#### 4.3.2.2 Introduction

Polyvinyl alcohol (PVA) is a hydrophilic polymer used as versatile coating material for composite membranes. It has been shown that PVA layers prevent irreversible protein fouling, increase salt rejection and water flux of osmosis membranes.<sup>9, 10, 21</sup> Moreover, PVA coatings show good water vapor permeability and selectivity against nitrogen, marking it an excellent semipermeable layer for composite humidification membranes.<sup>16-18, 26</sup>

In all above-mentioned applications, the PVA is cross-linked. This is necessary due to the potential dissolution and strong swelling of PVA in aqueous environments. Cross-linking solves this problem by granting insolubility and reducing swelling of the membrane coatings.<sup>40</sup> One prominent chemical cross-linking method for PVA layers is a two-step process with glutaraldehyde as cross-linker: PVA is coated onto a substrate and subsequent immersion into a glutaraldehyde solution leads to cross-linking.<sup>23, 57</sup> This method bears a variety of disadvantages, *e.g.*, the toxicity and carcinogenicity of glutaraldehyde and high immersion times to reduce swelling. Another method includes thermal acid-catalysed cross-linking.<sup>45, 46, 58</sup> However, the cross-linked layers may suffer from degradation reactions during cross-linking.

A promising method to overcome these problems and simultaneously achieve surface attachment on manifold substrates is C,H-insertion based cross-linking (CHic).<sup>42, 43, 70, 84</sup> Recently, CHic was described for PVA functionalized with benzophenone (BP) groups (PVA-BP).<sup>200</sup> However, due to the hydrophobic BP groups, PVA-BP was insoluble in

water and most other solvents, with the exception of dimethyl sulfoxide. This is a major problem for the application as coating material for polymer membranes, since they often consist of polymers soluble in DMSO, *e.g.*, polyvinylidene fluoride.<sup>201</sup> Due to the slow evaporation of DMSO, coating with a PVA-BP solution would partly dissolve the surface of those substrates.<sup>105</sup> Reprecipitation of substrate material after solvent evaporation possibly clogs pores which reduces permeation. Moreover, DMSO is relatively expensive compared to water.

A straightforward way to overcome these problems is restoring the water solubility of PVA-BP by introducing highly hydrophilic groups into the PVA side chains. Moreover, increasing hydrophilicity possibly enhances water vapor permeability for the use in humidifier membranes. For example, PVA was already successfully modified with sulfonic acid moieties via a polymer analogous reaction with 1,3-propane sultone.<sup>67</sup> The presented reaction basically consists of the deprotonation of PVA and a nucleophilic attack of the alkoxide on the sultone ring. Since the PVA is already in its deprotonated form while the synthesis of PVA-BP,<sup>200</sup> the additional modification with sulfonic acid moieties should be possible by simply adding 1,3-propane sultone to the reaction mixture.

Therefore, we aimed to develop a one pot synthesis for sulfopropyl, and benzophenone modified polyvinyl alcohol (sPVA-BP), by extending the synthesis of PVA-BP with the addition of 1,3-propane sultone. Furthermore, we aim to process the polymer into thin films and investigate the photo activation via ultraviolet-visible spectroscopy (UV/Vis), and the cross-linking by measurement of the gel content  $Y$  and the equilibrium degree of swelling  $EDS$ . Here, the influence of the degrees of sulfonic acid modification ( $\chi_s$ ) and benzophenone modification ( $\chi_{BP}$ ) on the hydrogel formation will be determined. In order to prove the applicability of sPVA-BP as a photoreactive coating material for polymer membranes, polypropylene/sPVA-BP flat sheet composite membranes will be produced and tested for their water vapor permeability.

#### 4.3.2.3 Materials

Hydrogen peroxide solution (30% (w/w) with stabilizer), ammonium hydroxide solution (30% in water) and hydrochloric acid (37%) were purchased from Carl Roth (Darmstadt, Germany). Silicon wafers (CZ-Si, 675  $\mu\text{m}$ , 2-side polished) and fused silica wafers (JGS 1, 500  $\mu\text{m}$ , 2-side polished) were purchased from microchemicals (Ulm, Germany). Polyvinyl alcohol (PVA, Mowiol 6-98,  $M_w = 47.000$ , 98% hydrolyzed), sodium hydride (60% dispersion in mineral oil), ethanol (absolute, 99%), dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.9%), 4-fluorobenzophenone (97%), 1,3-propane sultone (98%), ammonium chloride (99.5%), sodium hydroxide (99.5%), 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate (97%), toluene and dimethyl sulfoxide-d6 (99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Germany). 2-propanol (99%) and acetone (99.5%) were purchased from Fisher Scientific (Schwerte, Germany). The biaxially oriented polypropylene as a membrane carrier (Treo-Pore<sup>®</sup> PBS25) was purchased from Treofan (Raunheim, Germany). All above mentioned materials were used as received. Argon (Alphagaz, L50, 99.999%) and nitrogen (Alphagaz, L50, 99.8%) were purchased from Air Liquide

(Düsseldorf, Germany) and dried by passing through an Agilent (Waldbronn, Germany) “Gas Clean Moisture” filter prior to use.

#### 4.3.2.4 Instrumentation and Methods

##### **General procedure for the synthesis of poly(vinylalcohol-co-4-vinyloxydiphenylmethanone-co-3-vinyloxypropanesulfonic acid)**

The synthesis of poly(vinylalcohol-co-4-vinyloxydiphenylmethanone-co-3-vinyloxypropanesulfonic acid) (sPVA-BP) was developed by modifying the synthesis of poly(4-vinyloxydiphenylmethanone-co-vinylalcohol).<sup>67, 68, 189, 200</sup>

A general procedure for the synthesis of sPVA-BP with a degree of benzophenone modification  $\chi_{BP} = 6\%$  and a sulfopropyl modification  $\chi_s = 6\%$  is described. All other reactions were performed similarly with different amounts of 4-fluorobenzophenone (4-FBP), 1,3-propane sultone (1,3-Ps) and varying reaction periods.

1.155 g polyvinyl alcohol (PVA) (26.22 mmol repeating units, 1 eq) was dissolved in 50 mL dimethyl sulfoxide (DMSO) at 70 °C. The solution was stirred, degassed with Argon for 10 min and cooled down to 22 °C. 947 mg sodium hydride (60 % dispersion in mineral oil, 23.6 mmol, 0.9 eq) were added gradually. Subsequently, the solution was degassed for 10 min with argon and stirred for 60 min at 23 °C under argon atmosphere. The formed hydrogen gas was vented through an excess pressure outlet. 288 mg 1,3-Ps (2.36 mmol, 0.1 eq) were dissolved in 3 mL DMSO, added to the mixture, and stirred for 60 min. Subsequently, 787 mg 4-FBP (3.93 mmol, 0.15 eq) were dissolved in 3 mL DMSO, added dropwise to the reaction mixture and it was stirred for 5 h at 23 °C. The reaction was interrupted by adding 5 mL NH<sub>4</sub>Cl solution in water (5 mol L<sup>-1</sup>). Subsequently, the mixture was centrifuged (Avanti J-26 XPI, Beckman Coulter, Brea, USA) and the supernatant was added dropwise into 400 mL ethanol to precipitate a white filament. The filament/ethanol suspension was filtered, yielding a brown solid, which was dissolved in DMSO and re-precipitated in ethanol. This purification procedure was repeated twice, giving 1.009 g sPVA-BP (yield: 61%) with  $\chi_{BP} = 6\%$  and  $\chi_s = 6\%$  (average molar mass of one repeating unit  $M_{s6-BP6} = 63.09 \text{ g mol}^{-1}$ ) as yellow solid. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) Figure 13:  $\delta$  [ppm] = 7.8-6.6 (m, 0.50H, **Ar-H**), 6.1 (s, **HSO<sub>3</sub>-R**) 4.7-4.2 (m, **OH**) 4.0-3.7 (m, 1H, **RO-CH-(CH<sub>2</sub>-R')**)<sub>2</sub>, 3.6-3.4 (m, 0.24H, **HSO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OR**), 1.8 (s, **HSO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OR**), 1.7-1.1 (m, **RO-CH-(CH<sub>2</sub>-R')**)<sub>2</sub>.

##### **Determination of the modification degrees $\chi_{BP}$ and $\chi_s$**

The degree of sulfopropyl modification  $\chi_s$  was determined by an acid-base titration.<sup>67, 68</sup> For this purpose, 100 mg of the polymer was dissolved in 5 mL 3.7% (w/w) HCl solution in water and subsequently precipitated in 100 mL ethanol. The resulting suspension was centrifuged, yielding a brown solid, which was washed three times with 10 mL ethanol and dried in an oven at 50 °C. The dry polymer was weighed ( $m_{dry}$ ), dissolved in 5 mL water, phenolphthalein indicator added and titrated with a NaOH solution in water ( $c_{NaOH} = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ).  $\chi_s$  can then be calculated using equation 59:

$$\chi_s = \frac{n(R - SO_3H)}{n(sPVA - BP)}$$

The amount of polymer repeating units  $n(sPVA-BP)$  was the ratio of  $m_{dry}$  and the molar mass of one repeating unit. The amount of sulfopropyl moieties  $n(R-SO_3H)$  was found by multiplying  $c_{NaOH}$  with the used volume  $V_{NaOH}$  to reach the end point of the titration.

The degree of benzophenone modification  $\chi_{BP}$  was determined via  $^1H$ -NMR spectroscopy (500 MHz, Avance 500, Bruker, Germany) using equation 51. For this purpose, the ratio of  $^1H$ -NMR integrals of the nine aromatic benzophenone H-atoms (8.00-6.64 ppm) and one H-atom of the PVA backbone (3.95-3.65 ppm) was calculated. Since the signal of the H-atom in the PVA backbone was superimposed by four H-atoms of the sulfopropyl moieties, the integral was extended (3.95-3.39 ppm) and subtracted by 0.48 for polymers with  $\chi_s = 12\%$  and by 0.24 for polymers with  $\chi_s = 6\%$ , respectively.

In this work, the studied sPVA-BP derivatives are labelled using their  $\chi_{BP}$  and  $\chi_s$  as a number in the polymer name, e.g., s6-BP6 identifies a polymer with  $\chi_s = 6\%$  and  $\chi_{BP} = 6\%$ .

### Preparation of thin sPVA-BP coatings

Thin sPVA-BP coatings were prepared on two different substrates, namely polished silicon wafers for the ellipsometric determination of layer thicknesses used for the gel content  $Y$  and the equilibrium degree of swelling  $EDS$ , and fused silica wafers for UV/Vis spectroscopic measurements. The coating of both substrates with thin polymer layers was carried out similar to a previous work on PVA-BP, as well as the determination of  $Y$  and  $EDS$ , and the measurement of UV/Vis-spectra.<sup>200</sup>

Before coating, silicon wafers were cleaned, activated by heating for 2 h at 80 °C in a mixture of 60% (v/v) ammonia and 40% (v/v) hydrogen peroxide solution, and silanized with 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate (TMSMA). Subsequently, wafers were spin-coated (Model P6700, Specialty Coating Systems Inc., Indianapolis, USA) with 90  $\mu$ L of a 1% (w/w) sPVA-BP solution in water. For this purpose, the wafers were accelerated to 1700 rpm in 8 s and the velocity kept constant for 20 s. In the second step, the wafers were accelerated to 3000 rpm in 20 s and rotated for additional 15 s.

Transparent fused silica wafers were cleaned and spin-coated with 2.5% (w/w) aqueous sPVA-BP solution. The parameters for the first spin-coating step had to be adjusted for each polymer (Table 5). The second step was similar to the polished silicon wafers.

Table 5: Spin-coating parameters for the coating of fused silica wafers with sPVA-BP.

PVA-BP	RPM	RAMP	TIME
S6-BP6	1100	15	20
S6-BP11	700	08	20
S6-BP26	900	08	20

<b>S12-BP6</b>	700	15	20
<b>S12-BP11</b>	600	08	20
<b>S12-BP26</b>	700	08	20

Independent of the used substrate, the thin layers were cross-linked via irradiation with UV light at 50 °C (SOL2/400 F, Dr. Hönle AG, Gräfeling, Germany) for 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min and 60 min, respectively.

### **Y and EDS determination of thin hydrogel layers**

The initial thickness  $h_0$  of cross-linked sPVA-BP layers on polished silicon wafers was measured via spectroscopic ellipsometry (SE 801, Sentech Instruments, Germany). Subsequently, the wafers were washed with water at 50 °C to remove unbound polymer, cooled down to room temperature, and the swollen thickness  $h_s$  was measured under water. The wafers were dried under vacuum at 40 °C (VDL115, Binder, Germany) and the thickness  $h_1$  determined with an imaging ellipsometer (nanofilm ep\_4, Accurion, Germany). Calculation of  $Y$  and  $EDS$  was done according to equations 52 and 53, respectively.

### **Determination of the cross-linking kinetics using the percolation theory**

The percolation theory was used to fit the determined  $Y$  values for thin hydrogel layers with different cross-linking periods. The theory was used as described for C,H-insertion cross-linking (CHic) with benzophenone modified polymers before<sup>71</sup> and applied as described in chapter 4.2.2.3 (equation 56).<sup>200</sup>

Only  $Y > 10\%$  were considered. In order to fit the data, the effective rate coefficient  $k_e$  for the growth of the percolating cluster, the percolation threshold  $t_{cc}$  and the amplitude  $A$  were varied. The rate coefficient  $k_e$  can be split into three components (equation 57 in chapter 4.2.2.3:<sup>71</sup>

$j$  is a measure for the probability that a reaction of a BP moiety leads to a cross-link,  $z$  is the average number of benzophenone moieties per macromolecule, and  $k_r$  represents the reaction rate coefficient of the BP photoreaction. Equation 58 (see chapter 4.2.2.3) was used to calculate  $z$ .

In order to calculate  $z$ ,  $\chi_{BP}$  and the number average molar mass  $M_n$  of the unmodified PVA had to be determined.  $\chi_{BP}$  was calculated with equation 2 for each polymer. Size exclusion chromatography showed a  $M_n$  of 17.000 g mol<sup>-1</sup> for the unmodified PVA. The molar mass of one repeating unit  $M_{PVA}$  is 44.05 g mol<sup>-1</sup>.

### **UV/Vis-spectroscopic study of sPVA-BP layers**

sPVA-BP coatings on transparent fused silica wafers were irradiated for the given times and UV absorption spectra were measured after each irradiation step (UV-2450, Shimadzu, Austria). Difference spectra were calculated by subtracting the corresponding spectra of non-irradiated wafers.

### **Coating of flat sheet membranes with sPVA-BP**

The flat sheet humidifier membranes were coated by doctor blading the porous polypropylene substrate (PP, thickness 25  $\mu\text{m}$ , porosity 60%) with an aqueous sPVA-BP solution. For this purpose, a 600  $\text{cm}^2$  glass substrate was covered with the PP and 3.5 mL of a 10% (w/w) sPVA-BP solution in water was pipetted in a 10 cm long straight line onto the surface. Subsequently, the solution was distributed by dragging a 50  $\mu\text{m}$  doctor blade over the PP. After drying for 24 h at room temperature, the sPVA-BP layers were cross-linked via UV irradiation for 60 min at 50  $^\circ\text{C}$ . The resulting humidifier membranes were checked for leakages by measuring the nitrogen permeance  $J_N$  of the membrane. For this purpose, a nitrogen pressure of 1 bar was applied on one side of the membrane and the nitrogen flow was measured at the other side with a flowmeter (ADM, Agilent Technologies, Germany). Dividing the measured normal nitrogen flow  $\dot{V}_{nN}$  by the membrane surface area  $A$  and the applied pressure  $\Delta p$  yields  $J_N$  (see equation 36 in chapter 4.1.2.3).

After the water vapor transfer measurements described below, the membranes were checked again for leakages by the same method. In this work, all flowmeters and mass flow controllers were calibrated for normal temperature and pressure (NTP, 273.15 K and 1 atm) to respect the dependence of the gas volume on the measurement conditions.

### **Measurement of the water vapor permeance**

The water vapor flux was determined with a humidification test bench for flat sheet membranes. For this purpose, the membrane was inserted into a cross flow module supported by spacers with an active membrane area of about 39  $\text{cm}^2$ . In short, two air flows of conditioned dry compressed air (dew point  $-40^\circ\text{C}$ ) were passed via mass flow controllers (Bronkhorst) in counter-flow over the membrane. The air flow on the permeate side was dry, the flow on the feed side was passed through a heat able pressure vessel with water inside. The humidity of the wet gas was regulated by adjusting the temperature of the pressure vessel. Hereby, one sensor (Vaisala) measured temperature and dew point temperature of the humid air influent flow (wet in), another sensor of the influent flow after passing the membrane (wet out) and one sensor after passing the membrane on the permeate side (dry out). Process pressure was measured at all inlets and outlets of the crossflow module (WIKA). An automatic pressure regulator (Bronkhorst) was used at the outlet of the permeate side to create a pressure difference of 0.5 bar to the feed side.

The mass related water vapor flow rate  $\dot{m}_w$  was then calculated with the dew point temperature, temperature, and measured pressure of the dry out stream. The water vapor permeance  $J_w$  was calculated assuming an ideal gas behaviour via equation 26. (See chapter 4.1.2.3).<sup>16, 17</sup>

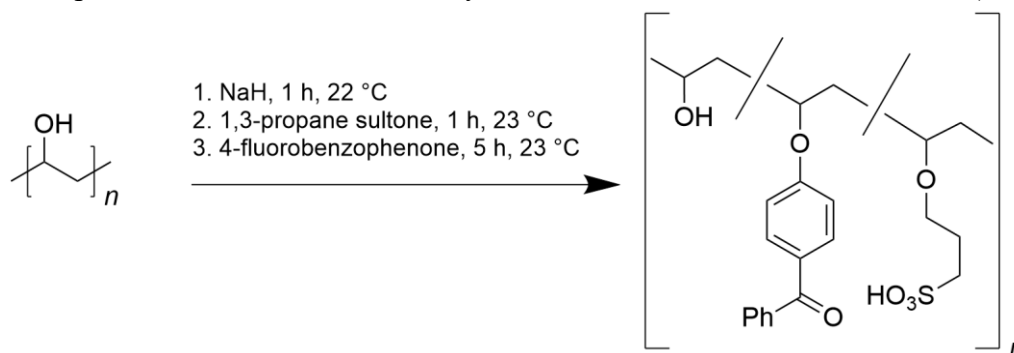
Here,  $p_{\text{feed}}$  is the arithmetic average of the water vapor partial pressures of wet in and wet out, and  $p_{\text{perm}}$  of dry in and dry out, respectively.  $\dot{V}_{nN}$  is the volume related water vapor flow rate, which was received by converting  $\dot{m}_w$  using the ideal gas law.

In order to facilitate measurements at different temperatures  $\vartheta_p$ , the whole setup was placed into a climate cabinet. In this work, the membranes were measured in the order  $\vartheta_p = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  and again  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.2.5 Results and Discussion

##### Modification of polyvinyl alcohol with sulfopropyl and benzophenone moieties

The foremost requirement of a PVA coating is insolubility in the applied medium, *e.g.*, water. In a previous paper we have presented, that UV light induced C,H-insertion cross-linking (CHic) of a benzophenone modified polyvinyl alcohol (PVA-BP) prevents dissolution of the polymer and decreases swelling (see chapter 4.2.2.4). However, PVA-BP was only soluble in dimethyl sulfoxide, which prevented coating of humidifier membranes. In order to overcome this problem, we aimed to synthesize a water soluble and photo-cross-linkable PVA by reaction with 1,3-Ps and 4-FBP (Scheme 3).



Scheme 3: Polymer analogous reaction of PVA with 1,3-Ps and 4-FBP yielding sPVA-BP.

Using this polymer analogous reaction, six polymers with varying  $\chi_s$  and  $\chi_{BP}$  were synthesized by variation of the reaction conditions (Table 6).

Table 6: Reaction conditions of the sPVA-BP synthesis and modification degrees of the obtained polymers. Varied parameters were the equivalents (eq) of 4-fluorobenzophenone (4-FBP), eq of 1,3-propane sultone (1,3-Ps), and temperature  $T$  and reaction periods  $t$  after adding 4-FBP.  $\chi_s$  and  $\chi_{BP}$  were calculated with equation 59 and 51, respectively.

$\chi_{BP}$	$\chi_s$	Eq	Eq	$t$ and $T$
		4-FBP	1,3-Ps	
6 %	6 %	0.15	0.1	5.0 h, 23 °C
11 %	6 %	0.30	0.1	5.0 h, 23 °C
26 %	6 %	0.40	0.1	5.2 h, 24 °C
6 %	12 %	0.10	0.15	6.0 h, 23 °C
11 %	12 %	0.30	0.15	5.0 h, 22 °C
26 %	12 %	0.40	0.15	5.0 h, 25 °C

All synthesized sPVA-BP polymers were soluble in water to at least 10% (w/w), whilst PVA-BP was insoluble in water. Hence, we found a clear correlation between the



sulfopropyl modification and the observed water solubility. In order to identify if the extent of water solubility is high enough for coating, we compared the sPVA-BP solubility to the used concentrations of coating solutions in the literature. A variety of methods dealing with the coating of substrates with aqueous PVA solutions used weight concentrations in the range between 0.1% (w/w) and 10% (w/w).<sup>10, 16, 21</sup> Therefore we conclude that the water solubility of sPVA-BP is high enough to use the polymer for manifold coating processes. However, one should note that the water solubility is possibly dependent on the counter ion. The sPVA-BP was used as received from the synthesis explained above. Hence, the sulfonate counter ion was most likely the ammonium cation.

The crucial BP modification for CHic was detected with UV/Vis spectroscopy and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. The benzophenone moieties in the polymer were assigned to the <sup>1</sup>H-NMR signals between  $\delta = 7.8$  and 6.6 ppm (Figure 13), and the UV absorption between 240 nm and 340 nm. UV/Vis spectra of all synthesized polymers (Figure S8) are shown in the supporting information. Hence, the BP modification was successful. The calculated  $\chi_{BP}$  (equation 51, Table 6) were comparable to synthesized PVA-BP with analogous reaction conditions in a previous work.<sup>200</sup> The sulfopropyl modification lead to a new <sup>1</sup>H-NMR multiplet between  $\delta = 3.6$  and 3.4 ppm. Moreover, a new singlet at  $\delta = 1.7$  ppm was measured. All signals were assigned to the sulfopropyl moieties. Concerning the sulfopropyl modification efficiency, addition of 0.1 eq and 0.15 eq 1,3-propane sultone lead to a titration based  $\chi_s$  of 6 % and 12 %, respectively (equation 59). The ratio of used sultone to reached  $\chi_s$  was close to the reaction described in the literature.<sup>67</sup> The six synthesized polymers were therefore S6-BP6, S6-BP11, S6-BP26, S12-BP6, S12-BP11 and S6-BP26. In summary, spectroscopy, solubility, and titration proved that the one pot modification of PVA with sulfopropyl and BP moieties was successful. No hindrance of the BP modification reaction due to the sulfopropyl moieties was observed.

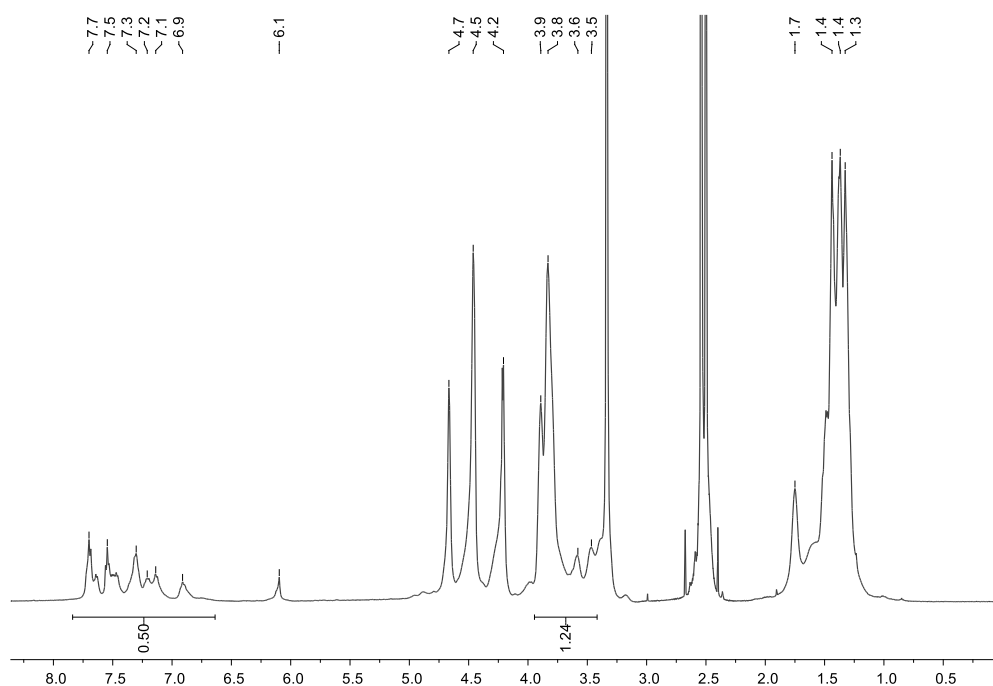


Figure 13: <sup>1</sup>H-NMR-spectrum of s6-BP6. Assignment of the signals was described in the methods part.

## UV-light excitation of sPVA-BP

Besides a suitable solubility, sPVA-BP must undergo C,H-insertion cross-linking (CHic) when irradiated with UV-light, as a prerequisite to be used as a stable membrane coating. The photo cross-linking of benzophenone modified PVA (PVA-BP) was described in detail in a previous work.<sup>200</sup> Since sPVA-BP has a structure closely related to PVA-BP, we expected it to undergo similar reactions. However, the sulfopropyl moieties and the ammonium counter-ion were available for H-abstraction, which could possibly interfere with cross-linking. Therefore, UV-light induced cross-linking was studied in detail for sPVA-BP, starting with a UV/Vis-spectroscopic analysis after UV irradiation.

UV/Vis-spectra of s6-BP6 showed a local maximum at approximately 297 nm, and a shoulder at 239 nm (Figure S8a, chapter 4.3.2.7). We assigned the 297 nm maximum to the  $\pi$ - $\pi^*$ -transition, which most likely superimposed the weaker  $n$ - $\pi^*$ -transition. The coalescence of those transitions is known for BP derivatives substituted with an electron donating alkoxy group.<sup>85</sup> The sPVA-BP absorption spectrum was similar to the PVA-BP spectrum, indicating that the photo excitation was not influenced by the sulfonic acid modification.

Difference spectra sPVA-BP layers clearly displayed a decreasing absorbance upon irradiation between approximately 240 nm and 340 nm, and an increasing absorbance below those wavelengths with a new local maximum emerging at 193 nm. Moreover, an intersection point of the spectra was observed at 238 nm (See Figure 14 for s6-BP6 and Figure S9 in chapter 4.3.2.7 for the other polymers). The absorbance reduction between 240 nm and 340 nm was founded in the consumption of the BP chromophore. Manifold reactions of the excited BP triplet state could lead to its disappearance, including H-abstraction and subsequent radical recombination.<sup>81</sup> In general, the consumption of the BP chromophore proved that sPVA-BP did undergo photo reactions.

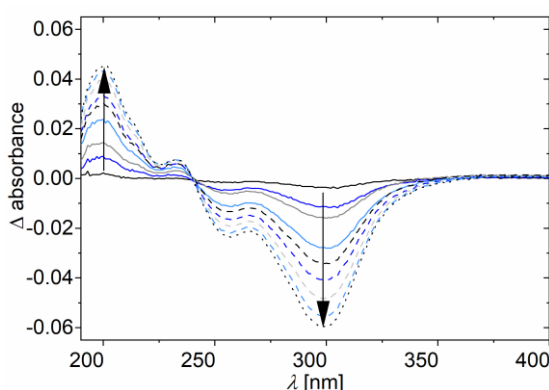


Figure 14: Difference spectra of s6-BP6. In order to obtain the difference spectra, the spectrum measured of the non-irradiated sample was subtracted from the spectra of samples with  $t_{\text{irr}} = 1$  min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min and 60 min, respectively. A decreasing absorbance between 240 nm and 340 nm and an increasing absorbance below 240 nm was observed. The intersection point of all spectra at 238 nm was identified as isosbestic point.

The intersection point at 238 nm was also a consequence of said reactions. We interpreted it as an isosbestic point, formed due to the overlap of product and educt spectra. In summary, the difference spectra of irradiated sPVA-BP were similar to those of PVA-

BP.<sup>200</sup> No influence of the sulfopropyl moieties on the photo reaction was detected via UV/Vis-spectroscopy. Therefore, sPVA-BP was expected to form networks via UV-light induced C,H-insertion cross-linking similar to PVA-BP.

### C,H-insertion cross-linking of sPVA-BP

A successful cross-linking is characterized by the formation of an insoluble polymer network. Washing of the UV-irradiated sPVA-BP coatings with water should therefore not dissolve the polymer layer.

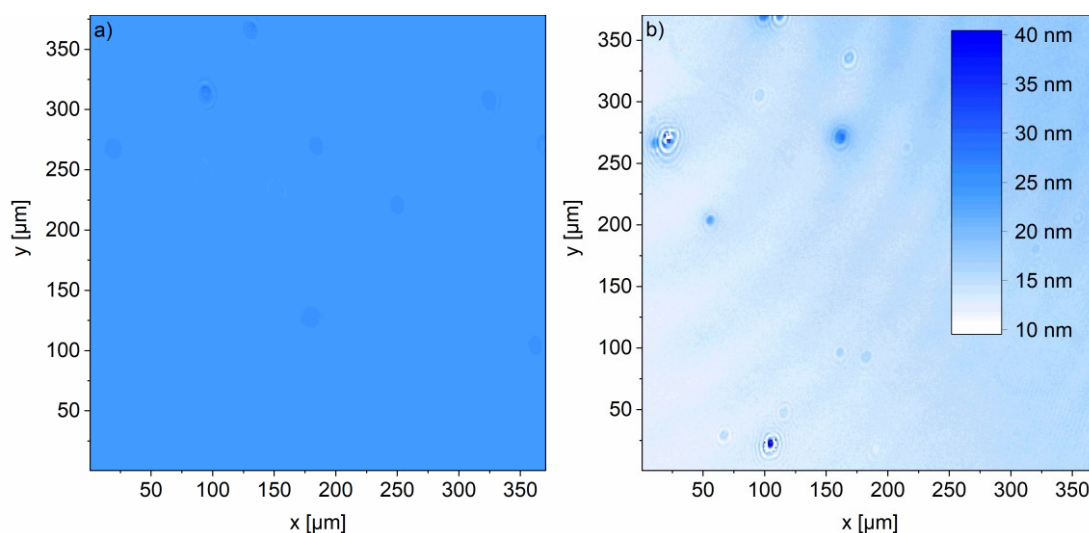


Figure 15: Thickness maps of s12-BP26 layers on silanized wafers after 60 min irradiation, generated with ellipsometric data. a) The average layer thickness before washing with water was 30 nm. b) After the washing step it decreased to 23 nm, corresponding to a gel content of 78%. Yet, the layer showed no holes. For comparison, a map of a destroyed layer is shown in Figure S10 in chapter 4.3.2.7. Indeed, the irradiated sPVA-BP layers were intact after the washing step, as shown by thickness maps of, e.g., s12-BP26 films after irradiation with  $t_{irr} = 60$  min (Figure 15). This indicates successful cross-linking and surface attachment, as described for PVA-BP in a previous publication.<sup>200</sup> s12-BP6 layers were the only exception. After 60 min irradiation and subsequent washing with water the layers showed holes and delamination (Figure S10 in chapter 4.3.2.7).

However, no cross-linked layers completely dissolved. Yet, the layer height generally decreased upon washing. The same behaviour was discussed for similar coatings, before.<sup>70, 200</sup> It was explained as consequence of the removal of unlinked polymer chains. Hence, the thickness reduction can be used to monitor the cross-linking progress. We depicted the ratio of height before and after the washing step as the gel content  $Y$  (equation 52). With increasing irradiation periods ( $t_{irr}$ ),  $Y$  increased as shown for s12-BP26 layers in Figure 16 and for the other polymers in Figure S11 in chapter 4.3.2.7.

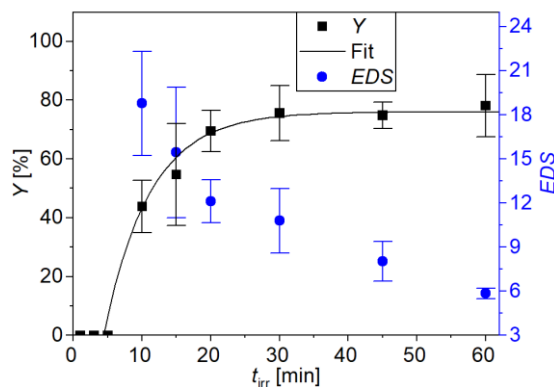


Figure 16:  $Y$  and  $EDS$  of s12-BP26 plotted against the irradiation period  $t_{irr}$ . With  $t_{irr}$  smaller than 10 min, the polymer dissolved in water. No  $EDS$  could be determined. At  $10 \text{ min} \leq t_{irr} \leq 30 \text{ min}$ ,  $Y$  increased from  $44\% \pm 9\%$  to  $76\% \pm 9\%$ , reaching a plateau. The  $EDS$  decreased at  $10 \text{ min} \leq t_{irr} \leq 60 \text{ min}$  from  $19 \pm 4$  to  $6 \pm 0.4$ .

