

Entwicklung neuer Verfahren für die Er- stellung dünner Polymerfilme in der Membranherstellung



Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie

Universität Hamburg

Thomas Bucher

2021

Tag der Disputation: 21.05.2021

Erster Gutachter: Prof. Dr. Volker Abetz

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Februar 2016 bis Februar 2021 am Institut für Polymerforschung des Helmholtz-Zentrums in Geesthacht unter der Leitung von Prof. Dr. Volker Abetz angefertigt.

Publikationen

- T. Bucher, V. Filiz, C. Abetz, V. Abetz,
Formation of Thin, Isoporous Block Copolymer Membranes by an Upscalable Profile Roller Coating Process—A Promising Way to Save Block Copolymer.
Membranes (Basel) **2018**, 8 (3).¹
- T. Bucher, J. I. Clodt, C. Abetz, B. Bajer, V. Filiz,
Spraying of Ultrathin Isoporous Block Copolymer Membranes – A Story about Challenges and Limitations.
Membranes (Basel) **2020**, 10 (12).²

Weitere Publikation ohne Bezug zu dieser Arbeit:

- T. Bucher, J.I. Clodt, A. Grabowski, M. Hein, V. Filiz,
Colour-Value Based Method for Polydopamine Coating-Stability Characterization on Polyethersulfone Membranes.
Membranes (Basel) **2017**, 7 (4).³

Inhalt

| | |
|--|-----------|
| Abkürzungs- und Symbolverzeichnis..... | VI |
| 1 Einleitung..... | 1 |
| 1.1 Motivation und Zielsetzung | 2 |
| 2 Wissenschaftlicher Hintergrund | 4 |
| 2.1 Grundlagen der Membrantechnologie..... | 4 |
| 2.1.1 Membraneigenschaften | 4 |
| 2.1.2 Blockcopolymere | 14 |
| 2.1.3 NIPS: Nicht-Lösemittel induzierte Phasenseparation..... | 22 |
| 2.1.4 SNIPS: Selbstorganisierte Nicht-Lösemittel induzierte Phasenseparation | 26 |
| 2.1.5 Herstellungsprozess von isoporösen Blockcopolymermembranen..... | 29 |
| 2.2 Grundlagen von Sprühbeschichtung | 30 |
| 2.2.1 Spray-Grundlagen | 30 |
| 2.3 Grundlagen der Walzenbeschichtung | 43 |
| 2.4 Grundlagen der Tauchbeschichtung..... | 46 |
| 2.5 Erläuterung mit wissenschaftlichem Hintergrund von verwendeten Geräten | 47 |
| 3 Material und Methoden | 60 |
| 3.1 Nomenklatur von Blockcopolymerlösungen und Membranen..... | 60 |
| 3.2 Verwendete Chemikalien, Stoffe und Supportmembranen | 60 |
| 3.3 Verwendete Geräte zur Charakterisierung | 62 |
| 3.4 Experimenteller Teil (Anlagen)..... | 67 |
| 3.4.1 Ziehmaschine..... | 67 |
| 3.4.2 Sprühsysteme und Integration in eine Ziehanlage für Flachmembranen..... | 70 |
| 3.4.3 Aerosol-Zerstäuber | 74 |
| 3.4.4 Patternator (Droplet Collector)..... | 75 |
| 3.4.5 Profilwalzen..... | 76 |
| 3.4.6 Permeanzmessungen..... | 78 |
| 3.4.7 Rückhaltemessungen | 84 |
| 4 Ergebnisse und Diskussion | 86 |
| 4.1 Auswahl und Viskosität der verwendeten Polymerlösungen..... | 86 |
| 4.2 Supportcharakterisierung..... | 88 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.2.1 | PAN-Supportmembran | 90 |
| 4.2.2 | PVDF-Supportmembran | 90 |
| 4.2.3 | PVDF+TiO ₂ (8%)-Supportmembran | 91 |
| 4.2.4 | Welligkeit und Rauheit (CLSM)..... | 91 |
| 4.2.5 | Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Supportmembranen..... | 93 |
| 4.2.6 | Dynamischer Kontaktwinkel..... | 94 |
| 4.3 | Membranherstellung mittels Profilwalzen..... | 95 |
| 4.3.1 | Kontext..... | 95 |
| 4.3.2 | Herstellung von Membranen mittels Profilwalzen..... | 96 |
| 4.3.3 | Mikroskopische und makroskopische Filmhomogenität: Beurteilung mittels magnetisch-induktivem Verfahren, REM-Aufnahmen und visueller Betrachtung unter UV-Licht | 96 |
| 4.3.4 | Stabilität gegenüber mechanischer Belastung: Biegetest | 99 |
| 4.3.5 | Permeanzmessungen und Stabilität gegenüber 5 bar Transmembrandruck | 100 |
| 4.3.6 | Permeanzmessungen (pH-abhängig)..... | 101 |
| 4.3.7 | Polymerverbrauch im Profilwalzverfahren | 102 |
| 4.3.8 | Gradientenproben Profilwalzverfahren | 104 |
| 4.3.9 | Grenzschicht-Verhalten am Übergang BCP/PAN-Support | 107 |
| 4.3.10 | Rückhaltemessungen an Membranen im Profilwalzverfahren..... | 110 |
| 4.3.11 | Porengrößenverteilung mittels LLP bzw. REM einschließlich der Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Galden HT230 / 2-Propanolmittels Tensiometer..... | 111 |
| 4.3.12 | Zugabe von komplexbildenden Additiven (Zucker / Salz) zu Polymerlösungen im Profilwalzverfahren | 116 |
| 4.3.13 | Permeanzmessungen: Abnahme der Permeanz im zeitlichen Messverlauf..... | 122 |
| 4.3.14 | Zusammenfassung Profilwalzen | 130 |
| 4.4 | Membranherstellung mittels Sprühverfahren | 132 |
| 4.4.1 | Kontext..... | 132 |
| 4.4.2 | Überblick und Erläuterung der relevanten Prozessparameter | 134 |
| 4.4.3 | Ideale Nassfilmdicke und Filmhomogenität | 137 |
| 4.4.4 | Hochskalierung der Membranflächen im Sprühverfahren mit einer Airbrushpistole | 140 |
| 4.4.5 | Hochskalierung der Membranflächen im Sprühverfahren mit 1-Stoff-Flachstrahldüsen..... | 144 |
| 4.4.6 | Hochskalierung der Membranflächen im Sprühverfahren mit 2-Stoff-Flachstrahldüsen..... | 153 |
| 4.4.7 | Zusammenfassung Sprühverfahren | 160 |
| 4.5 | Tauchbeschichtung (engl. <i>dip coating</i>) reverse | 162 |
| 4.5.1 | Zusammenfassung Dip-Coating Reverse..... | 166 |
| 5 | Zusammenfassung und Ausblick | 167 |
| 6 | Abstract..... | 170 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 173 |
| 8 | Anhang..... | 185 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 8.1 | Aerosol-Zerstäuber | 185 |
| 8.2 | Randthemen | 188 |
| 8.2.1 | Isoporös nanostrukturierte Polymersphären via Aerosol-Spray | 188 |
| 8.2.2 | Isoporös nanostrukturierte Polymersphären via Drop-on-Demand (DOD) (Microdrop Dispenser)..... | 190 |
| 8.3 | Verwendete Chemikalien | 194 |
| 8.3.1 | Gefahrensymbole | 194 |
| 8.3.2 | Gefahrenhinweise, Sicherheitshinweise und ergänzende (H-, P- und EUH-Sätze)..... | 195 |
| 8.3.3 | Einstufung und Kennzeichnung der verwendeten Stoffe oder Stoffgemische | 201 |
| 8.4 | Synthese von PS-<i>b</i>-P4VP | 204 |
| | <i>Danksagung</i> | 205 |
| | <i>Eidesstattliche Erklärung</i>..... | 207 |

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

| Abkürzung | Bedeutung | Einheit |
|--------------------|---|---------|
| Abb. | Abbildung | |
| BCP | Blockcopolymer | |
| CLSM | Konfokale Laserrastermikroskopie (engl. <i>confocal laser scanning microscopy</i>) | |
| CP | Konzentrationspolarisation (engl. <i>concentration polarisation</i>) | |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamid | |
| DOC | gelöster organischer Kohlenstoff (engl. <i>dissolved organic carbon</i>) | |
| DOD | Tropfen auf Abruf (engl. <i>Drop-on-Demand</i>) | |
| DOX | 1,4-Dioxan | |
| FT-IR | Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie | |
| GPC | Gelpermeationschromatographie | |
| LCST | untere kritische Lösungstemperatur (engl. <i>lower critical solution temperature</i>) | |
| Lsg. | Lösung | |
| MF | Mikrofiltration | |
| MWCO | Molekulargewichtsgrenzwert (engl. <i>molecular weight cut-off</i>) | Da |
| NF | Nanofiltration | |
| NIPS | Nicht-Lösemittel induzierte Phasenseparation (NIPS; engl. <i>non-solvent induced phase separation</i>) | |
| NMR | Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>) | |
| P4VP | Poly(4-vinylpyridin) | |
| PAN | Polyacrylnitril | |
| PE | Polyester | |
| PEG | Polyethylenglycol | |
| PET | Polyethylenterephthalat | |
| PP | Polypropylen | |
| PS- <i>b</i> -P4VP | Polystyrol- <i>block</i> -poly(4-vinylpyridin) | |

| Abkürzung | Bedeutung | Einheit |
|-----------|---|---------|
| PVDF | Polyvinylidenfluorid | |
| R2R | Rolle zu Rolle (engl. <i>role to role</i>) | |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie | |
| RO | Umkehrosmose (engl. <i>reverse osmosis</i>) | |
| RT | Raumtemperatur | |
| SD | Standardabweichung (engl. <i>standard deviation</i>) | |
| SMD | Sauterdurchmesser (engl. <i>sauter mean diameter</i>) | |
| SNIPS | Selbstorganisation in Kombination mit Nicht-Lösungsmittel-induzierter Phasenseparation (engl. <i>self-assembly in combination with non-solvent-induced phase separation</i>) | |
| Tab. | Tabelle | |
| THF | Tetrahydrofuran | |
| TIPS | Thermisch induzierte Phasenseparation (engl. <i>temperature induced phase separation</i>) | |
| Tsd. | Tausend | |
| UCST | obere kritische Lösungstemperatur (engl. <i>upper critical solution temperature</i>) | |
| UF | Ultrafiltration | |
| UV | Ultraviolett | |

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|-----------|---|---------------|
| A | Fläche | cm^2 |
| c | Konzentration | Gew% |
| c_0 | Anfangskonzentration | Gew% |
| c_w | Widerstandsbeiwert | --- |
| d | Durchmesser | nm |
| dc | differentielle Änderung der Konzentration | |
| d_h | Nassfilmdicke | μm |
| d_{IWF} | Ideale Nassfilmdicke | μm |
| d_k | Durchmesser der kapillarförmigen Pore | nm |

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|---------------|---|--|
| d_k | Durchmesser einer Kugel | Mm |
| d_l | Dicke der porösen Schicht | μm |
| d_m | Dicke der Membran | μm |
| d_{nn} | Abstand Düse/Düse | cm |
| d_{ns} | Abstand Düse/Support | cm |
| d_p | Durchmesser der Pore | nm |
| DS | Domänenabstand | μm |
| d_x | Durchmesser der kapillaren Pore | nm |
| dx | differentielle Änderung des Weges | m |
| d_{xp} | Abstand Düse/Fällbad bzw. Profilwalze/Fällbad | m |
| \mathcal{D} | Dispersitätsindex | --- |
| F | Kraft | N |
| F_a | Auftriebskraft | N |
| F_g | Gewichtskraft | N |
| F_w | Reibungskraft | N |
| g | Erdbeschleunigung | m s^{-2} |
| H | Relative Luftfeuchtigkeit | % |
| J | Fluss | $\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ |
| J_p | Permeatfluss der Membran | $\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ |
| J_w | Wasserfluss der Membran | $\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ |
| K | Carman-Kozeny-Konstante | --- |
| k_B | Boltzmann-Konstante | J K^{-1} |
| l | Dicke der Membran | μm |
| L | Permeabilität | $\text{Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-1}$ |
| L_z | Zerfallslänge | mm |
| m | Masse | g |
| M | Molekulargewicht | g/mol |
| \bar{M}_n | zahlenmittleres Molekulargewicht | KDa |
| \bar{M}_w | gewichtsmittleres Molekulargewicht | KDa |
| N | Polymerisationsgrad | |
| $N_{A,B}$ | Polymerisationsgrad der Komponenten A und B | |
| Oh | Ohnesorge-Zahl | |
| P | Permeanz | $\text{Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ |

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|------------------|--|----------------|
| p_g | Druck des Gases | bar |
| p_l | Druck der Flüssigkeit | bar |
| Δp_{TMP} | Transmembraner Druck | bar |
| Q | Volumenstrom | L/h |
| q_m | Massenstrom | kg/h |
| r | Radius | cm |
| R | Allgemeine Gaskonstante | J/mol K |
| R_a | Rauheit; arithmetisches Mittel | nm |
| R_c | Konzentrationspolarisationswiderstand | --- |
| Re | Reynolds-Zahl | --- |
| R_{irr} | Widerstand durch irreversibles Fouling | --- |
| R_m | Membranwiderstand | --- |
| RP | Pulsrate (engl. <i>Pulsing Rate</i>) | % |
| R_{rev} | Widerstand durch reversibles Fouling | --- |
| R_z | Rauheit; maximal | nm |
| S_V | Volumenbezogene spezifische Oberfläche | m ² |
| t | Zeitpunkt | s |
| T | Temperatur | °C |
| T_m | Temperatur der Umgebung | °C |
| t_i | Zeitpunkt | s |
| t_k | Fallzeit einer Kugel | s |
| T_l | Temperatur der Lösung | °C |
| T_s | Standardtemperatur | °C |
| u | Umsatz | |
| v_c | Überströmungsgeschwindigkeit | m/s |
| v_k | Geschwindigkeit einer Kugel | m/s |
| V_p | Volumen Permeat | L |
| v_s | Ziehgeschwindigkeit des Supports | cm/s |
| W_a | Welligkeit; arithmetisches Mittel | nm |
| We | Weber-Zahl | --- |
| w_i | Massenanteil einer Komponente i | --- |
| W_{ij} | Wechselwirkung innerhalb einer Polymerlösung zwischen den Komponenten i und j | --- |