Below a certain  $t_{irr}$ , *i.e.*, 10 min for s12-BP26, the polymer layers completely dissolved and therefore the  $Y$  value was zero. Passing this barrier, an increase in  $Y$  was observed which converged into a plateau at  $t_{irr} = 30 \text{ min}$ . The plateau  $Y$  values were approximately 80% for all investigated polymers. The described curve progression and the highest reachable  $Y$  values are comparable to similarly cross-linked polymer layers.<sup>71, 84, 200</sup> At this point, it is safe to conclude that C,H-insertion cross-linking of the layers was successful. Yet, the optimization of the cross-linking process required to have a quantitative understanding of the C,H-insertion reaction.

Therefore, a numerical value for the cross-linking velocity was calculated by applying the percolation theory on  $Y$  (equation 56), as described elsewhere.<sup>71</sup> The effective reaction rate constant  $k_e$  quantified the slope of the  $Y$  increase, the percolation threshold  $t_{cc}$  marked when the network formation started and the amplitude  $A$  was a measure for the reached plateaus. The number of BP moieties per polymer chain  $z$  was calculated with equation 58. Table 7 allows comparing  $k_e$ ,  $t_{cc}$ ,  $Y$  and  $A$  of sPVA-BP polymers with varying modification degrees.

Table 7: Results of the percolation theory applied on s6-BP6, s6-BP11, s6-BP26, s12-5BP, s12-BP11 and s12-BP26. The effective reaction rate constant  $k_e$  [ $\text{min}^{-1}$ ], the percolation threshold  $t_{cc}$  [min] and the amplitude  $A$  [%] were calculated by fitting the corresponding  $Y$  values with equation 56 (Figure 16 and Figure S11 in chapter 4.3.2.7). The number of BP moieties per polymer chain  $z$  was calculated with equation 58. For s12-BP6  $Y$  could not be sensibly fitted (n.f.).

PVA-BP	$k_e$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$z$	$t_{cc}$	$A$	$k_e/z$ [ $\text{min}^{-1}$ ]
s6-BP6	0.16	23	0.6	84	0.0067
s6-BP11	0.16	42	3.0	74	0.0037
s6-BP26	0.21	100	4.4	77	0.0021
s12-BP6	n.f.	23	n.f.	n.f.	n.f.
s12-BP11	0.20	42	4.2	82	0.0048
s12-BP26	0.15	100	4.4	76	0.0015

Counterintuitively, no clear trend of increasing  $k_e$  with increasing  $z$  was observed. In contrast, the  $k_e$  to  $z$  ratio (Table 7) decreased with increasing  $\chi_{BP}$  of the polymers, *i.e.*, it

was 0.0067 for s6-BP6, 0.0037 for s6-BP11 and 0.0021 for s6-BP26. According to equation 56, the growth of  $Y$  was therefore not accelerated by increasing  $\chi_{BP}$ . Assuming a constant  $k_r$ , the decreasing  $k_e/z$  ratio can only be explained by a lower reaction efficiency  $j$  of higher modified polymers (equation 57). In order to understand the connection between  $j$  and  $\chi_{BP}$ , one should notice that not every activated BP group necessarily lead to a productive cross-link. Concerning this issue, backbiting and side reactions were proposed to reduce the effectivity of C,H-insertion cross-linking.<sup>71, 200</sup> Understandably, a higher BP modification possibly increased the amount of unproductive cross-links between already bound polymer chains. Hence, a decreasing  $j$  counteracted increasing  $z$  values, explaining the lack of a clear trend of increasing  $k_e$  with increasing  $\chi_{BP}$ .

Comparing  $A$ ,  $k_e$  and  $t_{cc}$  of polymers with the same  $\chi_{BP}$  but different  $\chi_s$ , *i.e.*, s6-BP26 and s12-BP26, and s6-BP11 and s12-BP11, did not show distinct trends. Moreover,  $t_{cc}$  and  $A$  of s6-BP26 and s12-BP26 are approximately the same. Hence, we stated that  $\chi_s$  had no influence on the kinetic parameters  $A$ ,  $k_e$  and  $t_{cc}$ . This is in good agreement with the results of the UV-spectra, where no influence of the sulfonic acid modification on the photo activation was observable.

Yet, for s12-BP6 no kinetic values could be determined, since the integrity of the layers was lost while the washing step which influenced  $Y$ , as depicted by the height map Figure S10 in chapter 4.3.2.7. Regarding the high  $EDS$  of s12-BP6 layers (Figure S11 in chapter 4.3.2.7), we explained the destruction of the layer with stress due to strong swelling. Therefore, swelling had an indirect influence on  $Y$  of s12-BP6 layers which prevented fitting with equation 56. In contrary, s6-BP6 layers were intact after cross-linking and washing with water. This indicated that swelling was possibly not intensive enough to destroy them.

In contrary to  $Y$ , the sulfonic acid modification had a strong influence on the  $EDS$ . After cross-linking for 60 min, the  $EDS$  was highest for s12-BP6, and decreased in the order s12-BP11 > s12-BP26 > s6-BP6 > s6-BP11 > s6-BP26 (Figure 16 and Figure S11 in chapter 4.3.2.7). Therefore, high  $\chi_s$  and low  $\chi_{BP}$  lead to high  $EDS$  values and vice versa. The  $EDS$  decreased due to cross-linking. Depending on the degrees of modification, the  $EDS$  values reached a plateau, *i.e.*, after  $t_{irr} = 30$ min for s6-BP26 layers.

The variation of both modification degrees directly influenced the hydrophilicity of the networks, *i.e.*, sulfonic acid moieties facilitated hydrogen bonds between the network and water molecules, whereas the hydrophobic BP moieties blocked water molecules. Stronger swelling is a possible outcome of higher hydrophilicity. Moreover, a higher osmotic pressure due to the charged sulfonate moieties could have increased the  $EDS$ . Decreasing  $EDS$  while progressing cross-linking was founded in the reduction of the molecular weight between network nodes, which negatively influenced the free volume available for water absorption. This effect is well described in the literature<sup>178, 202</sup> and can be linked to the mesh size.<sup>49, 91</sup> Therefore, the observed  $EDS$  plateaus, *e.g.* at s6-BP26 layers indicated that the cross-linking reaction was completed at this point. The influences of the cross-linking progress and the hydrophilicity on the swelling properties, is in good

agreement with the literature on polymer networks consisting of PVA, PVA-BP and other polymers<sup>42, 84, 178, 200, 203</sup>.

### Application of sPVA-BP as membrane coating

In order to demonstrate the potential of sPVA-BP coatings, composite humidifier membranes were made and tested for their water vapor permeance. For this purpose, sPVA-BP was coated on porous polypropylene (PP) membrane carriers via doctor blading. Besides appropriate stability, the water vapor transfer performance is the most important property of humidifier membranes. Here, a sPVA-BP with the best fitting modification must be chosen. In this regard, a high hydrophilicity of the layers and therefore better absorption of water vapor into the membrane is beneficial.<sup>20, 45, 204</sup> Moreover, a high free volume is known to be beneficial for permeant diffusion.<sup>143</sup> Additionally, the free volume might increase while swelling due to plasticization effects.<sup>166</sup> Therefore, based on our *EDS* measurements and the observed layer stability, we chose s12-BP11 for the membrane coating (Figure 18).

SEM pictures showed that a dense s12-BP11 layer was successfully applied on top of the PP carrier (Figure 17). The average thickness of the layer was  $3.26 \pm 0.75 \mu\text{m}$ , measured via SEM. The overall membrane thickness was  $18.26 \pm 3.04 \mu\text{m}$ . No holes were detected.

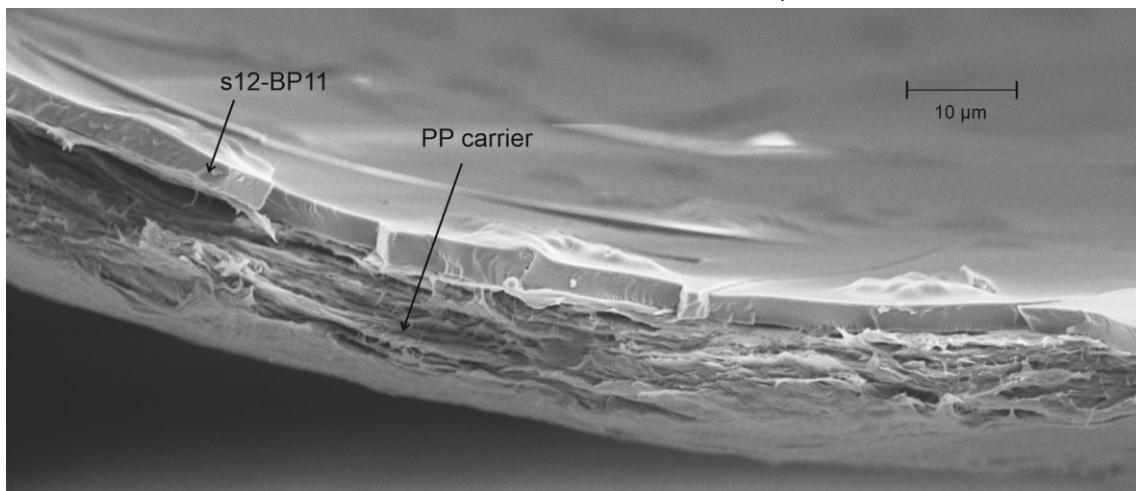


Figure 17: SEM image of a porous PP membrane carrier coated with a dense s12-BP11 layer. The shown layer was cross-linked with  $t_{\text{irr}} = 60 \text{ min}$ . The overall membrane thickness was  $18.26 \pm 3.04 \mu\text{m}$  and the height of the s12-BP11 coating on top of the PP carrier was  $3.26 \pm 0.75 \mu\text{m}$ .

Therefore, dense sPVA-BP/PP composite membranes were successfully made. Our argumentation is further supported by the nitrogen leakage measurements. The sPVA-BP coating reduced the nitrogen permeance from  $>128000$  to  $17 \pm 9 \text{ L}_N \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . After execution of the water transfer measurement protocol (see methods), the nitrogen permeance was  $38 \pm 24 \text{ L}_N \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . Hence, the coating was intact before and after the measurement. This proved that the membranes were stable enough to be used for air humidification.

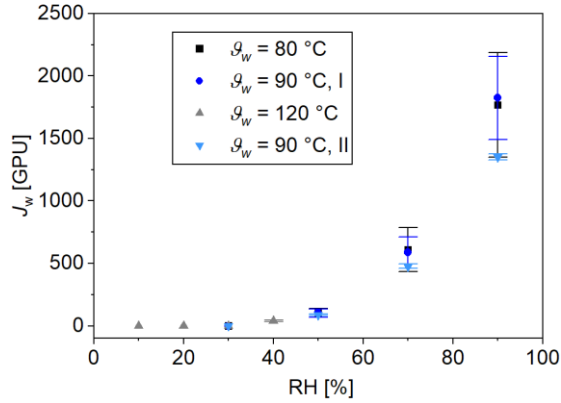


Figure 18: Permeance  $J_w$  in GPU of sPVA-BP/PP composite membranes with a semipermeable s12-BP11 layer at varying relative humidity's (RH) at the feed side. According to the protocol, the measurements were executed in the order  $T_w = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  and again  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

A general trend of increasing  $J_w$  with increasing relative humidity's (RH) at the feed side was observed (Figure 18). This was expected since the higher RH led to an increased water activity on the feed side and enabled stronger swelling of the s12-BP11 layer. Both is beneficial for  $J_w$ .<sup>143, 166</sup> The positive influence of water activity on the water transfer through membranes is widely observed.<sup>19, 26, 45, 182</sup> At RH of 10%, 20% and 30% no water vapor transfer could be measured.

Increasing the water transfer temperature  $T_w$  from  $80\text{ }^\circ\text{C}$  to  $90\text{ }^\circ\text{C}$  or  $120\text{ }^\circ\text{C}$  reduced the applicable RH. This can be explained with the increasing solubility of water vapor in air. The highest reachable RH is determined by the limits of the measurement setup, *i.e.*, the amount of water that can be vaporized in the pressure vessel.

No clear influence of  $T_w$  on  $J_w$  was observed. This behaviour was unusual, since the diffusion coefficient of small molecules in general increases with increasing temperature. Yet, decreasing  $J_w$  with increasing  $T_w$  have been reported for PVA membranes before.<sup>20, 25</sup> It was stated, that the increase in the diffusion rate was unable to compensate for the decrease in the water vapor absorption rate due to the higher  $T_w$ , which lead to a decrease in  $J_w$ . Hence, the stagnating  $J_w$  with increasing  $T_w$  of sPVA-BP/BOPP composite membranes indicated that the water transfer was limited by absorption of water into the membrane.

Comparing the measured  $J_w$  at  $\text{RH} = 90\%$  and  $T_w = 90\text{ }^\circ\text{C}$  before and after the measurement at  $T_w = 120\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_w = 90\text{ }^\circ\text{C}$ , I and  $T_w = 90\text{ }^\circ\text{C}$ , II in Figure 18), a lower  $J_w$  was determined after heating to  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . This recovery was possibly the consequence of a plasticization effect of the s12-BP11 layers or the BOPP carrier while the measurement at  $T_w = 120\text{ }^\circ\text{C}$ . In general, the membrane carrier limits  $J_w$  and the overall stability of the membrane. Therefore, the results of the sPVA-BP/BOPP composite membranes should not be attributed solely to the sPVA-BP layer.

Overall, the measured  $J_w$  of approximately 2000 GPU are comparable to other PVA membranes.<sup>17, 18</sup> Therefore we conclude, that sPVA-BP/BOPP composite membranes are appropriate humidifier membranes. Moreover, sPVA-BP is an interesting polymer for semipermeable humidifier membrane coatings.

## Conclusions

In this study, the novel photo cross-linkable and water-soluble polymer sPVA-BP was presented. The synthesis, photo cross-linking, and a possible application as semipermeable membrane coating for humidifier membranes was discussed. It was possible to adjust the degree of BP and sulfopropyl modification via the reaction conditions. All synthesized polymers were soluble in water. This constituted a clear advantage compared to PVA-BP, which was only soluble in dimethyl sulfoxide. UV/Vis spectra showed an absorption maximum at 297 nm, which was assigned to the carbonyl  $\pi$ - $\pi^*$ -transition of the BP moieties. Upon UV irradiation, the UV absorption between 240 nm and 340 nm decreased. This was consequence of the consumption of carbonyl moieties due to photo induced C,H-insertion cross-linking. sPVA-BP layers formed cross-linked networks due to UV-irradiation. The networks had  $Y$  of approximately 80 % and the  $EDS$  were strongly reduced due to cross-linking. Moreover, the layers did not separate from the substrate or form defects upon treatment with water.

In order to demonstrate the suitability of sPVA-BP coatings for humidifier membrane applications, sPVA-BP/PP composite membranes were successfully established, and their water vapor transfer performance measured. Due to the water solubility of sPVA-BP, it was possible to doctor blade the PP carrier with an aqueous solution, which enabled establishing a dense coating. The membranes were only marginally permeable for nitrogen, before and after the applied water transfer measurement protocol, proving the durability of the coating.  $J_w$  values of approximately 2000 GPU were reached by the membranes, which is comparable with other PVA humidifier membranes. Therefore, we finally conclude that sPVA-BP/BOPP composite membranes are viable humidifier membranes and sPVA-BP is a promising coating material.

### 4.3.2.6 Acknowledgements

This work was funded by the Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (Germany) in the project Hochintegriertes Kathodensubsystem (grant ID 03ET6091D). We gratefully thank Monika Riedl for the SEM measurements.



### 4.3.2.7 Supporting Information

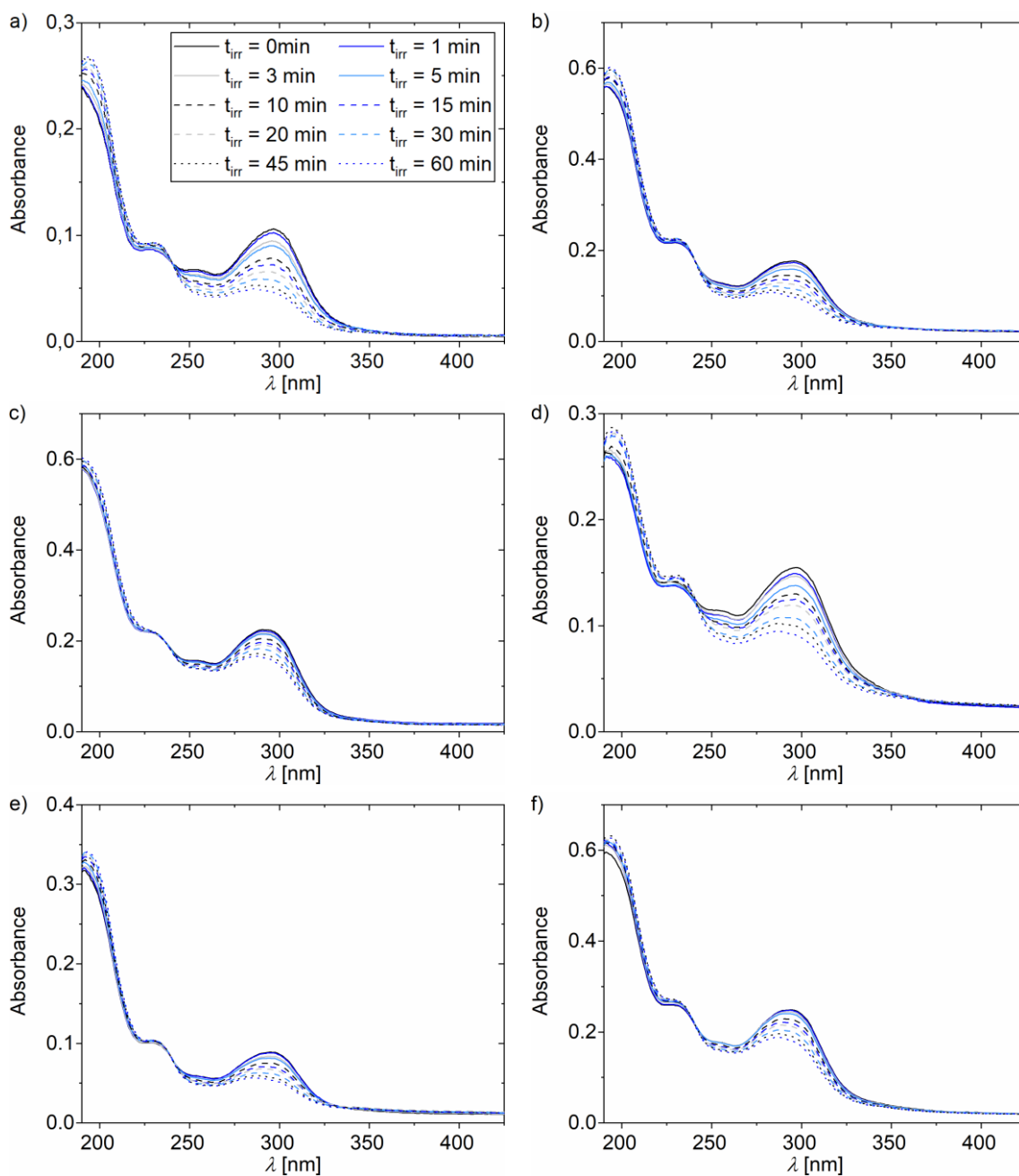


Figure S8: UV/VIS-spectra of a) s6-BP6, b) s6-BP11, c) s6-BP26, d) s12-BP6, e) s12-BP11 and f) s12-BP26, respectively. The legend in a) applies to all figures. For all polymers, triplicates were measured. The local absorption maximum at 290 nm was assigned to the carbonyl  $\pi,\pi^*$  transition. The decreasing carbonyl  $\pi,\pi^*$  transition was attributed to the irreversible reaction of the triplet state carbonyl radicals via C-H-insertion.

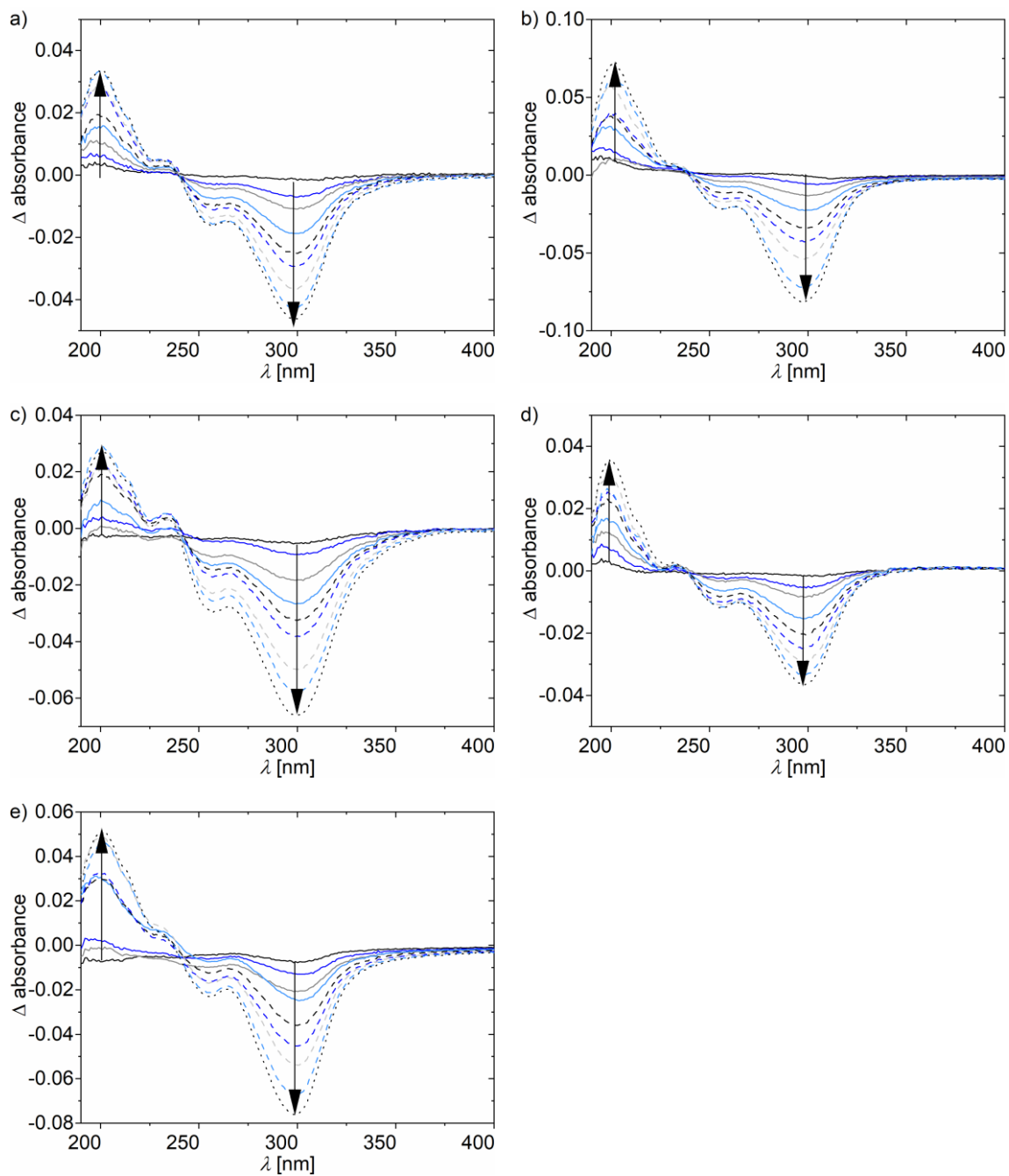


Figure S9: Difference spectra of a) s6-BP11, b) s6-BP26, c) s12-BP6, d) s12-BP11 and e) s12-BP26, respectively. In order to gain difference spectra, the spectrum measured of the non-irradiated sample was abstracted from the spectra of samples with  $t_{irr} = 1$  min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min and 60 min, respectively.

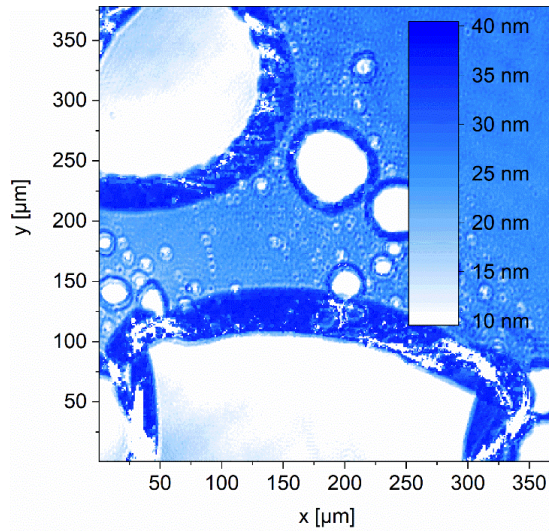
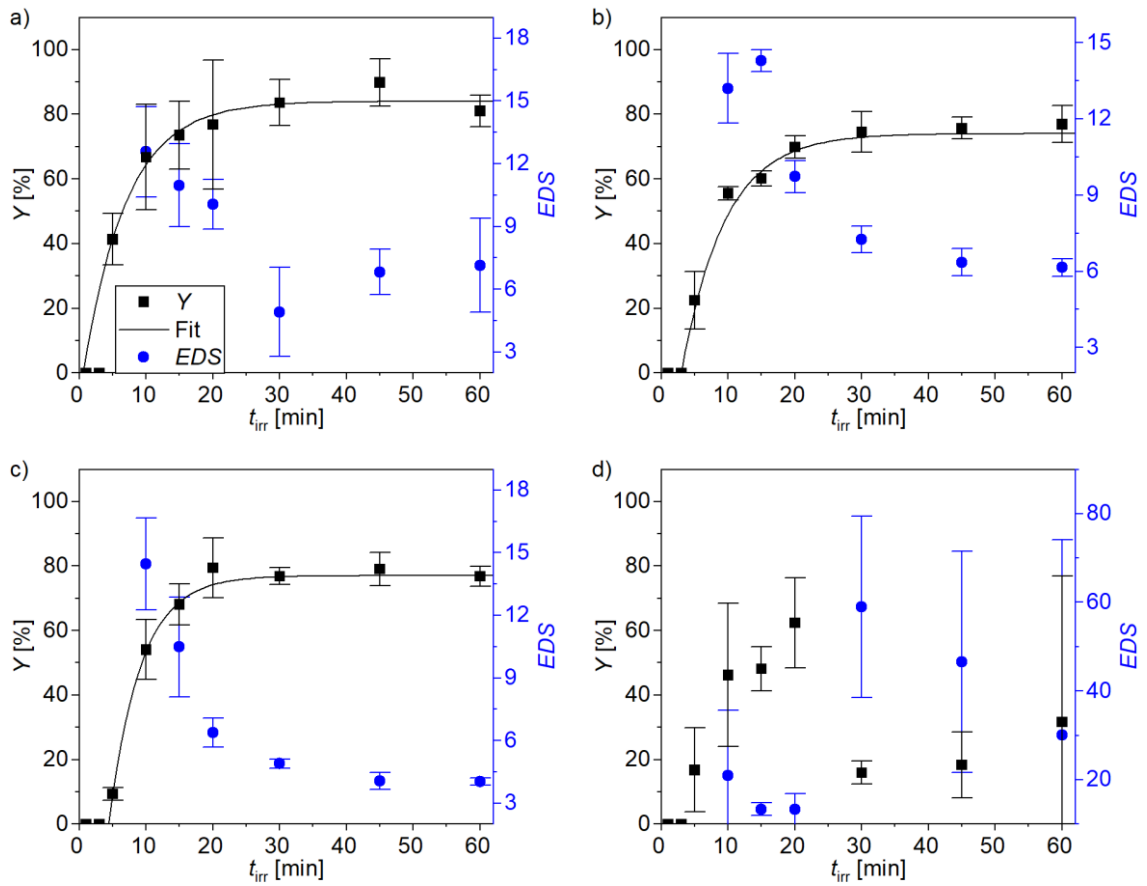


Figure S10: Height map of a s12-BP6 layer after washing with water. The layer integrity was destroyed, presumably because of strong swelling.



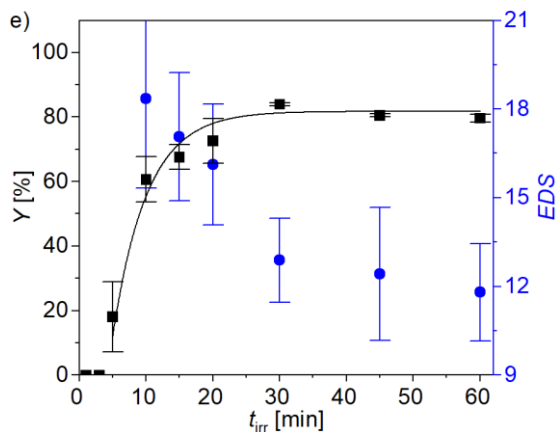


Figure S11: Cross-linking progress of a) s6-BP6, b) s6-BP11, c) s6-BP26, d) s12-BP6 and e) s12-BP11 depicted as  $Y$  and  $EDS$ .  $Y$  was fitted with the percolation theory. The results were discussed in the main article.

#### 4.4 Einfluss von $\chi_s$ und $t_{irr}$ auf die $WTR$ von sPVA-BP/PVDF Komposit-Membranen

In Kapitel 4.3.2.5 konnte gezeigt werden, dass sulfonierter und Benzophenon-modifizierter Polyvinylalkohol (sPVA-BP) zur Beschichtung von Substraten aus wässriger Lösung verwendet und durch UV-Bestrahlung vernetzt werden kann. Es wurde zudem dargelegt, dass durch die Beschichtung eines Membransubstrates Komposit-Membranen (KM) hergestellt werden können. Die Durchlässigkeiten der in dieser Arbeit untersuchten KM wurden maßgeblich von der Hydrophilie und Quellbarkeit der semipermeablen Schicht beeinflusst. Diese Eigenschaften sind bei vernetzten sPVA-BP-Schichten vom Sulfonierungsgrad  $\chi_s$ , dem Benzophenon-Modifikationsgrad  $\chi_{BP}$  und dem Fortschritt der Vernetzung abhängig. Dies eröffnet die Möglichkeit den Einfluss der Konstitution des Polymers auf die Wasserdampftransmissionsrate  $WTR$  (Gleichung 26) zu untersuchen.

Bei der Synthese des Polymers sPVA-BP (Scheme 3) können  $\chi_s$  und  $\chi_{BP}$  über die Reaktionsbedingungen eingestellt werden (siehe Table 6). Zusätzlich kann die Vernetzung von sPVA-BP-Schichten über die Bestrahlungszeit  $t_{irr}$  gesteuert werden. Entsprechend besteht durch die Variation von  $t_{irr}$  eine zweite Möglichkeit, um einen Einfluss auf die sPVA-BP-Schicht und dadurch potenziell auf die Wasserdampftransmission zu nehmen.

Zur Untersuchung des Einflusses von  $\chi_s$  und  $t_{irr}$  auf den  $WTR$ , wurden sPVA-BP/Polyvinylidenfluorid Komposit-Membranen (sPVA-BP/PVDF-KM) aus unterschiedlich modifiziertem sPVA-BP hergestellt, die sPVA-BP-Schichten durch Variation der  $t_{irr}$  unterschiedlich vernetzt und die  $WTR$  mittels *Cup-Test* (CT) bestimmt. Zusätzlich wurde die Stickstoffpermeanz ( $J_N$ ) ermittelt (Gleichung 36), um die Dichtigkeit der Membranen gegenüber Inertgasen zu kontrollieren. Verwendet wurden die Polymere s6-BP26 und s12-BP26 (Nomenklatur siehe Kapitel 4.3.2.4), da bei diesen Polymeren aufgrund des hohen  $\chi_{BP}$ , hohe Gel-Anteile  $Y$  und niedrige Gleichgewichtsquellgrade  $EDS$  zu erwarten waren. Beides verringert die Wahrscheinlichkeit von Defekten in der semipermeablen Schicht bei Kontakt mit

Wasserdampf. Hohe  $Y$  aufgrund eines geringeren löslichen Anteils des Polymernetzwerkes und ein geringer  $EDS$  durch weniger Ausdehnung der Schichten bei der Absorption von Wasserdampf.

#### 4.4.1 Erklärung meiner selbstständigen Leistung

Die folgende Studie über sPVA-BP/PVDF Komposit-Membranen wurde zum größten Teil von mir eigenständig konzipiert und ihre wissenschaftliche Methodik ausgearbeitet. Außerdem habe ich den größten Teil der praktischen Arbeiten durchgeführt oder angeleitet, dies beinhaltet konkret:

- ◆ Ausarbeitung und Durchführung aller Synthesen.
- ◆ Die Beschichtungsversuche wurden von mir etabliert und von V. Hinderer unter meiner Anleitung durchgeführt.
- ◆ Die hergestellten Membranen wurden von V. Hinderer unter meiner Anleitung charakterisiert.
- ◆ Die Probenvorbereitung für die REM-Messungen wurde von mir durchgeführt. Die Proben wurden von Monika Riedel am Fraunhofer IGB gemessen.

Alle erhobenen Daten wurden von mir ausgewertet und interpretiert.

#### 4.4.2 Geräte und Methoden

##### 4.4.2.1 Herstellung von sPVA-BP/PVDF Komposit-Membranen

sPVA-BP/PVDF-KM wurden durch Rakeln hergestellt. Hierfür wurden zunächst PVDF-Membransubstrate (Fraunhofer IGB, Deutschland) auf eine ca. 600 cm<sup>2</sup> große Glasplatte gespannt und mit Stickstoff abgeblasen, um Staub zu entfernen. Für die Beschichtung wurden 3.5 mL einer wässrigen sPVA-BP Lösung ( $w_{sPVA-BP} = 10\%$ ) in einer Linie auf die Oberfläche pipettiert und durch langsames Heranziehen eines rechteckigen 200 µm-Rakel gleichmäßig verteilt (Abbildung 17).

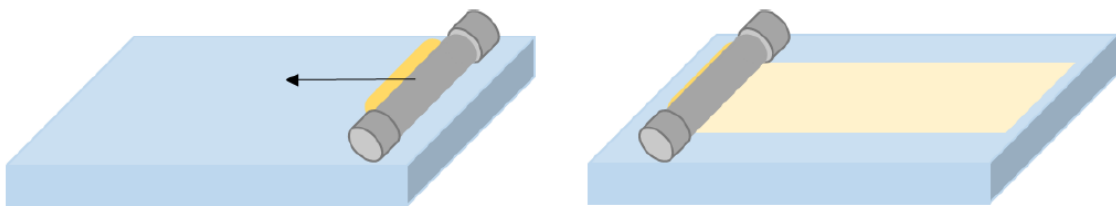


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Beschichtung mittels Rakel. Hierfür wurde ein PVDF-Membranträger auf eine Glasplatte gespannt, 3.5 mL einer wässrigen sPVA-BP Lösung ( $w_{sPVA-BP} = 10\%$ ) in einer Linie auf die Oberfläche pipettiert und dann mit der Rakel verteilt. Genehmigter Nachdruck aus der Masterarbeit von Verena Hinderer.<sup>205</sup>

Der auf diese Weise produzierte Flüssigkeitsfilm wurde für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet (Abbildung 18). Es wurden insgesamt 4 Membranen hergestellt, 2 Membranen mit s6-BP26-Schichten und 2 Membranen mit s12-BP26-Schichten. Jeweils eine Membran beider Polymere wurde 60 min und die beiden anderen 120 min mit UV-Licht bestrahlt (UV-Bestrahlungskammer SOL2/400 F, Dr. Hönle AG, Deutschland). Von allen Membranen wurden jeweils drei Proben mit Flächen von ca. 2 cm<sup>2</sup> ausgestanzt und mittels Rasterelektronenmikroskopie (Leo Gemini 1530VP, Carl Zeiss AG, Deutschland) Aufnahmen der Schnittkanten angefertigt.

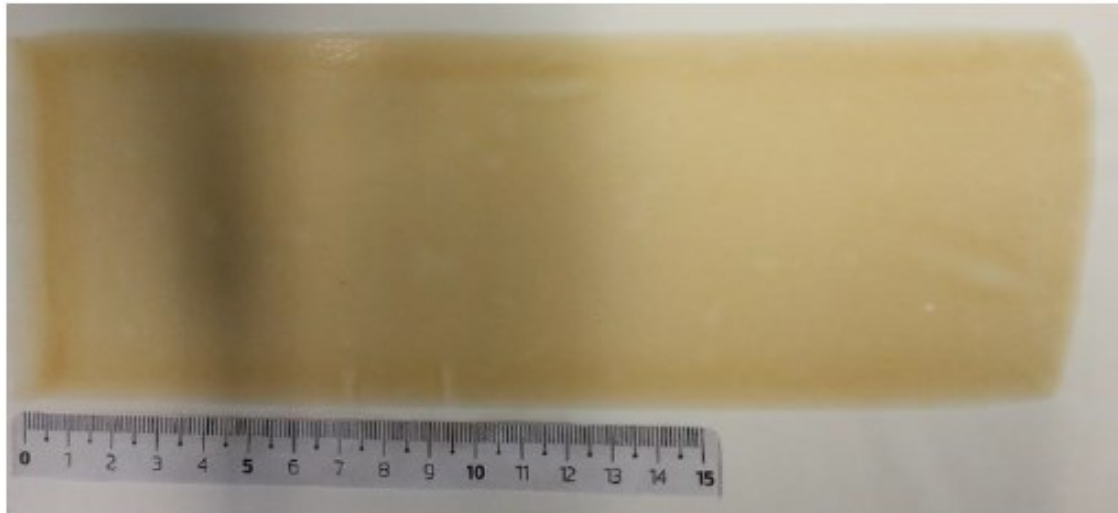


Abbildung 18: Lichtbild einer s12-BP26/PVDF Komposit-Membran vor der Bestrahlung. Die Membran wurde mit einer 200  $\mu\text{m}$ -Rakel beschichtet. Insgesamt wurden 2 dieser Membranen hergestellt und 2 weitere s6-BP26/PVDF Komposit-Membranen. Genehmigter Nachdruck aus der Masterarbeit von Verena Hinderer.<sup>205</sup>

#### 4.4.2.2 Charakterisierung der sPVA-BP/PVDF Komposit-Membranen

Für die Charakterisierung wurden aus den bestrahlten Membranen jeweils 4 kreisförmige Probenkörper mit einem Durchmesser von 47 mm ausgestanzt und die Stickstoffpermeanz  $J_N$  gemessen (Abbildung 19a). Anschließend wurde der *WTR* mittels *Cup-Test* (CT) (Abbildung 19b) bestimmt. Hierfür wurde der Probenkörper enger ausgestanzt, mit einem Durchmesser von 44 mm. Nach dem CT wurde erneut ein kleineres Stück mit 27 mm Durchmesser ausgestanzt und erneut  $J_N$  gemessen, um eventuelle Leckagen durch Defekte in der Membran zu detektieren.

Für die Messung der Stickstoffdurchlässigkeit wurden die Membranen mithilfe von O-Ringen dicht verspannt, mit einem Gewebe gegen mechanische Verformung stabilisiert und 1 bar Stickstoff auf der Feedseite (Definition in Kapitel 2.4) aufgebracht (Abbildung 19a). Nach Abzug der Breite des Dichtringes entspricht der Durchmesser der aktiven Membran bei der ersten Messung 44 mm und bei der zweiten Messung 24 mm. Als Messgröße diente der Stickstoff-Volumenstrom  $\dot{V}_{nN}$  durch die Membran.  $\dot{V}_{nN}$  wurde auf der Permeatseite mit einem „ADM flow meter“ (Agilent Technologies, Deutschland) bestimmt. Dieses wurde auf Normalbedingungen (NTP, 273.15 K und 1 atm) kalibriert, um den Einfluss der Messbedingungen auf das Stickstoffvolumen zu berücksichtigen. Größen mit Normvolumen werden in dieser Dissertation mit einem Tiefgestellten „n“ gekennzeichnet, z. B.  $\dot{V}_{nN}$ , mit der Einheit  $\text{L}_n \text{h}^{-1}$ . Über Gleichung 36 und Gleichung 50 kann mit  $\dot{V}_{nN}$  die Stickstoffpermeanz  $J_N$  in GPU berechnet werden.

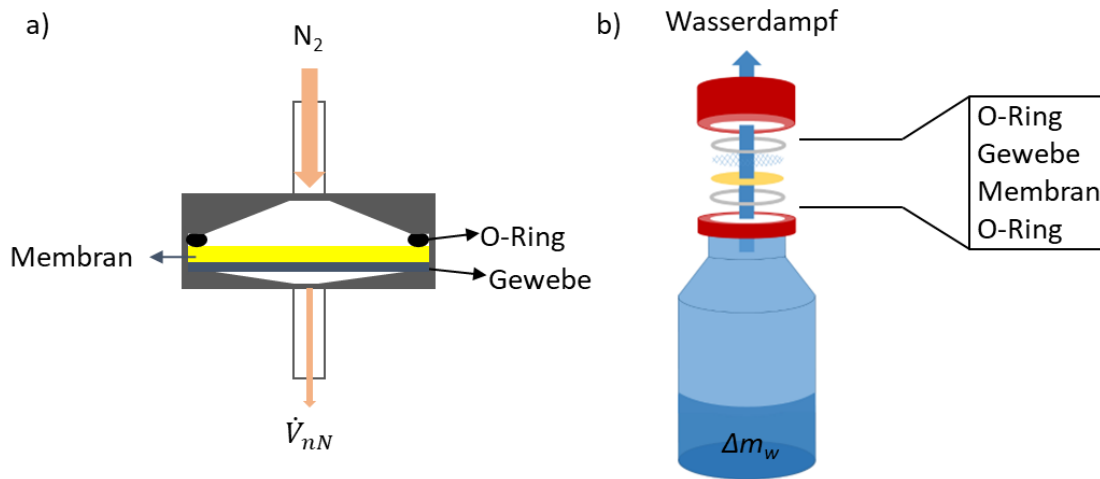


Abbildung 19: Versuchsaufbauten für die Membrancharakterisierung. a) Bestimmung der  $J_N$  von Membranen. Diese Messung wurde vor und nach dem *Cup-Test* (CT) durchgeführt, um zu testen ob Leckagen entstehen. Zur Durchführung wurden die Membranen mit 1 bar Transmembrandruck, mithilfe einer  $N_2$ -Druckgasflasche, beaufschlagt und der Stickstoff Volumenstrom  $\dot{V}_{nN}$  auf der Permeatseite gemessen. b) Bestimmung des *WTR* mit dem *Cup-Test*. Als Gefäß wurde eine Schottflasche verwendet. Diese wurde mit Wasser gefüllt und mit der zu testenden KM verschlossen. Durch den Einsatz von O-Ringen wird die Dichtigkeit des Versuchsaufbaus gewährleistet. Zusätzlich wurde ein Geflecht eingesetzt, um die mechanische Deformation der KM zu verringern. Der Wasserdampf kann ausschließlich durch Passieren der Membran entweichen. Hieraus ergibt sich eine Verringerung der Masse des Wassers in der Schottflasche  $\Delta m_w$ . Aus dieser kann mit Gleichung 60 der *WTR* berechnet werden.

Zur Bestimmung der *WTR* wurde ein CT durchgeführt. Hierfür wurden die Membranproben mit einem Gewebe mechanisch stabilisiert und dicht im durchbohrten Deckel einer Schottflasche verspannt. Zur Abdichtung wurden O-Ringe verwendet (Abbildung 19b). Eine Schottflasche wurde mit 300 mL demineralisiertem Wasser gefüllt (Reinstwasser Anlage TKA GenPure UV-TOC/U mit cXAD-Dispenser, TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH, Deutschland), auf 70 °C erwärmt, mit einer Feinwaage (AUW220D, Shimadzu, Japan) gewogen ( $m_{w1}$ ), mit dem präparierten Deckel zugeschraubt und für eine Messdauer  $t_p = 24$  h bei 70 °C sowie 10% relative Luftfeuchte in einen Klimaschrank gestellt (TEMP. & HUMID. CHAMBER PL-2F, Thermotec Weilburg GmbH, Deutschland). Nach Ablauf der  $t_p$  wurde die Flasche erneut gewogen ( $m_{w2}$ ) und die Schritte bei Messtemperaturen von 80 °C und 90 °C wiederholt. Aus dem Gewichtsunterschied  $\Delta m_w$  (Gleichung 60), der Membranfläche  $A$  (Durchmesser = 44 mm) und  $t_p$  konnte *WTR* berechnet werden (Gleichung 25 und Gleichung 26).

$$\Delta m_w = m_{w2} - m_{w1} \quad 60$$

Die erhaltenen *WTR* wurden einer zweifaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) unterzogen (Signifikanzniveau  $\alpha = 0.05$ ), um eine eventuelle Korrelation mit  $\chi_s$  oder der Bestrahlungsdauer  $t_{irr}$  statistisch abzusichern.

#### 4.4.3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die *WTR* von sPVA-BP/PVDF-KM, mit unterschiedlichen sPVA-BP-Beschichtungen und  $t_{irr}$  bei Messtemperaturen  $\vartheta_p = 70$  °C, 80 °C und 90 °C, verglichen. Zunächst musste jedoch sichergestellt werden, dass die Herstellung der KM mittels Rakeln erfolgreich war. Das Kriterium hierfür war die Ausbildung einer dichten

und defektfreien sPVA-BP-Schicht, ohne Imprägnierung der Poren des PVDF-Trägermaterials. Zudem durften während des CT keine Defekte entstehen. Denn, z. B. ein Riss in der semipermeablen Schicht, würde sowohl die  $WTR$  als auch  $\dot{V}_{nN}$  drastisch erhöhen und somit der CT an Aussagekraft einbüßen. Hierfür wurden REM-Aufnahmen und Messungen der Stickstoffdurchlässigkeit der Membranen vor und nach dem CT herangezogen.

REM-Aufnahmen des Membran-Querschnitts zeigen dichte sPVA-BP-Schichten auf dem porösen PVDF-Trägermaterial. Eine Aufnahme von s6-BP26/PVDF-KM, nach einer UV-Bestrahlung mit  $t_{irr} = 60$  min, ist in Abbildung 20a gezeigt. Die Gesamtdicke der KM betrug  $94 \pm 6$   $\mu\text{m}$ . Die Dicke der s6-BP26-Schicht betrug im Mittel aus neun Messungen  $8.2 \pm 2.6$   $\mu\text{m}$ .

Bei näherer Betrachtung der sPVA-BP-Schicht (Abbildung 20b) können weiße Einschlüsse unterschiedlicher Größen in der Schicht erkannt werden. Aufgrund ihrer Häufigkeit, Form und dem hohen Kontrast zur Schicht wurden diese als Salzkristalle identifiziert. Diese entstanden durch das Auskristallisieren von vorhandenen Salzen in der Beschichtungslösung. Insbesondere  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , welches während der Synthese des sPVA-BP entsteht (Kapitel 4.3.2.4) und nur schwierig abgetrennt werden kann, kommt hierfür in Frage. Da alle hier untersuchten Membranen Salzkristalle enthielten, wurden diese dennoch verglichen und ein eventueller Einfluss auf die  $WTR$  diskutiert. Bei s6-BP11/PP-KM (siehe Figure 17) konnten keine Salzeinschlüsse beobachtet werden. Bei den hierfür verwendeten Polymeren wurde eine bessere Entfernung der Salze während der Aufreinigung des Polymers erzielt.

Zusätzlich zu den Salzeinschlüssen konnten Löcher in der semipermeablen Schicht bei s6-BP26/PVDF-KM beobachtet werden (Abbildung 20b). Diese traten in unregelmäßigen Abständen und Größen über die gesamte Beschichtungsbreite auf. Jedoch erstreckten sich keine Löcher durch die gesamte Schichthöhe. Sie konnten somit nicht als Kanäle für Wasserdampf oder Luft fungieren. Die Messung von  $\dot{V}_{nN}$  der Membranen bestätigte diese Annahme.



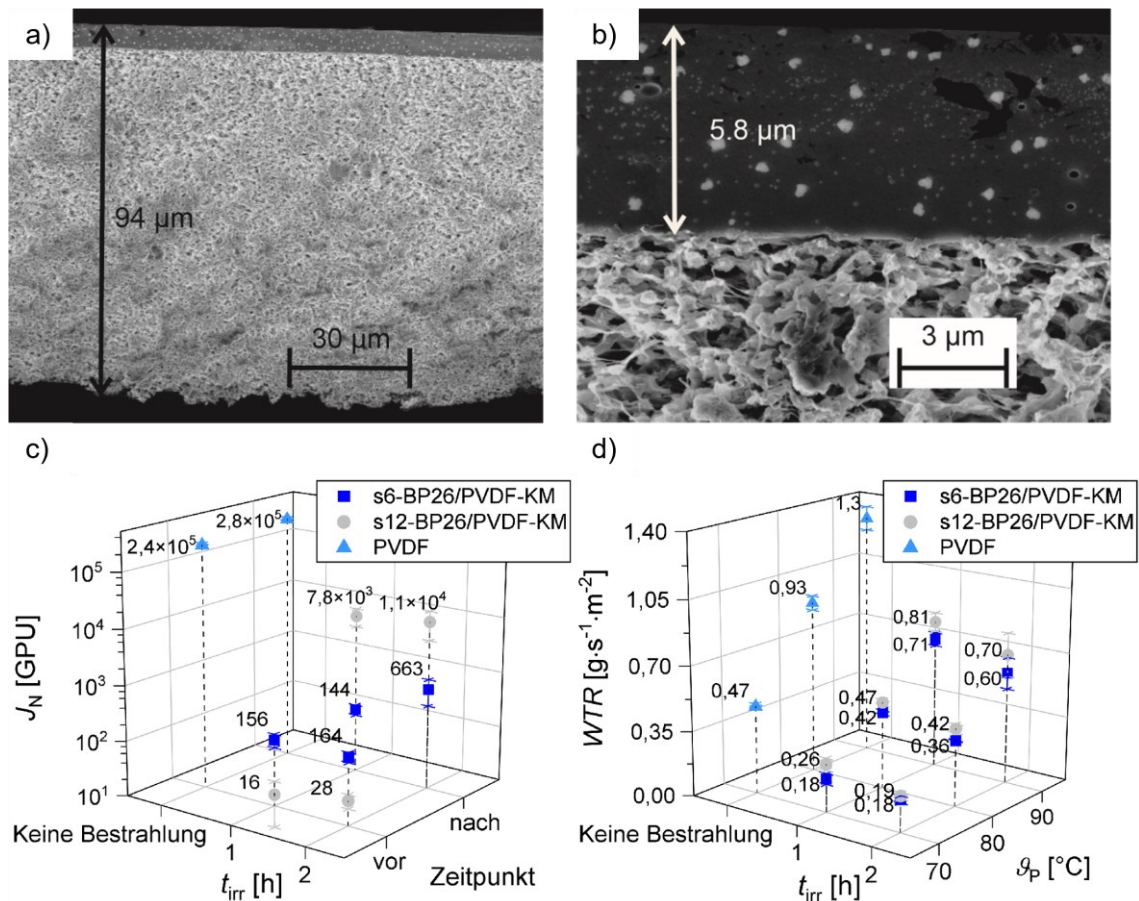


Abbildung 20: Charakterisierung von sPVA-BP/Polyvinylidenfluorid-Komposit-Membranen (sPVA-BP/PVDF-KM). **a)** Rasterelektronenmikroskopie (REM) Großaufnahme vom Querschnitt einer s6-BP26-KM nach der Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Bestrahlungsdauer  $t_{irr} = 1$  h. Die gesamte Membran ist in etwa 94  $\mu\text{m}$  Dick und besteht aus einer dichten Schicht auf einem porösen Substrat. **b)** Nahaufnahme der sPVA-BP-Schicht. Die Dicke beträgt 5.8  $\mu\text{m}$ . In der Schicht sind sowohl kleine Salzkristalle zu erkennen als auch Löcher. Jedoch sind keine Risse oder Defekte durch die gesamte Schicht zu erkennen, welche als Kanäle für den Wasserdampf fungieren könnten. **c)** Hierfür spricht auch die dekadisch logarithmische Darstellung der Stickstoffpermeanz  $J_N$  von sPVA-BP/PVDF-KM, berechnet nach Gleichung 36, aus dem Stickstoff-Volumenstrom durch die Membran  $V_{NN}$ . Untersucht wurden Membranen mit Beschichtungen aus den Polymeren s6-BP26 und s12-BP26. Eine Vernetzung der Polymere erfolgte durch UV-Bestrahlung mit  $t_{irr} = 1$  h oder 2 h. Als Referenz wurde zudem das nicht beschichtete PVDF-Trägersubstrat gemessen. Messungen wurden sowohl vor als auch nach dem *Cup-Test* (CT) durchgeführt. Es war klar zu erkennen, dass durch die Beschichtung  $J_N$  stark abnimmt. Alle sPVA-BP/PVDF-KM zeigen ein höheres  $J_N$  nach dem CT. Dies deutet auf die Beschädigung der Membran durch die Messung hin. **d)** Wasserdampftransferrate (engl. water vapor transmission rate, *WTR*) von sPVA-BP/PVDF-KM gemessen mit dem CT.

$\dot{V}_{NN}$  wurde mit Gleichung 36 in die entsprechenden  $J_N$ -Werte umgerechnet. Das unbeschichtete PVDF-Trägersubstrat diente als Referenz. Die Beschichtung des PVDF mit s12-BP26 und Bestrahlung mit  $t_{irr} = 2$  h verringerte  $J_N$  von  $2.4 \cdot 10^5 \pm 1.8 \cdot 10^4$  GPU auf  $28 \pm 8$  GPU (Abbildung 20c). Das poröse Trägersubstrat war demnach gut permeabel für Stickstoff. Durch die Aufbringung der sPVA-BP-Schicht verringerte sich  $J_N$  um vier Größenordnungen. Dies zeigt zunächst die geringe Permeanz von Stickstoff durch sPVA-BP. Diese Wirkung als Barriere gegenüber Stickstoff ist eine entscheidende Eigenschaft für ein Material zur Verwendung als semipermeable Schicht von BM.<sup>26, 149</sup> Zudem ist eine geringe  $J_N$  nur bei einer geschlossenen sPVA-BP Beschichtung zu erwarten. Kanäle durch die gesamte Dicke der Schicht, z. B. aufgrund von Rissen oder anderen Defekten, würden verständlicherweise die Wirkung als Barriere gegenüber Stickstoff verhindern und somit  $J_N$  nicht reduzieren. Die beobachtete Verringerung der  $J_N$  deutete demnach auf

eine geschlossene Beschichtung hin. Dies ist in guter Übereinstimmung zu den REM-Aufnahmen (Abbildung 20b). Es wurde das Fazit gezogen, dass die Aufbringung einer dichten sPVA-BP Schicht auf dem Trägersubstrat erfolgreich war.

Die bestimmten  $J_N$  nach dem CT sind bei s12-BP26/PVDF-KM höher als davor. Bei s6-BP26/PVDF-KM zeigte sich eine Erhöhung der  $J_N$  nur bei Membranen mit  $t_{\text{irr}} = 2$  h. Generell deutet eine starke Erhöhung von  $J_N$  auf die Ausbildung von Defekten während der Messung des  $WTR$  hin. Diese könnten bei der Ausdehnung der sPVA-BP-Schicht durch die Absorption von Wasser entstehen. Eine starke Ausprägung dieses Effektes wurde daher bei Polymernetzwerken mit hohem  $EDS$  erwartet.

Der höchste  $EDS$  von allen untersuchten sPVA-BP-Schichten wurde bei s12-BP6 gemessen (siehe Figure S11). Kovalent an die Oberfläche gebundene s12-BP6 Schichten mit einer Dicke von ca. 40 nm platzen beim Quellen mit flüssigem Wasser auf (siehe Figure S10). Dieser Effekt wurde bei entsprechenden s12-BP26 und s6-BP26 Schichten nicht beobachtet. Dennoch kann eine Beschädigung der Schichten durch Ausdehnung während des Quellens mit Wasserdampf nicht ausgeschlossen werden.

Außerdem könnten Defekte während dem Einspannen der Membranen in den Versuchsaufbau der Messung des  $\dot{V}_{nN}$  entstehen (Abbildung 19a). Hierbei werden die Membranen über ein Schraubgewinde gegen den O-Ring gepresst, um ein seitliches Vorbeiströmen des Stickstoffs zu verhindern. Die mechanische Beanspruchung der Membran könnte zu Rissen führen. Zudem wurden die Membranen während des CT aufgebläht (Abbildung 21), wodurch beim Entfernen der Membranen aus dem CT, Risse in der semipermeablen Schicht entstehen könnten. Da diese Risse erst nach dem CT entstehen, würden diese keinen Einfluss auf die  $WTR$  haben. Deshalb wurden die gemessenen  $WTR$  nicht verworfen.

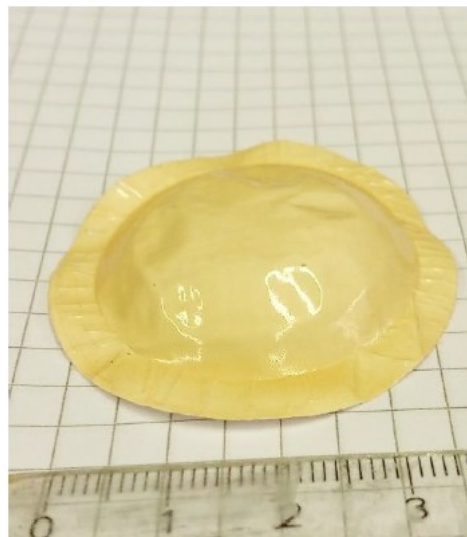


Abbildung 21: Aufgeblähte s12-BP26-KM nach dem *Cup-Test* (CT). Durch den Transmembrandruck wird die Membran während der Messung verformt. Die plattgedrückte Dichtfläche wurde vor dem erneuten Messen des  $\dot{V}_{nN}$  durch Ausstanzen entfernt. Genehmigter Nachdruck aus der Masterarbeit von Verena Hinderer.<sup>205</sup>

Die ermittelten  $WTR$  waren bei dem unbeschichteten PVDF-Trägersubstrat bei allen Messpunkten am höchsten, z. B.  $1.3 \pm 0.1 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  bei  $\rho_p = 90$  °C im Vergleich zu

$0.60 \pm 0.1 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  von s6-BP26/PVDF-KM mit  $t_{\text{irr}} = 1 \text{ h}$  (Abbildung 21d). Außerdem zeigten die *WTR* drei Trends. Erstens waren die *WTR* von sPVA-BP/PVDF-KM mit  $t_{\text{irr}} = 1 \text{ h}$  höher als die *WTR* der Membranen mit  $t_{\text{irr}} = 2 \text{ h}$ . Zweitens zeigten s12-BP26/PVDF-KM bei gleicher  $t_{\text{irr}}$  und  $\vartheta_P$  höhere *WTR* als s6-BP26/PVDF-KM. Drittens wurde bei s6-BP26/PVDF-KM, s12-BP26/PVDF-KM und dem als Referenz verwendeten PVDF-Trägersubstrat mit steigender Messtemperatur  $\vartheta_P$  ein Anstieg der *WTR* gemessen.

Die *WTR* der sPVA-BP/PVDF-KM betragen bei allen  $\vartheta_P$  in etwa 50% der *WTR* des PVDF-Trägersubstrates. Das PVDF zeigte die höchsten *WTR*, da dieses porös ist und deshalb der Transport von Wasserdampf sowie Luft durch die Membran nur schwach gehindert wird. Sollten während der Messungen Undichtigkeiten entstehen, z. B. bei s12-BP26/PVDF-KM, sollte eine stärkere Annäherung der *WTR* an die Werte des PVDF-Trägersubstrates mit jedem Messdurchgang stattfinden. Die Messungen wurden, wie in den Methoden beschrieben (Kapitel 4.4.2.2), in aufsteigender Reihenfolge durchgeführt. Zuerst wurde  $\vartheta_P = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  und zuletzt  $\vartheta_P = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Demnach durchlief die Membran bei  $\vartheta_P = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits zwei Messungen. Die *WTR* sollte folglich, durch die potenziell bei der Messung entstandenen Löcher in der Beschichtung, nach jedem Messdurchlauf näher an dem *WTR* des PVDF liegen. Dies ist jedoch weder bei s12-BP26/PVDF-KM noch bei s6-BP26/PVDF-KM zu beobachten. Dies ist ein Indiz für eine ausreichende Stabilität der Membranen während des CT.

Der Trend von ansteigenden *WTR* bei Erhöhung der  $\vartheta_P$  ist in der Temperaturabhängigkeit der Permeabilität begründet. Diese wird häufig bei Befeuchtermembranen (BM) beobachtet.<sup>45, 181, 182</sup> Ausschlaggebend ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Wasser in der Gasphase und der Membran.<sup>26, 143, 166, 206</sup> Der Diffusionskoeffizient steigt bei Erhöhung der Temperatur. Folglich erhöht sich auch die *WTR* (Vergleich Kapitel 2.4.1.5). Außerdem erhöht sich der Dampfdruck des Wasserdampfes in der CT Apparatur mit steigender Temperatur.<sup>167</sup> Entsprechend erhöht sich auch die Triebkraft für den Wasserdampftransport durch die Membran. Die gemessenen *WTR* von sPVA-BP/PVDF-KM bestätigen dieses Verhalten.

Tabelle 1: Ergebnisse der zweifaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) zur statistischen Abschätzung des Einflusses von der Bestrahlungsdauer  $t_{\text{irr}}$  und dem Sulfonierungsgrad  $\chi_s$  auf die Wasserdampftransmissionsrate (*WTR*).

$\vartheta_P$	Streuungsursache	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
70 °C	$\chi_s$	14.7	0.002	4.74
	$t_{\text{irr}}$	7.49	0.018	4.74
80 °C	$\chi_s$	44.7	0.0002	4.74
	$t_{\text{irr}}$	38.8	0.0003	4.74
90 °C	$\chi_s$	6.21	0.028	4.74
	$t_{\text{irr}}$	7.10	0.021	4.74

Beim Vergleich von unterschiedlich vernetzten sPVA-BP/PVDF-KM wurde beobachtet, dass bei allen  $\mathcal{G}_P$  Membranen mit kürzeren  $t_{irr}$  eine höhere  $WTR$  aufwies (Abbildung 21d). Der Effekt von  $t_{irr}$  auf den  $WTR$  wurde statistisch mittels zweifaktorieller Varianzanalyse (ANOVA) für jede  $\mathcal{G}_P$  separat überprüft. Als zweiter Faktor wurde  $\chi_s$  untersucht. Die Ergebnisse der ANOVA sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei allen  $\mathcal{G}_P$  hat  $t_{irr}$  einen größeren F-Wert (Prüfgröße) als den kritischen F-Wert, beziehungsweise einen P-Wert  $< 0.005$ . Dies bedeutet  $t_{irr}$  hat einen signifikanten Effekt auf die  $WTR$ . Dieser Effekt kann direkt mit dem Einfluss von  $t_{irr}$  auf die Eigenschaften der sPVA-BP-Schichten erklärt werden. Unter anderem führt eine höhere  $t_{irr}$  zu geringeren  $EDS$  der Schichten (Vergleich Figure 16 und Figure S11). Hierzu sei noch erwähnt, dass die sPVA-BP-Schichten auf den Membranen um mehrere Größenordnungen Dicker sind als die untersuchten Schichten bei der Bestimmung des  $EDS$ . Deshalb sollte hier nur der Trend betrachtet werden, nicht die absoluten Werte.<sup>114</sup> Mit der Annahme, dass die Trends bei der Absorption von flüssigem Wasser und Wasserdampf in sPVA-BP-Schichten gleich sind, zeigen Schichten mit  $t_{irr} = 1$  h eine stärkere Absorption als Schichten mit  $t_{irr} = 2$  h. Das ist wichtig für die KM, denn die Absorption von Wasserdampf in semipermeable Schichten hat einen Einfluss auf die  $WTR$ . Aufgrund von Weichmachungseffekten steigt das freie Volumen zwischen den Polymerketten und die Glasübergangstemperatur sinkt. Beides hat einen positiven Einfluss auf die Permeabilität von Wasser durch die Membran.<sup>143, 166</sup> Metz *et. al.*<sup>90</sup> konnten zeigen, dass die Mobilität von Wasserdampf in gequollenen Membranen umso stärker zunimmt, je mehr Wasserdampf absorbiert werden kann. Als Grund hierfür werden ebenfalls Weichmachungseffekte genannt. Anhand einer stärkeren Absorption von Wasserdampf in sPVA-BP-Schichten mit  $t_{irr} = 1$  h, kann folglich der Trend der höheren  $WTR$  bei geringerer  $t_{irr}$  erklärt werden. Jedoch gibt es neben der Verringerung des  $EDS$  weitere Auswirkungen auf die sPVA-BP-Schichten, durch eine Veränderung von  $t_{irr}$ . Hierzu zählen, zum Beispiel, eine potenzielle Spaltung von kovalenten Bindungen durch die UV-Bestrahlung sowie eine stärkere Abreaktion von Benzophenon-Resten und OH-Gruppen durch Photoreaktionen (Vergleich Scheme S1). Die Auswirkungen dieser Effekte auf den  $WTR$  können anhand der vorhandenen Daten nicht abgeschätzt werden.