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|------------------|---|--------------------|
| W_z | Welligkeit; maximal | nm |
| z | Zahl der nächsten Nachbarn | --- |
| Δm | Änderung der Masse | g |
| Δt | Zeitintervall | s |
| ΔG_{mix} | Freie Mischungsenthalpie (auch Gibbs-Energie) | J |
| ΔH_{mix} | Mischungsenthalpie | J |
| ΔS_{mix} | Mischungsentropie | J |
| ΔW | Arbeit | Nm |
| ε | Volumenanteil der Poren | |
| κ | Dreiphasenpunkt | |
| κ_L | Lamellenzahl | --- |
| λ | Wellenlänge | nm |
| λ_c | Cut-off-Wellenlänge | nm |
| ρ | Dichte | kg m ⁻³ |
| ρ_f | Dichte einer Flüssigkeit | kg m ⁻³ |
| ρ_K | Dichte einer Kugel | kg m ⁻³ |
| σ | Grenzflächenspannung | N m ⁻¹ |
| Φ_i | Volumenanteil der Komponente i | |
| X | Flory-Huggins- Wechselwirkungsparameter | |
| Δt | Zeitintervall | s |
| Δ | Löslichkeitsparameter nach Hansen | MPa ^{1/2} |
| H | dynamische Viskosität | mPa s |
| Θ | Kontaktwinkel | ° |
| τ | Formfaktor | --- |

1 Einleitung

Die Entwicklung der Menschheit ist derzeit getrieben vom Streben nach Konsum und stetigem wirtschaftlichem Wachstum. Gepaart mit einer wachsenden Weltbevölkerung von derzeit 7,7 Mrd. Menschen auf geschätzt 10,9 Mrd. im Jahre 2100⁴, einem parallel dazu voranschreitendem Wandel einstiger bevölkerungsreicher Schwellenländer hin zu starken Industrienationen, zieht dies in der Folge einen weltweit steigenden Energie-, Rohstoff-, Nahrungsmittel- und Trinkwasserverbrauch nach sich.

Der enorme Bedarf an Primärenergie wurde global 2018 noch immer zu ~89 %, aus den fossilen Energieträgern Öl (34 %), Gas (24 %) und Kohle (27 %), sowie Kernkraft (4 %) gedeckt. Der Anteil erneuerbarer Energien wächst stetig, kann mit einem Anteil von 4 %, neben Wasserkraft (7 %), dem Gesamtbedarf jedoch noch nicht gerecht werden.⁵ Selbst virtuelle Werte wie z.B. die junge Kryptowährung Bitcoin verbrauchen weltweit zur Generierung 77 Terrawattstunden im Jahr an Strom (Stand: 03.01.2021), was in etwa dem Staatsverbrauch von Chile entspricht.⁶

Die Verbrennung von Rohstoffen und somit die Freisetzung von treibhausaktivem CO₂ und der Zusammenhang mit einer daraus folgenden Erderwärmung und Weltklima-Veränderung veranlasst Regierungen inzwischen national und global nach Eindämmungsmaßnahmen zu suchen⁷, nicht zuletzt durch die bereits heute sichtbaren Folgen, von schmelzenden Eismassen, austrocknenden Flüssen und auch durch Schäden bedingt durch eine zunehmende Anzahl kostenverursachender Extremwetterlagen. Die Substitution dieser destruktiven Energieerzeugungen durch regenerative Energiequellen, aber auch die parallele Suche nach neuen Methoden, Verfahren bzw. Prozessoptimierungen zur Reduktion des Energiebedarfs selbst muss die nötige Antwort auf diese Entwicklung sein.

Mit wachsender Weltbevölkerung steigt auch der Bedarf an sauberem Trinkwasser, bei zugleich immer neuen Rekorden des Industriewasserbedarfs. Der Zugang zu sauberem Trinkwasser, erfordert je nach örtlichen Gegebenheiten flexible Maßnahmen einer geeigneten Aufbereitung. Auch bei nur industrieller Verwendung soll eine gewässerschonende Rückführung in das Ökosystem gewährleistet sein.⁸

Membranbasierte Trennverfahren haben, als ressourcen- und energieschonende Methode, in einer Vielzahl von industriellen Anwendungen einen festen Platz gefunden.⁹ Bedingt durch ihren potentiell geringen Energieverbrauch, aber z.T. auch aufgrund ihrer schonenden Abtrennung reichen diese von Wasser- und Abwasseraufbereitung¹⁰,

über Gasseparation, Separation von petrochemischen Erzeugnissen¹¹, Hämodialyse¹², klinischen Sensoren¹³, Filtration von Fruchtsaft^{14, 15}, Molke, Bier¹⁶ oder Wein¹⁷⁻¹⁹, bis hin zur Trennung von Biomolekülen oder Arzneistoffen.

Der globale Membranmarkt (MF,UF,NF, RO) hatte im Jahr 2019 einen geschätzten Marktwert von 13,5 Mrd. USD und es wird weiterhin mit einem Zuwachs um jährlich 6,4 % auf 19,6 Mrd. USD bis im Jahre 2025 gerechnet.²⁰

Eine gewünschte enge Porengrößenverteilung wird durch isoporöse Membranen realisiert, welche kommerziell z.B. über den Beschuss von Polymerfilmen mit Ionen unter chemischer Nachbehandlung der erzeugten Ionenspur hergestellt werden, den sog. ion-track etched²¹ Membranen, jedoch ist dessen Dichte an Poren eher gering.^{21, 22} Anodische Aluminium Oxid (AAO) Membranen zeigen Isoporosität bei zugleich hoher Porendichte, doch hohe Herstellungskosten und ihre starren und brüchigen Eigenschaften, schränken den Einsatz dieser Membranen ein.²³

Die noch junge Entwicklung von Membranen auf der Basis von Blockcopolymeren öffnet ein Tor zu einer neuen Membranklasse, welche durch ihre prinzipiell einfache Fertigung und eine enge Porengrößenverteilung dem steigenden Bedarf an isoporösen Membranen gerecht werden kann. Ihre intrinsische Fähigkeit hochgeordnete Strukturen über weite Bereiche ausbilden zu können liegt in ihrem molekularen Aufbau begründet, der zwei oder mehr unterschiedliche Makromoleküle kovalent miteinander verbindet.^{24, 25} Die Porengröße lässt sich in der Membranherstellung z.B. durch Variation des Gesamtmolekulargewichts, der Blockverhältnisse zueinander oder durch gezieltes Mischen von Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Molmassen steuern.^{26, 27} Zugang zu dieser Polymerklasse erhält man über eine kontrollierte lebende Polymerisation.²⁸ Großtechnisch ist die Synthese dieser maßgeschneiderten Blockcopolymeren noch nicht etabliert, weshalb die Verfügbarkeit zahlreicher Blockcopolymeren noch auf kleine Chargen im Labormaßstab von <50 g Gramm pro Batch beschränkt ist. Eine kommerzielle und wirtschaftlich lukrative Herstellung von großflächigen BCP-Membranen ist daher derzeit noch kritisch.

1.1 Motivation und Zielsetzung

Ultrafiltrationsmembranen bilden das Rückgrat einer stetig wachsenden Zahl unterschiedlicher Trennprozesse. Eine gewünschte hohe Trennleistung wird z.B. durch eine enge Porengrößenverteilung bei zugleich hoher Filtrationsleistung erreicht. Kommerzielle anorganische Keramikmembranen kommen diesem Ziel sehr nahe, jedoch ist

deren Herstellung von hohen Kosten geprägt und ihre unflexible und brüchige Natur unvorteilhaft. Polymermembranen stellen eine kostengünstige Alternative dar, wobei die Porengrößenverteilung üblicherweise über ein breiteres Spektrum gefasst ist.

Einen Zugang zu Polymermembranen mit einer isoporösen Oberflächenstruktur und potentiell scharfer Trenngrenze bieten Blockcopolymermembranen. Inspiriert von ersten im Jahre 2007 hergestellten integral-asymmetrischen Polystyrol-*block*-poly(4-vinylpyridin)-Membranen (PS-*b*-P4VP)²⁹ folgten zahlreiche auf dieser Grundlage aufbauende Arbeiten mit weiteren geeigneten, maßgeschneiderten Blockcopolymeren (BCP).²⁶ Die dabei häufig zum Einsatz kommende Spaltraketentechnik bietet bisher wenig Spielraum, die Schichtdicke der Membranen auf unter $<10\ \mu\text{m}$ zu reduzieren, und der noch schwierige Zugang zu größeren Mengen maßgeschneiderter Blockcopolymerer läuft dem Wunsch nach einer günstigen Herstellung größerer Flächen entgegen. Diese Arbeit ist fokussiert auf die Untersuchung von alternativen Herstellungsmethoden zur Fertigung von großflächigen Blockcopolymermembranen mit einer isoporösen Oberflächentopologie und maßgeschneiderter Porengröße, durch eine Reduzierung der BCP-Schichtdicke auf $<10\ \mu\text{m}$. Dabei soll der Bedarf an BCP pro Flächeneinheit durch den modifizierten Herstellungsprozess der integral-asymmetrischen Blockcopolymermembranen deutlich reduziert werden. Die Verfahren sollen eine prinzipielle Skalierung über den Labormaßstab hinaus zulassen, idealerweise in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess (R2R), der die Herstellung von Rollenware erlaubt, und nicht auf kleine Flächen beschränkt ist.

Modellhaft sollen dabei stark verdünnte Lösungen des Blockcopolymer PS-*b*-P4VP verwendet und die erhaltenen Membranen mit einem Fokus auf ihre Filmhomogenität und bei erfolgreicher Herstellung auf ihre Membraneigenschaften hin untersucht werden. Diese Arbeit konzentriert sich dabei auf die Eignung eines möglichen Profilwalzverfahrens, unterschiedlicher Sprühverfahren und einer modifizierten Tauchbeschichtung für einen Filmauftrag der Blockcopolymerlösungen und der Membranherstellung im SNIPS-Verfahren.

2 Wissenschaftlicher Hintergrund

2.1 Grundlagen der Membrantechnologie

Für das theoretische Verständnis zur Herstellung und Funktionsweise von Blockcopolymermembranen wird in diesem Kapitel zunächst ein Einblick in die Filtration durch poröse Membranen gegeben und im Anschluss die speziellen Eigenschaften von Blockcopolymeren diskutiert. Nach einer Beschreibung des konventionellen Prozesses der Nicht-Lösemittel induzierten Phasenseparation (NIPS; engl. *non-solvent induced phase separation*) wird die Kombination mit den selbstorganisatorischen Eigenschaften amphiphiler Blockcopolymerer (BCP) vorgestellt (SNIPS; engl. *self-assembly combined with non-solvent induced phase separation*).

2.1.1 Membraneigenschaften

2.1.1.1 Aufbau und Klassifizierung von Membranen

Eine Membran (lat. Membrana: Häutchen) beschreibt eine flächige Schicht, die zwei Fluide voneinander trennt und welche durch das Anlegen einer Triebkraft Stoffe selektiv bzw. stärker von der einen Phase in die andere Phase permeieren lässt, während andere Stoffe zurückgehalten werden. Sie ermöglicht somit eine gezielte Trennung von gasförmigen oder flüssigen Gemischen sowie die Abtrennung von Stoffpartikeln.³⁰ Die nötige Triebkraft ist im Allgemeinen die Differenz des chemischen Potentials, z.B. dargestellt durch einen angelegten Transmembrandruck, aber auch durch einen Temperatur- oder Konzentrationsgradienten oder ein elektrisches Potential. Membrangetriebene Trennverfahren stehen in Konkurrenz mit Alternativen wie z.B. der thermisch betriebenen Destillation bzw. Rektifikation oder Kristallisation. Sie können ihr Potential insbesondere über eine bessere Energiebilanz ausspielen oder aber eine schonende Abtrennung von sensiblen Stoffen gewährleisten. Weiterhin sind sie vergleichsweise einfach im apparativen Aufbau. Im Vergleich zu Adsorptionsverfahren, z.B. mit Zeolithen, Aktivkohle oder Bentonit, gewinnen auch Aspekte der Ausbeute und Regenerierbarkeit an Bedeutung.

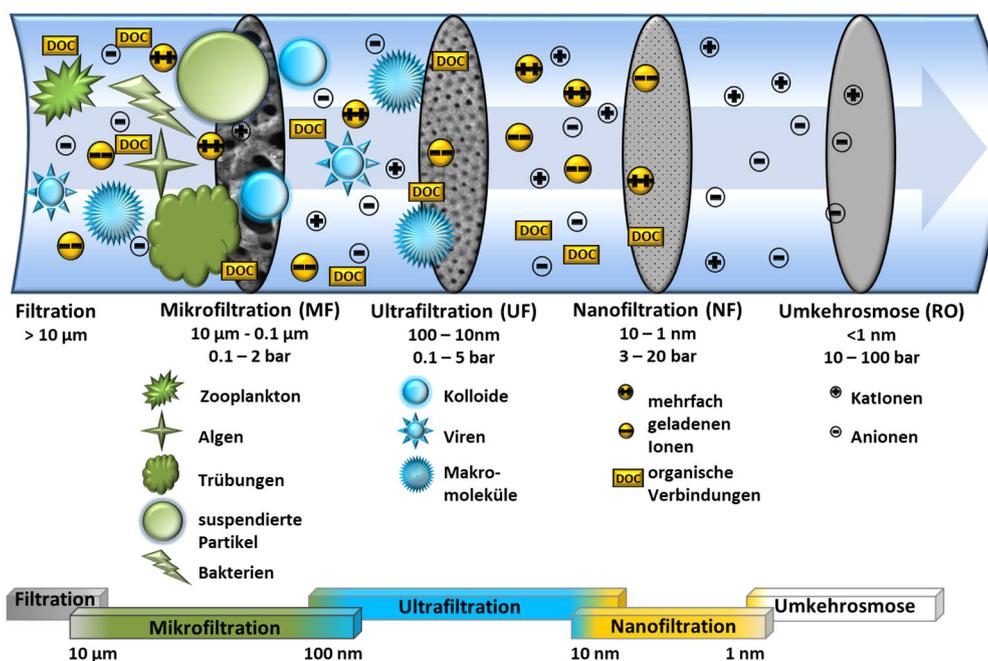


Abb. 2.1. Schematische Darstellung über die Einteilung der Membranverfahren nach Mikrofiltration (MF), Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF) und Umkehrosiose (RO).