$\chi_s$  hat laut der ANOVA ebenfalls einen signifikanten Effekt auf die  $WTR$  (Tabelle 1). s12-BP26/PVDF-KM haben bei allen  $\mathcal{G}_P$  und  $t_{irr}$  einen höheren  $WTR$  als s6-BP26/PVDF-KM. Auch dieser Trend kann mit der Absorption von Wasserdampf erklärt werden. Der  $EDS$  von sPVA-BP-Schichten korreliert mit  $\chi_s$  (Vergleich Figure 16 und Figure S11). Ein höherer  $\chi_s$  führt, analog zu geringeren  $t_{irr}$ , zu einer verbesserten Absorption von Wasserdampf und einer entsprechend besseren Mobilität des Wasserdampfes in der Schicht. Die  $WTR$  der sPVA-BP-Schichten steigt. Ein verbesserter Wasserdampftransport in Copolymeren, aufgrund eines höheren Anteils an hydrophilen Wiederholeinheiten, wurde zuvor bereits auf eine stärkere Wasserdampfabsorption zurückgeführt.<sup>90</sup> Die hier vorgestellten  $WTR$  von sPVA-BP/PVDF-KM bestätigen diese Schlussfolgerung.

Aufgrund der Komplexität des Einflusses von Materialeigenschaften auf den  $WTR$ , kann jedoch keine abschließende Diskussion geführt werden

In diesem Kapitel wurde eine Methode vorgestellt, um aus sPVA-BP funktionsfähige Beschichtungen für Komposit-BM herzustellen. Die sPVA-BP-Beschichtungen bilden eine Barriere gegenüber Stickstoff, sind jedoch durchlässig für Wasserdampf. Der  $WTR$  durch die Membranen steigt erwartungsgemäß durch Erhöhen der  $\rho_p$  im Bereich 70 °C bis 90 °C an. Anhand der Variation von  $t_c$  und  $\chi_s$  kann ein Einfluss auf den  $WTR$  von sPVA-BP-KM genommen werden. Durch Verkürzen der  $t_c$  und Erhöhen der  $\chi_s$  steigt die  $WTR$  signifikant an. Beides kann durch eine verbesserte Absorption von Wasserdampf erklärt werden. Abschließend kann somit über die Konstitution des sPVA-BP und  $t_{irr}$ , als Beispiel für die Bestrahlungsbedingungen, ein Einfluss auf den Transport von Wasserdampf durch sPVA-BP/PVDF-KM genommen werden.

## 5. Zusammenfassende Diskussion

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse, wurden in Kapitel 4 in Form von zwei Veröffentlichungen in *peer-reviewed* Fachzeitschriften, einem Manuskript für die Veröffentlichung und einem zusätzlichen Unterkapitel detailreich dargelegt und diskutiert. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse anhand der in Kapitel 3.2 aufgestellten Hypothesen zusammenfassend diskutiert und bewertet. Hierbei werden die Inhalte aus Kapitel 4 anhand der übergeordneten Hypothesen verbunden.

### 5.1 Hypothese 1

Die relevanten Ergebnisse und Diskussionen für die erste Hypothese sind in Kapitel 4.3.2 dargestellt. Sie beschreibt die Entwicklung eines selbstvernetzenden Polymers mit variierbaren Eigenschaften, wie folgt:

*Durch die polymeranaloge Umsetzung von Polyvinylalkohol (PVA) mit 4-Fluorbenzophenon kann ein neues Copolymer mit 4-Vinyloxydiphenylmethanone- und PVA-Wiederholeinheiten (PVA-BP) synthetisiert werden. Der Benzophenon-Modifikationsgrad  $\chi_{BP}$  kann über die Menge an eingesetztem 4-Fluorbenzophenon und die verwendete Base eingestellt werden. Eine zusätzliche Sulfonierung kann durch die in-situ Zugabe von 1,3-Propansulton erreicht werden. Diese verbessert die Wasserlöslichkeit des Copolymers. Ausgelöst durch UV-Strahlung fungieren PVA-BP und sulfoniertes PVA-BP (sPVA-BP) als Vernetzer, welche sich in einem einstufigen Verfahren, ohne Hilfsstoffe und ohne störende Nebenreaktionen selbst vernetzen. Durch Rotationsbeschichtung aus wässriger Lösung kann ein Film der Copolymere auf ein organisches Modellsubstrat aufgebracht, dieser mittels UV-Bestrahlung zu einer Hydrogel-Schicht vernetzt und kovalent verankert werden.*

Im ersten Schritt wurde eine Synthesevorschrift für die polymeranalogen Umsetzung von PVA mit 4-Fluorbenzophenon (4-FBP) entwickelt (siehe Kapitel 4.2.2.3 und Scheme 1). Bei der Reaktion handelt es sich um eine nukleophile aromatische Substitution.

Benzophenon (BP) ist jedoch trotz der elektronenziehenden Carbonylgruppe noch zu elektronenreich für die Reaktion und Alkohole gelten generell als schwache Nukleophile.<sup>60</sup> Deshalb wurde anstatt BP das fluoridierte Derivat 4-FBP eingesetzt. Zudem wurde die Reaktivität des PVA anhand einer Deprotonierung der Hydroxygruppen zum entsprechenden Alkoholat erhöht. Die Erweiterung der Synthese durch die Zugabe von 1,3-Propansulton (1,3-Ps) ermöglichte eine zusätzliche Sulfonierung des PVA. Die auf diese Weise synthetisierten PVA-BP und sPVA-BP wurden mit UV/VIS-Spektroskopie und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Um die Schichtbildung und Vernetzung der Polymere zu untersuchen, wurden die Polymere mittels Rotationsbeschichtung als dünne Schichten auf Modellsubstraten abgeschieden, durch UV-Bestrahlung vernetzt und der Erfolg der Vernetzung über einen Waschversuch evaluiert.

PVA-BP zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung zwischen  $\delta = 8.0$  ppm und  $\delta = 6.5$  ppm (Figure 8a und Zuordnung der Signale in Kapitel 4.2.2.3). Diese wurde den aromatischen Protonen der 4-Vinyloxydiphenylmethanon-Wiederholeinheit (BP-WH) zugeordnet (Strukturformel siehe Scheme 1). Zusätzlich absorbiert PVA-BP UV-Licht mit einem lokalen Maximum bei einer Wellenlänge von 298 nm (siehe Figure 8b). Dieses Maximum existiert nicht bei reinem PVA. Es wurde der  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorption der Carbonylgruppe zugeordnet.

Ein weiterer Hinweis für eine erfolgreiche Synthese ist die genaue Position der  $\pi$ - $\pi^*$  Absorption. Im Vergleich zu PVA-Filmen gemischt mit BP,<sup>82</sup> zeigt PVA-BP eine Rotverschiebung der  $\pi$ - $\pi^*$  Absorption um 42 nm. Die Verschiebung kann durch induktive und mesomere Effekte (+M, -I), ausgelöst durch die Ether-Bindung zwischen BP-Rest und Polymerkette, erklärt werden (siehe Scheme 1). Analoge Rotverschiebung der  $\pi$ - $\pi^*$  Absorption von BP wegen elektronischer Effekte von Substituenten (+M, -I), wurde bereits berichtet und durch eine Verringerung des Energieunterschiedes zwischen  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Zustand erklärt.<sup>85, 187, 188</sup> Alle verwendeten spektroskopische Methoden weisen somit auf eine erfolgreiche Synthese von PVA-BP hin.

Die Synthese von PVA-BP wurde hinsichtlich der Menge an eingesetztem 4-FBP, der Reaktionsdauer und der verwendeten Base variiert. Bei Verwendung von NaH als Base, kann  $\chi_{BP}$  des Copolymers über die Variation der eingesetzten Äquivalente an 4-FBP und Reaktionsdauern zwischen 1% und 25% eingestellt werden (siehe Table S5). Nur mit NaH, der stärksten verwendeten Base, wurden  $\chi_{BP} > 2\%$  erreicht. Erklärt wird diese Beobachtung über Funktion der Base als Reagenz zur Deprotonierung des PVA. Das Alkoholat von PVA ist ein stärkeres Nukleophil als PVA. Dementsprechend sollten mit einem höheren Anteil an Alkoholat-Wiederholeinheiten, bei ansonsten analogen Reaktionsbedingungen, höhere  $\chi_{BP}$  erhalten werden. Folglich deuten die Ergebnisse auf eine unzureichende Deprotonierung des PVA beim Einsatz von KOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Basen hin. Hierbei muss noch erwähnt werden, dass NaH das Lösungsmittel DMSO zum Methylsulfinyl-Anion deprotonieren kann, welches selbst als Base reagiert.<sup>189</sup> Das Methylsulfinyl-Anion wird als ein essenzielles Intermediat für die Deprotonierung von PVA in DMSO beschrieben.<sup>68</sup> Es konnte mit KOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nicht gebildet werden, erkennbar durch die ausbleibende Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches bei langen

Reaktionsdauern. Dies ist eine potenzielle Erklärung für die niedrigen  $\chi_{BP}$  der in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen mit den entsprechenden Basen.

Zur Herstellung von sPVA-BP (Scheme 3) wurde die Reaktion durch die in-situ Zugabe von 1,3-Propansulton zum deprotonierten PVA erweitert. Dieses wurde vor dem F-BP zugegeben. Hierdurch wurde die zusätzliche Sulfonierung des PVA-BP erreicht. Die entstandene 3-Vinyloxypropansulfonsäure-Wiederholeinheit (Sulfonsäure-WH) wurde über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert (Beispielspektrum Figure 13 und Zuordnung in Kapitel 4.3.2.4) und der Sulfonsäure-Modifikationsgrad  $\chi_s$  mittels Säure-Base-Titration quantitativ bestimmt. In dieser Arbeit wurde sPVA-BP mit  $\chi_s = 6\%$  und  $\chi_s = 12\%$  synthetisiert (Table 6). Für  $\chi_s = 6\%$  wurden 0.1 Äquivalente an 1,3-Ps eingesetzt und für  $\chi_s = 12\%$  wurden 0.15 Äquivalente verwendet. Das Verhältnis von eingesetztem 1,3-Ps zu erhaltenem  $\chi_s$  ist vergleichbar mit der in der Literatur beschriebenen Sulfonierung von PVA.<sup>67</sup> Folglich kann die Sulfonierung von PVA parallel zur BP-Modifikation erfolgreich durchgeführt werden.

Die Sulfonierung bewirkte eine Änderung der Löslichkeit des Polymers. Während PVA-BP unlöslich in Wasser war, konnten mit sPVA-BP wässrige Lösungen hergestellt werden. Die Löslichkeit von sPVA-BP in Wasser betrug bei allen angewandten Modifikationsgraden mindestens 10 Gw-%. Bei vielen nasschemischen Beschichtungsmethoden werden Lösungen mit Konzentrationen zwischen 1 Gw-% und 10 Gw-% benötigt.<sup>10, 16, 21</sup> Folglich konnte durch die Sulfonierung die angestrebte Wasserlöslichkeit erreicht werden.

Um zu überprüfen ob PVA-BP und sPVA-BP nach Aktivierung mit UV-Licht vernetzen, wurden Waschversuche durchgeführt. Hierfür wurden dünne Filme beider Polymere mittels Rotationsbeschichtung auf silanisierten Silizium-Wafern abgeschieden, mit UV-Licht bestrahlt und mit einem guten Lösungsmittel gewaschen. Sowohl vor als auch nach dem Waschen wurden die Schichtdicken der Copolymer-Filme bestimmt (siehe Kapitel 4.2.2.3 und 4.3.2.4). Nach dem Waschen mit Lösungsmittel sind die bestrahlten Polymerfilme noch vorhanden (siehe Figure 9c für PVA-BP und Figure 15 für sPVA-BP). Filme, die nicht bestrahlt oder auf nicht silanisierten Wafern abgeschieden wurden, können nicht mehr detektiert werden. Diese Ergebnisse werden über die Vernetzung und Verankerung der Filme erklärt. Vernetzte Polymerschichten sind unlöslich.<sup>43</sup> Die für die Vernetzung angewandte C,H-insertion wird durch UV-Licht initiiert. Entsprechend können die nicht bestrahlten Filme nicht vernetzen und lösen sich auf. Umgekehrt spricht die Beständigkeit der bestrahlten Filme für eine erfolgreiche Vernetzung.

Das Verschwinden von bestrahlten Filmen auf nicht silanisierten Wafern kann durch das Ablösen von der Oberfläche erklärt werden. Die Haftung der Filme auf den Silizium-Wafern ist nicht ausreichend, weshalb vernetzte Polymerfilme abgewaschen und nicht mehr detektiert werden konnten. Die silanisierten Wafer besitzen eine dünne organische Schicht, welche die Möglichkeit einer kovalenten Anbindung mittels C,H-insertion anbietet. Die bessere Haftung der Polymerfilme auf den silanisierten Wafern ist ein Indiz für eine kovalente Verankerung der Copolymer-Schichten an die Oberfläche des Wafers.

Die kovalente Anbindung von Filmen aus sPVA-BP und PVA-BP auf silanisierten Wafern ist in guter Übereinstimmung mit anderen Polymerfilmen, die über C,H-insertion vernetzen und verankert werden können.<sup>42, 70-73</sup> Zusammengefasst sprechen die Ergebnisse der Waschversuche für eine erfolgreiche Vernetzung und kovalente Verankerung der PVA-BP- und sPVA-BP-Filme durch Bestrahlung mit UV-Licht.

Somit kann Hypothese 1 bestätigt werden. Durch eine einstufige polymeranaloge Umsetzung können aus PVA die Copolymere PVA-BP und sPVA-BP hergestellt werden.  $\chi_{BP}$  und  $\chi_S$  können durch Variation der Reaktionsbedingungen eingestellt werden. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht vernetzten alle synthetisierten Copolymere und binden kovalent an eine organische Modelloberfläche an. Eine ausreichende Wasserlöslichkeit für die nasschemische Beschichtung aus wässriger Lösung besitzt jedoch nur sPVA-BP.

## 5.2 Hypothese 2

Die relevanten Ergebnisse und Diskussionen für Hypothese 2 sind in Kapitel 4.1.2 dargestellt. Sie postuliert die Möglichkeit der thermischen Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA, wie folgt:

*Bei der thermischen Behandlung von Polyvinylalkohol (PVA) zwischen 120 °C und 160 °C entsteht in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure (TSA) ein unlösliches Polymernetzwerk. Hierbei fungiert TSA als Katalysator für die intermolekulare Kondensationsreaktion von PVA. Aufgrund des höheren  $pK_a$ -Wertes von TSA im Vergleich zu Schwefelsäure, können Nebenreaktionen minimiert werden. Die TSA kann nach der Vernetzungsreaktion mit Natronlauge neutralisiert oder aus dem PVA-Netzwerk gewaschen werden, um einen stabilen Zustand bei 120 °C zu erreichen.*

Um die Hypothese zu überprüfen, wurden PVA und TSA in Wasser gelöst, die Lösung in Formen gegossen, zu einem festen Probenkörper getrocknet, durch Erhitzen vernetzt und Waschversuche zur Kontrolle des Erfolgs der Vernetzung durchgeführt. Die thermische Stabilität der Polymernetzwerke wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA), Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) und einem gravimetrischen Stabilitätsversuch untersucht. Beim Stabilitätsversuch wurden die Massenkonstanz und der Quellgrad (*EDS*) von Netzwerken, nach bis zu 168 h thermischer Behandlung, bestimmt. Zusätzlich wurde ein Modellexperiment durchgeführt, um nachzuweisen, über welche chemische Bindung die Vernetzung stattfindet.

Durch die thermische Behandlung von PVA in Anwesenheit von TSA entstand ein unlösliches Material. Dieser Effekt wurde bei allen Kombinationen der Vernetzungsparameter Temperatur  $\vartheta$  von 120 °C und 160°C, des Massenanteils der TSA im PVA  $w_{TSA}$  von 5% und 15% sowie Vernetzungsdauern  $t_c$  von 60 min und 120 min beobachtet. Zusätzlich konnte bei der thermischen Behandlung eine Verfärbung des Materials, von zunächst gelb, über braun bis schwarz beobachtet werden (siehe Figure S2). Um diese Beobachtungen zu erklären, wurden zunächst Analogien zu niedermolekularen Alkoholen identifiziert.



Bei der Reaktion eines niedermolekularen Alkohols in Anwesenheit von Säuren stehen nukleophile Substitution und Eliminierung in Konkurrenz zueinander.<sup>59, 60</sup> Die Reaktionen werden durch starke Säuren katalysiert, wobei hohe Temperaturen und ein niedriger  $pK_s$  die Eliminierung bevorzugt ablaufen lassen. Aufgrund der identischen funktionellen Gruppe sind dieselben Reaktionen auch bei PVA zu erwarten. Immelmann<sup>46</sup> *et. al.* beobachteten die Ausbildung eines unlöslichen Materials und eine Schwarzfärbung bei der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit von Schwefelsäure. Hierfür wurden  $\vartheta$  zwischen 100°C und 125 °C verwendet. Die Verfärbung wurde mit der Eliminierung der Hydroxygruppen des PVA und hierdurch ausgebildeten konjugierten Doppelbindungen in der Polymerkette erklärt. Die Unlöslichkeit wurde auf die Vernetzung des PVA über die Kondensation der Hydroxygruppen zu Ether-Bindungen und die durch die Eliminierung verlorengegangene Hydrophilie zurückgeführt. TSA ist ebenfalls eine starke organische Säure mit einem  $pK_s$  von -6.57.<sup>173, 174</sup> Von einem chemischen Standpunkt aus ist es deshalb naheliegend, dass bei der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit von TSA eine nukleophile Substitution der Hydroxygruppen zu Ether-Bindungen und eine Eliminierung zu Doppelbindungen stattfindet. Folglich werden dieselben Effekte erwartet, insbesondere Unlöslichkeit und Schwarzfärbung, wie bei der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit von Schwefelsäure. Um die Argumentation zu stützen, wurde versucht sowohl Doppelbindungen als Folge der Eliminierung, als auch Ether-Bindungen als Folge der nukleophilen Substitution im Netzwerk nachzuweisen. Hierfür wurde zunächst FT-IR-Spektroskopie angewandt.

FT-IR-Spektren der Netzwerke PT-15-120-60-w (Nomenklatur siehe Kapitel 4.1.2.3) zeigen nach zusätzlicher Wärmebehandlung bei  $\vartheta = 120$  °C für 1 h, 3 h und 24 h zwei neue Absorptionsbanden bei 1640  $\text{cm}^{-1}$  und 1710  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 4a). Diese wurden C=O und C=C Valenzschwingungen zugeordnet. Nach der Vernetzung waren die Signale schwach und verstärkten sich durch die andauernde thermische Behandlung. Die C=C und C=O Valenzschwingungen wurden bereits von Matsubara und Imoto<sup>99</sup>, bei der thermischen Behandlung von PVA ohne die Anwesenheit einer Säure, beobachtet. Außerdem wurden Aldehyde, Ketone und Wasser als Produkte der thermischen Zersetzung von PVA bei  $\vartheta = 240$  °C mittels Gaschromatographie identifiziert.<sup>100</sup> Diese Produkte wurden auf die Eliminierung und Oxidation der Hydroxygruppen unter Aufspaltung der Polymerketten im PVA zurückgeführt. Die Ergebnisse beider Studien stimmen mit den FT-IR-Spektren von thermisch behandeltem PVA in Anwesenheit von TSA überein. Es liegt nahe, dass dieselben Reaktion stattfinden, jedoch bei erniedrigter Zersetzungstemperatur aufgrund der katalytischen Wirkung der TSA. Deshalb wurde postuliert, dass während der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit von TSA, Eliminierung und Oxidation der Hydroxygruppen des PVA stattfinden.

Die Ergebnisse der TGA liefern für diese Hypothese weitere Indizien. Die Netzwerke PT-15-120-60, PT-10-120-60 und PT-5-120-60 zeigten Temperaturen für die erste Stufe der thermischen Zersetzung  $\vartheta_{d1}$  von jeweils 152 °C, 156 °C und 163 °C (Figure 3). Ab den genannten Temperaturen nimmt die Masse der Netzwerke durch thermische Zersetzung

stark ab. Für das verwendete PVA wurde ein  $\vartheta_{d1}$  von 284 °C bestimmt. Beim Vergleich der  $\vartheta_{d1}$  wird deutlich, dass sich PVA in Anwesenheit von TSA bei niedrigeren Temperaturen zersetzt.

Die erniedrigte  $\vartheta_{d1}$  stimmt mit den postulierten Zersetzungsreaktionen bei der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit von TSA überein. Insbesondere bei der Eliminierung von Wasser (Dehydratisierung) verliert das Material an Masse. Diese Reaktion wird durch starke Säuren katalysiert und läuft deshalb bei niedrigeren Temperaturen ab.<sup>46</sup> Folglich sind die Ergebnisse der TGA in guter Übereinstimmung zu der Literatur zur Zersetzung von PVA,<sup>46, 99, 100</sup> den gemessenen FT-IR-Spektren und der Schwarzfärbung der gebildeten Netzwerke.

Die erhobenen Daten zu den verringerten  $\vartheta_{d1}$  von PVA in Anwesenheit von TSA, die Ausbildung von C=C- und C=O-Valenzschwingungen im Material, die bereits bekannten Ergebnisse zur thermischen Zersetzung von PVA<sup>99, 100, 179</sup> und zur Reaktion von PVA in Anwesenheit von Schwefelsäure<sup>46, 58</sup>, lassen den Schluss zu, dass während der Wärmebehandlung von PVA in Anwesenheit von TSA als Nebenreaktionen Dehydratisierung und Oxidation stattfinden. Diese Nebenreaktionen finden bei verringerten Temperaturen und erhöhter Geschwindigkeit im Vergleich zu purem PVA statt.

Mit der Verwendung von TSA anstatt Schwefelsäure sollten diese Nebenreaktionen während der Vernetzung verhindert werden. Mit einem  $pK_s$  von -8.3<sup>173, 174</sup> ist Schwefelsäure eine um zwei Größenordnungen stärkere Säure als TSA. Die bereits beschriebenen Ergebnisse von TGA und FT-IR zeigen jedoch, dass der Austausch von Schwefelsäure mit der schwächeren TSA nicht ausreichend ist, um Nebenreaktionen zu verhindern. Es finden Nebenreaktionen und die Vernetzungsreaktion beim Erhitzen der Netzwerke weiter statt, bis das PVA vollständig dehydratisiert ist.

Der fortwährende Verbrauch von Hydroxygruppen des PVA durch Nebenreaktionen oder Vernetzungsreaktionen ist allerdings problematisch, da vor dem vollständigen Verbrauch kein konstanter Zustand erreicht werden kann und viele gewünschte Eigenschaften von PVA auf den Hydroxygruppen basieren. Deshalb wurde ein Waschprotokoll zur Neutralisierung der überschüssigen Protonen im Netzwerk entwickelt. Hierdurch sollten unerwünschte Reaktionen bei der Lagerung oder Anwendung des Materials bis zu Temperaturen von 120 °C unterbunden werden. Dem Waschprotokoll folgend, wurden die Netzwerke nach der Vernetzung zunächst mit einer verdünnten Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen (siehe Kapitel 4.1.2.3).

Eine weitere thermische Behandlung der neutralisierten Netzwerke bei 120 °C führte nicht zur Verstärkung der Intensität der C=C und C=O Banden im FT-IR-Spektrum (Figure 4b). Zusätzlich ergab die TGA deutlich erhöhte  $\vartheta_{d1}$  von ca. 330 °C (Figure 3). Beides deutet auf eine Verhinderung von ungewollten chemischen Reaktionen im Netzwerk hin. Begründet wird dies mit dem Verlust der katalytischen Aktivität der TSA aufgrund der Neutralisierung. Die gemessenen  $\vartheta_{d1}$  der neutralisierten Netzwerke sind zudem höher als die von purem PVA. Dieses Ergebnis kann mit der Vernetzung des Polymers

oder der partiellen Dehydratisierung während der Vernetzung erklärt werden. Eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur von PVA durch Vernetzung oder partielle Dehydratisierung ist bereits bekannt.<sup>44, 179</sup>

Die Konstanz der Materialeigenschaften bei thermischer Beanspruchung wurde über einen Langzeitversuch untersucht. Hierfür wurden neutralisierte Netzwerke für 168 h bei 120°C gelagert, nach jeweils 3 h, 24 h, 72 h und 168 h der hitzebeständige Gel-Anteil  $Y_h$  (Gleichung 33) und der Gleichgewichtsquellgrad  $EDS$  (Gleichung 30) bestimmt (Figure 4c-d), sowie ein FT-IR-Spektrum aufgenommen (Figure 4b). Als Referenz wurde eine Probe aus purem PVA gemessen, jedoch nicht gewaschen, da diese sich auflösen würde (Durchführung in Kapitel 4.1.2.3).

Für die Referenz wurde ein  $Y_h$  von  $96\% \pm 1\%$  nach einer Behandlungsdauer  $t_h = 168$  h gemessen. Dies bedeutet die Wärmebehandlung erzeugte einen Massenverlust von 4%, welcher auf den Verlust von, im Polymer gebundenen, Wasser zurückgeführt werden kann. Für die neutralisierten Netzwerke wurden  $Y_h$  zwischen 93% und 96% gemessen, sowohl in trockener als auch in mit Wasserdampf gesättigter Luft. Die Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie die des puren PVA. Der ausbleibende Massenverlust deutet drauf hin, dass keine thermische Zersetzung der neutralisierten Netzwerke bei 120 °C stattfindet.

Der  $EDS$  der Netzwerke nimmt während des Versuches ab (Figure 4d). Es konnte jedoch keine Intensivierung von C=C- oder C=O-Banden im FT-IR-Spektrum beobachtet werden. In Kombination mit dem geringen Massenverlust ist es deshalb unwahrscheinlich, dass der verringerte  $EDS$  auf eine thermische Zersetzung zurückgeführt werden kann. Stattdessen ist die Ausbildung von neuen Vernetzungspunkten zu erwarten. Je enger ein Netzwerk vernetzt ist, desto geringer ist sein freies Volumen und somit auch der  $EDS$ .<sup>94, 95, 178</sup> Da die TSA neutralisiert wurde und somit die Vernetzung nicht mehr katalysieren kann, müssen die neuen Vernetzungspunkte jedoch durch eine andere Reaktion entstanden sein. Eine Option wäre eine physikalische Vernetzung über H-Brücken zwischen den Polymerketten. Die physikalische Vernetzung von PVA durch thermische Behandlung bei 120 °C ist bereits bekannt.<sup>180</sup> Die beschriebene Vernetzung wird ebenfalls begleitet von abnehmenden  $EDS$ .<sup>180</sup> Somit kann die beobachtete Verringerung des  $EDS$  der neutralisierten PVA-Netzwerke mit einer zusätzlichen physikalischen Vernetzung erklärt werden.

Beim Vergleich der  $EDS$  aller Netzwerke zwischen  $t_h = 72$  h und  $t_h = 168$  h ist lediglich eine Differenz im Bereich der Standardabweichung beobachtbar. Eine potenzielle Nachvernetzung wäre somit nach 72 h vollständig und es bildet sich ein konstanter Zustand aus. Folglich können die PVA-Netzwerke durch das erweiterte Waschprotokoll in einen stabilen Zustand überführt werden. Es findet keine weitere Zersetzung, Vernetzung oder Dehydratisierung der Netzwerke durch die thermische Behandlung bei 120 °C im beobachteten Zeitraum von 168 h statt.

Zur Detektion von Ether-Bindungen in den Netzwerken wurden zunächst die FT-IR-Spektren betrachtet. Auffällig waren Veränderungen während der Wärmebehandlung bei

Wellenzahlen unter  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Allerdings konnten diese Banden keiner spezifischen Schwingung zugeordnet werden. Eine Zuordnung wäre jedoch notwendig als Beweis für die Ausbildung von Ether-Bindungen, denn die C-O-C Valenzschwingung erzeugt eine Bande zwischen  $1150\text{ cm}^{-1}$  und  $1070\text{ cm}^{-1}$ . Auch die ebenfalls mögliche Vernetzung durch die Ausbildung eines Sulfonsäureesters zwischen TSA und PVA kann nicht eindeutig bewertet werden. Die entsprechenden Banden liegen im Bereich  $1460\text{ cm}^{-1}$  und  $1170\text{ cm}^{-1}$ .<sup>64</sup>

Für den Nachweis, dass die Unlöslichkeit des wärmebehandelten PVA aufgrund einer Vernetzung über Ether-Bindungen entsteht, musste eine andere Methode angewandt werden. Als Alternative wurde ein Modellversuch entwickelt und durchgeführt. Hierfür wurde PVA mit 2-Propanol substituiert, um ein lösliches Produktgemisch zur Analyse mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu erhalten. Nach der Zugabe von TSA wurde das Gemisch in einem Druckreaktor erhitzt (Details zur Methode in Kapitel 4.1.2.3).

Die genauen Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in Table S2 und ein Beispiel-Spektrum in Figure S1 dargestellt. Im Allgemeinen wurde bei allen angewandten Reaktionsbedingungen Diisopropylether im Produktgemisch detektiert, während das entsprechende Tosylat nur in Spuren vorkam. Der Umsatz  $\chi$  von 2-Propanol zu Diisopropylether konnte durch den Einsatz von Silikagel als Trockenmittel und Erhöhung der Reaktionsdauer verbessert werden. Letzteres deutet darauf hin, dass durch die Entfernung von Wasser das Reaktionsgleichgewicht in Richtung des Produktes verschoben wird, wie es bei der säurekatalysierten Kondensation von Alkoholen der Fall ist.<sup>59</sup> Außerdem beträgt die Stoffmenge an erhaltenem Diisopropylether nach 3 h Reaktion mit 0.1 Äquivalenten Silikagel mehr als die eingesetzte Stoffmenge an TSA. Dies kann als Indiz für die Wirkung des TSA als Katalysator, nicht als Reaktant, bewertet werden.

Überträgt man nun diese Ergebnisse auf die thermische Behandlung von PVA in Anwesenheit von TSA, so findet eine Vernetzung über Ether-Bindungen statt. Die Ausbildung von Sulfonsäureestern ist von vernachlässigbarer Bedeutung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Studie von Chandra<sup>61</sup> *et al.*, welche die Abhängigkeit der Ausbildung von Sulfonsäureestern mit dem verwendeten Lösungsmittel aufzeigt. Sulfonsäureester wurden in der vorgelegten Studie nur in Toluol gebildet, nicht jedoch in polaren Lösemitteln, wie z. B. Wasser. Andererseits kann nicht komplett ausgeschlossen werden, dass die Reaktion in der PVA-Matrix ein anderes Produkt liefert als die Modellreaktion in 2-Propanol.

Abschließend kann Hypothese 2 als teilweise korrekt bewertet werden. Es ist möglich PVA durch die thermische Behandlung zwischen  $120\text{ °C}$  und  $160\text{ °C}$  in Anwesenheit von TSA zu vernetzen. Die Ausbildung eines unlöslichen Materials ist zumindest teilweise auf eine intermolekulare Kondensation der Hydroxygruppen zurückzuführen und nicht ausschließlich auf eine Hydrophobierung des Materials durch Dehydratisierung. Durch den Austausch von Schwefelsäure mit TSA konnten Nebenreaktionen nicht verhindert werden. Die verringerte thermische Stabilität kann durch Neutralisierung von

überschüssigen Protonen im Netzwerk wieder aufgehoben und ein stabiler Zustand bei 120 °C erreicht werden.

### 5.3 Hypothese 3

Die relevanten Ergebnisse und Diskussionen zur dritten Hypothese sind in Kapitel 4.1.2 und 4.3.2 dargelegt. Zudem wurde in Hypothese 1 bereits gezeigt, dass Benzophenon-modifizierter Polyvinylalkohol ausgelöst durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt. In Hypothese 2 wurde die Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA diskutiert. Durch die Vernetzung des hydrophilen PVA entsteht ein unlösliches Material. Wird dieses in Wasser gequollen, entsteht ein Hydrogel.<sup>47</sup> Um die dritte Hypothese zu untersuchen, wurden als quantifizierbaren Größen der Gel-Anteil ( $Y$ ) und der Gleichgewichtsquellgrad ( $EDS$ ) von Hydrogelen bestimmt, welche auf Basis der in Hypothese 1 und Hypothese 2 vorgestellten Methoden vernetzt wurden. Hypothese 3 lautet:

*Der Gel-Anteil  $Y$  von Polyvinylalkohol (PVA) Hydrogelen und Hydrogel-Schichten kann durch die Auswahl des Vernetzers und der Vernetzungsparameter maximiert werden. Bei thermischer Vernetzung in Anwesenheit von TSA steigt  $Y$  durch Erhöhung der Vernetzungstemperatur  $\vartheta_c$ , Vernetzungsdauer  $t_c$  und Massenanteil an TSA im PVA  $w_{TSA}$  an. Mithilfe eines statistischen Modells kann ein Ensemble an optimalen Vernetzungsparametern bezüglich einer Maximierung von  $Y$  ermittelt werden.  $Y$  von Hydrogel-Schichten, bestehend aus Benzophenon-modifiziertem PVA (PVA-BP) und sulfoniertem Benzophenon-modifiziertem PVA (sPVA-BP), erhöht sich bei steigender Bestrahlungsdauer  $t_{irr}$  und steigendem Benzophenon-Modifikationsgrad  $\chi_{BP}$ . Die experimentellen Daten können, durch Anpassung an ein Modell basierend auf der Perkulations-Theorie, die Abhängigkeit der Vernetzungsgeschwindigkeit von  $\chi_{BP}$  beschreiben. Der  $EDS$  verhält sich sowohl bei der thermischen Vernetzung als auch bei der Vernetzung durch Bestrahlung mit UV-Licht gegenteilig zu  $Y$ . Außerdem kann der  $EDS$  von PVA-BP und sPVA-BP über die Modifikationsgrade eingestellt werden. Umso höher der Sulfonierungsgrad  $\chi_s$  und umso geringer  $\chi_{BP}$ , desto größer wird der  $EDS$ .*

$Y$  ist ein Maß für die prozentuale Menge an vernetztem Polymer im Verhältnis zur Menge an eingesetztem Material. Die Bestimmung kann gravimetrisch durchgeführt werden (siehe Kapitel 4.1.2.3 und Gleichung 29) oder volumetrisch über die Bestimmung von Schichtdicken der zu untersuchenden Hydrogel-Schichten (siehe Kapitel 4.2.2.3 und Gleichung 52). Der  $EDS$  gibt das Verhältnis der Menge von absorbierbarem Wasser und unlöslichem Polymer im Gleichgewichtszustand wieder. Analog zu  $Y$  kann auch der  $EDS$  gravimetrisch (Gleichung 30) oder volumetrisch (Gleichung 53) bestimmt werden.

Üblicherweise steigt  $Y$  mit dem Voranschreiten der Vernetzungsreaktion, da die Masse an vernetztem Polymer im Hydrogel steigt. Gleichzeitig verringert sich der  $EDS$ , wegen der Reduzierung des freien Volumens zwischen zwei Vernetzungspunkten.<sup>49, 91, 94, 178, 202</sup> Wie in Hypothese 2 bereits dargelegt, finden während dem thermischen Vernetzen von PVA in Anwesenheit von TSA parallel Nebenreaktionen statt. Diese verringern die Masse des Hydrogels. Hieraus ergibt sich ein komplexer Zusammenhang zwischen  $Y$  und den

Vernetzungsparametern. Dieser wurde unter Zuhilfenahme eines statistischen Versuchsplans untersucht (siehe Kapitel 4.2.2.3).

Die experimentell ermittelten Werte für  $Y$  und  $EDS$  sind in Figure 1 und Figure 2 dargestellt. Durch eine Varianzanalyse dieser Daten wurden statistisch signifikante Effekte ermittelt (Ergebnisse in Table 2). Bei  $Y$  hatten alle Wechselwirkungsparameter und die Parameter von  $\vartheta$  und  $t_c$  berechnete p-Werte  $< 10^{-4}$  und galten somit als signifikant. Zusätzlich wurde der Effekt von  $w_{TSA}$  berücksichtigt, um die Hierarchie bezüglich der Wechselwirkungsparameter aufrecht zu erhalten. Beim  $EDS$  waren alle Vernetzungsparameter und die Wechselwirkungen  $\vartheta \cdot t_c$  sowie  $\vartheta \cdot w_{TSA}$  signifikant.

Um die Interpretation der Effekte zu erleichtern, wurden die experimentellen Daten an empirische Modelle angepasst, ein Modell für  $Y$  und ein Modell für  $EDS$  (Gleichung 31). Die Daten des  $EDS$  wurden zuvor zu  $EDS'$  transformiert (siehe Kapitel 4.1.2.3). Nur die signifikanten Terme wurden berücksichtigt und die Vernetzungsparameter codiert als -1 für einen tiefen Wert und +1 für einen hohen Wert. Als Ergebnis wurden Regressionskoeffizienten erhalten, welche die Einflüsse der Vernetzungsparameter auf  $Y$  und  $EDS$  quantifizieren (siehe Kapitel 4.1.2.4).

Die größten  $Y$ -Werte wurden für eine Kombination aus einem geringen  $\vartheta$ , einem hohen  $t_c$  und einem niedrigen  $w_{TSA}$  erhalten. Auf diese Weise hatten die Wechselwirkungen  $\vartheta \cdot t_c$ ,  $t_c \cdot w_{TSA}$  und  $\vartheta \cdot t_c \cdot w_{TSA}$  einen positiven Beitrag zu  $Y$  und übertrafen den negativen Effekt der Wechselwirkung  $\vartheta \cdot w_{TSA}$ . Die experimentellen Daten bestätigen das Modell. Mit 76 % wurde der höchste Wert für  $Y$  bei  $\vartheta = 120^\circ\text{C}$  (-1),  $t_c = 90$  min (+1) und  $w_{TSA} = 5$  % (-1) erhalten. Eine Übersicht aller möglichen Parameterkombinationen (-1/+1) und deren Einfluss auf  $Y$  und  $EDS$  sind als Abweichung zum Mittelpunkt des Modells ( $r_0$ ) in Table S3 dargestellt.

Die Effekte der Parameter auf den  $EDS$  sind weniger komplex. Bereits bei der Betrachtung der experimentellen Daten (Figure 2) wird deutlich, dass der  $EDS$  durch die Erhöhung aller untersuchten Parameter bis zu einer unteren Grenze von ca. 1.5 abnimmt. Das Modell für  $EDS'$  beschreibt diesen Verlauf durch positive Koeffizienten für  $\vartheta$ ,  $t_c$  und  $w_{TSA}$  (Kapitel 4.1.2.4).

Beide Modelle spiegeln die in Hypothese 2 diskutierten Reaktionen während der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit von TSA wider. Einerseits erhöht das Fortschreiten der Vernetzung  $Y$ , da durch die Ausbildung weiterer Vernetzungspunkte die Fraktion an unlöslichem Polymer steigt. Gleichzeitig verringert sich der  $EDS$  durch die Verringerung der Maschenweite des Netzwerkes.<sup>94, 178</sup> Die Vernetzungsreaktion wird beschleunigt durch hohe  $\vartheta$  und  $w_{TSA}$  und schreitet bei größerer  $t_c$  weiter voran. Außerdem beschreibt das Modell von  $Y$  eine Bevorzugung der Vernetzungsreaktion bei milden Bedingungen (niedrige  $\vartheta$  und  $w_{TSA}$ ).

Andererseits verringert sich  $Y$  bei hohen  $\vartheta$  und hohen  $t_c$ , insbesondere in Kombination mit hohen  $w_{TSA}$ . Dieser Zusammenhang kann durch Nebenreaktionen erklärt werden, welche zu einem Massenverlust führen und hierdurch  $Y$  verringern. Der negative Effekt der Nebenreaktionen auf  $Y$  übertrifft laut dem Modell den positiven Effekt der

Vernetzungsreaktion bei hohen  $\vartheta$  und  $w_{\text{TSA}}$ . Der hierdurch insgesamt negative Einfluss verstärkt sich bei langen  $t_c$ .

Der *EDS* verringert sich sowohl durch die Vernetzung als auch durch die Nebenreaktion. Deshalb ist der Zusammenhang zwischen *EDS* und den Vernetzungsparametern weniger komplex. Das Modell für *EDS'* beschreibt dies über die positiven Regressionskoeffizienten  $a_t$ ,  $a_{\text{TSA}}$  und  $a_\vartheta$ .

Diese Erkenntnisse sind konform mit den Schlussfolgerungen aus Hypothese 2. In dieser wurden die Dehydratisierung und die Oxidation als Nebenreaktionen identifiziert. Die Dehydratisierung des PVA führt durch die Abspaltung von Wasser zu einer Verringerung der Masse und der Hydrophilie. Hierdurch werden sowohl  $Y$  als auch *EDS* verringert. Außerdem ist bekannt, dass die zur Wasserabspaltung führende Eliminierungsreaktion bei hohen Temperaturen und Säurekonzentrationen bevorzugt stattfindet.<sup>59, 60</sup> In Konkurrenz hierzu steht laut Hypothese 2 die Vernetzung durch eine Kondensationsreaktion. Hierbei wird ebenfalls Wasser abgespalten. Die Modelle beschreiben folglich die Konkurrenz der Vernetzung (nukleophile Substitution) mit den Nebenreaktionen: Dehydratisierung (Eliminierung) sowie Oxidation.

Im untersuchten Parameterraum erlauben die Modelle eine Auswahl von optimalen Vernetzungsparameter zur Einstellung von  $Y$  und *EDS*. Als optimaler Parametersatz wurde  $w_{\text{TSA}} = 5\%$ ,  $\vartheta = 120$  °C und  $t_c = 90$  min ermittelt. Die hierdurch erhältlichen  $Y$  von  $78\% \pm 2.0\%$  und *EDS* von  $4.6 \pm 1.1$  sind hoch im Vergleich zu den anderen Hydrogelen. Dies spricht für einen guten Fortschritt der Vernetzungsreaktion bei einer geringen Ausprägung der Nebenreaktionen.

Die Vernetzung von PVA-BP und sPVA-BP wird durch UV-Licht ausgelöst. Die Durchlässigkeit von UV-Licht in ein absorbierendes Polymer ist begrenzt. Deshalb wurden  $Y$  und *EDS* von dünnen Schichten auf einem Modellsubstrat bestimmt. Hierfür wurden die Schichtdicken vor dem Waschen mit Lösungsmittel, in gequollenem Zustand und nach dem Waschen mittels Ellipsometrie, gemessen (Methode in Kapitel 4.3.2.4 für sPVA-BP und Kapitel 4.2.2.3 für PVA-BP). Das Herauswaschen von unvernetztem Polymer verringert, das Quellen erhöht die Schichtdicke.<sup>42, 70</sup> Mit Gleichung 52 und Gleichung 53 können aus diesen Unterschieden  $Y$  und *EDS* berechnet werden.

$Y$  von PVA-BP und sPVA-BP nimmt mit steigender Bestrahlungsdauer  $t_{\text{irr}}$  zu, bis ein Plateau-Wert erreicht wird (Figure 9b für PVA-BP und Figure 16 sowie Figure S11 für sPVA-BP). Dieser Trend kann mit der Vernetzung der Schichten erklärt werden. Umso länger  $t_{\text{irr}}$ , desto weiter ist die Vernetzungsreaktion fortgeschritten. Eine höhere Anzahl an Vernetzungspunkten führt zu einem höheren Anteil an unlöslichem Polymer und folglich zu einem höheren  $Y$ . Der Verlauf von  $Y$  und die Ausbildung von Plateauwerten ist in guter Übereinstimmung mit der Vernetzung von Polymeren durch UV-Licht initiierte C,H-Insertion (CHic).<sup>71, 84</sup>

Ein komplexer Zusammenhang zwischen Vernetzungsdauer und  $Y$ , wie bei thermisch vernetztem PVA, konnte nicht beobachtet werden. Eine signifikante Zersetzung des Polymers während der Vernetzung kann deshalb ausgeschlossen werden. Jedoch ist zu

erwähnen, dass UV-Strahlung kovalente Bindungen spalten kann. Dies führt zur Degradierung von Polymerketten und somit zu einer Verringerung von  $Y$  mit steigender  $t_{irr}$ . Dieser Effekt wurde bereits bei der Vernetzung von Polymeren durch CH<sub>2</sub> beobachtet.<sup>84</sup> Aufgrund des Verlaufs von  $Y$  kann davon ausgegangen werden, dass  $t_{irr}$  und die Leistung der in dieser Arbeit verwendeten UV-Lampe zu gering waren, um zur Degradierung von sPVA-BP und PVA-BP zu führen.

Analog zur thermischen Vernetzung von PVA ist es auch bei PVA-BP und sPVA-BP sinnvoll ein quantitatives Modell zur Beschreibung der Vernetzung zu entwickeln, um die Kinetik des Vernetzungsprozesses zu verstehen und auf diese Weise Schichtparameter, z. B. die Schichtdicke, einstellen zu können. Auf ein statistisches Modell wurde verzichtet und stattdessen die Perkolationsstheorie verwendet. Die Perkolationsstheorie wurde bereits zur Beschreibung der Vernetzung von dünnen Schichten angewandt.<sup>71</sup> Das in der Publikation entwickelte Modell wurde in dieser Arbeit wie beschrieben verwendet, mit der zusätzlichen Annahme, dass das eindringende UV-Licht über die Schichtdicke hinweg, aufgrund der geringen Schichtdicke, nicht an Intensität verliert (siehe Kapitel 4.2.2.3). Die aus dem Modell erhaltene Gleichung 56 wurde an die experimentell bestimmten  $Y$ -Werte angepasst (Figure 9b für PVA-BP und Figure 16 sowie Figure S11 für sPVA-BP). Als Variablen wurden die effektive Geschwindigkeitskonstante für das Wachstum des unlöslichen Clusters (Netzwerkes)  $k_e$ , die Perkolationsgrenze  $t_{cc}$  und die Amplitude  $A$  variiert. Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Polymere sind in Table 4 und Table 7 dargestellt.

Bei PVA-BP ist erkennbar, dass das Polymer mit dem geringsten  $\chi_{BP}$  von 5% die geringste  $k_e$  und höchste  $t_{cc}$  besitzt. Das bedeutet PVA-BP vernetzte am langsamsten. Eine Erhöhung des  $\chi_{BP}$  auf 10% beschleunigt die Reaktion deutlich, ersichtlich durch eine Verdoppelung der  $k_e$  und eine starke Reduzierung von  $t_{cc}$ . Die weitere Erhöhung von  $\chi_{BP}$  auf 25% hingegen verändert  $k_e$  kaum. Die ausbleibende Steigerung von  $k_e$  kann durch eine geringere Effizienz  $j$  der Vernetzungsreaktion bei hohen  $\chi_{BP}$  erklärt werden. Laut Gleichung 57 ist das Verhältnis von  $k_e$  mit der Anzahl an BP-Wiederholeinheiten pro Polymerkette  $z$  (Gleichung 58), bei einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit der Photoreaktion von BP  $k_r$ , ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass eine aktivierte BP-WH zu einer konstruktiven Bindungsbildung im Sinne der Vernetzung beiträgt. Dieses Verhältnis war bei PVA-BP5 und PVA-BP10 in etwa gleich. Bei PVA-BP25 ist  $k_e \cdot z^{-1}$  jedoch deutlich geringer. Folglich ist der Beitrag jeder einzelnen aktivierten BP-WH zur Ausbildung eines unlöslichen Netzwerkes bei PVA-BP25 geringer als bei PVA-BP10 und PVA-BP5. Als Gründe hierfür sind die Ausbildung von unproduktiven Bindungen zwischen bereits verbundenen Polymerketten denkbar. Dieses Phänomen wurde für die Vernetzung durch C,H-Insertion bereits beschrieben.<sup>71</sup> Außerdem ist eine stärkere Ausprägung von Nebenreaktionen möglich. Hier ist insbesondere die Photooxidation der PVA-Wiederholeinheit (PVA-WH) zu nennen (siehe Scheme S1). Diese könnte analog zu der bereits beschriebenen Reaktion von UV-Licht bestrahltem BP mit 2-Propanol ablaufen.<sup>85, 198, 199</sup> Entsprechend kann argumentiert werden, dass die Beschleunigung der



Vernetzungsreaktion durch eine Erhöhung von  $\chi_{BP}$  im Polymer limitiert ist. Diese Limitierung ist durch  $j$  gegeben.

Die Absolutwerte der erhaltenen  $Y$  von PVA-BP- und sPVA-BP-Schichten sind vergleichbar. Das Perkulationsmodell von sPVA-BP lässt jedoch keine klaren Trends für den Einfluss von  $\chi_{BP}$  und  $\chi_s$  auf  $Y$  erkennen. Ein ausbleibender Einfluss von  $\chi_s$  auf  $Y$  deckt sich mit den UV/VIS-Spektren (Figure S8 und Figure S9). Auch hier konnte kein Einfluss der Sulfonsäure-Modifizierung auf die Photoreaktion erkannt werden. Das Ausbleiben eines klaren Trends von  $k_e$  mit  $\chi_{BP}$  hingegen ist unerwartet. Es kann analog zu PVA-BP argumentiert werden, dass mit einer Erhöhung von  $\chi_{BP}$  gleichzeitig  $j$  ansteigt. Das erhöhte  $j$  wirkt der gestiegenen Vernetzungsgeschwindigkeit entgegen. Da bei der Vernetzung von sPVA-BP eine stärkere UV-Lampe verwendet wurde, ist die Einfluss von unproduktiven Bindungen oder Nebenreaktionen eventuell stärker und somit  $j$  höher. Letztendlich kann der ausbleibende Einfluss von  $\chi_{BP}$  auf  $k_e$  mit den vorhandenen Daten nicht abschließend erklärt werden.

Der  $EDS$  nimmt bei PVA-BP (siehe Figure 10) und sPVA-BP (siehe Figure 16 und Figure S11) analog zur thermischen Vernetzung mit steigender Vernetzungsdauer ab. Auch die Erklärung hierfür ist dieselbe. Durch die fortlaufende Vernetzungsreaktion bilden sich mehr Vernetzungspunkte aus, die Maschenweite sinkt und hierdurch das freie Volumen, welches für die Absorption von Wasser zur Verfügung steht.<sup>49, 91, 178, 202</sup>

Diese Abnahme während der Vernetzung wurde bei PVA-BP25-Schichten nicht beobachtet. Der  $EDS$  hatte bereits bei  $t_{irr} = 1$  min einen Plateau-Wert von  $2.2 \pm 0.3$ . Dieser wurde von PVA-BP10 erst nach 15 min Bestrahlung erreicht. Der einzige Unterschied zwischen den Schichten war  $\chi_{BP}$ . Es war nachvollziehbar, dass das Polymer mit einem höheren Anteil an hydrophoben BP-WH weniger Wasser aufnimmt. Der Effekt der höheren Hydrophobie verdeckte den Effekt der Vernetzung auf den  $EDS$ .

Die Ausbildung eines Plateaus beim  $EDS$  ist ein Hinweis für das Erreichen des Endpunktes der Vernetzung, denn an diesem Punkt findet keine weitere Verringerung des freien Volumens durch die Vernetzung mehr statt. Insgesamt sind die erhaltenen  $EDS$  im Bereich des Wertes 2 vergleichbar mit den Minimalwerten oberflächengebundener Schichten<sup>42</sup> und anderen vernetzten PVA-Schichten.<sup>19, 45, 197</sup> Die untere Grenze für den  $EDS$  von PVA-Schichten ist somit mit PVA-BP erreichbar.

Mit sPVA-BP wurden bei gleichen  $t_{irr}$  und analogen  $\chi_{BP}$  deutlich höhere  $EDS$  erhalten. So besitzen Schichten von s12-BP26 (Nomenklatur siehe Kapitel 4.3.2.4) mit  $t_{irr} = 30$  min  $EDS$  von  $11 \pm 2$  (Figure 16), im Vergleich zu PVA-BP25 mit  $2.2 \pm 0.3$  (Figure 10). Der  $EDS$  von s12-BP26 sank ab auf  $6.0 \pm 0.4$  nach  $t_{irr} = 60$  min. Werte im Bereich von 2 wurden bei keiner sPVA-BP-Schicht erhalten. Werden die  $EDS$  von sPVA-BP und PVA-BP nach  $t_{irr} = 30$  min betrachtet, so ist ein Trend von sinkenden  $EDS$  mit steigendem  $\chi_{BP}$  und sinkendem  $\chi_s$  erkennbar (siehe zusätzlich Figure S11). Ob sich ein Plateau der  $EDS$ -Werte ausbildete oder bei welchem  $t_{irr}$  dies beobachtet werden konnte, war ebenfalls abhängig von den Modifikationsgraden des Polymers. Hohe  $\chi_{BP}$  und geringe  $\chi_s$  verschoben die  $t_{irr}$  hierfür auf kürzere Zeiten.

Erklärt werden die beobachteten Einflüsse der Modifikationsgrade auf den *EDS* durch zwei Eigenschaften. Erstens steigt die Hydrophilie des Netzwerkes durch eine Erhöhung der Anzahl an Sulfonsäure-WH und Verringerung der Anzahl an BP-WH im Copolymer. Sulfonsäure-Reste können mit freiem Wasser wechselwirken, z. B. über Wasserstoffbrückenbindungen, während die hydrophoben BP-Reste keine starken Wechselwirkungen mit Wasser eingehen. Eine höhere Hydrophilie führt auf diese Weise zu einer stärkeren Quellung der Schichten.<sup>42, 84, 178, 203</sup> Zweitens erhöht sich der osmotische Druck als Triebkraft für die Absorption von Wasser in das Netzwerk durch die geladenen Sulfonsäure-Reste. Diese Erhöhung der Triebkraft führt ebenfalls zu einer stärkeren Quellung.<sup>97, 98</sup>

Folglich wird der höchste *EDS* bei s12-BP6-Schichten erwartet. Tatsächlich wurden bei dieser Schicht sehr hohe *EDS* gemessen (Figure S11d). Jedoch war die Quellung so stark, dass die Schichtintegrität zerstört wurde. Dies wird bei Betrachtung der Höhenprofile, erstellt mittels Ellipsometrie, sichtbar. Diese zeigen eine aufgeplatzte Schicht nach dem Waschen (siehe Figure S10). Folglich ist die sinnvoll anzustrebende Hydrophilie durch die mechanische Stabilität der Schichten begrenzt und wird bei s12-BP6 bereits überschritten. Eine weitere Erhöhung von  $\chi_s$  wurde deshalb nicht durchgeführt.

Bevor der *EDS* oder *Y* von mit TSA vernetzten PVA mit dem *EDS* von sPVA-BP-Schichten verglichen werden kann, muss ein potenzieller Einfluss der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden auf die Ergebnisse abgeschätzt werden. Für die gravimetrische Bestimmung wurden Probenkörper hergestellt (siehe Figure S2), während die volumetrische Bestimmung über dünne Schichten vollzogen wurde. Die Quellung von dünnen verankerten Schichten ist auf eine Raumrichtung begrenzt und deshalb geringer.<sup>42</sup> Die ermittelten *EDS* von PVA-BP-Schichten sind entsprechend niedriger als es bei größeren Probenkörpern aus demselben Material zu erwarten wäre. Ein Vergleich mit den ermittelten *EDS* der thermisch vernetzten PVA-Hydrogele ist deshalb nicht sinnvoll.

Vergleicht man *Y*, so wird deutlich, dass bereits nach Vernetzungsdauern von 5 min bei PVA-BP und sPVA-BP hohe Gelaubeuten zwischen 70 % und 80 % erhalten wurden, während bei der Vernetzung mit TSA das PVA 60 min thermisch behandelt werden musste. Zusätzlich kann die Dauer der UV-Licht-initiierten Vernetzung durch den Einsatz einer stärkeren UV-Lampe mit höherer Leistung potenziell beschleunigt werden. Die Erhöhung der Temperatur bei der thermischen Vernetzung beschleunigt Nebenreaktionen und ist deshalb keine Option. Generell haben deshalb die Vernetzer sPVA-BP und PVA-BP einen Vorteil bezüglich der Vernetzungsdauer im Vergleich zu TSA. Jedoch ist ein Vergleich von *Y* ebenfalls potenziell fehlerbehaftet. Eine dünne Schicht hätte bei der thermischen Vernetzung einen geringeren Temperaturgradienten zwischen Oberfläche und dem Materialinneren als der dickere Probenkörper. Dies könnte potenziell die Vernetzungsgeschwindigkeit erhöhen.

Zusammengefasst kann über das empirische Modell für die thermische Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA, durch Variation der Vernetzungsparameter  $\vartheta$ ,  $t_c$  und  $w_{TSA}$ , *Y* maximiert und der *EDS* eingestellt werden. Das Modell beschreibt den Einfluss der

erwarteten Vernetzungsreaktion und von Nebenreaktionen auf  $Y$  und  $EDS$ . Im Fall von PVA-BP- und sPVA-BP-Hydrogel-Schichten kann die Geschwindigkeit der Netzwerkbildung durch das Perkolationsmodell beschrieben werden. Die Dicke der Hydrogel-Schichten kann über den Einfluss von  $t_{irr}$  auf  $Y$  eingestellt werden. Das Einstellen des  $EDS$  kann durch Variation von  $t_{irr}$ ,  $\chi_s$  und  $\chi_{BP}$  umgesetzt werden.

#### 5.4 Hypothese 4

In den Hypothesen 1, 2 und 3 wurden Vernetzer für PVA vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Vernetzungsreaktionen charakterisiert. Die 4. Hypothese beschreibt die potenzielle Anwendung der PVA/Vernetzer-Systeme als semipermeable Beschichtungen für Befeuchtermembranen (BM). Die Ergebnisse und Diskussionen sind in Kapitel 4.1.2.4, 4.3.2.5 und 4.4.3 dargelegt.

Die BM soll die Struktur einer Komposit-Membran (KM) aufweisen. Dies bedeutet, die semipermeable, vernetzte PVA-Schicht befindet sich auf einem porösen Membransubstrat zur mechanischen Stabilisierung.<sup>166</sup> Als wichtigste Eigenschaften von BM gelten laut Definition der Wasserdampftransfer durch die Membran und ihre Dichtigkeit gegenüber Stickstoff.<sup>26</sup> Die Hypothese lautet deshalb wie folgt:

*Durch die Beschichtung poröser Membransubstrate aus Polyethylen, Polypropylen und Polyvinylidenfluorid mit einer wässrigen Lösung bestehend aus Polyvinylalkohol (PVA) und Vernetzer, sowie anschließender Vernetzung, kann eine Komposit-Membran (KM) hergestellt werden. Diese KM ist durchlässig für Wasserdampf, wirkt jedoch als Barriere gegenüber Stickstoff und kann deshalb als Befeuchtermembran (BM) bezeichnet werden. Über die Auswahl des Vernetzers, Auswahl der Modifikationsgrade  $\chi_{BP}$  und  $\chi_s$  und Anpassung der Vernetzungsparameter  $\mathcal{G}_c$ ,  $c_{TSA}$ ,  $t_c$  und  $t_{irr}$ , kann die Wasserdampf-Durchlässigkeit der BM optimiert werden. Die BM ist auch nach Beanspruchung mit feuchter Luft bei 70 °C, 80 °C, 90 °C und 120 °C dicht gegenüber Stickstoff.*

Zur Bestätigung der Hypothese mussten zunächst KM hergestellt werden. Hierzu wurde das PVA/Vernetzer-System auf ein Membransubstrat beschichtet und vernetzt. Anschließend wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht, ob sich eine dichte und unlösliche Schicht auf dem porösen Membransubstrat ausgebildet hat. Potenzielle Leckagen in den Membranen wurden durch die Messung der Stickstoffpermeanz  $J_N$  detektiert. Abschließend wurde der Transport von Wasserdampf durch die Membran bestimmt. Hierfür wurde entweder ein *Cup-Test* (CT) oder die Messung in einem hierfür entwickelten Teststand durchgeführt (siehe Theorie in Kapitel 2.4.1.6).

Beginnend mit dem PVA/TSA-System, wurden als Membransubstrate Polyvinylidenfluorid (PVDF) Hohlfasermembranen (HF) verwendet. Diese wurden mittels Tauchbeschichtung mit einer wässrigen Lösung aus PVA und TSA beschichtet, anschließend thermisch vernetzt und überschüssige Protonen mit dem erweiterten Waschprotokoll neutralisiert. Basierend auf den Ergebnissen der Studie zur Vernetzung (Hypothese 3), wurde die Beschichtungslösung mit  $w_{TSA} = 10\%$  hergestellt. Diese TSA-

Konzentration erlaubt eine schnellere Vernetzung als mit  $w_{TSA} = 5\%$  und ein breiteres Feld an erreichbaren  $EDS$  im Vergleich zu  $w_{TSA} = 15\%$  (Figure 1 und Figure 2).

Um die thermische Beanspruchung des Membranträgers und unerwünschte Nebenreaktion im PVA zu minimieren, wurde die Vernetzung bei der geringstmöglichen  $g_c$  von  $120\text{ °C}$  durchgeführt (Vergleich Hypothese 2). Eine Vernetzung mit  $w_{TSA} = 10\%$  bei  $120\text{ °C}$  ermöglicht das Beibehalten einer möglichst hohen Hydrophilie der Schichten, während hohe  $Y$  erhalten werden. Eine hohe Hydrophilie sowie Quellung sind vorteilhaft für den Transfer von Wasserdampf (siehe Kapitel 2.4.1.3) und ein hohes  $Y$  ist wichtig für die Ausbildung einer dichten Schicht. Zur Untersuchung des Einflusses von  $Y$  und  $EDS$  der Schicht auf  $J_w$ , wurden diese durch Einstellen von  $t_c$  zwischen 60 min und 180 min variiert.

sPVA-BP wurde mittels Rakeln sowohl auf Polypropylen (PP) Flachmembranen, als auch auf PVDF-Flachmembranen beschichtet und durch UV-Bestrahlung vernetzt. Die sPVA-BP/PVDF-KM wurden mit s6-BP26 und s12-BP26 hergestellt und  $t_{irr}$  zwischen 60 min und 120 min variiert, um den Einfluss von  $\chi_s$  und  $t_{irr}$  auf den  $WTR$  zu untersuchen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde ein sPVA-BP und ein  $t_{irr}$  ausgewählt, um eine sPVA-BP/PP-KM herzustellen und  $J_w$  im Teststand zu bestimmen.

Der Erfolg der Beschichtungen wurde zuerst über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Querschnitts der Membranen geprüft. Sowohl die PVA/PVDF-HF-KM (Figure 5), als auch die sPVA-BP/PVDF-KM (Abbildung 20a und b) und die sPVA-BP/PP-KM (Figure 17) zeigen dichte Schichten auf den porösen Membransubstraten. Die Beschichtung der Membransubstrate kann als erfolgreich betrachtet werden. Auffällig sind die Salzeinschlüsse in der Beschichtung der sPVA-BP/PVDF-KM.

Anhand der REM-Aufnahmen wurden für die Beschichtung auf der PVDF/PVA-HF-KM Dicken von  $2.8 \pm 0.6\ \mu\text{m}$  ermittelt. sPVA-BP/PVDF-KM und sPVA-BP/PP-KM hatten Schichtdicken von jeweils  $8.2 \pm 2.6\ \mu\text{m}$  und  $3.3 \pm 0.8\ \mu\text{m}$ . Diese Dicken sind im üblichen Bereich für Komposit-BM.<sup>16, 17, 141, 204</sup> Grundsätzlich ist es vorteilhaft geringe Schichtdicken anzustreben, da laut *solution-diffusion* Modell die Permeabilität von Gasen mit zunehmender Dicke der Schicht abnimmt (siehe Gleichung 20). Andererseits besteht bei dünnen Schichten eine höhere Gefahr, dass Defekte und Löcher die gesamte Schicht durchstoßen und es somit zu einer Leckage kommt.

Um Leckagen identifizieren zu können, wurden mit den Membranen zusätzlich Messungen der Stickstoffpermeanz  $J_N$  durchgeführt (siehe Figure 6 für PVA/PVDF-HF-KM, Kapitel 4.3.2.5 für sPVA-BP/PP-KM und Abbildung 20 für sPVA-BP/PVDF-KM). Im Vergleich zum unbeschichteten Membransubstrat zeigen alle KM um *ca.* fünf Größenordnungen verringerte  $J_N$ . Dieses Ergebnis unterstützt die Schlussfolgerung aus den REM-Aufnahmen, dass die Beschichtung erfolgreich war. Zudem muss noch angemerkt werden, dass die REM-Aufnahmen nur Ausschnitte der Membran abbilden, die Messungen von  $J_N$  hingegen untersuchen die gesamte Membranfläche. Aufgrund der geringen  $J_N$  kann deshalb von einer dichten Schicht über die gesamte Membranfläche

ausgegangen werden. Außerdem ist die aufgebrauchte Schichtdicke bei allen KM ausreichend, um eine Barrierewirkung gegenüber Stickstoff zu gewährleisten.