Eine Klassifizierung der druckbetriebenen Membranverfahren erfolgt über die Porengröße der verwendeten Membranen und gibt somit Informationen über die prinzipielle Größe der zurückgehaltenen Stoffe. Wie in Abb. 2.1 dargestellt, unterscheidet man den Bereich der Mikrofiltration (MF), Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF) und den der Umkehrosiose (RO; engl. *reverse osmosis*). Die Grenzen dieser Einteilung sind nicht immer einheitlich definiert und es kommt je nach Quelle zu Überschneidungen. So wird beispielsweise die Grenze der UF zur NF unterschiedlich zum Teil mit 2 nm, aber auch mit 10 nm angegeben.^{31, 32}

Die bei höheren Drücken arbeitenden Membranen der Nanofiltration bzw. Umkehrosiose trennen kleinste organische Substanzen (DOC; engl. *dissolved organic carbon*) bis hin zu ein- und zweiwertigen Ionen ab. Aufgrund der relativ hohen Drücke werden diese Membranen den Hochdruckmembranen zugeordnet und als dicht betrachtet. Dem Niederdruckbereich werden die Membranen der Ultra- und Mikrofiltration zugeordnet, die sich für die Abtrennung größerer Makromoleküle, Viren oder Kolloide bzw. noch größerer Kleinstlebewesen wie Algen, Bakterien oder auch Partikeln eignen. Neben ihrer Herkunft betrifft eine weitere Einteilung von Membranen das Material, ihren Aggregatzustand, ihre Geometrie, ihre Porosität, ihre Symmetrie, ihr Herstellungsverfahren (Abb. 2.2).

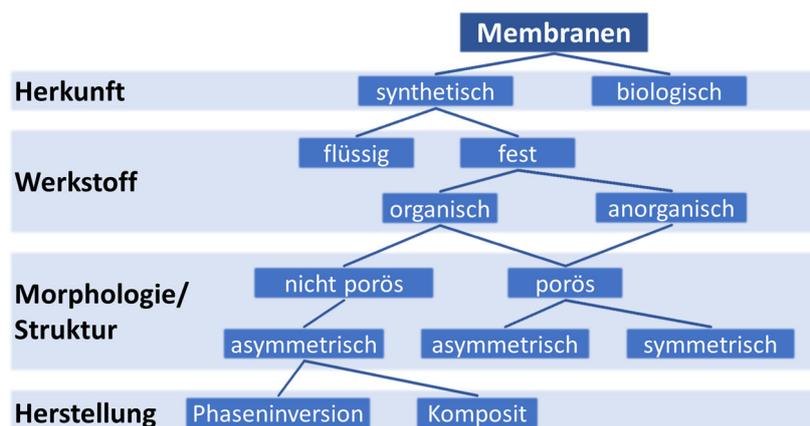


Abb. 2.2. Einteilung von unterschiedlichen Membrantypen und ihre Anwendung.⁹

Üblicherweise unterscheidet man zunächst die synthetischen von biologischen Membranen.

Semipermeable natürlich-biologische Membranen ermöglichen einen hochkomplexen Stofftransport nicht nur auf rein physikalischer Prozessebene. Ihre Lipiddoppelschicht ist z.B. durchlässig für kleine hydrophobe Moleküle und ermöglicht einen Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidaustausch, während sie undurchlässig für hydrophile Substanzen ist. Sie ermöglichen über zahlreiche in sie eingebettete spezifische Proteinkanäle, Trägermoleküle, auch unter Beteiligung von Vesikeln, bei gleichzeitiger Ausnutzung von pH-abhängigen Reaktionen einen hochselektiven Stofftransport bei zugleich kompakter Dimensionierung und hoher Oberfläche.³³ Sie sind hochangepasst an ihre Umgebung, jedoch stellen ihre Eigenschaften einen noch nicht erreichten Benchmark dar. Die hier relevanten synthetischen Membranen sind teils robuster und können wiederum nach anorganischem oder organischem Membranmaterial ihrer Matrix differenziert werden. Keramik,-Glas oder Metallmembranen zeichnen sich durch ihre mechanisch-thermische Stabilität aus, jedoch sind diese starr und mit tendenziell hohen Herstellungskosten verbunden.³⁴ Seit dem ersten Einsatz 1861 von Polymermembranen zur Dialyse hat diese Membranklasse mit unterschiedlichsten Polymeren wie z.B. Celluloseacetat (CA), Polyethersulfon (PES), Polypropylen (PP), Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyacrylnitril (PAN) einen festen Platz gefunden und zeichnet sich besonders durch ihre immer günstigeren Herstellungskosten aus.³⁵ Membranen aus Blockcopolymeren (BCP) bilden dabei ein jüngeres Feld, doch die rasant gestiegene Zahl an Publikationen in diesem Bereich spiegelt das enorme Interesse sowie deren Potential wieder. Die Anwendung, insbesondere die dabei nötige chemische, thermische und mechanische Beständigkeit und die Eignung für ihre Trennaufgabe, entscheidet jedoch letztlich über die Auswahl des Membranmaterials.³⁰

Sie werden als Flachmembranen oder rohrförmige Hohlfaser hergestellt, wobei in der Anwendung häufig eine genaue Prüfung darüber entscheidet, welche dieser Geometrien in der Summe die besseren Eigenschaften mitbringt.³⁶ Im Membranquerschnitt kann eine symmetrische Morphologie vorliegen, welche sich über den gesamten Querschnitt mit Schichtdicken im Bereich von 10-500 μm einheitlich zeigt oder eine sich von der Oberfläche in die Unterstruktur hinein ändernde asymmetrische Struktur - beispielsweise eine dichte Oberfläche, die in eine immer offenporigere Unterstruktur übergeht.³⁷

Im Falle der asymmetrischen Membranen ist die obere trennaktive Schicht sehr dünn im Bereich $<500\text{ nm}$ und die Dicke der Unterstruktur entscheidet letztlich vor allem über die Druckstabilität der gesamten Membran.³⁰ Flachmembranen werden oft von einem weiteren porösen Trägermaterial wie z.B. einem Vlies aus Polyester (PE) gestützt. Eine Membran welche aus mehreren Materialien bzw. Polymeren aufgebaut ist zählt zu den Kompositmembranen. Sie kann aus zwei oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Zum Teil ist die für die Trennung nötige trennaktive Schicht so dünn, dass sie durch einen schichtartigen Aufbau in mehreren unterschiedliche Polymerschichten eingebettet ist, um sie oberseitig und unterseits zu schützen und die nötige Druckstabilität zu gewährleisten.

Prinzipiell wird bei angelegter Triebkraft im Membranprozess das zu trennende Stoffgemisch (Feed) entlang einer Membranoberfläche geführt und dabei in einen Stoffstrom aufgeteilt, der die Membran passiert (Permeat), und einen weiteren, der durch die Membran zurückgehalten wird (Retentat) (Abb. 2.3).



Abb. 2.3. Schematische Darstellung des allgemeinen Ablaufs einer Filtration durch eine Membran. Hier im sogenannten Cross-Flow durch eine dichte Membran (links) bzw. durch eine poröse Membran (rechts). Die nötige Triebkraft ist ein Druck-, Konzentrations- oder Temperaturunterschied oder ein elektrisches Potential.

2.1.1.2 Hydrophilie bzw. Hydrophobie

Das Membranmaterial entscheidet über den hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter einer Membran. Während Celluloseacetat (CA) durch seine OH-Gruppen von äußerst hydrophilem Charakter ist und solche Membranen meist gute Flüsse und gute Anti-

Fouling-Eigenschaften zeigen, sind sie auch anfällig für eine biologische Zersetzung im Dauereinsatz. Polypropylen (PP) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) sind als Membranmatrix hingegen sehr stabil gegenüber aggressiven chemischen Reinigern, jedoch durch ihren stark hydrophoben Charakter eingeschränkt, da Wasser im Bereich der Ultrafiltration bei geringeren Drücken nur schwer in die Poren eindringen kann. Membranen aus Polyethersulfon sind über ein weites Spektrum pH-stabil und weniger stark hydrophob.³⁸ Die Hydrophilie spielt insbesondere bei den Antifouling-Eigenschaften einer Membran eine Rolle.

2.1.1.3 Transport und Widerstände von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen

Der Transport von Stoffen durch eine poröse Mikro- bzw. Ultrafiltrationsmembran kann in einer modelhaften Vorstellung als eine Schar von Zylindern angenommen werden, welche mit einer parallelen Anordnung laminar von einem Fluid durchströmt werden. In einem solchen Fall kann der Transport durch die Membran gemäß Hagen-Poiseuille mittels *Gl. 2.1* beschrieben werden.³⁰

$$J_p = \frac{d_p^2 \cdot \varepsilon}{32 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{\Delta p_{TMP}}{d_l} \quad \text{Gl. 2.1}$$

| | | |
|------------------|---|--|
| J_p | = | Permeatfluss der Membran [$\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$] |
| d_p | = | Durchmesser der kapillarförmigen Pore [m] |
| Δp_{TMP} | = | Druckdifferenz [$\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$] |
| d_l | = | Dicke der porösen Schicht [m] |
| τ | = | Formfaktor [-] |
| η | = | dynamische Viskosität des Fluids [$\text{kg m}^{-1}\text{h}^{-1}$] |
| ε | = | Volumenanteil der Poren [-] |

Reale Membranen entsprechen häufig eher einem komplexen Netzwerk amorpher Hohlräume. Vereinfacht kann dies als ein Haufen von dicht gepackten Kugeln verstanden werden. Die Berechnung des Flusses J_p durch einen solchen Kugelhaufen beschreibt die Carman-Kozeny-Gleichung.³⁰

$$J_p = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot \eta \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S_V^2 \cdot d_l} \cdot p_{TMP} \quad \text{Gl. 2.2}$$

| | | |
|-------|---|--|
| S_V | = | volumenbezogene spezifische Oberfläche [1/m] |
| K | = | Carman-Kozeny-Konstante |

Beide Gleichungen (*Gl. 2.1* und *Gl. 2.2*) sind Modellvorstellungen und entsprechen einer Form der Darcy-Gleichung. Durch Zusammenfassung der Konstanten zu einem

Gesamtwiderstand R_m der Membran wird die Proportionalität von Transmembrandruck Δp_{TMP} und Membranwiderstand R_m deutlich (Gl. 2.3).

$$J_p = \frac{p_{TMP}}{\eta \cdot R_m} \quad \text{Gl. 2.3}$$

R_m = Membranwiderstand [1/m]

Für den Transport durch eine Membran ohne Zurückhaltung von Stoffen wäre diese Gleichung hinreichend, jedoch treten im Filtrationsprozess zusätzliche Widerstände auf (siehe 2.1.1.4).

Der Stofftransport in dichten Membranen z.B. zur Gasseparation bzw. Umkehrosmose folgt hingegen einem Lösungs-Diffusions-Modell. Dabei wird die Löslichkeit der permeierenden Moleküle im Membranmaterial selbst betrachtet. Eine Trennung erfolgt, da sich einzelne Komponenten besser im Polymer lösen oder besser durch dieses hindurch diffundieren, im Vergleich zu anderen die schlechter oder gar nicht lösbar sind oder einen geringeren Diffusionskoeffizienten besitzen.

2.1.1.4 Konzentrationspolarisation

Das Phänomen der Konzentrationspolarisation (CP) beschreibt einen zusätzlichen Widerstand R_c für den Fluss J_p durch eine Membran. Dabei steigt die Konzentration von zurückgehaltenen Stoffen zwischen der freien Flüssigphase und der Membranoberfläche deutlich an (Abb. 2.4). Damit sinkt in diesem Bereich die Konzentration an Lösemittel bzw. permeierenden Stoffen. Durch den so aufgebauten Konzentrationsgradienten wird ein diffusiver Rücktransport der zurückgehaltenen Stoffe von der Membran ins Feed initiiert. In der im Grenzbereich zur Membranoberfläche laminar verlaufenden Überströmung der Membranoberfläche erfolgt der Rücktransport in den freien Flüssigkeitsstrom rein über Diffusion quer zur Hauptströmungsrichtung.

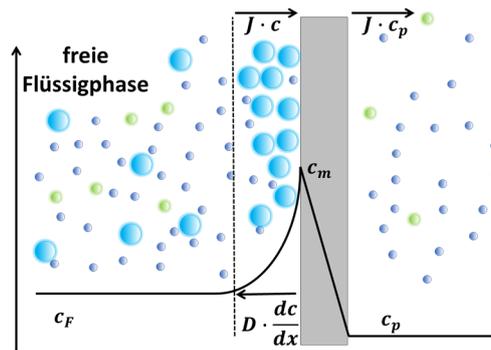


Abb. 2.4. Schematische Beschreibung der Konzentrationspolarisation. Während das Permeat eine geringere Konzentration einer Stoffkomponente i (c_p) gegenüber dessen Konzentration im Feed (c_F) aufweist, kommt es bedingt durch die Konzentrationserhöhung (c_m) nahe der Membranoberfläche zu einer Konzentrationserhöhung, wodurch ein diffusiver Stoffrücktransport initiiert wird.