Eine zweite Messung von  $J_N$  nach der Bestimmung des  $WTR$  oder  $J_w$  gab Aufschluss über die Stabilität der Beschichtungen unter Einfluss von hoher Luftfeuchte und erhöhten Temperaturen. Eine Varianzanalyse der Messwerte für PVA/PVDF-HF-KM ergab, dass die Messung von  $J_w$  keinen Einfluss auf  $J_N$  nahm. Die  $J_N$  der sPVA-BP/PP-KM stiegen an, blieben jedoch weiterhin fünf Größenordnungen unter den Werten des Membranträgers. Anhand dieser Ergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass die Beschichtungen eine ausreichende Stabilität für die Anwendung auf BM aufweisen.

sPVA-BP/PVDF-KM hingegen zeigten deutlich erhöhte  $J_N$  nach der Messung des Transportes von Wasserdampf durch die Membran. Insbesondere die mechanische Beanspruchung bei der Ausdehnung der Schichten, aufgrund der Absorption von Wasserdampf, kann zu Defekten und somit Leckagen führen. Das vernetzte s12-BP26 zeigte  $EDS$  von  $6 \pm 0.4$  nach  $t_{irr} = 60$  min (siehe Figure 16 sowie Figure S11). Folglich könnte sich die semipermeable Schicht bei der Messung auf das 6-Fache ihrer Höhe ausgedehnt haben. Es ist naheliegend, dass in diesem Fall Leckagen in der sPVA-BP/PVDF-KM entstehen können.

In Übereinstimmung mit dieser These ist der statistisch signifikante Einfluss des  $t_c$  auf  $J_N$  bei PVA/PVDF-HF-KM. Dieser kann auch auf die Quellung der Schichten zurückgeführt werden. Eine längere  $t_c$  führt zu geringeren  $EDS$  (siehe Figure 2) und somit einer geringeren mechanischen Beanspruchung der Schichten bei Kontakt mit Wasserdampf.

Gegen eine Ausbildung von Leckagen durch die Absorption von Wasserdampf in sPVA-BP/PVDF-KM spricht die geringe  $J_N$  von sPVA-BP/PP-KM. Für diese Membranen wurde das stark quellende s12-BP11 (siehe Figure S11) verwendet und die Schichtdicke war deutlich geringer als bei sPVA-BP/PVDF-KM. Die Ausbildung einer Leckage wurde jedoch nicht beobachtet.

Zusätzlich hat die Messmethode einen potenziellen Einfluss auf  $J_N$ . Im Unterschied zu sPVA-BP/PP-KM und PVA/PVDF-HF-KM, wurde die Bestimmung von  $WTR$  bei sPVA-BP/PVDF-KM mit einem CT durchgeführt (Methode in Kapitel 4.4.2.2). Hierfür werden die Membranen in den Deckel einer Schott-Flasche verspannt und müssen anschließend für die Messung von  $J_N$  entnommen und erneut verspannt werden. Bei jedem Einspannen und Ausbauen entsteht eine mechanische Beanspruchung der Beschichtungen, welche zu Defekten führen kann. Die erhöhten  $J_N$  können somit auch auf die Handhabung nach der  $WTR$ -Messung zurückgeführt werden. In diesem Fall beeinflussen die Leckagen den gemessenen  $WTR$  nicht. Deshalb wurden die  $WTR$  trotz der potenziellen Leckagen diskutiert. Eine abschließende Bewertung ist jedoch nicht möglich.

Der gemessene  $WTR$  der Membranen zeigte eine Abhängigkeit von der Messtemperatur  $\vartheta_p$  (siehe Figure 7 für PVA/PVDF-HF-KM und Abbildung 20 für sPVA-BP/PVDF-KM). Bei sPVA-BP/PVDF-KM und PVA/PVDF-HF-KM erhöhte sich der  $WTR$  mit steigender  $\vartheta_p$  bis 90 °C. Dieser Effekt kann mit einem steigenden Wasserdampfpartialdruck auf der Feedseite  $p_{feed}$  erklärt werden. Ein verbesserter Transport von Wasserdampf bei

steigendem  $p_{\text{feed}}$  ist in guter Übereinstimmung mit dem *solution-diffusion* Modell (Vergleich Kapitel 2.4.1.3). Hierdurch wird die Triebkraft für den Transport durch die Membran erhöht und somit steigt der  $WTR$  (Gleichung 20).<sup>167</sup> Zudem wird der gleiche Zusammenhang zwischen der Aktivität des Wasserdampfes auf der Feedseite, welche ebenfalls bei einer Erhöhung von  $\vartheta_p$  ansteigt, bei vielen BM beschrieben.<sup>19, 26, 45, 182</sup> Andererseits kann der steigende  $WTR$  durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Wasser in der Membran und der Gasphase erklärt werden. Beide Koeffizienten steigen mit steigender Temperatur und verbessern dadurch den Transport des Wassers durch die Membran.<sup>26, 143, 166, 206</sup> Dieses Verhalten ist typisch für diffusionskontrollierte Membranen.<sup>181 45, 181, 182</sup>

Im Fall von sPVA/PP-KM zeigte sich eine Abhängigkeit zwischen  $J_w$  und der relativen Luftfeuchte RH, welche ebenfalls mit der Aktivität des Wasserdampfes korreliert (siehe Figure 16). Bei der Berechnung von  $J_w$  wird jedoch die Triebkraft über die Differenz der Partialdrücke auf der Feedseite und Permeatseite berücksichtigt (siehe Gleichung 49). Deshalb wurden die steigenden  $J_w$  durch eine verbesserte Absorption von Wasserdampf in die Membran erklärt. Dieser Zusammenhang wurde bereits für andere Membranen beschrieben.<sup>143, 166</sup>

Zudem wurde der Transport von Wasserdampf bei sPVA-BP/PP-KM als einzige Membran bei Temperaturen über 90 °C charakterisiert. Es wurde ein Messpunkt bei  $\vartheta_p = 120$  °C aufgenommen. Bei der Erhöhung der  $\vartheta_p$  von 80 °C auf 90 °C und 120 °C bleibt  $J_w$  bezogen auf die relative Luftfeuchte RH in etwa konstant. Eine abnehmende  $J_w$  durch Erhöhung von  $\vartheta_p$  wurde bereits für andere PVA-basierte Membranen berichtet.<sup>20,25</sup> Der Trend wurde damit erklärt, dass die verbesserte Diffusion die gleichzeitig verschlechterte Absorption des Wasserdampfes in die Membran nicht kompensieren konnte (Vergleich Theorie Kapitel 2.4.1.5). Überträgt man diese Erklärung auf sPVA-BP/PP-KM, so liegt die Überlegung nahe, dass die stagnierenden  $J_w$  bei Temperaturerhöhung durch einen Ausgleich der verschlechterten Absorption von Wasserdampf mit der verbesserten Diffusion der Wassermoleküle erklärt werden.

Diese These wird durch den beobachteten Einfluss der Vernetzungsparameter und Modifikationsgrade auf den  $WTR$  von sPVA-BP/PVDF-KM unterstützt. Membranen beschichtet mit s12-BP26 zeigten höhere  $WTR$  als Membranen beschichtet mit s6-BP26. Außerdem wurden für Schichten mit  $t_{\text{irr}} = 1$  h höhere  $WTR$  gemessen als für Schichten mit  $t_{\text{irr}} = 2$  h (siehe Abbildung 20). Diese Beobachtungen wurden statistisch durch eine Varianzanalyse abgesichert (siehe Tabelle 1) und korrelieren mit dem  $EDS$  der Schichten. Im Falle von sPVA-BP/PVDF-KM ist der  $EDS$  abhängig von  $\chi_s$  und  $t_{\text{irr}}$ . Beide Parameter beeinflussen den  $EDS$  der Schichten. sPVA-BP-Schichten mit hohem  $\chi_s$  und kurzen  $t_{\text{irr}}$  zeigten hohe  $EDS$  in flüssigem Wasser (siehe Figure 16 und Figure S11). Unter der Annahme, dass der Trend auf die Absorption von Wasserdampf übertragen werden kann, bedeutet diese verbesserte Aufnahme, laut *solution-diffusion* Modell (Vergleich Absorptionskoeffizient  $K_i$  in Kapitel 2.4.1.3, Gleichung 19), eine höhere Permeabilität  $P_i$  der Schichten. Außerdem hat absorbiertes Wasser in der Membran einen positiven Einfluss auf den  $P_i$  durch Weichmachungseffekte.<sup>143, 166</sup> Umso mehr Wasser absorbiert

wird, desto höher ist das freie Volumen und die Mobilität von Wasser in der Membran (Vergleich Kapitel 2.4.1.4).<sup>90</sup> Folglich bestätigen die Ergebnisse des CT, dass eine verbesserte Absorption von Wasser in die Schichten den *WTR* positiv beeinflusst.

Der gleiche Einfluss der Vernetzungsparameter auf den *WTR* kann auch bei PVA/PVDF-HF-KM beobachtet werden. In diesem Fall wird der *WTR* durch  $t_c$  beeinflusst. Umso kürzer der  $t_c$ , desto höher der *WTR* (siehe Figure 7). Der gleiche Zusammenhang besteht zwischen  $t_c$  und dem *EDS* (siehe Figure 2). Folglich kann analog zu sPVA-BP/PVDF-KM auch bei PVA/PVDF-HF-KM der verbesserte *WTR* auf den Einfluss des *EDS* zurückgeführt werden. Außerdem finden bei der thermischen Vernetzung der PVA/PVDF-HF-KM durch die kürzere  $t_c$  weniger Nebenreaktionen statt und die Hydrophilie der Schichten ist höher (Vergleich Hypothese 2 und Hypothese 3).

Ob vernetzte sPVA-BP-Schichten oder thermisch in Anwesenheit von TSA vernetzte PVA-Schichten besser für BM geeignet sind, kann nicht abschließend bewertet werden. Die bestimmten  $J_w$  sind nur begrenzt vergleichbar, da unterschiedliche Membransubstrate verwendet wurden. Die Membransubstrate besitzen nachvollziehbarerweise auch ohne Beschichtung unterschiedliche  $J_w$ . Somit ist ein Vergleich der  $J_w$  der KM mit unterschiedlich vernetzten PVA-Beschichtungen nicht möglich. Insgesamt konnten mit beiden Vernetzungsmethoden PVA-basierte KM hergestellt werden, welche  $J_w$  in derselben Größenordnung wie andere BM besitzen.<sup>16-18</sup> Die vorgestellten Vernetzungsmethoden sind folglich zur Herstellung von Komposit-BM geeignet.

Es ist möglich KM durch die Beschichtung von Membransubstraten mit wässrigen Lösungen aus sPVA-BP, oder PVA und TSA, herzustellen und zu vernetzen. Zusammengefasst sind alle hergestellten KM nahezu impermeabel für Stickstoff, besitzen jedoch eine gute Durchlässigkeit für Wasserdampf. Die Schichten bleiben dicht während der Beaufschlagung mit Temperaturen bis 120 °C und befeuchteter Luft. Der Transport von Wasserdampf durch die Schichten kann durch Verringerung der Vernetzungsdauer verbessert werden. Bei der Verwendung von semipermeablen sPVA-BP-Hydrogel-Schichten, kann zudem ein verbesserter *WTR* durch eine Erhöhung des  $\chi_s$  erreicht werden. Beide Einflüsse auf die Wasserdampftransmission können auf eine Erhöhung des *EDS* der Schichten zurückgeführt werden.

## 6. Schlussfolgerungen

Diese Dissertation präsentiert neue Vernetzer für PVA-basierte Schichten, trägt zum Verständnis der Vernetzungsreaktionen bei und untersucht die Wasser- und Hitzebeständigkeit der gebildeten Netzwerke. Weiterhin wird das Potential von entsprechend vernetzten Schichten für die Anwendung als semipermeable Beschichtung von BM aufgezeigt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine neue Syntheseroute für die Modifikation von PVA mit BP-WH und Sulfonsäure-WH, über eine polymeranaloge Umsetzung. Die Modifikationsgrade  $\chi_{BP}$  und  $\chi_s$  können anhand der Reaktionsbedingungen eingestellt werden und beeinflussen die Eigenschaften des Materials, zum Beispiel die Wasserlöslichkeit. Es wurde anhand von Beschichtungsversuchen und der Bestimmung von  $Y$  und  $EDS$  nach Bestrahlung mit UV-Licht gezeigt, dass die synthetisierten Polymere PVA-BP und sPVA-BP für die Herstellung von Hydrogel-Schichten geeignet sind. Die Ergebnisse belegen eine Vernetzung der Schichten, die kovalente Verankerung an die Oberfläche des verwendeten Substrates und eine Erniedrigung des  $EDS$  bei steigender  $t_{irr}$ . Eine Untersuchung der Vernetzungsreaktion anhand UV/VIS-Spektroskopie und das in der Literatur beschriebene Verhalten strukturell ähnlicher Polymere legen nahe, dass die Vernetzung über eine C,H-Insertionsreaktion stattfindet.

Als alternative Vernetzungsmethode wurde PVA durch die thermische Behandlung in Anwesenheit von TSA vernetzt. Die gebildeten Netzwerke sind unlöslich in Wasser, quellen jedoch und bilden auf diese Weise Hydrogele. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Vernetzung auf die Kondensation der Hydroxygruppen des PVA zu Ether-Bindungen und die Hydrophobierung der Netzwerke zurückzuführen ist. Die Ausbildung von Tosylaten konnte nicht nachgewiesen werden. Außerdem zeigen die Ergebnisse der Arbeit, dass parallel zur Vernetzung des PVA dessen Zersetzung über Dehydratisierung und Oxidation stattfindet. Im Vergleich zu purem PVA findet die Zersetzung in Anwesenheit von TSA bei niedrigeren Temperaturen und höherer Geschwindigkeit statt. Darüber hinaus zeigt diese Arbeit eine Möglichkeit auf, um die Zersetzungstemperatur der mit TSA vernetzten PVA-Hydrogele zu erhöhen. Hierfür wurde ein Waschprotokoll vorgestellt, welches die TSA entfernt und überschüssige Säureprotonen neutralisiert. Es wurde festgestellt, dass die Zersetzungstemperatur, der auf diese Weise nachbehandelten Netzwerke, höher ist als die von purem PVA. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Netzwerke nach Durchführung des Waschprotokolls einen stabilen Zustand bei 120 °C in trockener und feuchter Luft erreichen.

$Y$  und  $EDS$  der in Anwesenheit von TSA vernetzten PVA-Hydrogele und PVA-BP- sowie sPVA-BP-Schichten, wurden durch Variation der Vernetzungsparameter optimiert. Zusätzlich wurden in dieser Arbeit Modelle zur Beschreibung der Vernetzungsprozesse entwickelt.

Für die Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA wurde ein statistisches Modell verwendet. Die Ergebnisse legen nahe, dass bei einer Kombination aus hohen  $t_c$ , niedrigen



$\rho$  und einem niedrigen  $w_{TSA}$  die Vernetzungsreaktion bevorzugt gegenüber den Nebenreaktionen abläuft. Mit diesem Parametersatz wurde der höchste  $Y$ -Wert erhalten. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass sich der  $EDS$  der Hydrogele während der thermischen Behandlung verringert. Dieser Effekt wurde auf die Vernetzung und die Nebenreaktionen zurückgeführt.

Für die Beschreibung der UV-Licht-initiierten Vernetzung von PVA-BP und sPVA-BP-Schichten wurde ein Modell basierend auf der Perkolationstheorie verwendet. Die Ergebnisse legen nahe, dass ansteigende  $Y$  und sinkende  $EDS$  bei Erhöhung von  $t_{irr}$  mit dem Voranschreiten der Vernetzung erklärt werden können. Eine Spaltung von kovalenten Bindungen durch die UV-Bestrahlung wurde nicht beobachtet. Das Modell zeigt, dass PVA-BP mit höheren  $\chi_{BP}$  schneller vernetzt, bis  $k_e$  durch die Ausbildung von unproduktiven Bindungen und Nebenreaktionen stagniert. Weitere Ergebnisse deuten auf eine Plateau-Bildung der  $EDS$ -Werte durch das Erreichen des Endpunktes der Vernetzung hin. Die Plateaus erreichten bei sPVA-BP höhere Werte mit geringeren  $\chi_{BP}$  und höheren  $\chi_s$ . Dies wurde mit einer verbesserten Hydrophilie der Hydrogel-Schichten und einem höheren osmotischen Druck, durch die geladenen Sulfonsäure-Reste, erklärt. Ein Vergleich zwischen der thermischen Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA und der UV-Licht-initiierten Vernetzung von PVA-BP zeigt, dass letztere schneller ein unlösliches Netzwerk liefern.

Als Anwendungsbeispiel wurden die vernetzten Schichten auf ihre Tauglichkeit für den Einsatz als semipermeable Schicht von Komposit-BM getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist Membransubstrate mit den beschriebenen PVA/Vernetzer-Systemen zu beschichten, um KM zu erhalten. Durch anschließendes Vernetzen erreichen die Schichten eine ausreichende Stabilität für die Anwendung als Trennschicht von BM. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die vernetzten Schichten semipermeable Eigenschaften besitzen. Sie wirken als Barriere gegenüber Stickstoff, sind jedoch durchlässig für Wasserdampf.

Die Ergebnisse der Membrancharakterisierung zeigen, dass die größten  $WTR$  von Schichten mit kurzen Vernetzungsdauern und hohen  $\chi_s$  erreicht werden. Dieser Effekt wurde über eine Korrelation zwischen  $WTR$  und  $EDS$ , basierend auf der Erhöhung des freien Volumens der Schichten durch die Absorption von Wasserdampf, erklärt.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit neue Vernetzer für PVA-basierte Schichten vorgestellt und untersucht. Der Vernetzer TSA bildet mit dem Polymer PVA thermisch und hydrolytisch stabile Netzwerke aus. Die PVA-basierten selbstvernetzenden Polymere PVA-BP und sPVA-BP ermöglichen eine Vernetzung ohne zusätzliche Hilfsstoffe, in wenigen Minuten und bei gleichzeitiger kovalenter Anbindung an organische Substrate. In Anwesenheit von TSA vernetzte PVA-Schichten und vernetzte sPVA-BP-Schichten sind semipermeabel und eignen sich als Trennschichten von BM.

## 7. Ausblick

Die in dieser Arbeit durchgeführte thermische Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA benötigt  $t_c > 60$  min zur Erzeugung eines unlöslichen Netzwerkes. Eine Beschleunigung der Vernetzung durch höhere  $\rho$  oder  $w_{TSA}$  war aufgrund von Nebenreaktionen nicht möglich (siehe Kapitel 4.1.2.4). Diese Dauer ist jedoch für viele kontinuierlichen Prozesse zu lang. Eine alternative thermische Vernetzungsmethode könnte durch den Austausch von TSA mit Divinylsulfon (DVS) erreicht werden. Dies ermöglicht die Vernetzung über eine Oxa-Michael-Reaktion, welche durch eine Base katalysiert werden kann.<sup>207-211</sup> Die Vernetzung von PVA-Schichten mit DVS könnte eine vielversprechende neue Methode mit kürzeren  $t_c$  darstellen. Um dies zu überprüfen, sollte eine Untersuchung bezüglich der optimalen Vernetzungsparameter unter Minimierung von  $t_c$ , analog zu den in dieser Arbeit durchgeführten Studien, durchgeführt werden.

Außerdem wurden in dieser Arbeit die Polymere PVA-BP und sPVA-BP vorgestellt und deren Vernetzung über eine UV-Licht-initiierte C,H-Insertionsreaktion durchgeführt. Hierbei wurde der Einfluss unterschiedlicher UV-Lichtquellen auf die Vernetzung nicht systematisch untersucht. Die Bestrahlung mit einer stärkeren Lichtquelle könnte die Vernetzung weiter beschleunigen. Eine systematische Untersuchung mit dem Ziel die optimale UV-Lichtquelle zu ermitteln, mit welcher  $t_{IT}$  minimal ist aber noch keine Zersetzung stattfindet, wäre für die Optimierung der Vernetzungsmethode sinnvoll.

Das vernetzte PVA wurde mit Wasser gequollen und so Hydrogele oder Hydrogel-Schichten erzeugt. Die EDS der Hydrogele wurden in abhängig der Vernetzungsdauern ermittelt. Eine systematische Untersuchung des Vernetzungsgrades und der Maschenweite wären interessant. Die Maschenweite kann anhand des Flory-Rehner Modells über Sorptionsexperimente oder Rheologie ermittelt werden.<sup>37, 93</sup>

Als Anwendungsbeispiel wurden die vernetzten PVA-Schichten als semipermeable Beschichtungen für BM untersucht. Hierbei wurde der Einfluss der Absorption von Wasser in die Schichten auf den Transport von Wasserdampf herausgestellt. Deshalb wären Experimente zum Quellverhalten der Schichten mit Wasserdampf sowie der Einfluss der Vernetzungsparameter hierauf interessant. Auch hierfür könnte das Flory-Rehner Modell verwendet werden.<sup>166</sup> Es sollte eine Sorptionsisotherme der PVA-Schichten mit Wasserdampf aufgenommen werden.

Diese lässt zudem Rückschlüsse auf den Zustand des absorbierten Wassers in der PVA-Schicht zu. Es wurden vier unterschiedliche Wasserzustände in Polymer-Schichten postuliert. Unterschieden werden absolut freies Wasser (bulk), freies Wasser (In Wechselwirkung mit dem Polymer), sekundär gebundenes Wasser (kann Ionen solvatisieren) und primär gebundenes Wasser (kein Transport von Ionen durch das Polymer). Je mobiler das Wasser, desto besser ist die Wasserdampfpermeabilität der Membran.<sup>140</sup> Insbesondere der Einfluss der Vernetzungsparameter und der Modifizierungsgrade von sPVA-BP auf den Zustand des Wassers im Polymer wären

deshalb interessant. Die Struktur des Wassers in Membranen kann durch die Anpassung der Wasserdampfsorptionsisothermen an Oberflächentheorien, z. B. BET oder Freundlich, ermittelt werden. Dies ist auch die Grundlage für Betrachtungen des thermodynamischen Zustandes und einer Clusteranalyse zur Untersuchung von Wasser-Clustern im Polymer.<sup>165, 212</sup> Alternative Untersuchungsmethoden sind die isotherme Destillation, die Kobaltchlorid-Trocknungsmethode, Aufnahme einer Schmelzendotherme mit dynamischer Differenzkalorimetrie, Bestimmung des gefrierenden Anteils mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, Konduktometrie, Dilatometrie, Infrarot-Spektroskopie, Flüssigchromatographie oder die Aufnahme von Trocknungskurven.<sup>140, 213-215</sup>

Über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie können zudem unterschiedliche Signale für gebundenes und freies Wasser im Polymer gemessen werden. Dies ermöglicht die Ermittlung von unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für gebundenes und freies Wasser.<sup>216-218</sup> Hierbei wäre ebenfalls ein Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und Vernetzungsparametern sowie Modifikationsgraden interessant.

In dieser Arbeit wurden als Beispiel für eine potenzielle Anwendung der PVA-Schichten Membranen für die Befeuchtung von Luft gewählt. Viele anderen Anwendungen wären ebenfalls denkbar, z. B. als semipermeable Schicht von Osmose-Membranen, als Schutzschicht oder für Feuchtigkeitssensoren. Die Vorteile der hier vorgestellten PVA-Schichten sind insbesondere ihre geringen Kosten, aufgrund des Einsatzes von kommerziell erhältlichem PVA und wenig oder keiner Synthesearbeit. Außerdem ist durch die Vernetzung und Anbindung an Substratoberflächen mit kovalenten Bindungen eine gute Stabilität in einer Vielzahl von Lösungsmitteln zu erwarten. Studien zur Verwendbarkeit der PVA-Schichten für andere Anwendungen wären deshalb interessant.

## 8. Zusammenfassung und Summary

### 8.1 Zusammenfassung

Das hydrophile Polymer Polyvinylalkohol (PVA) ist bekannt für seine Eignung als Beschichtungsmaterial. Je nach Molekulargewicht und Temperatur ist die Beständigkeit in Wasser jedoch gering, da PVA-Schichten unter Ausdehnung des Volumens quellen oder sich vollständig auflösen. Diese Effekte beeinflussen die Nutzbarkeit von PVA in wässrigen Medien. Um dem Problem entgegenzuwirken, wird PVA üblicherweise vernetzt. Hierfür wurden bereits zahlreiche Methoden entwickelt. Jedoch besitzen diese in der Regel entscheidende Nachteile für die Vernetzung von Schichten, z. B. ist die kovalente Anbindung an häufig verwendete Substratoberflächen nicht möglich oder die chemischen Reaktionen während der Vernetzung sind nicht vollständig aufgeklärt. Daher besteht erheblicher Forschungsbedarf, um neue Vernetzungsmethoden für PVA-Schichten zu entwickeln und bestehende Methoden zu optimieren.

Eine bereits bekannte Methode ist die thermische Vernetzung in Anwesenheit von starken Säuren. Insbesondere Schwefelsäure und Salzsäure werden hierfür verwendet. Es wurde beschrieben, dass die Vernetzung über eine intermolekulare Kondensationsreaktion zwischen den Hydroxygruppen des PVA stattfindet. Die Säure wirkt hierbei lediglich als Katalysator. Mit dieser Methode können unlösliche Netzwerke hergestellt und die Quellung reduziert werden. Während der Vernetzung finden jedoch Nebenreaktionen statt, die zur Dehydratation des PVA führen und somit die erwünschte Hydrophilie des Polymers verringern. Die Weiterentwicklung dieser Methode, hinsichtlich der Reduzierung von Nebenreaktionen, ist deshalb vielversprechend.

Generell existieren auch Vernetzungsmethoden, welche speziell für Polymer-Schichten entwickelt wurden. Hierzu zählt die UV-Licht-initiierte Vernetzung über C,H-Insertion (CHic), denn diese erlaubt parallel zur Vernetzung die kovalente Verankerung von Polymer-Schichten auf organischen Oberflächen. Als reaktive Gruppe dieser Vernetzungsreaktion wurde Benzophenon (BP) identifiziert. Bisher konnte CHic jedoch noch nicht für PVA angewandt werden.

Deshalb wurde in dieser Arbeit die Vernetzung von PVA in Anwesenheit starker Säuren optimiert und eine neue Methode für die Vernetzung von PVA auf Basis von CHic entwickelt. Um Nebenreaktionen bei thermischer Vernetzung von PVA in Anwesenheit starker Säuren zu reduzieren, wurde als alternativer Vernetzer *p*-Toluolsulfonsäure (TSA) verwendet. Die Vernetzung wurde systematisch untersucht und mithilfe eines statistischen Versuchsplanes optimiert. Um CHic für PVA zugänglich zu machen, wurde eine Vorschrift zur Synthese von Benzophenon-modifiziertem PVA (PVA-BP) entwickelt. Außerdem konnte die Synthese durch eine parallele Sulfonierung weiterentwickelt werden, wodurch ein potenziell besser wasserlösliches, sulfoniertes PVA-BP (sPVA-BP) erhalten wurde. Die UV-Licht-initiierte Vernetzung von PVA-BP- und sPVA-BP-Schichten wurde systematisch untersucht. Als Anwendungsbeispiel wurden Membranen zur Befeuchtung von Luft (BM) mit thermisch in Anwesenheit von

TSA vernetzen PVA-Schichten und über CHic vernetzte sPVA-BP-Schichten hergestellt und charakterisiert.

Bei der Untersuchung der thermischen Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA wurde ein statistischer Versuchsplan mit den experimentellen Parametern Temperatur ( $\vartheta$ ), Vernetzungsdauer ( $t_c$ ) und Massenkonzentration an TSA ( $w_{TSA}$ ) angewandt. Für die Korrelation zwischen dem Gel-Anteil ( $Y$ ), sowie dem Gleichgewichtsquellgrad ( $EDS$ ) mit den experimentellen Parametern, konnten statistische Modelle aufgestellt werden. Bei allen angewandten Parametern wurde die Ausbildung eines unlöslichen Materials und eine Schwarzfärbung beobachtet. Diese Beobachtungen konnten durch die parallel ablaufende Vernetzung und Zersetzung des PVA durch Nebenreaktionen erklärt werden.

Um ein besseres Verständnis für die thermischen Vernetzung von PVA in Anwesenheit von TSA zu erhalten, wurden die statistischen Modelle von  $Y$  und  $EDS$  ausgewertet. Das  $Y$ -Modell ergab, dass mit einer Kombination aus niedrigen  $\vartheta$  und  $w_{TSA}$  bei langen  $t_c$  Netzwerke mit einem hohen  $Y$  erzeugt werden können. Dies konnte durch die experimentell bestimmten Werte bestätigt werden und spricht für eine weit fortgeschrittene Vernetzungsreaktion bei geringer Zersetzung des Netzwerkes. Die Zersetzung hingegen findet bevorzugt bei einer Kombination aus hohen  $t_c$ ,  $w_{TSA}$  und  $\vartheta$  statt und verringert  $Y$  durch einen Massenverlust. Der  $EDS$  der Netzwerke verringert sich sowohl durch die Vernetzung als auch durch die Nebenreaktionen. Folglich sank der  $EDS$  bei Erhöhung jedes beliebigen experimentellen Parameters. Dieser Effekt wurde auch durch das  $EDS$ -Modell abgebildet. Zusammengefasst sind beide Modelle gut geeignet, um die Reaktionen während der thermischen Behandlung von PVA in Anwesenheit von TSA zu beschreiben. In einem Modellexperiment konnte zudem nachgewiesen werden, dass bei der thermischen Behandlung von 2-Propanol als Modellschicht für PVA, in Anwesenheit von TSA, Diisopropylether entsteht. Die Ausbildung von Tosylaten konnte nicht beobachtet werden. In guter Übereinstimmung mit Studien zur Vernetzung von PVA in Anwesenheit von Schwefelsäure, konnte deshalb das Fazit gezogen werden, dass die Vernetzung über Ether-Bindungen stattfindet.

Bezüglich der Aufklärung der stattfindenden Nebenreaktionen, konnten im vernetzten PVA über Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) C=C- und C=O-Banden identifiziert werden. Diese können in guter Übereinstimmung zu Studien zur thermischen Zersetzung von PVA, über Dehydratisierung und Oxidation, erklärt werden. Die Nebenreaktionen senken die Temperatur der ersten Stufe der Zersetzung  $\vartheta_{dl}$  des PVA von 284 °C auf 163 °C bis 152 °C, abhängig von  $w_{TSA}$ . Die thermische Stabilität der Netzwerke kann jedoch durch die Neutralisierung überschüssiger TSA erheblich erhöht werden.  $\vartheta_{dl}$  steigt hierdurch auf ca. 330 °C. Außerdem erreichen die Netzwerke bei 120 °C einen stabilen Zustand. Die thermische Behandlung bis zu 168 h führt zu keinem weiteren Massenverlust. In guter Übereinstimmung zeigen FT-IR-Spektren keine Intensitätssteigerungen der C=C-Bande bei 1640  $\text{cm}^{-1}$  und C=O-Bande bei 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Jedoch sinkt der  $EDS$  bis zum Erreichen einer Behandlungsdauer von 72 h ab. Dann erreicht er einen konstanten Wert. Dieser

Effekt kann durch eine Nachvernetzung über die Ausbildung von physikalischen Bindungen erklärt werden.

Für die Untersuchungen zur CHic von PVA wurden Synthesvorschriften für PVA-BP und sPVA-BP erfolgreich entwickelt. Anhand der eingesetzten Konzentrationen der Edukte 4-Fluorbenzophenon und 1,3-Propansulton, konnten die Benzophenon-Modifikationsgrade ( $\chi_{BP}$ ) und Sulfonsäure-Modifikationsgrade ( $\chi_s$ ) adjustiert werden. Die hierdurch entstandenen Benzophenon-Wiederholeinheiten (BP-WH) konnten über Wasserstoff-Kernspinresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ ) und Elektronenabsorptionsspektroskopie (UV/VIS-Spektroskopie) identifiziert werden. Die erfolgreiche Umsetzung des 1,3-Propansultons zu Sulfonsäure-Wiederholeinheiten konnte durch  $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ , Säure-Base-Titration und eine stark verbesserte Wasserlöslichkeit des Polymers bestätigt werden.

Die UV-Licht-initiierte CHic von PVA-BP- und sPVA-BP-Schichten wurde durch einen Waschversuch untersucht. Hierbei wurden die Schichtdicken der UV-Licht bestrahlten PVA-BP- und sPVA-BP-Schichten vor dem Waschen mit Lösungsmittel, in gequollenem Hydrogel-Zustand und nach dem Waschen und erneuten Trocknen, mittels Ellipsometrie bestimmt. Aus den Schichtdicken konnten  $Y$  und  $EDS$  berechnet werden. Als Referenz wurden nicht bestrahlte Schichten gewaschen. Diese lösten sich auf. Waschen von bestrahlten Schichten auf Si-Wafern, führte ebenfalls zum Verschwinden des Polymers. Nur bestrahlte Schichten auf silanisierten Si-Wafern waren nach dem Waschversuch noch messbar. Dies wurde durch die Vernetzung der Polymere und die kovalente Verankerung der Schichten auf dem organischen Silan, welches C,H-Bindungen besitzt und somit mit dem angeregten Polymer reagieren kann, erklärt.

Zur Beschreibung des Verlaufes von  $Y$  mit voranschreitender Bestrahlungsdauer  $t_{irr}$  wurde ein Modell basierend auf der Perkolationstheorie angewandt. Dieses ermöglicht die Ermittlung der effektiven Geschwindigkeitskonstante der Netzworkebildung  $k_e$ . Generell stieg  $Y$  erwartungsgemäß durch das Fortschreiten der Vernetzung an, bis ein Plateau-Wert erreicht wurde. An diesem Punkt sind alle erreichbaren Polymerketten an das Netzwerk gebunden und eine weitere Vernetzung führt zu keiner Erhöhung von  $Y$ . Das Modell für PVA-BP zeigt die geringste  $k_e$  bei dem Polymer mit  $\chi_{BP} = 5\%$ . Eine Erhöhung des  $\chi_{BP}$  auf 10% verdoppelte gleichermaßen  $k_e$ . Die weitere Erhöhung auf  $\chi_{BP} = 25\%$  resultierte jedoch nicht in einer weiteren Erhöhung von  $k_e$ . Das Beschleunigen der Netzworkebildung durch ein Erhöhen von  $\chi_{BP}$  liegt nahe, denn die Anzahl an Funktionellen Gruppen für die C,H-Insertion steigt. Das Ausbleiben einer weiteren Geschwindigkeitserhöhung bei hohen  $\chi_{BP}$  kann durch eine verringerte Effizienz der Netzworkebildung erklärt werden. Es ist verständlich, dass die Anzahl an unproduktiven Bindungen zwischen bereits vernetzten Ketten bei einem Anstieg von  $\chi_{BP}$  zunimmt. Dieser Effekt wurde zuvor bei CHic anderer Polymere beschrieben.

Der  $EDS$  sinkt mit steigender  $t_{irr}$  und nähert sich ebenfalls einem Plateau-Wert an. Dieser Effekt kann mit der fortschreitenden Vernetzung erklärt werden. Außerdem wird der  $EDS$  durch  $\chi_{BP}$  und  $\chi_s$  beeinflusst. Je höher  $\chi_{BP}$  und je geringer  $\chi_s$ , desto geringer auch der  $EDS$ .

Dies kann zum einen durch den Einfluss der Modifikationsgrade auf die Hydrophilie des Polymers erklärt werden, zum anderen mit einem höheren osmotischen Druck in Polymeren mit einem höheren  $\chi_s$ , aufgrund einer negativen Ladung an dem potenziell deprotonierten Sulfonsäure-Rest.

Die Herstellung von vernetzten Schichten auf Komposit-BM, mit den in dieser Arbeit vorgestellten Vernetzungsmethoden, war erfolgreich. Sowohl mit thermisch in Anwesenheit von TSA vernetztem PVA als auch mit CHic vernetztem sPVA-BP konnten dichte Membranen hergestellt werden. Dies wurde durch Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie festgestellt und durch die Messung von geringen Stickstoffpermeanz  $J_N$  bestätigt. Die  $J_N$  waren im Allgemeinen auch nach der Messung der Wasserdampfpermeanz  $J_w$  oder der Wasserdampftransmissionsrate  $WTR$  noch gering. Dies bestätigt eine ausreichende Stabilität der Membranen bei Temperaturen zwischen 70 °C und 120 °C sowie hohen Luftfeuchten.

Erwartungsgemäß wurde eine starke Abhängigkeit der  $WTR$  von der Messtemperatur festgestellt. Eine Erhöhung der Temperatur bei der Messung von sPVA-BP/Polyvinylidenfluorid-Komposit Membranen (sPVA-BP/PVDF-KM) und mit TSA vernetzten PVA/PVDF-Hohlfaser-KM (PVA/PVDF-HF-KM) führte zu einem Anstieg der  $WTR$ . Dieser Effekt konnte mit einem parallel ansteigenden Wasserdampfpartialdruck auf der Feedseite der Membranen und einer hierdurch erhöhten Triebkraft, sowie einer verbesserten Diffusion von Wasserdampf in der Gasphase und Membran, erklärt werden. Wird der Wasserdampfpartialdruckunterschied in die Berechnung des Wasserdampftransportes mit einbezogen, so wird  $J_w$  erhalten. Ein Anstieg der Messtemperatur von 80 °C auf 90 °C veränderte  $J_w$  von sPVA-BP/Polypropylen-KM nicht. Der ausbleibende Effekt der Temperatur kann durch die Verschlechterung der Absorption von Wasserdampf in die Membran, bei einer parallelen Erhöhung der Diffusion der Wassermoleküle, erklärt werden. Diese ist in guter Übereinstimmung mit dem *solution-diffusion* Modell und einem absorptions-limitierten Wasserdampf Transport, wie er analog bereits für PVA basierte Membranen beschrieben wurde.

Außerdem wurde eine Korrelation zwischen  $WTR$  und  $EDS$  der Schichten festgestellt. Sowohl sPVA-BP/PVDF-KM als auch PVA/PVDF-HF-KM zeigten höhere  $WTR$  bei Schichten mit höheren  $EDS$ . Bei ersteren kann der  $EDS$  durch die Modifikationsgrade und somit die Synthese und  $t_{irr}$  eingestellt werden. Bei PVA/PVDF-HF-KM wurde der  $EDS$  vor allem durch  $t_c$  variiert. Die ansteigenden  $WTR$  wurden durch eine verbesserte Absorption von Wasserdampf in die Membran und hieraus folgenden Weichmachungseffekten erklärt. Durch die Weichmachung wird die Mobilität des Wasserdampfes in der Membran erhöht. Im Allgemeinen sind die gemessenen  $J_w$  aller Membranen im selben Bereich wie andere PVA-basierte BM. Deshalb kann das Fazit gezogen werden, dass die vorgestellten Vernetzungsmethoden generell für die Herstellung von BM geeignet sind.

## 8.2 Summary

The hydrophilic polymer polyvinyl alcohol (PVA) is well-known for its suitability as coating material. However, depending on temperature and molar mass, PVA swells strongly in water or dissolves completely. This leads to problems with layer stability. A frequently used strategy to overcome this problem is cross-linking. Numerous methods for the cross-linking of PVA are known. Yet, the majority of methods inherit crucial disadvantages for the cross-linking of layers, *e.g.*, the lack of surface anchoring or missing knowledge about the reactions occurring while cross-linking. Therefore, a huge demand for the investigation of new methods for the cross-linking of PVA layers exists.

A well-known Method is the thermal cross-linking of PVA in presence of strong acids. Especially sulfuric acid and hydrochloric acid have been used for this purpose. It was claimed that the cross-linking reaction is an intermolecular condensation between the hydroxy groups of PVA. The acid acts as a catalyst. With this method, insoluble networks were fabricated, and their swelling reduced. Yet, side reactions are known, which lead to the dehydration of PVA and furthermore reduce its crucial hydrophilicity. In order to minimize dehydration, the method should be improved concerning a reduction of side reactions.

Generally, methods especially developed to cross-link polymer films are known. UV-light induced C,H-insertion based cross-linking (CHic) is one of those methods, since simultaneous cross-linking and anchoring of the layer onto various substrates is possible. Benzophenone (BP) was identified as a suitable reactive group for CHic. Yet, CHic has never been used to cross-link PVA.

Hence, in this work cross-linking of PVA in presence of strong acids was improved and a new cross-linking method based on CHic was developed for PVA. In order to reduce side reactions while the thermal cross-linking of PVA in presence of strong acids, *p*-toluenesulfonic acid (TSA) was used to substitute inorganic acids. The cross-linking reaction was systematically investigated and optimized via a design of experiments approach. Moreover, it was aimed to develop a synthesis for BP-modified PVA, (PVA-BP) in order to access CHic. The synthesis was extended with the sulfonation of PVA to yield a potentially better water soluble sulfonated PVA-BP (sPVA-BP). CHic of PVA-BP and sPVA-BP was systematically investigated. As potential application, UV-cross-linked sPVA-BP layers and thermally in presence of TSA cross-linked PVA layers were used for the fabrication of humidifier membranes (BM). The performance and stability of the BM was tested.

For the investigation of the thermal cross-linking of PVA in presence of TSA, a design of experiments approach with the parameters temperature ( $\vartheta$ ), cross-linking period ( $t_c$ ) and mass related concentration of TSA ( $w_{TSA}$ ) was used. The correlations of the responses gel content ( $Y$ ) and equilibrium degree of swelling ( $EDS$ ) with the parameters were described by statistical models. At all applied parameter sets, an insoluble material was formed, which turned black while heat treatment. This observation was described by simultaneous cross-linking and thermal degradation due to side reactions.



In order to get a better understanding of the thermal cross-linking of PVA in presence of TSA, the statistical models for  $Y$  and  $EDS$  were evaluated. The  $Y$  model showed that a combination of low  $\vartheta$  and  $w_{TSA}$  at long  $t_c$  resulted in networks with high  $Y$ . The experimentally determined values for  $Y$  confirmed the model and showed that with this parameter set the cross-linking reaction progressed to a high degree while degradation had only a minor effect. Thermal degradation on the other hand occurs predominantly at a combination of high  $t_c$ ,  $w_{TSA}$  and  $\vartheta$ , which results in a decrease in  $Y$  due to mass loss of the networks. The  $EDS$  decreases due to cross-linking and thermal degradation. Consequently, the  $EDS$  values decreased due to the increase of any parameter value. This effect was shown by the experimental values and the model. In summary, both models are suitable to describe the thermal cross-linking of PVA in presence of TSA. Moreover, a model experiment showed that heat treatment of 2-propanol as a model substitute for PVA in presence of TSA, lead to the formation of ethers. The formation of sulfonates could not be observed. In good agreement with studies on the thermal cross-linking of PVA in presence of sulfonic acid, it was concluded that cross-linking occurs via ether-bond formation.

Concerning the investigation of side reactions, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra showed C=C- and C=O vibrations in the cross-linked networks. Those can be explained with thermal decomposition of PVA via dehydration and oxidation. This explanation is in good agreement with studies on the thermal decomposition of PVA. The side reactions reduce the thermal decomposition temperature  $\vartheta_{dl}$  of PVA from 284 °C to a value between 163 °C and 152 °C, depending on  $w_{TSA}$ . However, neutralization of excess TSA in the networks after cross-linking, increase  $\vartheta_{dl}$  to approximately 330 °C. Moreover, the networks reach a stable state concerning thermal decomposition at 120 °C. Thermal treatment for 168 h at 120 °C did not lead to further mass loss and increase of C=C or C=O vibrations in the FT-IR spectra. Yet, the  $EDS$  of the networks decreased in the first 72 h. Afterwards a stable state concerning the  $EDS$  was reached. This effect was explained with a post-cross-linking via the formation of physical cross-links.

For investigations to CHic with PVA, synthesis routes for PVA-BP and sPVA-BP were successfully developed. The degrees of BP modification ( $\chi_{BP}$ ) and sulfonation ( $\chi_s$ ) were adjustable by the amount of 4-fluorobenzophenone and 1,3-propanesultone, respectively. The formed BP moieties were identified by hydrogen nuclear magnet resonance spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy) and electron absorption spectroscopy (UV/VIS spectroscopy). The successful sulfonation was demonstrated by  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy, acid-base titration, and an improved water solubility of the polymer.

The UV-light-induced CHic of PVA-BP and sPVA-BP was investigated with a simple washing experiment. The heights of the UV-light irradiated polymer layers were measured before washing with a good solvent, in swollen hydrogel state after washing and in a dry state after washing, via ellipsometry. With the measured layer height  $Y$  and  $EDS$  were calculated. Layers which were washed without previous UV-light irradiation dissolved completely. Moreover, irradiated layers on silicon wafers could not be detected. The height of irradiated layers on silanized silicon wafers was measurable. This was

explained with a successful cross-linking and covalent attachment of the layers on the organic silane surface via C,H-insertion reactions.

The trend of increasing  $Y$  with progressing irradiation periods  $t_{\text{irr}}$  was described with a model based on the percolation theory. The model allowed to determine the effective cross-linking rate  $k_e$ . Overall,  $Y$  increased as expected with the progressing cross-linking reaction, until a plateau was reached. At this point, all reachable polymer chains were linked to the emerging network. Further cross-linking did not increase  $Y$ . The model showed for PVA-BP, that the polymer with  $\chi_{\text{BP}} = 5\%$  had the smallest  $k_e$ . Increasing of  $\chi_{\text{BP}}$  to 10%, doubled  $k_e$ . A further increase of  $\chi_{\text{BP}}$  to 25% did not lead to increasing  $k_e$ . The initial increase in  $k_e$  was explained by an increasing amount of BP moieties, which leads to more reactive groups for CHic. A further increase in  $k_e$  did not occur since the efficiency of the cross-linking reaction decreased. This was explained by an increasing amount of non-productive bonds between already connected polymer chains, as described for other CHic-able polymers, before.

The  $EDS$  decreased with progressing cross-linking reaction until a plateau value is reached. Moreover, the  $EDS$  is affected by  $\chi_{\text{BP}}$  and  $\chi_{\text{s}}$ . High  $\chi_{\text{BP}}$  and low  $\chi_{\text{s}}$  resulted in small  $EDS$ . This effect was explained with the effect of the modification degrees on the hydrophilicity of the networks and the resulting osmotic pressure while swelling.

The fabrication of composite membranes with cross-linked PVA layers was successful. Both presented cross-linking methods, *i.e.*, thermal cross-linking in presence of TSA and CHic, were suitable for the fabrication of dense membranes. This was demonstrated by scanning electron microscopy and measurement of the nitrogen permeance  $J_{\text{N}}$ . Generally,  $J_{\text{N}}$  stayed small after measurement of the water vapor permeance  $J_{\text{w}}$ , which indicated that the layers were stable at temperatures of 70 °C to 120 °C and high humidity's.

As expected, a strong dependence of the water vapor transfer rate ( $WTR$ ) on the measurement temperature was observed. Increasing the temperature, lead to increasing  $WTR$  for sPVA-BP/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membranes and in presence of TSA cross-linked PVA/PVDF composite membranes. This effect was accompanied by an increasing water vapor partial pressure on the feed side of the membrane, which lead to a higher driving force for permeation, and a faster diffusion of water vapor in the gas phase and the membrane. Accounting for the difference in water vapor partial pressure between feed side and permeate side in  $WTR$ , results in  $J_{\text{w}}$ . Increasing the measurement temperature from 80 °C to 90 °C, did not influence  $J_{\text{w}}$  of sPVA-BP/polypropylene composite membranes. This was explained with a declined absorption of water vapor in the sPVA-BP layer while the diffusion increased, simultaneously. This is in good agreement with the *solution-diffusion* model and results in an absorption limited water vapor transport, as described for PVA-based membranes before.

Moreover, a correlation between  $WTR$  and  $EDS$  of the layers was observed. sPVA-BP/PVDF composite membranes and PVA/PVDF hollow fiber membranes showed higher  $WTR$  for layers with higher  $EDS$ . The  $EDS$  of sPVA-BP layers can be adjusted via

the modification degrees and  $t_{\text{irr}}$ . For thermally cross-linked PVA layers, the  $EDS$  was only varied by adjusting  $t_c$ . The increasing  $WTR$  were explained by an improved absorption of water vapor and the resulting increase in plasticization effects. The latter increases the water vapor transport due to a higher mobility of water molecules in the membrane. Overall, the measured  $J_w$  of all presented membranes were in the same magnitude as other PVA-based membranes. Therefore, it can be concluded, that the presented cross-linking methods are suitable for the fabrication of humidification membranes.


## VII. Anhang

### VII.1. Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

*Vernetzung, Permeabilität, Wasser- und Hitzebeständigkeit Polyvinylalkohol-basierter Beschichtungen*

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Passagen und Gedanken aus fremden Quellen sind als solche kenntlich gemacht. Diese Dissertationsschrift wurde zu keiner Zeit in derselben oder substantiell ähnlichen Version bei einem anderen Prüfungsamt eingereicht.



Andre Michele

## VII.II. Lebenslauf

### PERSÖNLICHE DATEN

Vorname Nachname Andre Michele  
Geburtsort Nürtingen  
Familienstand ledig



### BERUFE

Seit 05.2022 **Laborleiter** Formuliertchnik  
Bayer AG – Division CropScience, Monheim am Rhein

### STUDIUM, BERUFS-AUSBILDUNG UND SCHULE

10.2017 – 09.2021 **Promotion** am Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik  
und Plasmatechnologie  
Universität Stuttgart, Stuttgart-Vaihingen

10.2014 – 05.2017 **Studium** der Chemie  
Universität Stuttgart, Stuttgart-Vaihingen

- ◆ Abschluss: Master of Science (Note 2,3)
- ◆ Vertiefung: *Advanced Synthesis and Catalysis*

09.2011 – 08.2014 **Studium** der angewandten Chemie  
Fachhochschule Reutlingen, Reutlingen

- ◆ Abschluss: Bachelor of Science (Note 1,9)
- ◆ Vertiefung: Polymere

09.2009 – 07.2011 **Ausbildung** am Berufskolleg  
Kerschensteinerschule, Stuttgart-Feuerbach

- ◆ Abschluss: Staatlich geprüfter chemisch technischer Assistent und Fachhochschulreife (Note 1,8)
- ◆ Belobigung erhalten

09.2009 – 07.2011 **Schulbildung** an der Realschule  
Neckar-Realschule, Nürtingen

- ◆ Abschluss: Mittlere Reife
- ◆ Preis erhalten

### WEITERE

Seit 04.2005 **Mitglied der freiwilligen Feuerwehr Großbettlingen**  
◆ Seit 01.2012: Feuerwehrmann im aktiven Dienst

### VII.III. Wissenschaftliche Beiträge

#### Veröffentlichungen in *peer-reviewed* Fachzeitschriften

Adata, K.; Halbritter, T.; Reinfelds, M.; Michele, A.; Tran, M.; Laschat, D. S.; Heckel, A.; Tovar, G. E. M.; Southan, A. Coumarin-4-ylmethyl- and p-Hydroxyphenacyl-Based Photoacid Generators with High Solubility in Aqueous Media: Synthesis, Stability and Photolysis. *Chemphotochem* **2020**, *4* (3), 207-217. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900258>.

Michele, A.; Paschkowski, P.; Hanel, C.; Tovar, G. E. M.; Schiestel, T.; Southan, A. Acid catalyzed cross-linking of polyvinyl alcohol for humidifier membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139* (6), 51606. DOI: 10.1002/app.51606. <https://doi.org/10.1002/app.51606>.

Michele, A.; Luft, D.; Tovar, G. E. M.; Southan, A. Photo-crosslinking and surface-attachment of polyvinyl alcohol nanocoatings by C,H insertion to customize their swelling behavior and stability in polar media. *Polymer Chemistry* **2022**, *13* (29), 4273-4283, DOI: 10.1039/D2PY00443G. <https://doi.org/10.1039/D2PY00443G>.

Michele, A.; Hinderer, V.; Hänel, C.; Schiestel, T.; Tovar, G. E. M.; Southan, A. One-Step Modification of Poly(vinyl alcohol) with Benzophenone and Sulfonic Acid Groups for Waterborne and UV-Curable Humidifier Membrane Coatings. *ACS Applied Engineering Materials* **2023**, *1* (10), 2589-2598. DOI: 10.1021/acsaenm.3c00371.

#### Poster-Vortrag auf Fachkonferenz

Michele, A. Thermally induced cross-linking and decomposition of poly(vinyl alcohol) under influence of *p*-toluenesulfonic acid. In *Frontiers of polymer science*, Elsevier: Budapest, 2019.

## VIII. Literaturverzeichnis

- (1) Sharma, G.; Thakur, B.; Naushad, M.; Kumar, A.; Stadler, F. J.; Alfadul, S. M.; Mola, G. T. Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection. *Environ. Chem. Lett.* **2018**, *16* (1), 113-146.
- (2) Kumar, A.; Han, S. S. PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2017**, *66* (4), 159-182.
- (3) Lee, K. Y.; Mooney, D. J. Hydrogels for tissue engineering. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (7), 1869-1879.
- (4) Rodriguez-Rodriguez, R.; Espinosa-Andrews, H.; Velasquillo-Martínez, C.; García-Carvajal, Z. Y. Composite hydrogels based on gelatin, chitosan and polyvinyl alcohol to biomedical applications: a review. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2020**, *69* (1), 1-20.
- (5) Mok, C. F.; Ching, Y. C.; Muhamad, F.; Abu Osman, N. A.; Hai, N. D.; Hassan, C. R. C. Adsorption of Dyes Using Poly(vinyl alcohol) (PVA) and PVA-Based Polymer Composite Adsorbents: A Review. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28* (3), 775-793.
- (6) Miar, S.; Perez, C. A.; Ong, J. L.; Guda, T. Polyvinyl alcohol-poly acrylic acid bilayer oral drug delivery systems: A comparison between thin films and inverse double network bilayers. *J. Biomater. Appl.* **2019**.
- (7) Sherif, E. M.; Es-saheb, M.; El-Zatahry, A.; Kenawyand, E.; Alkaraki, A. S. Coating Electrospun Polyvinyl Alcohol and Polyvinyl Chloride Fibers As Corrosion Passivation Applications. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7* (7), 6154-6167.
- (8) Berkovich, A. K.; Zheleznova, A. O.; Panova, T. V. Conductive Coatings Based on Polyvinyl Alcohol and Graphene Oxide. *Russ. J. Gen. Chem.* **2019**, *89* (5), 994-997.
- (9) Hu, Y. T.; Lu, K.; Yan, F.; Shi, Y. L.; Yu, P. P.; Yu, S. C.; Li, S. H.; Gao, C. J. Enhancing the performance of aromatic polyamide reverse osmosis membrane by surface modification via covalent attachment of polyvinyl alcohol (PVA). *J. Membr. Sci.* **2016**, *501*, 209-219.
- (10) Li, R. H.; Barbari, T. A. Performance of Poly(Vinyl Alcohol) Thin-Gel Composite Ultrafiltration Membranes. *J. Membr. Sci.* **1995**, *105* (1-2), 71-78.
- (11) Peng, F. B.; Huang, X. F.; Jawor, A.; Hoek, E. M. V. Transport, structural, and interfacial properties of poly (vinyl alcohol)-polysulfone composite nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2010**, *353* (1-2), 169-176.
- (12) Lee, A.; Elam, J. W.; Darling, S. B. Membrane materials for water purification: design, development, and application. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2016**, *2* (1), 17-42.
- (13) Li, D.; Yan, Y. S.; Wang, H. T. Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *61*, 104-155.
- (14) Park, M. J.; Gonzales, R. R.; Abdel-Wahab, A.; Phuntsho, S.; Shon, H. K. Hydrophilic polyvinyl alcohol coating on hydrophobic electrospun nanofiber membrane for high performance thin film composite forward osmosis membrane. *Desalination* **2018**, *426*, 50-59.
- (15) Zhang, G.; Ye, L. Toughening of Polyvinyl Alcohol Hydrogel Through Co-Crosslinking and its Wastewater Treatment Performance by Immobilizing with Microorganism. *J. Polym. Environ.* **2017**, *25* (2), 229-240.
- (16) Jesswein, I.; Hirth, T.; Schiestel, T. Continuous dip coating of PVDF hollow fiber membranes with PVA for humidification. *J. Membr. Sci.* **2017**, *541*, 281-290.

- (17) Liu, Y. L.; Su, J. C.; Cui, X.; Zhang, S. C.; Meng, X. Z.; Jin, L. W. Nanoparticles filled PVA/PVDF hollow fiber membrane towards enhanced performance for air dehumidification. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **2020**, 463.
- (18) Liu, Y. L.; Wei, Y. Y.; Su, J. C.; Zhang, L. Y.; Cui, X.; Jin, L. W. Surface-modified PVA/PVDF hollow fiber composite membrane for air dehumidification. *J. Mater. Sci.* **2020**, 55 (13), 5415-5430.
- (19) Bhat, S. D.; Manokaran, A.; Sahu, A. K.; Pitchumani, S.; Sridhar, P.; Shukla, A. K. Novel Self-Supported Natural and Synthetic Polymer Membranes for Air Humidification. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 113 (4), 2605-2612.
- (20) Bui, T. D.; Wong, Y.; Thu, K.; Oh, S. J.; Ja, M. K.; Ng, K. C.; Raisul, I.; Chua, K. J. Effect of hygroscopic materials on water vapor permeation and dehumidification performance of poly(vinyl alcohol) membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134 (17), 9.
- (21) Saraf, A.; Johnson, K.; Lind, M. L. Poly(vinyl) alcohol coating of the support layer of reverse osmosis membranes to enhance performance in forward osmosis. *Desalination* **2014**, 333 (1), 1-9.
- (22) Gilbert, J. B.; Kipling, J. J.; McEnaney, B.; Sherwood, J. N. Carbonization of polymers I—Thermogravimetric analysis. *Polymer* **1962**, 3, 1-10.
- (23) Yeom, C. K.; Lee, K. H. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. *J. Membr. Sci.* **1996**, 109 (2), 257-265.
- (24) Katz, M. G.; Wydeven, T. selective permeability of pva membranes .2. heat-treated membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27 (1), 79-87.
- (25) Bui, D. T.; Nida, A.; Ng, Kim C.; Chua, Kian J. Water vapor permeation and dehumidification performance of poly(vinyl alcohol)/lithium chloride composite membranes. *J. Membr. Sci.* **2016**, 498, 254-262.
- (26) Metz, S. J.; van de Ven, W. J. C.; Potreck, J.; Mulder, M. H. V.; Wessling, M. Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes. *J. Membr. Sci.* **2005**, 251 (1), 29-41.
- (27) Sijbesma, H.; Nymeijer, K.; van Marwijk, R.; Heijboer, R.; Potreck, J.; Wessling, M. Flue gas dehydration using polymer membranes. *J. Membr. Sci.* **2008**, 313 (1), 263-276.
- (28) Lin, H.; Thompson, S. M.; Serbanescu-Martin, A.; Wijmans, J. G.; Amo, K. D.; Lokhandwala, K. A.; Merkel, T. C. Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes. *J. Membr. Sci.* **2012**, 413-414, 70-81.
- (29) Helmle, J.; Schuster, M.; Baumann, M.; Radlovic, A.; Schiestel, T.; Hänel, C.; Southan, A.; Michele, A.; Díaz Díaz, D. *Hochintegriertes Kathodensubsystem HIKS : Abschlussbericht : Entwicklung und Herstellung eines hoch integrierten Luftaufbereitungsmoduls für den Einsatz in automobilen Hochleistungs-PEFC mit serientauglichen Fertigungstechnologien zur Realisierung automobiler Leistungs- und Kostenziele* 03ET6091A-E; Mahle-Filterssysteme GmbH, Stuttgart FUMATECH BWT GmbH Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik Universität Stuttgart, Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie, Universität Regensburg, Institut für Organische Chemie, Stuttgart, **2021**. DOI: <https://doi.org/10.2314/KXP:1789991943>.
- (30) Chang, Y.; Qin, Y.; Yin, Y.; Zhang, J.; Li, X. Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review. *Appl. Energy* **2018**, 230, 643-662.
- (31) Zawodzinski, T. A.; Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R. J.; Smith, V. T.; Springer, T. E.; Gottesfeld, S. Water-Uptake by and Transport through Nafion(R) 117 Membranes. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (4), 1041-1047.



- (32) Park, S.-K.; Choe, S.-Y.; Choi, S.-h. Dynamic modeling and analysis of a shell-and-tube type gas-to-gas membrane humidifier for PEM fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33* (9), 2273-2282.
- (33) Ramya, K.; Sreenivas, J.; Dhathathreyan, K. S. Study of a porous membrane humidification method in polymer electrolyte fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (22), 14866-14872.
- (34) Kuhn, R.; Krüger, P.; Kleinau, S.; Dawson, M.; Geyer, J.; Roscher, M.; Manke, I.; Hartnig, C. Dynamic fuel cell gas humidification system. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (9), 7702-7709.
- (35) Liu, B. D.; Zhang, J. H.; Guo, H. G. Research Progress of Polyvinyl Alcohol Water-Resistant Film Materials. *Membranes* **2022**, *12* (3).
- (36) Lyoo, W.; Yeum, J.; Ghim, H.; Park, J.; Lee, S.; Kim, J.; Shin, D.; Lee, J. Effect of the molecular weight of poly(vinyl alcohol) on the water stability of a syndiotactic poly(vinyl alcohol)/iodine complex film. *Colloid. Polym. Sci.* **2003**, *281* (5), 416-422.
- (37) Suzuki, A.; Sasaki, S. Swelling and mechanical properties of physically crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Proc. Inst. Mech. Eng. H: J. Eng. Med.* **2015**, *229* (12), 828-844.
- (38) Trujillo, V.; Kim, J.; Hayward, R. C. Creasing instability of surface-attached hydrogels. *Soft Matter* **2008**, *4* (3), 564-569.
- (39) Velankar, S. S.; Lai, V.; Vaia, R. A. Swelling-Induced Delamination Causes Folding of Surface-Tethered Polymer Gels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (1), 24-29.
- (40) Bolto, B.; Tran, T.; Hoang, M.; Xie, Z. L. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (9), 969-981.
- (41) Kleber, C.; Bruns, M.; Lienkamp, K.; Ruhe, J.; Asplund, M. An interpenetrating, microstructurable and covalently attached conducting polymer hydrogel for neural interfaces. *Acta Biomater.* **2017**, *58*, 365-375.
- (42) Toomey, R.; Freidank, D.; Ruhe, J. Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks. *Macromolecules* **2004**, *37* (3), 882-887.
- (43) Prucker, O.; Brandstetter, T.; Rühle, J. Surface-attached hydrogel coatings via C,H-insertion crosslinking for biomedical and bioanalytical applications (Review). *Biointerphases* **2018**, *13* (1), 010801.
- (44) Sonker, A. K.; Rathore, K.; Nagarale, R. K.; Verma, V. Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Effect of Crosslinker Shape (Aliphatic and Aromatic) Thereof. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26* (5), 1782-1794.
- (45) Michele, A.; Paschkowski, P.; Hanel, C.; Tovar, G. E. M.; Schiestel, T.; Southan, A. Acid catalyzed cross-linking of polyvinyl alcohol for humidifier membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139* (6), 51606.
- (46) Immelman, E.; Sanderson, R. D.; Jacobs, E. P.; Vanreenen, A. J. Poly(Vinyl Alcohol) Gel Sublayers for Reverse-Osmosis Membranes .1. Insolubilization by Acid-Catalyzed Dehydration. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50* (6), 1013-1034.
- (47) Seiffert, S. K. E. O. O. A. M. C. M. D. P. Y. W. G. B. W. H. W. L. P. L. R. P. A. C. H. R. *Supramolecular polymer networks and gels*; Springer International Publishing, 2015.
- (48) Wei, D.; Yang, J.; Zhu, L.; Chen, F.; Tang, Z.; Qin, G.; Chen, Q. Semicrystalline Hydrophobically Associated Hydrogels with Integrated High Performances. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (3), 2946-2956.
- (49) Hickey, A. S.; Peppas, N. A. Mesh Size and Diffusive Characteristics of Semicrystalline Poly(Vinyl Alcohol) Membranes Prepared by Freezing-Thawing Techniques. *J. Membr. Sci.* **1995**, *107* (3), 229-237.
- (50) Nagura, M.; Takagi, N.; Koyano, T.; Ohkoshi, Y.; Minoura, N. Structures and Physicochemical Properties of High Water-Content Tough Hydrogels Prepared by

Blending of Poly(Vinyl Alcohol) with Poly(Styrenesulfonic Acid) Sodium-Salt. *Polym. J.* **1994**, 26 (6), 675-679.

(51) Hassan, C. M.; Peppas, N. A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. In *Biopolymers/PVA Hydrogels/Anionic Polymerisation Nanocomposites*, Abe, A. Ed.; Advances in Polymer Science, Vol. 153; Springer-Verlag Berlin, **2000**; pp 37-65.

(52) Gong, Z. Y.; Niu, F. F.; Zhang, G. P.; Li, J. H.; Li, G.; Huang, W. P.; Deng, H.; Sun, R.; Wong, C. P. Effects of composition on the properties of dual physically cross-linked hydrogel composed of polyvinyl alcohol and poly (acrylamide-co-acrylic acid). *J. Polym. Res.* **2017**, 24 (8).

(53) Zheng, W. J.; Gao, Y.; Fan, X. X.; Cui, X. F.; Zou, W.; Zheng, D.; Yan, J.; Li, B. Physically Linked PVA/P(AAm-co-SMA) Hydrogels: Tough, Fast Recovery, Antifatigue, and Self-Healing Soft Materials. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, 303 (7).

(54) Kim, S.; Jeong, D.; Lee, H.; Kim, D.; Jung, S. Succinoglycan dialdehyde-reinforced gelatin hydrogels with toughness and thermal stability. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 149, 281-289.

(55) Harland, R. S.; Peppas, N. A. Solute diffusion in swollen membranes VII. Diffusion in semicrystalline networks. *Colloid. Polym. Sci.* **1989**, 267 (3), 218-225.

(56) Ahmed, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research* **2015**, 6 (2), 105-121.