Die Triebkraft einer permeierenden Komponente wird somit herabgesetzt, da der Konzentrationsunterschied zwischen Membranober- und Rückseite herabgesetzt ist. Somit nimmt auch der Fluss J_p ab.

Ein weiterer negativer Aspekt ist die resultierende Triebkrafteherhöhung der zurückgehaltenen Komponenten in Richtung Permeat, was in der Folge mit einer schlechteren Trennwirkung verbunden sein kann. Konzentrationspolarisation stellt einen zusätzlichen Transportwiderstand R_c zum Membranwiderstand R_m selbst dar und wird entsprechend bei der Flussberechnung J_p (Gl. 2.3) berücksichtigt und hinzuaddiert (Gl. 2.4).³⁵

$$J_p = \frac{p_{TMP}}{\eta \cdot (R_m + R_c)} \quad \text{Gl. 2.4}$$

R_c = Konzentrationspolarisationswiderstand [1/m]

Konzentrationspolarisation begünstigt weiterhin das Auftreten eines weiteren Widerstandes durch Fouling R_F , wobei die Konzentrationspolarisation selbst nicht dem Fouling zugerechnet wird (siehe 2.1.1.5).

2.1.1.5 Fouling bei Ultra- bzw. Mikrofiltrationsmembranen

Als Fouling werden Ablagerungen von nicht gelöster Substanz an den Porenöffnungen der Membranoberfläche oder auch in den Poren selbst bezeichnet. Diese führen in der Folge zu einem zusätzlichen Widerstand R_F und zu einem Leistungsabfall der Membran.³¹ Fouling ist ein zentrales Problem von Membrananlagen für die Anwendung in der Flüssigphase, denn der zusätzliche Transportwiderstand R_F zieht einen Abfall des Permeatflusses J_p nach sich und mindert somit die Leistung des Prozesses. Ein Entgegenwirken durch Erhöhung des Transmembrandrucks Δp_{TMP} führt zu steigenden

Energiekosten und ist außerdem nur bedingt bis zur physikalischen Deformation bzw. bis zum Bersten der Membran möglich. In der Folge müssen Reinigungsintervalle eingeführt werden, die mit einer Prozessunterbrechung und dem Einsatz aggressiver Chemikalien einhergehen.

Der durch Fouling bedingte Verlust an Porosität schmälert den Membrandurchfluss über unterschiedliche Mechanismen (Abb. 2.5).

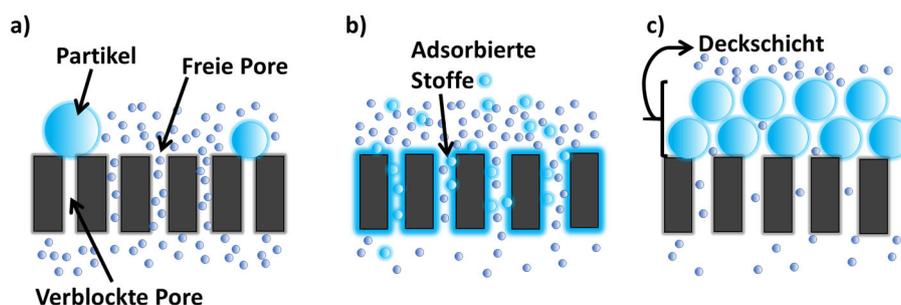


Abb. 2.5. Schematische Darstellung von Membran-Fouling durch a) Porenverblockung, b) Porenverengung bzw. adsorbierte Stoffe und c) Deckschichtbildung.

Wird die Zahl der aktiv zugänglichen Poren vermindert, indem sich Partikel mit einem größeren Durchmesser als die Poren selbst vor diese legen und sie somit unzugänglich machen, wird von einer Porenverblockung gesprochen (a). Der Durchfluss kann aber auch bereits verringert werden, indem die Poren zwar noch offen sind, jedoch durch Stoffe welche an den Porenwänden adsorbieren verengt wurden, bis diese Verengungen schließlich auch zu einer Verblockung führen (b). Der Aufbau einer Deckschicht als Folge von Konzentrationspolarisation kann ebenfalls einen Transportwiderstand darstellen (c).³⁸ Als Fouling wird bei letzterem jedoch nur die Deckschicht gezählt, nicht jedoch der Effekt der Konzentrationspolarisation selbst, denn dieser verschwindet, sobald die Filtration beendet wird, während die Deckschicht bleibt.

Kritisch wird Fouling, wenn es sich weder durch hydraulische noch durch chemische Reinigungsschritte als reversibles Fouling R_{F-rev} entfernen lässt und als irreversibles Fouling R_{F-irr} dauerhaft die Membranperformance schmälert. Zum Membranwiderstand R_M selbst und dem Konzentrationspolarisationswiderstand R_C , kommen also noch die Transportwiderstände durch reversibles Fouling R_{F-rev} und irreversibles R_{F-irr} hinzu, die den Fluss J_p der Membran schmälern (Gl. 2.5).

$$J_p = \frac{P_{TMP}}{\eta \cdot (R_m + R_c + R_{F-irr} + R_{F-rev})} \quad \text{Gl. 2.5}$$

| | | |
|-------------|---|--|
| R_c | = | Konzentrationspolarisationswiderstand [1/m] |
| R_{F-irr} | = | Widerstand durch irreversibles Fouling [1/m] |
| R_{F-rev} | = | Widerstand durch reversibles Fouling [1/m] |

Die Zusammensetzung von Fouling kann z.B. nach anorganischem und organischem oder nach kolloidalem bzw. Biofouling unterschieden werden.³⁸

Die Vermeidung von Fouling ist ein zentrales Anliegen in der Membranentwicklung, insbesondere für deren Lebenserwartung im Dauerbetrieb. Z.B. kann durch eine stoffliche Modifizierung der Membranmatrix selbst, etwa durch Zugabe hydrophiler Triblockcopolymer³⁹ die Hydrophilie erhöht werden. Des Weiteren durch Postmodifikationen an der Oberfläche oder auch durch die Beimischung von Additiven wie z.B. Microgelen. Ebenso kann eine gezielte Veränderung der Membrantopologie genutzt werden um die Membraneigenschaften wesentlich beeinflussen.⁴⁰ Ebenso ist eine Erhöhung von Scherkräften durch eine optimierte fluiddynamische Strömungsführung möglich oder z.B. durch eine gepulste Strömung. Eine Übersicht aktueller Reviews zu diesem Thema zeigen CHANG et al.⁴¹

2.1.1.6 Membranen im Dead-End bzw. Cross-Flow

Membranen lassen sich prinzipiell auf zwei unterschiedliche Weisen betreiben. Je nach Zuführungsart des Feedstroms zur bzw. entlang der Membranoberfläche ist der Dead-End- und Cross-Flow Betrieb von Flach- und Hohlfasermembranen zu unterscheiden (Abb. 2.6).

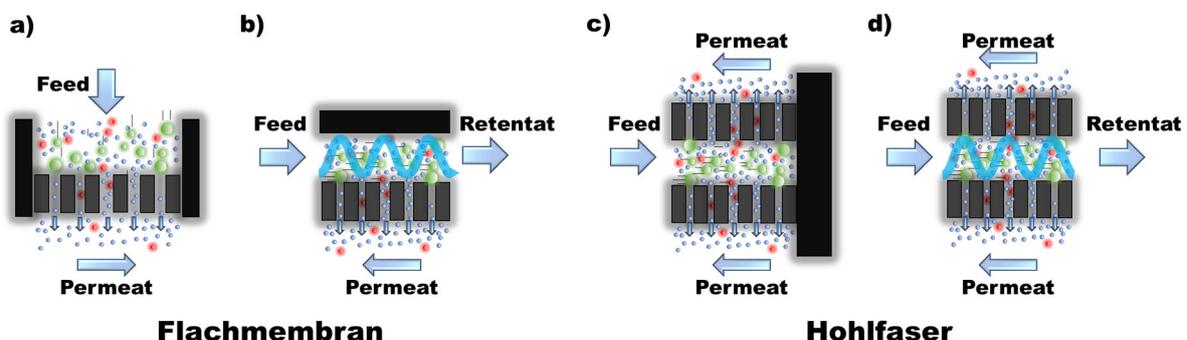


Abb. 2.6. Schematische Darstellung einer Flachmembran (a, b) bzw. Hohlfasermembran (c, d) im Dead-End-Betrieb (a, c) bzw. Cross-Flow-Betrieb (b, d).

2.1.1.6.1 Dead-End

Im Dead-End-Betrieb (Abb. 2.6 a,c) wird ein Feed-Strom vollständig durch die Membran hindurch gedrückt, unter selektiver Rückhaltung einzelner Komponenten. Die Ausbeute ist im Dead-End-Betrieb daher hoch. Die zurückgehaltenen Stoffe bilden dabei mit fortschreitender Filtrationsdauer den heranwachsenden Filterkuchen.³⁴

Dadurch erhöht sich auch zunehmend der Filtrationswiderstand, so dass der Druck feedseitig permanent erhöht werden muss, um den Permeatfluss aufrecht zu erhalten. In begrenztem Maße gelingt dies, bis schließlich eine weitere Druckerhöhung die physikalische Integrität der Membran destabilisiert und die Membran unter dem Druck kompaktiert oder gar reißt. Für einen kontinuierlichen Prozess ist daher ein intervallartiges Reinigen und Freispülen der Membran notwendig, welches z.B. durch eine kurzzeitige Rückspülung durch Druckumkehr realisiert werden kann, wodurch der Filterkuchen im Idealfall vollständig entfernt wird.³⁰

Die nötige Energie zur Druckerzeugung wird im Dead-End-Betrieb nahezu vollständig dem Filtrationsprozess zugeführt, wodurch diese Betriebsweise besonders für Anwendungen geeignet ist, bei denen über einen langen Zeitraum der Permeatfluss J_p ohne Druckerhöhung stabil bleibt, also beispielsweise für gering konzentrierte Lösungen. Sind häufige Wartungsintervalle nötig, welche oft auch mit dem Einsatz aggressiver Chemikalien einhergehen, so überwiegen diese Zusatzkosten schließlich und es bietet sich alternativ ein Cross-Flow-Betrieb an.

2.1.1.6.2 Cross-Flow

Eine populäre Möglichkeit zur Minimierung der bereits erwähnten Widerstände durch Konzentrationspolarisation (2.1.1.4) und Fouling (2.1.1.5), ist eine turbulente Tangentialüberströmung der Membranoberfläche im Cross-Flow-Betrieb (Abb. 2.6 a, b). Das Feed wird dabei nur teilweise durch die Membran gedrückt. Der andere Teil verlässt den Prozess wieder als Retentat, ohne dabei die Membran zu passieren. Das Retentat ist dabei mit zurückgehaltenen Stoffen des ursprünglichen Feed angereichert. Bei hinreichender Durchströmungsgeschwindigkeit ($Re > 2300$) geht das parallel zur Membranoberfläche verlaufende laminare Strömungsprofil der Kernströmung in ein turbulentes über, während die laminare Strömung dicht an der Membranoberfläche erhalten bleibt. Die Scherkräfte sind in der Kernströmung somit deutlich erhöht. Die an der Membranoberfläche auftretende Polarisationskonzentration und Deckschichtbildung durch Fouling wird im Cross-Flow stark minimiert. Dies vergrößert nötige Reinigungsintervalle.³⁴

Im Gegensatz zum Dead-End-Betrieb muss im Cross-Flow Betrieb ein wesentlicher Teil der Energie für die Aufrechterhaltung der Membranüberströmung aufgebracht werden statt für den Filtrationsprozess selbst. Der Dead-End-Betrieb behält dadurch je nach Anwendung seine Berechtigung.

2.1.1.7 Rückhaltung und Trenngrenze

Eine wesentliche Eigenschaft und Kenngröße einer Membran ist ihr Vermögen eine Stoffkomponente aus dem Feed zurückzuhalten, was in der Praxis nicht immer vollständig gelingt. Eine Aussage über das Rückhaltevermögen wird durch den Vergleich der Konzentration einer Komponente i im Feed gegenüber deren Konzentration im Permeat möglich, dessen Zusammenhang in Gl. 2.6 beschrieben wird³⁵:

$$R_i = \left(1 - \frac{c_{p,i}}{c_{f,i}}\right) \cdot 100 \quad \text{Gl. 2.6}$$

| | | |
|-----------|---|--|
| R_i | = | Rückhaltung der Komponente i [%] |
| $c_{f,i}$ | = | Konzentration der Komponente i im Feed [mg/L] |
| $c_{p,i}$ | = | Konzentration der Komponente i im Permeat [mg/L] |

Als Charakteristikum von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen wird häufig deren Trenngrenze bzw. Molekulargewichtsgrenze (MWCO; engl. *Molecular-weight cut-off*) angegeben. Diese ist erreicht, sobald 90 % eines Stoffes mit einem bestimmten Molekulargewicht zurückgehalten werden.⁴² Der MWCO berücksichtigt dabei lediglich das Molekulargewicht der zurückzuhaltenden Stoffe und enthält keinerlei Informationen über z.B. die Form oder Ladung der Stoffe. Proteine z.B. sind durch Faltungen teils sehr kompakt im Vergleich zu Polysacchariden oder ein Polymermolekül mit gleicher Zahl derselben Repetiereinheiten kann eine kompakte sternenförmige Struktur aufweisen oder eine lange Kette darstellen. Der pH-Wert und die Ionenstärke im Feed haben ebenfalls Einfluss auf die Membran selbst und auch auf Proteine.⁴³

2.1.2 Blockcopolymere

Organische Makromoleküle bilden das Fundament unseres Lebens. Durch die Verknüpfung von Monomeren entstehen Polymere, welche aus sich vielfach wiederholenden konstitutionellen Repetiereinheiten bestehen. Die Natur hat die Synthese dieser Stoffe perfektioniert und bringt exakt maßgeschneiderte Biopolymere wie z.B. Proteine, Polysaccharide oder Desoxyribonucleinsäure (DNA) hervor. Aber auch synthetische Polymere wie z.B. Polyethylen, Polypropylen (PP) oder Polystyrol (PS) prägen inzwischen unser tägliches Leben.