(57) Figueiredo, K. C. S.; Alves, T. L. M.; Borges, C. P. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 111 (6), 3074-3080.

(58) Drechsel, L.; Görlich, P. On the photoelectric properties of polyvinylene foil. *Infrared Phys.* **1963**, 3 (4), 229-239.

(59) Becker, H. *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*; Wiley-VCH, **2001**.

(60) Bruice, P. Y. *Organic chemistry*; Pearson/Prentice Hall, 2011.

(61) Chandra, J.; Chaudhuri, R.; Manne, S. R.; Mondal, S.; Mandal, B. Direct Synthesis of Sulphonates of Alcohol, Oxyma-O-sulphonates and Oxime-O-sulphonates under Microwave Irradiation. *Chemistryselect* **2017**, 2 (27), 8471-8477.

(62) Teasdale, A.; Delaney, E. J.; Eyley, S. C.; Jacq, K.; Taylor-Worth, K.; Lipczynski, A.; Hoffmann, W.; Reif, V.; Elder, D. P.; Facchine, K. L.; et al. A Detailed Study of Sulfonate Ester Formation and Solvolysis Reaction Rates and Application toward Establishing Sulfonate Ester Control in Pharmaceutical Manufacturing Processes. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, 14 (4), 999-1007.

(63) Saito, K.; Tanioka, A.; Miyasaka, K. A Study of Effective Charge-Density of Swollen Poly(Vinyl Alcohol) Membrane Mixed with Poly(Styrenesulfonic Acid). *Polymer* **1994**, 35 (23), 5098-5103.

(64) Koyama, K.; Okada, M.; Nishimura, M. An Interpolymer Anionic Composite Reverse-Osmosis Membrane Derived from Poly(vinyl-Alcohol) and Poly(Styrene Sulfonic-Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27 (8), 2783-2789.

(65) Choudhury, R. R.; Gohil, J. M.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Synthesis and characterization of novel functional poly(vinyl alcohol-co-styrene sulfonic acid) copolymers. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2019**, 24 (4), 334-345.

(66) Xu, J. M.; Ni, H. Z.; Wang, S.; Wang, Z.; Zhang, H. X. Direct polymerization of a novel sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone)/sulfonated poly(vinylalcohol) crosslinked membrane for direct methanol fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* **2015**, 492, 505-517.

(67) Goethals, E. J.; Natus, G. The reaction of propane sultone with macromolecules. II. Poly(vinyl alcohol). *Makromol. Chem.* **1968**, 116 (1), 152-157.

- (68) Dolle, F.; Lemoigne, J.; Gramain, P. Etherification of Polyvinyl Alcohol .1. Reaction with Propane-Sultone. *Eur. Polym. J.* **1970**, *6* (9), 1227-&.
- (69) Natus, G.; Goethals, E. J. Sulfoalkylation of dimethylsulfoxide with propane sultone. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1965**, *74* (9-10), 450-452.
- (70) Prucker, O.; Naumann, C. A.; Ruhe, J.; Knoll, W.; Frank, C. W. Photochemical attachment of polymer films to solid surfaces via monolayers of benzophenone derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (38), 8766-8770.
- (71) Korner, M.; Prucker, O.; Ruhe, J. Kinetics of the Generation of Surface-Attached Polymer Networks through C, H-Insertion Reactions. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2438-2447.
- (72) Schenderlein, H.; Voss, A.; Stark, R. W.; Biesalski, M. Preparation and Characterization of Light-Switchable Polymer Networks Attached to Solid Substrates. *Langmuir* **2013**, *29* (14), 4525-4534.
- (73) Christensen, S. K.; Chiappelli, M. C.; Hayward, R. C. Gelation of Copolymers with Pendent Benzophenone Photo-Cross-Linkers. *Macromolecules* **2012**, *45* (12), 5237-5246.
- (74) Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Principles of Molecular Photochemistry: an Introduction*; University science books, **2009**.
- (75) Turro, J. N. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, **1991**.
- (76) El-Sayed, M. A. Triplet state. Its radiative and nonradiative properties. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1* (1), 8-16.
- (77) Sergentu, D.-C.; Maurice, R.; Havenith, R. W. A.; Broer, R.; Roca-Sanjuán, D. Computational determination of the dominant triplet population mechanism in photoexcited benzophenone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (46), 25393-25403.
- (78) Marazzi, M.; Mai, S.; Roca-Sanjuán, D.; Delcey, M. G.; Lindh, R.; González, L.; Monari, A. Benzophenone Ultrafast Triplet Population: Revisiting the Kinetic Model by Surface-Hopping Dynamics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (4), 622-626.
- (79) Reichardt, C. *Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH, **1979**.
- (80) Aloïse, S.; Ruckebusch, C.; Blanchet, L.; Réhault, J.; Buntinx, G.; Huvenne, J.-P. The Benzophenone S1(n,π\*) → T1(n,π\*) States Intersystem Crossing Reinvestigated by Ultrafast Absorption Spectroscopy and Multivariate Curve Resolution. *J. Phys. Chem. A.* **2008**, *112* (2), 224-231.
- (81) Dorman, G.; Nakamura, H.; Pulsipher, A.; Prestwich, G. D. The Life of Pi Star: Exploring the Exciting and Forbidden Worlds of the Benzophenone Photophore. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (24), 15284-15398.
- (82) Horie, K.; Ando, H.; Mita, I. Photochemistry in Polymer Solids .8. Mechanism of Photoreaction of Benzophenone in Polyvinyl-Alcohol). *Macromolecules* **1987**, *20* (1), 54-58.
- (83) Dorman, G.; Prestwich, G. D. Benzophenone Photophores in Biochemistry. *Biochemistry* **1994**, *33* (19), 5661-5673.
- (84) Schuler, A. K.; Prucker, O.; Ruhe, J. On the Generation of Polyether-Based Coatings through Photoinduced C,H Insertion Crosslinking. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217* (13), 1457-1466.
- (85) Demeter, A.; Horváth, K.; Böör, K.; Molnár, L.; Soós, T.; Lendvay, G. Substituent Effect on the Photoreduction Kinetics of Benzophenone. *J. Phys. Chem. A.* **2013**, *117* (40), 10196-10210.
- (86) Bahram, M.; Mohseni, N.; Moghtader, M. An introduction to hydrogels and some recent applications. In *Emerging concepts in analysis and applications of hydrogels*, IntechOpen, **2016**.

- (87) Benamer, S.; Mahlous, M.; Boukrif, A.; Mansouri, B.; Youcef, S. L. Synthesis and characterisation of hydrogels based on poly(vinyl pyrrolidone), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2006**, *248* (2), 284-290.
- (88) Laftah, W. A.; Hashim, S.; Ibrahim, A. N. Polymer Hydrogels: A Review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50* (14), 1475-1486.
- (89) Chen, Q.; Chen, H.; Zhu, L.; Zheng, J. Fundamentals of double network hydrogels. *J. Mat. Chem. B* **2015**, *3* (18), 3654-3676.
- (90) Metz, S. J.; Ven, W. J. C. v. d.; Mulder, M. H. V.; Wessling, M. Mixed gas water vapor/N<sub>2</sub> transport in poly(ethylene oxide) poly(butylene terephthalate) block copolymers. *J. Membr. Sci.* **2005**, *266* (1), 51-61.
- (91) Wisniewska, M. A.; Seland, J. G.; Wang, W. Determining the scaling of gel mesh size with changing crosslinker concentration using dynamic swelling, rheometry, and PGSE NMR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (45).
- (92) Zemlyakova, E. O.; Privar, Y. O.; Shashura, D. A.; Koryakova, O. V.; Pestov, A. V. The effect of the structure of a cross-linking reagent of the alkylating type on the properties of chitosan granules. *Russ. Chem. Bull.* **2019**, *68* (6), 1264-1270.
- (93) Flory, P. J.; Jr., J. R. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11* (11), 521-526.
- (94) Manu, S. K.; Varghese, T. L.; Mathew, S.; Ninan, K. N. Studies on Structure Property Correlation of Cross-Linked Glycidyl Azide Polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114* (6), 3360-3368.
- (95) Stockmayer, W. H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers II. General Cross Linking. *The Journal of Chemical Physics* **1944**, *12* (4), 125-131.
- (96) Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, **1953**.
- (97) Nakajima, T.; Hoshino, K.-i.; Guo, H.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. Experimental Verification of the Balance between Elastic Pressure and Ionic Osmotic Pressure of Highly Swollen Charged Gels. *Gels* **2021**, *7* (2), 39.
- (98) Van Thienen, T. G.; Horkay, F.; Braeckmans, K.; Stubbe, B. G.; Demeester, J.; De Smedt, S. C. Influence of free chains on the swelling pressure of PEG-HEMA and dex-HEMA hydrogels. *Int. J. Pharm.* **2007**, *337* (1), 31-39.
- (99) Matsubara, T.; Imoto, T. Thermal degradation of polyacetaldehyde having polyvinylalcohol-type structure. *Makromol. Chem.* **1968**, *117* (1), 215-223.
- (100) Tsuchiya, Y.; Sumi, K. Thermal decomposition products of poly(vinyl alcohol). *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1969**, *7* (11), 3151-3158.
- (101) Gilbert, J.; Kipling, J. The carbonization of polymers II-analysis of gaseous products from some vinyl polymers, and material balance. *Fuel: a journal of fuel science* **1962**, *12*, 249-260.
- (102) Ettre, K.; Varadi, P. F. Pyrolysis-Gas Chromatographic Technique. Effect of Temperature on Thermal Degradation of Polymers. *Anal. Chem.* **1963**, *35* (1), 69-73.
- (103) Tokarev, I.; Minko, S. Stimuli-responsive hydrogel thin films. *Soft Matter* **2009**, *5* (3), 511-524.
- (104) Bauer, K. H.; Lehmann, K.; Osterwald, H. P.; Rothgang, G. *Coated Pharmaceutical Dosage Forms*; CRC Press, 1998.
- (105) Felton, L. A. Mechanisms of polymeric film formation. *Int. J. Pharm.* **2013**, *457* (2), 423-427.
- (106) Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (4), 394-412.
- (107) Dimitriou, M. D.; Sundaram, H. S.; Cho, Y. J.; Paik, M. Y.; Kondo, M.; Schmidt, K.; Fischer, D. A.; Ober, C. K.; Kramer, E. J. Amphiphilic block copolymer surface

- composition: Effects of spin coating versus spray coating. *Polymer* **2012**, *53* (6), 1321-1327.
- (108) Fortunati, E.; Mattioli, S.; Armentano, I.; Kenny, J. M. Spin coated cellulose nanocrystal/silver nanoparticle films. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *113*, 394-402.
- (109) Morimoto, M.; Koshiba, Y.; Misaki, M.; Ishida, K. Structural and electrical characterization of spin-coated polyurea thin films. *Polymer* **2015**, *79*, 128-134.
- (110) Liu, H.; Fang, X. D.; Meng, L.; Wang, S. S. Spin Coating on Spherical Surface with Large Central Angles. *Coatings* **2017**, *7* (8).
- (111) Yadav, N.; Bhargava, K.; Kumari, N.; Pandey, S. S.; Singh, V. Comparative analysis of metal diffusion effects in polymer films coated with spin coating and floating film transfer techniques. *Synth. Met.* **2020**, *264*.
- (112) Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B. 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* **2005**, *101* (0), 174-201.
- (113) Lawrence, C. J. The mechanics of spin coating of polymer films. *The Physics of Fluids* **1988**, *31* (10), 2786-2795.
- (114) Kanokwijitsilp, T.; Korner, M.; Prucker, O.; Anton, A.; Lubke, J.; Ruhe, J. Kinetics of Photocrosslinking and Surface Attachment of Thick Polymer Films. *Macromolecules* **2021**, *54* (13), 6238-6246.
- (115) Schuh, K.; Prucker, O.; Ruhe, J. Surface Attached Polymer Networks through Thermally Induced Cross-Linking of Sulfonyl Azide Group Containing Polymers. *Macromolecules* **2008**, *41* (23), 9284-9289.
- (116) Gesang, T.; Fanter, D.; Höper, R.; Possart, W.; Hennemann, O.-D. Comparative film thickness determination by atomic force microscopy and ellipsometry for ultrathin polymer films. *Surf. Interface Anal.* **1995**, *23* (12), 797-808.
- (117) Azzam, R.; Bashara, N. *Ellipsometry and Polarized Light* North-Holland Publ. Co., **1977**.
- (118) Fujiwara, H. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*; John Wiley & Sons, 2007.
- (119) Tompkins, H.; Irene, E. A. *Handbook of ellipsometry*; William Andrew, **2005**.
- (120) Johs, B.; Woollam, J. A.; Herzinger, C. M.; Hilfiker, J. N.; Synowicki, R. A.; Bungay, C. L. Overview of variable-angle spectroscopic ellipsometry (VASE): II. Advanced applications. In *Optical Metrology: A Critical Review*, **1999**; International Society for Optics and Photonics: Vol. 10294, p 1029404.
- (121) Lambert, J. H.; Klett, M. J.; Detlefsen, C. P. *J. H. Lambert ... Photometria Sive De Mensura Et Gradibus Luminis, Colorum Et Umbrae*; Klett: Detleffsen, **1760**.
- (122) Beer. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik* **1852**, *162* (5), 78-88.
- (123) Mäntele, W.; Deniz, E. UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *173*, 965-968.
- (124) Perkampus, H.-H. Analytical Applications of UV-VIS Spectroscopy. In *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Perkampus, H.-H. Ed.; Springer Berlin Heidelberg, **1992**; pp 26-80.
- (125) Ruderer, M. A.; Metwalli, E.; Wang, W.; Kaune, G.; Roth, S. V.; Müller-Buschbaum, P. Thin Films of Photoactive Polymer Blends. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (4), 664-671.
- (126) Trchová, M.; Morávková, Z.; Šeděnková, I.; Stejskal, J. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline. *Chemical Papers* **2012**, *66* (5), 415-445.
- (127) Calvo, M. E.; Castro Smirnov, J. R.; Míguez, H. Novel approaches to flexible visible transparent hybrid films for ultraviolet protection. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2012**, *50* (14), 945-956.

- (128) Pidhatika, B.; Zhao, N.; Rhe, J. Development of surface-attached thin film of non-fouling hydrogel from poly(2-oxazoline). *J. Polym. Res.* **2019**, *26* (1), 21.
- (129) Pan, J.-A.; Liu, H.-L.; Ting, W.-T.; Hsu, H.-K.; Chen, K.-S. Surface modification by deposition of IPA plasma and gellan gum/chitosan hybrid hydrogel onto thermoplastic polyurethane for controlled release of N-acetylcysteine. *J. Chin. Chem. Soc.* **2019**, *66* (7), 691-697.
- (130) Sivakumar, C.; Gopalan, A.; Vasudevan, T.; Wen, T.-C. Kinetics of polymerization of N-methyl aniline using UV-VIS spectroscopy. *Synth. Met.* **2002**, *126* (2), 123-135.
- (131) Lintinen, K.; Storbacka, L.; Efimov, A.; Hietala, S.; Ahorinta, R.; Tkachenko, N.; Lemmetyinen, H. Monitoring ultrathin film photopolymerization of tetra-alkylepoxyporphyrin by UV-Vis spectroscopy. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47* (22), 6095-6103.
- (132) Pidhatika, B.; Zhao, N.; Zinggeler, M.; Rhe, J. Surface-attached dual-functional hydrogel for controlled cell adhesion based on poly(N,N-dimethylacrylamide). *J. Polym. Res.* **2019**, *26* (3), 69.
- (133) Pout, M.-F.; Baures, E.; Vaillant, S.; Thomas, O. Hidden Isosbestic Point(s) in Ultraviolet Spectra. *Applied Spectroscopy* **2004**, *58* (4), 486-490.
- (134) Cohen, M. D.; Fischer, E. 588. Isosbestic points. *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1962**, (0), 3044-3052.
- (135) Mayer, R. G.; Drago, R. S. Interpretation of Isosbestic Points. *Inorganic Chemistry* **1976**, *15* (8), 2010-2011.
- (136) Nowickaj, T. Some Properties of Isosbestic Points. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33* (7), 2043.
- (137) Gallot, S.; Thomas, O. Fast and easy interpretation of a set of absorption spectra: theory and qualitative applications for UV examination of waters and wastewaters. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, *346* (10), 976-983.
- (138) Woods, J. Membrane processes for heating, ventilation, and air conditioning. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *33* (Supplement C), 290-304.
- (139) Tong, Z.; Vakharia, V. K.; Gasda, M.; Ho, W. S. W. Water vapor and CO<sub>2</sub> transport through amine-containing facilitated transport membranes. *Reactive & Functional Polymers* **2015**, *86*, 111-116.
- (140) Staude, E. *Membranen und Membranprozesse*; VCH, 1992.
- (141) Seo, Y.; Kim, S.; Hong, S. U. Highly selective polymeric membranes for gas separation. *Polymer* **2006**, *47* (13), 4501-4504.
- (142) Ahmed, F. E.; Lalia, B. S.; Hashaikeh, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination* **2015**, *356*, 15-30.
- (143) Wijmans, J. G.; Baker, R. W. The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.* **1995**, *107* (1), 1-21.
- (144) Peters, T. A.; Fontalvo, J.; Vorstman, M. A. G.; Benes, N. E.; van Dam, R. A.; Vroon, Z. A. E. P.; van Soest-Vercammen, E. L. J.; Keurentjes, J. T. F. Hollow fibre microporous silica membranes for gas separation and pervaporation - Synthesis, performance and stability. *J. Membr. Sci.* **2005**, *248* (1-2), 73-80.
- (145) Culfaz, P. Z.; Rolevink, E.; van Rijn, C.; Lammertink, R. G. H.; Wessling, M. Microstructured hollow fibers for ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* **2010**, *347* (1-2), 32-41.
- (146) Khulbe, K. C.; Feng, C.; Matsuura, T. The Art of Surface Modification of Synthetic Polymeric Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115* (2), 855-895.
- (147) Dognani, G.; Cabrera, F. C.; Job, A. E.; Agostini, D. L. D. Morphology of Electrospun Non-Woven Membranes of Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene): Porous and Fibers. *Fibers and Polymers* **2019**, *20* (3), 512-519.

- (148) McCutcheon, J. R.; Elimelech, M. Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes. *J. Membr. Sci.* **2008**, *318* (1-2), 458-466.
- (149) Shin, Y.; Liu, W.; Schwenger, B.; Manandhar, S.; Chase-Woods, D.; Engelhard, M. H.; Devanathan, R.; Fifield, L. S.; Bennett, W. D.; Ginovska, B.; et al. Graphene oxide membranes with high permeability and selectivity for dehumidification of air. *Carbon* **2016**, *106*, 164-170.
- (150) Berchtold, K. A.; Singh, R. P.; Young, J. S.; Dudeck, K. W. Polybenzimidazole composite membranes for high temperature synthesis gas separations. *J. Membr. Sci.* **2012**, *415-416*, 265-270.
- (151) Liang, C. Z.; Chung, T.-S.; Lai, J.-Y. A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *97*, 101141.
- (152) Zhao, W.; Lu, H.; Li, C. Composite hollow fiber membrane dehumidification: A review on membrane module, moisture permeability and self-cleaning performance. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2021**, *181*, 121832.
- (153) Dong, X.; Lu, D.; Harris, T. A. L.; Escobar, I. C. Polymers and Solvents Used in Membrane Fabrication: A Review Focusing on Sustainable Membrane Development. *Membranes* **2021**, *11* (5), 309.
- (154) Weigelt, F.; Escorihuela, S.; Descalzo, A.; Tena, A.; Escolástico, S.; Shishatskiy, S.; Serra, J. M.; Brinkmann, T. Novel Polymeric Thin-Film Composite Membranes for High-Temperature Gas Separations. *Membranes* **2019**, *9* (4), 51.
- (155) Sourirajan, S. *Reverse osmosis*; Academic Press, 1970.
- (156) MAURO, A. Some Properties of Ionic and Nonionic Semipermeable Membranes. *Circulation* **1960**, *21* (5), 845-854.
- (157) Rosenbaum, S.; Cotton, O. Steady-state distribution of water in cellulose acetate membrane. *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.* **1969**, *7* (1), 101-109.
- (158) Paul, D. R. Diffusive Transport in Swollen Polymer Membranes. In *Permeability of Plastic Films and Coatings: To Gases, Vapors, and Liquids*, Hopfenberg, H. B. Ed.; Springer US, 1974; pp 35-48.
- (159) Paul, D. R. Further comments on the relation between hydraulic permeation and diffusion. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1974**, *12* (6), 1221-1230.
- (160) Yasuda, H.; Peterlin, A. Diffusive and bulk flow transport in polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17* (2), 433-442.
- (161) Meares, P. On the mechanism of desalination by reversed osmotic flow through cellulose acetate membranes. *Eur. Polym. J.* **1966**, *2* (3), 241-254.
- (162) Peterlin, A.; Yasuda, H. Comments on the relation between hydraulic permeability and diffusion in homogeneous swollen membranes. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1974**, *12* (6), 1215-1220.
- (163) Perrin, L.; Nguyen, Q. T.; Clement, R.; Neel, J. Sorption and diffusion of solvent vapours in poly(vinylalcohol) membranes of different crystallinity degrees. *Polym. Int.* **1996**, *39* (3), 251-260.
- (164) Müller-Plathe, F. Diffusion of water in swollen poly(vinyl alcohol) membranes studied by molecular dynamics simulation. *J. Membr. Sci.* **1998**, *141* (2), 147-154.
- (165) Potreck, J.; Nijmeijer, K.; Kosinski, T.; Wessling, M. Mixed water vapor/gas transport through the rubbery polymer PEBAX (R) 1074. *J. Membr. Sci.* **2009**, *338* (1-2), 11-16.
- (166) Yampolskii, Y.; Pinnau, I.; Freeman, B. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*; Wiley, **2006**. DOI: 10.1002/047002903X.
- (167) Materials, A. S. o. T. Standard test methods for water vapor transmission of materials. *ANSI* **2016**, *ASTM E96/E96M*.

- (168) Kumaran, M. K. Interlaboratory comparison of the ASTM Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials (E 96-95). *J. Test. Eval.* **1998**, *26* (2), 83-88.
- (169) Baker, R. W.; Wijmans, J. G.; Athayde, A. L.; Daniels, R.; Ly, J. H.; Le, M. The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. *J. Membr. Sci.* **1997**, *137* (1), 159-172.
- (170) He, G.; Mi, Y.; Lock Yue, P.; Chen, G. Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane processes. *J. Membr. Sci.* **1999**, *153* (2), 243-258.
- (171) Shao, Y.; Wang, Y.; Cao, S. Q.; Huang, Y. J.; Zhang, L. F.; Zhang, F.; Liao, C. R.; Wang, Y. P. Mechanism and Characteristics of Humidity Sensing with Polyvinyl Alcohol-Coated Fiber Surface Plasmon Resonance Sensor. *Sensors* **2018**, *18* (7), 2029.
- (172) Rodríguez-Rodríguez, R.; Espinosa-Andrews, H.; Velasquillo-Martínez, C.; García-Carvajal, Z. Y. Composite hydrogels based on gelatin, chitosan and polyvinyl alcohol to biomedical applications: a review. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2020**, *69* (1), 1-20.
- (173) Gutowski, K. E.; Dixon, D. A. Ab initio prediction of the gas- and solution-phase acidities of strong Bronsted acids: The calculation of pK(a) values less than -10. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (43), 12044-12054.
- (174) French, D. C.; Crumrine, D. S. Improved Correlation of S-33 Chemical-Shifts with Pk<sub>a</sub>s of Arenesulfonic Acids - Use of S-33 Nmr for Pk<sub>a</sub> Determination. *J. Org. Chem.* **1990**, *55* (20), 5494-5496.
- (175) Gernon, M. D.; Wu, M.; Buszta, T.; Janney, P. Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages. *Green Chem.* **1999**, *1* (3), 127-140.
- (176) Barr-David, F.; Dodge, B. F. Vapor-Liquid Equilibrium at High Pressures. The Systems Ethanol-Water and 2-Propanol-Water. *J. Chem. Eng. Data* **1959**, *4* (2), 107-121.
- (177) Parks, G. S.; Barton, B. Vapor pressure data for isopropyl alcohol and tertiary butyl alcohol. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50* (1), 24-26.
- (178) Flory, P. J.; Rehner, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11* (11), 521-526.
- (179) Yang, H. G.; Xu, S. B.; Jiang, L.; Dan, Y. Thermal Decomposition Behavior of Poly (Vinyl Alcohol) with Different Hydroxyl Content. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* **2012**, *51* (1-3), 464-480.
- (180) Wang, Y. L.; Yang, H.; Xu, Z. L. Influence of post-treatments of porous poly(vinyl alcohol) membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107* (3), 1423-1429.
- (181) Scholes, C. A.; Kanehashi, S.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E. Water permeability and competitive permeation with CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in perfluorinated polymeric membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *147*, 203-209.
- (182) Scholes, C. A.; Jin, J. Y.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E. Competitive Permeation of Gas and Water Vapour in High Free Volume Polymeric Membranes. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2015**, *53* (10), 719-728.
- (183) Koziarz, J.; Yamazaki, H. Stabilization of polyvinyl alcohol coating of polyester cloth for reduction of bacterial adhesion. *Biotechnol. Tech.* **1999**, *13* (4), 221-225.
- (184) Finocchiaro, P.; Montaudo, G.; Mertoli, P.; Samperi, F. Synthesis and Nmr Characterization of a Series of Linear Monodisperse Poly(Aryl Ether Ketone) and Poly(Aryl Ether Sulfone) Oligomers. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195* (8), 2779-2789.
- (185) Yadav, G. D.; Asthana, N. S.; Kamble, V. S. Cesium-substituted dodecatungstophosphoric acid on K-10 clay for benzylation of anisole with benzoyl chloride. *J. Catal.* **2003**, *217* (1), 88-99.
- (186) Haas, H. C.; Husek, H.; Taylor, L. D. On the ultraviolet absorption spectrum of polyvinyl alcohol. *J Polym Sci A* **1963**, *1* (4), 1215-1226.



- (187) Jauk, S.; Liska, R. Photoinitiators with functional groups, 8 - Benzophenone with covalently bound phenylglycine. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (21), 1687-1692.
- (188) Bosca, F.; Miranda, M. A. Photosensitizing drugs containing the benzophenone chromophore. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1998**, *43* (1), 1-26.
- (189) Corey, E. J.; Chaykovsky, M. Methylsulfinyl carbanion. Formation and application to organic synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (6), 1345-1353.
- (190) Cho, W. K.; Park, S.; Jon, S.; Choi, I. S. Water-repellent coating: formation of polymeric self-assembled monolayers on nanostructured surfaces. *Nanotechnology* **2007**, *18* (39), 395602.
- (191) Jon, S. Y.; Seong, J. H.; Khademhosseini, A.; Tran, T. N. T.; Laibinis, P. E.; Langer, R. Construction of nonbiofouling surfaces by polymeric self-assembled monolayers. *Langmuir* **2003**, *19* (24), 9989-9993.
- (192) ErshadLangroudi, A.; Mai, C.; Vigier, G.; Vassoille, R. Hydrophobic hybrid inorganic-organic thin film prepared by sol-gel process for glass protection and strengthening applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65* (12), 2387-2393.
- (193) Periolatto, M.; Ferrero, F. Cotton and polyester surface modification by methacrylic silane and fluorinated alkoxy silane via sol-gel and UV-curing coupled process. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *271*, 165-173.
- (194) Nguyen, T.-C.; Nguyen, T.-D.; Vu, D.-T.; Dinh, D.-P.; Nguyen, A.-H.; Ly, T.-N.-L.; Dao, P.-H.; Nguyen, T.-L.; Bach, L.-G.; Thai, H. Modification of Titanium Dioxide Nanoparticles with 3-(Trimethoxysilyl)propyl Methacrylate Silane Coupling Agent. *J. Chem.* **2020**, *2020*, 1381407.
- (195) Sakurada, I.; Nakajima, A.; Fujiwara, H. Vapor pressures of polymer solutions. II. Vapor pressure of the poly(vinyl alcohol)-water system. *J. Polym. Sci.* **1959**, *35* (129), 497-505.
- (196) Peppas, N. A.; Merrill, E. W. Poly(vinyl alcohol) hydrogels: Reinforcement of radiation-crosslinked networks by crystallization. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14* (2), 441-457.
- (197) Liang, L.; Ruckenstein, E. Polyvinyl Alcohol-Polyacrylamide Interpenetrating Polymer Network Membranes and Their Pervaporation Characteristics for Ethanol-Water Mixtures. *J. Membr. Sci.* **1995**, *106* (1-2), 167-182.
- (198) Beckett, A.; Porter, G. Primary photochemical processes in aromatic molecules. Part 9.—Photochemistry of benzophenone in solution. *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59* (0), 2038-2050.
- (199) Pitts, J. N.; Letsinger, R. L.; Taylor, R. P.; Patterson, J. M.; Recktenwald, G.; Martin, R. B. Photochemical Reactions of Benzophenone in Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (5), 1068-1077.
- (200) Michele, A.; Luft, D.; Tovar, G. E. M.; Southan, A. Photo-crosslinking and surface-attachment of polyvinyl alcohol nanocoatings by C,H insertion to customize their swelling behavior and stability in polar media. *Polym. Chem.* **2022**, *13* (29), 4273-4283.
- (201) Marshall, J. E.; Zhenova, A.; Roberts, S.; Petchey, T.; Zhu, P. C.; Dancer, C. E. J.; McElroy, C. R.; Kendrick, E.; Goodship, V. On the Solubility and Stability of Polyvinylidene Fluoride. *Polymers* **2021**, *13* (9).
- (202) Peppas, N. A.; Merrill, E. W. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels as swollen elastic networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **1977**, *21* (7), 1763-1770.
- (203) Jabbari, E.; Nozari, S. Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by  $\gamma$ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36* (12), 2685-2692.
- (204) Zhang, L.-Z.; Wang, Y.-Y.; Wang, C.-L.; Xiang, H. Synthesis and characterization of a PVA/LiCl blend membrane for air dehumidification. *J. Membr. Sci.* **2008**, *308* (1), 198-206.

- (205) Hinderer, V. Charakterisierung von sulfoniertem Benzophenon-modifiziertem Polyvinylalkohol zur Herstellung von Befeuchtermembranen. University of Stuttgart, 2020; p 74.
- (206) Fořt, J.; Pavlík, Z.; Žumár, J.; Pavlíková, M.; Černý, R. Effect of temperature on water vapor transport properties. *J. Build. Phys.* **2014**, *38* (2), 156-169.
- (207) Tesoro, G. C. Products of polyvinyl alcohol compounds with divinyl sulfone and processes for preparation thereof USA 1962.
- (208) Nising, C. F.; Brase, S. The oxa-Michael reaction: from recent developments to applications in natural product synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (6), 1218-1228.
- (209) Nising, C. F.; Brase, S. Recent developments in the field of oxa-Michael reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (3), 988-999.
- (210) Yu, Y.; Chau, Y. One-Step "Click" Method for Generating Vinyl Sulfone Groups on Hydroxyl-Containing Water-Soluble Polymers. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (3), 937-942.
- (211) Cheng, F.; Li, M. Y.; Zhao, X. G.; Wang, H. Q.; He, W.; Hua, X.; Wang, Q.; Qu, J. P. Controllable functionalization of hydroxyl-terminated self-assembled monolayers via catalytic oxa-Michael reaction. *Biointerphases* **2018**, *13* (6).
- (212) Pegoraro, M. Role of structure in transport across membranes. *Makromol. Chem.* **1981**, *5* (S19811), 179-202.
- (213) Zhang, W.-Z.; Satoh, M.; Komiyama, J. A differential scanning calorimetry study of the states of water in swollen poly(vinyl alcohol) membranes containing nonvolatile additives. *J. Membr. Sci.* **1989**, *42* (3), 303-314.
- (214) Chalykh, A. Y.; Krakov, B. E. On bimodal sorption of gases and vapours by glass-like polymers. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1988**, *30* (9), 2014-2021.
- (215) Taketani, Y.; Matsuura, T.; Sourirajan, S. Use of Liquid Chromatography for Studying Reverse Osmosis and Ultrafiltration. *Sep. Sci. Technol.* **1982**, *17* (6), 821-838.
- (216) Doll, K. M.; Vermillion, K. E.; Fanta, G. F.; Liu, Z. Diffusion coefficients of water in biobased hydrogel polymer matrices by nuclear magnetic resonance imaging. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125* (S2), E580-E585.
- (217) Hietala, S.; Maunu, S. L.; Sundholm, F.; Lehtinen, T.; Sundholm, G. Water sorption and diffusion coefficients of protons and water in PVDF-g-PSSA polymer electrolyte membranes. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37* (20), 2893-2900.
- (218) Zawodzinski Jr, T. A.; Neeman, M.; Sillerud, L. O.; Gottesfeld, S. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (15), 6040-6044.