Eine gesteuerte Anordnung der Moleküle, ihrer sequenziellen Abfolge, der Molmasse und Molmassenverteilung, zusammen mit einer kontrollierten Konfiguration bzw. Taktizität bestimmt über die Eigenschaften des Polymers. Durch Variation dieser Parameter kann ein gezielter Zugang zu immer neuen Materialien realisiert werden.

Im Gegensatz zu Homopolymeren, welche lediglich aus einem einzigen Monomer aufgebaut sind, bestehen Copolymere aus zwei oder mehr unterschiedlichen Monomeren, welche entlang einer Polymerkette z.B. rein statistisch verteilt, mit einer zu einer Seite hin steigenden Konzentration oder alternierend im Wechsel angeordnet sein können. Als Blockcopolymer (Abb. 2.7) werden solche mit einer Anordnung bezeichnet, bei der das Copolymer aus zwei oder mehr Polymerblöcken aufgebaut ist, die kovalent gebunden sind.⁴⁴ Einen amphiphilen Charakter erhalten diese durch ein teilweise stark unterschiedliches Löslichkeitsverhalten der Blöcke.



Abb. 2.7. Blockcopolymere (hier: lineares, Diblockcopolymer). Gleiche Repetiereinheiten sind über kovalente Bindungen miteinander verknüpft und bilden einen Block, welcher ebenfalls kovalent mit einem weiteren Block aus andersartigen Repetiereinheiten verknüpft ist. Die Eigenschaften von Block A und B können stark unterschiedlich sein und verleihen dem BCP einen amphiphilen Charakter.

Dieser verleiht den Blockcopolymeren ihre intrinsische Eigenschaft zur Selbstorganisation, was auf dem Sektor der Nanotechnologien genutzt wird, um einzigartige Strukturen hervorzubringen. Die wachsende Zahl der Publikationen in diesem Bereich belegt die Innovationskraft, welche von dieser Stoffklasse, mit erzeugten Strukturen im Bereich von ca. 10-100 nm ausgeht.

2.1.2.1.1 Anionische Polymerisation

Blockcopolymere lassen sich z.B. über eine sequenzielle Polymerisation der Monomere zunächst zu ihren Homopolymeren und anschließender Verknüpfung erzielen oder auch über eine radikalische Polymerisation, ebenso durch eine kationische oder anionische Polymerisation. Letztere sind aufgrund der schwierigeren Reaktionsbedingungen unter Luftfeuchtigkeits-Sauerstoffausschluss in der Technik zwar generell weniger populär, jedoch zeichnen sich diese besonders durch eine enge Molmassenverteilung aus.

Die Synthese von Blockcopolymeren mit einer solch geringen Polydispersität, wie z.B. das in dieser Arbeit verwendete PS-*b*-P4VP, gelingt über eine anionische Polymerisation. Diese wurde erstmals von SZWARC im Jahre 1956 beschrieben.⁴⁵

Die Zugabe eines Initiators startet die Polymerkettenreaktion. Diese sind in der Regel Lewis-Basen (Elektronenpaardonator) wie z.B. organometallische Verbindungen. Jedes Initiatormolekül erzeugt genau eine aktive Polymerkette und bindet sich jeweils nukleophil an ein erstes Monomer, welches nun in Serie mit jeweils einem Monomer

weiterreagiert usw. Da Mengen zugesetzten Initiators und Monomers M_0 zu Reaktionsbeginn bekannt sind, lässt sich mit dem Umsatz u unter der Annahme von gleich schnellem Kettenwachstum der mittlere Polymerisationsgrad \bar{N} berechnen (Gl. 2.7).

$$\bar{N} = \frac{M_0}{I_0} \cdot u \quad \text{Gl. 2.7}$$

Die „lebenden Ketten“ können nun durch Zugabe eines anderen Monomers zur Reaktionslösung mit diesen weiterreagieren, so dass ein zweiter Block sich weiter aufbauend an den ersten anschließt. Die Reaktion wird durch Zugabe von z.B. Methanol oder Säurechloriden terminiert.

Der Dispersitätsindex \mathcal{D} lässt sich aus dem Verhältnis vom Massenmittel der Molmasse \overline{M}_w zum Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n bestimmen (Gl. 2.8).

$$\mathcal{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{1}{N} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Da es unter inerten Bedingungen nur zu wenigen Abbruchreaktionen kommt und die Anzahl der wachsenden Ketten somit nahezu konstant ist, erhält man durch die anionische Polymerisation eine enge Molmassenverteilung der einzelnen Polymerketten gemäß einer Poisson-Verteilung. Andere Polymerisationstypen folgen eher einer breiteren Schulz-Flory-Verteilung.

2.1.2.1.2 Verhalten von Homopolymermischungen; Flory-Huggins-Theorie

Für ein Verständnis der Mikrophasenseparation von linearen Blockcopolymeren, soll vorangehend ein theoretischer Einblick in die physikalischen Prozessabläufe beim Mischen zweier Homopolymere in Schmelze bzw. des Lösens eines Homopolymers in einem geeigneten Lösemittel gegeben werden.

Die Mischbarkeit zweier Stoffe ist abhängig von den thermodynamischen Gegebenheiten. Ist gemäß Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 2.9) die freie Mischungsenthalpie $\Delta G_{mix} < 0$, so sind die Komponenten A und B miteinander mischbar, während sie sich entmischen, sobald diese > 0 wird. Die Gleichung setzt sich aus einem Term der Mischungsentropie ΔS_{mix} und der Mischungsenthalpie ΔH_{mix} zusammen.

$$\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix} + \Delta H_{mix} \quad \text{Gl. 2.9}$$

In einem Modell nehmen FLORY und HUGGINS eine vereinfachte dreidimensionale Aufteilung des Raums einer Mischung in regelmäßige Gittersegmente vor, bei der für den Fall von Polymerlösungen jede Gitterposition entweder durch ein Polymersegment bzw. Wiederholungseinheit oder durch ein Lösemittelmolekül besetzt ist; im Falle von Polymermischungen tritt an die Stelle des Lösemittels ein zweites Polymer B (Abb. 2.8).^{46, 47}

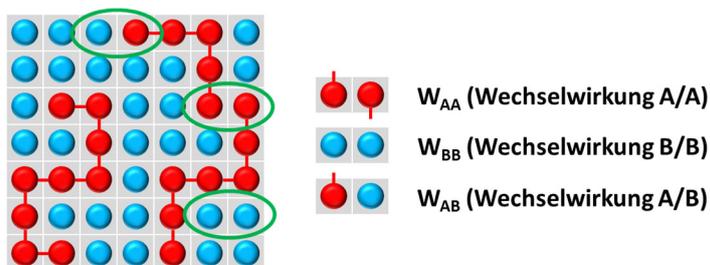


Abb. 2.8. Flory-Huggins-Modell. Die Wechselwirkungen (W_{ij}) innerhalb einer Polymerlösung können im dreidimensionalen Raum nach Polymer/Polymer- (W_{AA}), Polymer/Lösemittel- (W_{AB}) und Lösemittel/Lösemittel-Wechselwirkung (W_{BB}) unterschieden werden.

Die Mischungsentropie ΔS_{mix} beschreibt den Entropiegewinn beim Mischen, wobei diese im Wesentlichen durch den Polymerisationsgrad $N_{A,B}$ der Komponenten A und B und deren Volumenanteile $\Phi_{A,B}$ bestimmt wird (Gl. 2.10).

$$\Delta S_{mix} = -R \left[\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B \right] \quad \text{Gl. 2.10}$$

Das Mischen zweier Komponenten erhöht die Entropie in jedem Fall, so dass dieser Beitrag stets positiv ist.

In einem Polymer/Lösemittelsystem besitzt das Lösemittel dabei in der Regel einen Polymerisationsgrad von $N=1$ und besetzt genau einen Gitterplatz, während das Polymer einen höheren Polymerisationsgrad aufweist und somit eine Vielzahl an Segmenten besetzt. Wird das verhältnismäßig kleine Lösemittel durch ein weiteres höhermolekulares Polymer substituiert, so wird die Zahl der möglichen Anordnungsmöglichkeiten im nun vorliegenden Polymer_A/Polymer_B-Blend im Vergleich zu denen des niedermolekularen Lösemittels stark verringert, wodurch ΔS_{mix} (Gl. 2.10) abnimmt und den enthalpischen Term nicht mehr ausgleichen kann. Es kommt zur Entmischung der Mischung.

ΔH_{mix} (Gl. 2.11) berücksichtigt im Besonderen durch den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$ die Wechselwirkungen W_{ij} zwischen den unterschiedlichen Segmenten, welche nach Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Komponenten Polymer/Polymer (W_{PP}) bzw. Lösemittel/Lösemittel (W_{LL}) und nach ungleichartigen zwischen Polymer/Lösemittel (W_{PL}) differenziert werden.

$$\Delta H_{mix} = RT\phi_A\phi_B\chi_{A,B} \quad \text{Gl. 2.11}$$

Überwiegen die Wechselwirkungen W_{ij} gleichartiger Segmente (W_{PP} , W_{LL}) so wird $\chi_{A,B}$ und damit auch $\Delta H_{mix} > 0$, woraus ein großes ΔG_{mix} (Gl. 2.9) resultiert, was zur Entmischung führt, sobald letzteres positiv wird. Dem wirken die Wechselwirkungen ungleicher Segmente (W_{PL}) entgegen, so dass schließlich $\Delta H_{mix} < 0$ wird und dies eine Mischbarkeit der Komponenten begünstigt. Die Summe dieser Wechselwirkungen werden im temperaturabhängigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$ zusammengefasst. ΔH_{mix} ist außerdem abhängig von den Volumenanteilen $\phi_{A,B}$ der Komponenten und der Temperatur. Auf eine gute Mischbarkeit der Komponenten deutet somit zusammengefasst ein negativer Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$ hin und umgekehrt auf eine Inkompatibilität der Polymere mit daraus resultierender Entmischung für den Fall das dieser positiv wird (Gl. 2.12)

$$\chi_{A,B} = \frac{z}{k_B T} \left[W_{A,B} - \frac{W_{A,A} + W_{B,B}}{2} \right] \quad \text{Gl. 2.12}$$

k_B : Boltzmann-Konstante

z : Zahl der nächsten Nachbarn (6 im dreidimensionalen Gitter)

Das Gittermodell berücksichtigt somit die unterschiedlichen Volumenanteile $\phi_{A,B}$ der Komponenten und deren Polymerisationsgrad $N_{A,B}$, woraus sich nach Einsetzen des entropischen Terms ΔS_{mix} (Gl. 2.10) und des enthalpischen Terms ΔH_{mix} (Gl. 2.11) in Gl. 2.9, die FLORY-HUGGINS-Gleichung (Gl. 2.13) ergibt, welche zur Abschätzung der Mischbarkeit von Mischungen herangezogen werden kann.

$$\Delta G_{mix} = RT \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right] + RT\phi_A\phi_B\chi_{A,B} \quad \text{Gl. 2.13}$$

R : allgemeine Gaskonstante

$\phi_{A,B}$: Volumenanteil von Komponente A bzw. B

$N_{A,B}$: Polymerisationsgrad von A bzw. B

$\chi_{A,B}$: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Die Summe aller Einzelvolumina führt zum Gesamtvolumen, unter der Annahme einer idealen Lösung und dass die Monomere und die Lösemittelmoleküle dieselbe Größe aufweisen. Der Polymerisationsgrad N eines Lösemittels beträgt eins. Jede Polymerkette besteht aus N_P Kettengliedern. Die Volumenbrüche ϕ lassen sich aus der Molzahl n und dem Polymerisationsgrad N bestimmen:

$$\phi_A = \frac{n_A N_A}{n_A N_A + n_B N_B} \quad \text{Gl. 2.14}$$

$$\phi_B = \frac{n_B N_B}{n_A N_A + n_B N_B} \quad \text{Gl. 2.15}$$

Aus der Flory-Huggins-Theorie geht auch hervor, dass $\chi \propto \frac{1}{T}$ (Gl. 2.12) ist, woraus ersichtlich wird, dass sich die Löslichkeit von Polymerlösungen in kleinen Temperaturbereichen teils drastisch verändern kann.

Die Flory-Huggins-Theorie vernachlässigt jedoch Dipolwechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen.

2.1.2.1.3 Mikrophasenseparation von linearen Blockcopolymeren

Ausgehend von den Monomeren nimmt die Löslichkeit von Homopolymeren in einem geeigneten Lösemittel mit wachsendem Polymerisationsgrad immer weiter ab. Das Lösemittel selbst und der Temperaturbereich entscheiden dabei über die Löslichkeit. Sobald ΔG_{mix} dabei positive Werte annimmt, kommt es zur Entmischung der Komponenten mit Makrophasen $>1 \mu\text{m}$.⁴⁸

Die unterschiedlichen Blöcke linearer Blockcopolymere sind kovalent miteinander verknüpft, so dass eine makroskopische Separation unterbunden wird. Es kommt dennoch zu einer Entmischung auf mikroskopischer Ebene, der sogenannten Mikrophasenseparation, bei der nanostrukturierte periodische Mikrodomänen entstehen.

Die Polymerketten nehmen dabei eine Raumorientierung ein, die dem „Gleiches-zu-Gleichem“-Prinzip gerecht wird, so dass die Wechselwirkungen zwischen ungleichen bzw. inkompatiblen Blöcken minimiert werden.

MATSEN und BATES untersuchten den Übergang eines symmetrischen Diblockcopolymeren, also eines Blockcopolymeren mit ähnlichen Blockgrößen, unter Verwendung der Self-Consistent Field Theorie (SCFT) vom ungeordneten Zustand in geordnete Zustände (order-disorder-transition; ODT).⁴⁹ Im ungeordneten Zustand (U) überwiegen noch die entropischen die enthalpischen Effekte, so dass $\Delta G_{mix} < 0$ (Gl. 2.9) ist und keine Phasenseparation beobachtet wird (Abb. 2.9).⁴⁸

Wird die freie Mischungsenthalpie ΔG_{mix} positiv, kommt es zur Mikrophasenseparation. Der Übergang vom ungeordneten in den geordneten Zustand ist in Abhängigkeit vom Volumenanteil $\phi_{A,B}$ und dem Grad der Entmischung ($\chi_{A,B}N$) zu betrachten, wobei

letzteres das Produkt aus dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$ und dem Polymerisationsgrad N ist. Dieser liegt für ein symmetrisches BCP mit gleichen Volumenanteil von $\phi_{A,B}=0,5$ bei $\chi_{A,B}N=10,5$ und führt zur Ausbildung von geordneten lamellaren Strukturen (vgl. Abb. 2.9). Ist der Volumenanteil von $\phi_{A,B} \neq 0,5$ und das BCP somit asymmetrisch können weitere Morphologien eingenommen werden. Nach Durchlaufen von Ordnung/Unordnung-Übergängen bzw. Ordnung/Ordnung-Übergängen nimmt das BCP somit im Gleichgewichtszustand die Struktur von Lamellen, Zylindern, Sphären oder Gyroiden ein bzw. mit einem Überschreiten des Volumenanteils von 0,5 auch eine jeweils inverse Geometrie.⁴⁹ Im Falle von asymmetrischen Blockcopolymeren bilden sich somit in einer Matrix (Majoritätsphase) kleinere disperse Phasen (Minoritätsphase).

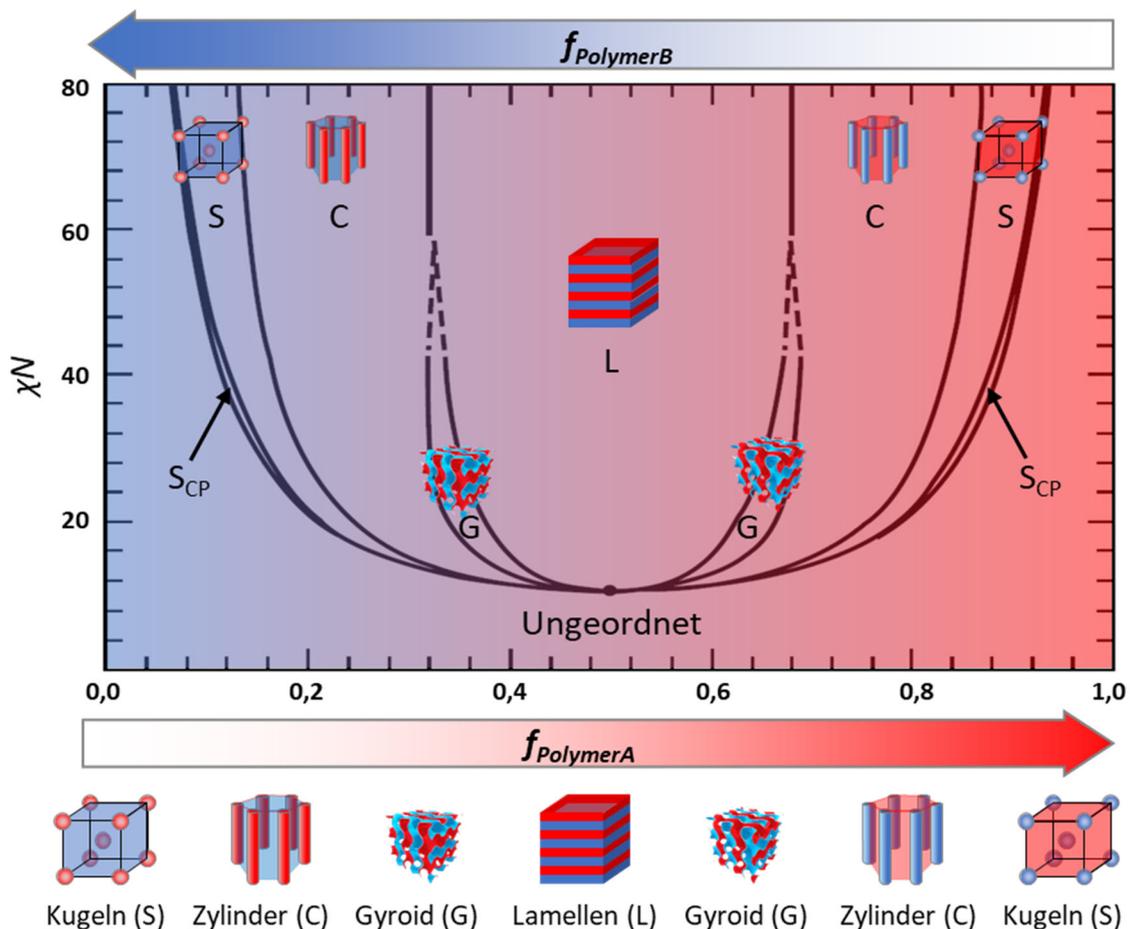


Abb. 2.9. Mikrophasenseparation. Theoretisches Phasendiagramm nach Matsen und Bates für ein geschmolzenes, symmetrisches Diblockcopolymer nach dem Grad der Entmischung $\chi_{A,B}N$ in Abhängigkeit vom Volumenanteil ϕ_A und der Darstellung der dreidimensionalen Strukturen: Kugeln-dicht gepackt (S_{CP}), Kugeln-kubisch-raumzentriert gepackt (S), hexagonale Zylinder (C), Gyroid (G), Lamellen (L), neben der ungeordneten Phase (U).

Neben dem ungeordneten Zustand, erfolgt eine Unterscheidung der geordneten Phasen in drei Bereiche wie folgt.^{49, 50}

- | | | |
|--|----------------------------|------------------------|
| 1. Weak Segregation Limit (WSL): | $10 > \chi_{A,B}N \sim 15$ | $DS \propto N^{0,994}$ |
| 2. Intermediate Segregation Limit (ISL): | $15 > \chi_{A,B}N < 60$ | $DS \propto N^{0,8}$ |
| 3. Strong Segregation Limit (SSL): | $\chi_{A,B}N > 100$ | $DS \propto N^{2/3}$ |
| • Ungeordneter Zustand (U) | $\chi_{A,B}N$ | $DS \propto N^{0,5}$ |

Ungeordneter Zustand (U): Ist $\chi_{A,B}N \ll 10,5$, liegt das System als ungeordnete homogen-isotropische Schmelze vor, in der entropische Effekte dominieren. Mit Überschreiten $\chi_{A,B}N = 10,5$ stellt sich zunächst ein sinusförmig alternierender Konzentrationsverlauf senkrecht zur Phasengrenzfläche mit geringer Amplitude ein (WSL). Die Phasen sind noch nicht scharf voneinander getrennt und es kommt noch zu einer lokalen Durchmischung an den Grenzflächen. Mit steigender Inkompatibilität der Komponenten nimmt die Schärfe der Phasengrenzen zu (ISL), bis diese schließlich scharf voneinander abgegrenzt sind und die Mikrodomänen keine Durchmischung mehr zeigen.

Weak Segregation Limit (WSL): Unter Verwendung der Landau-Theorie beschreibt LEIBLER den Phasenübergang für ein geschmolzenes, symmetrisches Diblockcopolymer mit gleichen Segmentlängen vom ungeordneten in den geordneten Zustand. Er fand einen Phasenübergang 2. Ordnung am kritischen Punkt, welchen er für einen Volumenanteil von $\Phi_{A,B}=0,5$ mit $\chi_{A,B}N=10,5$ ermittelte. Mit Überschreiten dieses Punktes wird das System in einen geordneten, lamellaren Zustand überführt.⁵¹ Bei ungleichen Volumenanteilen $\Phi_{A,B} \neq 0,5$, wie im Falle von asymmetrischen Diblockcopolymeren, erfolgt der Übergang vom ungeordneten in den geordneten Zustand nach 1. Ordnung und führt zu Kugelstrukturen (kubisch-raumzentriert).

Der Domänenabstand DS dient als Maß für die Beurteilung der Phasenseparationsstärke von lamellenbildenden Systemen und zeigt sich proportional zum Polymerisationsgrad N . Im Bereich der WSL besteht eine Proportionalität des Domänenabstandes DS zum Polymerisationsgrad N gemäß $DS \propto N^{1/2}$.⁵²

Intermediate Segregation Limit (ISL): Im Bereich der WSL waren die Polymerketten noch weitestgehend ungestört. Im Bereich der ISL nehmen die Polymerketten-Wechselwirkungen weiter zu. Mit Hilfe der SCFT gelang MATSEN im Bereich des ISL neben

den lamellaren, zylindrischen und kugelförmigen Strukturen, die Identifikation einer weiteren gyroiden Phase, woraus sich das Phasendiagramm ergibt (Abb. 2.9).⁵²

Der Domänenabstand DS verhält sich zum Polymerisationsgrad N gemäß $DS \propto N^{0,8}$ proportional.⁵²

Strong Segregation Limit (SSL): Im Bereich des SSL liegen die Polymerketten gestreckt vor⁵³ und der Konzentrationsverlauf zeigt eine scharfe Grenzen zwischen den Domänen, welche nun aus nur einer Komponente ohne Durchmischung bestehen.⁵⁰

Der Bereich des SSL wurde grundlegend von MEIER und im Weiteren unter Verwendung der SCFT von HELFAND und WASSERMAN untersucht.⁵⁴⁻⁵⁶ Die Mikrophasenseparation ist demnach im Wesentlichen durch die folgende Punkte bestimmt:⁵⁷

- eine Minimierung der Zahl von Kontakten von unverträglichen Blöcken
- einen Entropieverlust aufgrund der Streckung der Polymerketten
- einen Entropieverlust durch die Lokalisierung der beiden Blöcke in Domänen
- einen Entropieverlust durch die Fixierung der Blockverknüpfungspunkte

SEMENOV bestimmt die freie Energie unter der Annahme einer asymptotischen Annäherung von $\chi_{A,B}N \rightarrow \infty$, wobei die Polymerkette als stark gestreckt angenommen wird.⁵⁸ SEMENOV konnte durch diesen Ansatz die Proportionalität des Domänenabstandes DS wie folgt bestimmen (Gl. 2.16):

$$DS \sim \alpha N^{\frac{2}{3}} \chi^{\frac{1}{6}} \quad \text{Gl. 2.16}$$

2.1.3 NIPS: Nicht-Lösemittel induzierte Phasenseparation

Die Herstellung von synthetischen integral-asymmetrischen Polymermembranen erfolgt häufig in einem Nicht-Lösemittel induzierten Phasenseparationsprozess (NIPS; engl. *non-solvent induced phase separation*). Unter Verwendung einer Polymerlösung aus Celluloseacetat gelöst in Aceton gelang es LOEB und SOURIRAJAN im Jahre 1962 erstmals eine asymmetrische Membran mit dichter Oberfläche und poröser Unterstruktur für die Umkehrosiose im NIPS-Verfahren herzustellen.⁵⁹⁻⁶¹ Die Phasenseparation kann auch über einen Temperaturwechsel im thermisch induzierten Phasenseparationsprozess (TIPS; engl. *temperature induced phase separation process*) erfolgen^{62, 63}, welcher besonders im Falle von schwer löslichen Polymeren wie Polypolylen an Attraktivität gewinnt.^{34, 64} Dabei nutzt man, dass sich ein Polymer erst oberhalb (UCST; engl. *upper critical solution temperature*) bzw. unterhalb (LCST; engl.

lower critical solution temperature) einer kritischen Temperatur in einem Lösemittel auflöst.

Integral-asymmetrische Membranen kombinieren durch ihre Geometrie gleich mehrere positive Effekte. Die selektive, trennaktive Schicht wird im Prozess auf der Oberseite gebildet und geht graduell über in eine offenere, schwammartige Stützstruktur darunter. Die Stützstruktur selbst nimmt nicht mehr am Trennprozess teil und bildet einen deutlich geringeren Transportwiderstand, ist jedoch unentbehrlich für eine gute physikalische Integrität der empfindlichen, aber dünnen aktiven oberen Schicht bei Anlegen eines Transmembrandrucks. Beide Schichten werden in einem einzigen gleichen Arbeitsschritt erzeugt und führen zu Membranen mit einer guten Druckstabilität bei zugleich hohen Flüssen. Üblich für den Polymerfilmauftrag sind Spaltrakel, welche die Polymerlösung auf einem Substrat ausstreichen. Das Substrat, auf welchem diese Membran hergestellt wird, kann fest oder ebenfalls porös sein. Für den ersten Fall folgt später ein Transfer auf ein geeignetes Stützmedium oder die erzeugte integral-asymmetrische Membran zeigt von sich aus genügend Stabilität durch eine hinreichende Gesamtdicke.

Die Prozesse, die im NIPS-Verfahren ablaufen, werden bei Betrachtung eines Dreiphasendiagramms eines Polymers mit einem geeigneten Lösemittel und einem Nicht-Lösemittel deutlich (Abb. 2.10). Das für das Polymer geeignete Lösemittel und das Nicht-Lösemittel sind dabei vollständig miteinander mischbar. Während das Lösemittel mit dem Polymer gut mischbar ist, zeigt sich für das Nicht-Lösemittel mit dem Polymer eine große Mischungslücke, so dass das Polymer in diesem nahezu unlöslich ist. Das Nicht-Lösemittel ist dabei häufig Wasser.

Die Membranherstellung erfolgt dabei wie folgt: Im Moment des Auftrags einer homogenen Polymerlösung auf ein Substrat zum Zeitpunkt t_0 befindet sich das System noch im Einphasengebiet.

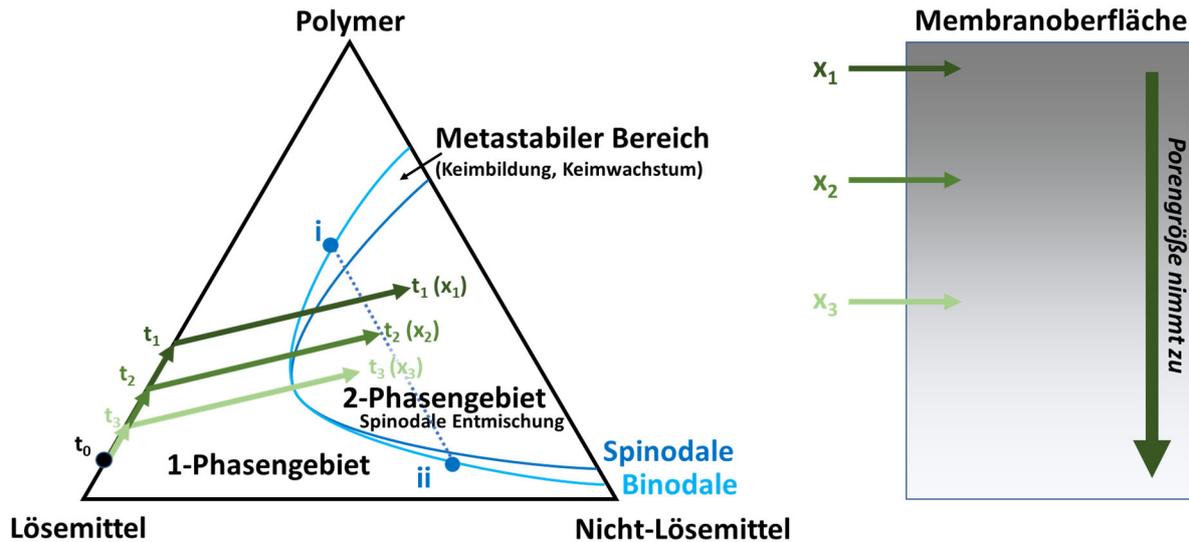


Abb. 2.10. Dreiphasendiagramm eines Polymer-, Lösemittel-, Nicht-Lösemittelsystems.²⁵

Das Lösemittel der zunächst homogenen Polymerlösung beginnt nach Filmauftrag zum Zeitpunkt t_0 zu verdampfen, so dass die Polymerkonzentration steigt. Da dieser Prozess an der Filmoberfläche stattfindet, steigt sie an der Oberfläche (x_1) schneller als im Inneren des Nassfilms (x_2 bzw. x_3). Noch vor Erreichen des Nicht-Lösemittel-Fällbades, wird in Abhängigkeit von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösemittels bereits ein Konzentrationsgradient innerhalb des Polymerfilms erzeugt. Im Moment des Eintauchens in das Fällbad, kommt als erstes die Oberseite (x_1) zum Zeitpunkt t_1 mit dem Nicht-Lösemittel in Kontakt. Es findet ein rascher, Lösemittel/Nichtlösemittel-Austausch statt und das System bewegt sich fast augenblicklich in Richtung des 2-Phasengebiets. Mit dem Überschreiten der Binodalen (bzw. Spinodalen) kommt es zur Phasenseparation und die Lösung teilt sich in eine polymerreiche Phase (i) und eine koexistierende polymerarme Phase (ii).

Durchläuft dieser Weg zunächst einen metastabilen Bereich, wurde also die Binodale überschritten, die Spinodale jedoch noch nicht, so findet zunächst eine Keimbildung von fein dispergierten Tröpfchen einer polymerarmen Phase umgeben von einer polymerreichen Phase statt. Diese wachsen, je länger sich das System in diesem metastabilen Stadium befindet. Durch Zugabe des Lösemittels zum Fällbad kann beispielsweise die Diffusionsgeschwindigkeit erniedrigt werden und den Austausch verlangsamen, so dass die Verweildauer im Metastabilen Bereich verlängert wird.

Durch die voranschreitende Substitution mit Nicht-Lösemittel wird das Lösemittel immer weiter aus dem System gedrängt und führt zu einer immer fester und starrer wer-

denden Polymermatrix, während die polymerarmen Phasen die Poren bilden. Gebremst durch die bereits erstarrte Oberfläche dringt das Nichtlösemittel schließlich immer langsamer in die Unterstruktur (x_2 und x_3) vor und erreicht die tieferen Ebenen zeitlich verzögert zum Zeitpunkt t_2 bzw. t_3 . Prinzipiell laufen auch hier dieselben Prozesse ab, jedoch bewegt sich die spinodale Entmischung hier näher am Einphasengebiet, was mit größeren Phasen einhergeht und somit die im Gegensatz zur Oberfläche offenere Unterstruktur begünstigt. Die asymmetrische Struktur ergibt sich somit aufgrund der ungleichen Anfangsbedingungen der Phasenseparation an den unterschiedlichen Positionen in die Membran hinein mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche.^{25, 34} Das genaue Verständnis und die Modellierung dieses Mechanismus ist jedoch bis heute noch immer Teil zahlreicher Untersuchungen.⁶⁵

Häufig kommt es zur Ausbildung größerer Hohlräume innerhalb der Schwammstruktur, die sich fingerartig in die Membranstruktur hinein ausgerichtet ausbreiten. Diese Fingerporen oder auch Kavernen genannten Räume können bei höheren Drücken zum Versagen der mechanischen Stabilität der Membran führen. SMOLDERS et al. führen das Auftreten solcher Strukturen auf den Punkt des Überschreitens der Binodalen zurück.⁶⁶

Wird das System in das Gebiet der Mischungslücke nahe am kritischen Punkt hineingeführt, wo sich Binodale und Spinodale überschneiden, wie es für gering konzentrierte Polymerlösungen der Fall ist, so wird ein stärkeres Auftreten von Kavernen angenommen. Führt dieser Pfad jedoch über die Binodale und möglichst zeitverzögert über die Spinodale hinweg, so wird eine Schwammstruktur bevorzugt.⁶⁷

Durch eine Erhöhung der Polymerkonzentration und somit einer Steigerung der Viskosität kann die Wandstabilität gesteigert und Kavernenbildung reduziert werden.⁶⁷

Ist die Wandstärke zwischen polymerarmer und polymerreicher Phase nicht hinreichend stabil und strömt das Nicht-Lösemittel mit hohem osmotischem Druck in die polymerarmen Phasen, so können die Wände deformieren bzw. bersten, wodurch die Kavernen entstehen.

Die Bildung der Hohlräume kann dabei auf eine geringe Stabilität der Wände, welche die polymerarme von der polymerreichen Phase während der Phasenseparation trennt, zurückgeführt werden. Strömt das Nicht-Lösemittel in die polymerarme Phase und ist die Stabilität der Wände gering, können diese deformiert werden und platzen.

Das Resultat sind Makrohohlräume.⁶⁸ Die Stabilität der Wände kann durch die Erhöhung der Polymerkonzentration und damit verbunden der Viskosität der Polymerlösung gesteigert und die Bildung von Makrohohlräumen vermieden werden.⁶⁷ Durch die Zugabe von Lösemittel zum Nicht-Lösemittel-Bad oder durch Zugabe des Nicht-Lösemittels in die Polymerlösung kann zudem der osmotische Druck reduziert werden.⁶⁸

2.1.4 SNIPS: Selbstorganisierte Nicht-Lösemittel induzierte Phasenseparation

Durch eine geschickte Ausnutzung der selbstorganisierenden Natur von Blockcopolymeren in Kombination mit dem Prozess der Nicht-Lösemittel-induzierten Phasenseparation (SNIPS; engl. *self-assembly combined with non-solvent induced phase separation*) gelang 2007 die Herstellung einer ersten integral asymmetrischen BCP-Membran aus Polystyrol-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP), deren oberseitige, selektive Trennschicht regelmäßig, hexagonal angeordnete Nanozylinder aufweist und in eine anschließende schwammartige Unterstruktur übergeht. Daraus resultiert eine charakteristisch hochgeordnete, isoporöse Oberflächenmorphologie bei kleiner Porengrößenverteilung und zugleich hoher Porosität.²⁹

Auf dieser Grundlage folgten eine Vielzahl weiterer Blockcopolymere im Einsatz des SNIPS-Prozesses, wie z.B.

poly(*tert*-butylstyrol)-*b*-poly(4-vinylpyridin) (PtBu-*b*-P4VP)⁶⁹,
polystyrol-*b*-poly(solketalmethacrylat) (PS-*b*-PSMA)⁷⁰,
polystyrol-*b*-poly(ethylenoxid) (PS-*b*-PEO)⁷¹,
polystyrol-*b*-poly(methylmethacrylat) (PS-*b*-PMMA)⁷² und
polystyrol-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA)⁷³.

Sogar Triblockterpolymere sind für dieses Verfahren geeignet und können durch den zusätzlichen Block die chemisch-physikalische Integrität der Membran aufwerten, wie z.B.:

polystyrol-*b*-poly(4-vinylpyridin)-*b*-poly(solketalmethacrylat) (PS-*b*-P4VP-*b*-PSMA)⁷⁴
polystyrol-*b*-poly(2-vinylpyridin)-*b*-poly(ethylenoxid) (PS-*b*-P2VP-*b*-PEO)⁷⁵,
polyisopren-*b*-polystyrol-*b*-poly(4-vinylpyridin) (PI-*b*-PS-*b*-P4VP)^{76, 77} oder
polyisopren-*b*-polystyrol-*b*-poly(*N,N*-dimethylacrylamid) (PI-*b*-PS-*b*-PDMA).⁷⁸

Neben der kontinuierlich steigenden Zahl neuer Blockcopolymere im SNIPS-Prozess, wächst auch das grundlegende Verständnis der dabei auftretenden Funktionen und Mechanismen der unterschiedlichen Einflussfaktoren zur Membranbildung mit.

Im Fokus der Betrachtungen stehen dabei die Selektivität der verwendeten Lösemittel⁷⁹ bzw. Lösemittelsysteme⁸⁰ bezogen auf die jeweiligen Polymerblöcke und die resultierende Strukturbildung. Ebenso werden der Einfluss der Abdampfzeit zwischen Filmauftrag und Fällbad⁸¹ sowie der Einfluss von Temperatur und Luftfeuchtigkeit untersucht.^{25, 82}

Über eine Zugabe von Additiven kann der Prozess gezielt manipuliert werden. Die Zugabe von auswaschbaren, komplexbildenden Salzen zur Polymergießlösung zeigte beispielsweise einen unterstützenden Einfluss auf die Strukturbildung von PS-*b*-P4V-Membranen, indem eine Interaktion mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff des porenbildenden P4VP-Blocks ausgenutzt wurde.^{83, 84} Die Beimischung hydroxyl- bzw. carboxylgruppenhaltiger, organischer Moleküle zeigte unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen Einfluss auf die Strukturbildung.⁸⁵⁻⁸⁷

Die Porengröße lässt sich durch eine gezielte Anpassung des Gesamtmolekulargewichts oder der Blockverhältnisse steuern.⁸⁸ Ebenso kann dies durch Mischen zweier bezüglich Molekulargewicht und/oder Blockverhältnisse unterschiedlicher Polymere (engl. *blend*) erfolgen.⁸⁹

Der Film einer auf ein Substrat aufgetragenen Polymergießlösung befindet sich durch die dynamisch ablaufenden Prozesse nicht mehr im Gleichgewichtszustand. Mit Erreichen des Fällbades wird der Nassfilm im Moment der Phaseninversion in bis dahin eingenommenen Zustand fixiert, wobei üblicherweise Wasser als Fällungsmittel verwendet wird.

Die fixierten Membranen zeigen in ihrer obersten selektiven Trennschicht hexagonal oder auch im Viereck angeordnete Nanozylinder von üblicherweise 10-500 nm Länge.²⁵ Daran angrenzend geht diese in eine schwammartige Unterstruktur von in der Regel mehreren 10 µm Dicke über, welche der oberen Schicht unterstützende physikalische Integrität verleiht. Im Falle von Flachmembranen erfolgt der Filmauftrag meist auf ein grobporöses Vlies von ca. 140-150 µm Dicke, welches zusätzliche Stabilität verleiht.

Das Spaltrakelverfahren ist die wohl häufigste Methode der Filmapplikation zur Herstellung von BCP-Membranen, bei der die Polymergießlösungen zu einem homogenen Nassfilm ausgestrichen wird.²⁵ Die Spaltbreiten liegen dabei im Bereich um die 150-200 µm. Während des Weitertransports in Richtung des Fällbades durchlaufen die mikrophasenseparierten bzw. mikrophasenseparierenden Blockcopolymerketten eine

kontinuierliche Anpassung ihrer Orientierung, um auf die durch oberseitige Lösemittelverdampfung induzierten Konzentrations- und Temperaturgradienten innerhalb des Nassfilms zu reagieren.

Im Moment der Phasenseparation wird die bis dahin eingenommene Orientierung durch einen schnellen Lösemittel/Nicht-Lösemittelaustausch fixiert. Die minimale Schichtdicke der so erhaltenen BCP-Membranen ist über ein bisher übliches Rakelverfahren auf ca. $\sim 11 \mu\text{m}$ begrenzt, jedoch konnten HAHN et al. die Schichtdicke für Proben von ca. 3 cm^2 Fläche mittels Airbrush-Sprühverfahren weiter auf ca. $1\text{-}4 \mu\text{m}$ reduzieren.⁹⁰

Filmauftrag im Kontext der SNIPS:

Die aufgrund des erhöhten Synthesaufwandes noch limitierte Verfügbarkeit bzw. die hohen Kosten der maßgeschneiderten Blockcopolymere schmälern zurzeit noch die Attraktivität dieser Membranklasse. Während die isoporöse Trennschicht den BCP-Membranen ihre spezifischen Trenneigenschaften verleiht, besteht die Funktion der Stützstruktur im Grunde nur im Erhalt der physikalischen Integrität bei Anlegen eines Transmembrandrucks und nimmt hierbei den Hauptmassenanteil der Gesamtmembran ein, wodurch der Polymerverbrauch pro Flächeneinheit größtenteils der Ausbildung der schwammartigen Stützstruktur zuzurechnen ist.

Die Stützschiicht allein reicht häufig noch nicht aus, so dass der Filmauftrag in der Regel auf einem im Verhältnis grobfaserigen Trägervliesmaterial erfolgt, welches zusätzliche Stabilität bietet, ohne den Fluss signifikant zu beeinflussen.

Eine Reduktion der Schichtdicke ist im Spaltrakelverfahren nach unten hin begrenzt, da die Polymergießlösungen eine Polymerkonzentration von ca. 15-25 Gew% benötigen, um nicht vollständig in das Vliesmaterial einzudringen, wodurch es zu Defekten an der Oberseite bedingt durch einzelne Fasern, welche die obere Schicht durchstechen, kommen würde. Eine deutliche Reduktion der Schichtdicke von PS-*b*-P4VP auf $<10 \mu\text{m}$, gelang kürzlich durch Beschichtung der Innenseiten von Holfasermembranen aus Polyethersulfon (PES).⁹¹

Alternative Beschichtungsverfahren aus anderen Bereichen:

Typische Auftragsverfahren zur Beschichtung ohne eine Strukturierung sind neben dem Ausstreichen durch eine Rakel weitere direkte Beschichtungsverfahren wie z.B.

Sprühen, Streichen, Schlitzdüsen- und Vorhangsbeschichtungen, Rotationsbeschichtung (engl. *spin-coating*) oder Tauchbeschichtungen.⁹² Diskontinuierliche Verfahren wie das Rotationsbeschichten, welches z.B. in der Solar Industrie oder DVD-Produktion genutzt wird können gleichmäßige dünne Schichten auf glatten Oberflächen wie z.B. Siliziumwafern von ca. 30 cm Durchmesser erzeugen. Rotationsbeschichtungen wurden bereits zur Erstellung und Untersuchung von dünnen BCP-Filmen auf glatten Substraten genutzt^{93, 94}, jedoch lassen sich solch diskontinuierliche Verfahren nicht in einen Rolle-zu-Rolle(R2R)-Prozesse integrieren, im Gegensatz zu Verfahren wie z.B. Rakeln, Sprühen oder Walzen.

2.1.5 Herstellungsprozess von isoporösen Blockcopolymermembranen

Die Herstellung von porösen Membranen ist bereits in einem breiten, industriellen Anwendungsfeld etabliert. Die Dominanz von Polymermembranen ist dabei auf ihren prinzipiell, einfachen und kostengünstigen Herstellungsprozess zurückzuführen. Ziel ist es die Trenneigenschaften gezielt zu beeinflussen, die Porengrößenverteilung stark einzugrenzen und im Idealfall Membranen von völlig einheitlicher Porengröße herzustellen, um scharfe Trennprozesse zu realisieren. Die dünne selektive Trennschicht gibt dabei maßgeblich die Filtrationseigenschaften der Membran vor.

Der Ablauf zur Darstellung von BCP-Membranen im (S)NIPS-Prozess verläuft dabei wie folgt:

1. *Filmauftrag*: Eine geeignete BCP-Lösung wird auf einem geeigneten Trägermaterial aufgetragen.
2. *Abdampfzeit*: Der Film wird in Richtung eines Fällbades transportiert. Während dieser Zeit verdunstet ein Teil des enthaltenen Lösemittels, wobei sich die Mikrophasen permanent reorganisieren.
3. *Fällbad*: Mit dem Eintauchen des Films in ein Nicht-Lösemittelbad wird die Membran fixiert. Mit dem schnellen Lösemittel/Nicht-Lösemittel-Austausch kommt es zur Nicht-Lösemittel-induzierten Phasenseparation (NIPS) und die Membranstruktur wird fixiert.
4. *Waschen/Trocknen*: Zum Teil erfolgt noch ein nachfolgender Waschschriff unter zum Teil erhöhter Temperatur und auch ein Trocknungsschritt, um sämtliches restliches Lösemittel zu entfernen und Wasser vor einer längeren Lagerung im aufgewickelten Zustand zwecks Schimmelvermeidung auszutreiben.

Der Erfolg der Membranherstellung im (S)NIPS-Verfahren beruht nicht zuletzt auf dieser prinzipiell einfachen und von wenigen Prozessschritten geprägten Methodik.

Auch im SNIPS-Verfahren kann die notwendige Stützstruktur vom Blockcopolymer selbst ausgebildet werden. Somit ist es möglich, in nur einem Prozessschritt eine schwammartige Stützstruktur mit integral asymmetrischem Aufbau zu erzeugen.

Dennoch entscheiden das Auftragsverfahren selbst und die Prozessparameter über Erfolg und Qualität einer Membran. Letzteres bezieht allen voran darauf, ob die gewünschte Porengrößenverteilung erreicht wurde und ob die Unterstruktur einen möglichst geringen Widerstand aufweist und dennoch hinreichende Druckstabilität gewährleistet. Die Kontrolle über sämtliche Prozessparameter ist daher essentiell.

Die erhaltenen Membranmorphologien werden von einer Vielzahl von Prozessparametern bestimmt. Entscheidend ist das Polymer selbst, dessen Konzentration, sowie das verwendete Lösemittel bzw. Lösemittelsystem und möglicherweise zusätzliche Additive.

Das Supportmaterial, die Auftragshöhe, Abdampfzeit, Temperaturen (Raum-, Film-, Fällbadtemperatur) und Luftfeuchtigkeit sind im komplexen Zusammenspiel dieses dynamischen Prozesses ausschlaggebend.

Die am häufigsten untersuchten Systeme beziehen sich auf solche mit dem BCP PS-*b*-P4VP, welches einen Modellorganismus für Untersuchungen in diesem Bereich darstellt.

2.2 Grundlagen von Sprühbeschichtung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter anderem unterschiedliche Sprühverfahren getestet, welche im Bereich der Membranherstellung bisher unüblich sind. In diesem Abschnitt soll daher zunächst ein prinzipielles Verständnis für Sprays und deren Erzeugung vermittelt werden, um die komplexen Zusammenhänge der Einflussgrößen und deren Gewichtung besser einordnen zu können. Ferner warum ein Spray in der Regel nicht von homogenen Tropfengrößen und deren Verteilungen geprägt ist und somit eine gewünschte Filmdicke nicht ohne weiteres beliebig und einfach für größere Flächen eingestellt werden kann.

2.2.1 Spray-Grundlagen

Wird eine Flüssigkeit in eine Vielzahl von Tropfen zerteilt, spricht man von einer Zerstäubung oder auch vom Atomisieren (engl. *atomization*). Das erzeugte sogenannte

Sprüh (engl. *spray*) lässt sich als „eine Dispersion von Tropfen, welche sich mit einem ausreichenden Impuls bewegen, um sein umgebendes Medium zu durchdringen“⁹⁵ definieren.⁹⁵

Die erste Airbrush-Düse meldete Abner Peeler 1882 zum Patent an⁹⁶ und bereitete damit den Weg für eine Vielzahl weiterer Zerstäuberprinzipien.

Sprays finden seither Einzug in einer Vielzahl von industriellen Anwendungen - in der Lebensmittelindustrie, bei der Beschichtung mit Schokolade über Gemüserreinigung; im Bereich Pharmaka, bei der Tablettenherstellung oder als Inhalatoren beim Patienten; in der Papierherstellung, zur Befeuchtung, Kühlung- oder Abgasreinigung, in Verbrennungsmotoren oder zur Reinigung und Beschichtung von Oberflächen.⁹⁷ Während einige Anwendungen, auf die Vergrößerung der Oberfläche des Sprays fokussiert sind, wie z.B. in Verbrennungsmotoren⁹⁸, und dabei vornehmlich das Spray selbst im Fokus der Betrachtung steht, so kommen in anderen Anwendungen wie beim Beschichten die Oberflächeneffekte als weitere Komponenten hinzu.⁹⁷

2.2.1.1 Zerstäuberdüsengeometrie

Die Morphologie eines dreidimensionalen Sprays und die dabei erzeugten Tropfengrößen werden im Wesentlichen durch unterschiedliche Düsengeometrien bestimmt. Dabei wird zur Erzeugung des Sprays die Oberfläche einer Flüssigkeit deutlich vergrößert, wofür Arbeit notwendig ist. Eine Zuordnung der zahlreichen Düsen kann demnach z.B. nach der Art der Energiezufuhr erfolgen. Diese ist häufig kinetische Energie eines reinen Flüssigkeitsstroms (1-Stoff-Düsen), eines starken Gasstroms, dem ein Flüssigkeitsstrom zugeführt wird (2-Stoff-Düsen), eines rotierenden Festkörpers, auf den ein Flüssigkeitsstrom trifft (Rotationszerstäuber), Schwingungsenergie aus z.B. Piezoelementen (Ultraschallzerstäuber, Drop-on-Demand) oder aber auch ein angelegtes elektrisches Potential (Elektrospraying).⁹⁹ Letzteres wird häufig auch in Kombination mit den zuvor genannten genutzt und wirkt unterstützend (Abb. 2.11).

| Art der Energiezufuhr | Kin. Energie des Liquid-Stroms | | Kin. Energie des Gas-Stroms | | Kin. Energie des rot. Festkörpers | Schwingungsenergie | Elektr. Potential, Impuls |
|-----------------------|--|---|---|--|---|------------------------|---|
| Düsen-zuordnung | 1-Stoff-Düsen | | 2-Stoff-Düsen (Pneumatische Zerstäuber) | | Rotationszerstäuber | Ultraschall-Zerstäuber | Sonderzerstäuber (Elektrostatik, DOD) |
| Untergruppen | Turbulenzdüsen (Strahl) | Lamellenbildende Düsen | Innenmischung <i>Liquid-Zuführung</i> • Druckzugeführt • Selbstansaugend • Druckzugeführt | Außenmischung <i>Liquid-Zuführung</i> • Druckzugeführt | • Scheibenzerstäuber • Glockenzerstäuber | | DOD-Impuls; • Bubble-jet (Thermisch) • Piezoelement |
| Spray-Form | • Vollkegel • Flachstrahl • Vollstrahl | • Hohlkegel-Drall • Hohlkegel-Ringspalt • Flachstrahl | • Vollkegel • Hohlkegel • „Flachstrahl“ | • Vollkegel • „Flachstrahl“ | • 360° • <360° | • Vollkegel | • Vollkegel • Exakt (DOD) |

Abb. 2.11. Einordnung möglicher Arten zur Spray-Erzeugung durch unterschiedliche Sprühdüsenarten.

Bei der Betrachtung der zu erwartenden Sprühform muss außerdem auch die Durchsatzmenge beachtet werden. Bei der Ultraschallzerstäubung sind technisch z.B. nur deutlich geringere Volumenströme möglich, im Vergleich zu den anderen Verfahren. Hersteller suggerieren häufig ein eher statisches Bild der Sprayform. Hohlkegeldüsen erzeugen z.B. im Düsennahbereich eine aus einer Lamelle bestehende Flüssigkeitsglocke, die weiter in Tropfen zerfällt. Während im Nahbereich also tatsächlich ein relativ scharfkantiger, idealer Hohlkegel vorliegt (Abb. 2.12), weitet sich dieser nach Zerfall in Tropfen in ein sich dreidimensional aufweitendes Spray auf, mit zunehmendem Abstand zur Düse. Die Impulsrichtungen der einzelnen Tropfen stimmen dann nicht mehr exakt mit der Impulsrichtung der im Anfangsstadium vorliegenden Lamelle überein.

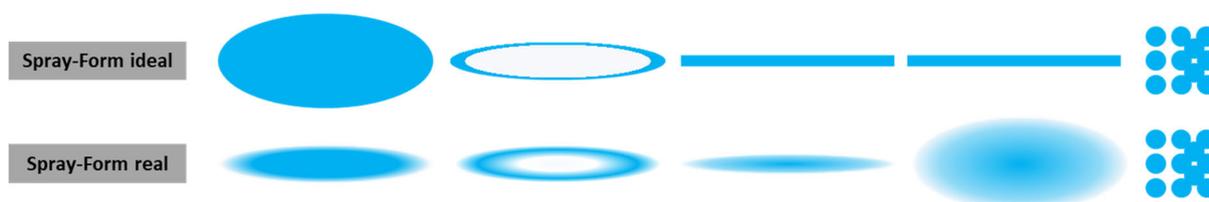


Abb. 2.12. Gängige Sprühbilder von Sprühdüsen. Die häufig illustrierte idealform eines von Vollkegel-, Hohlkegel- oder Flachstrahldüsen erzeugten Sprühbildes (oben) kann real (unten) stark davon abweichen und bildet vor allem selten scharfe Kanten.

Die noch zu diskutierenden 1-Stoff- und 2-Stoff-Düsen werden jeweils auch in einer Geometrie zur Erzeugung eines flachen Sprays (Flachstrahl) angeboten, jedoch weichen insbesondere die Sprühformen der 2-Stoff-Düsen real teils erheblich von einer flachen Spraygeometrie ab.

Bei prinzipiell ähnlichen Sprayformen kann die unterschiedliche Tropfengrößenverteilung eines Sprays und deren kinetische Energie darüber entscheiden, ob die Düse eher für Reinigungszwecke oder für eine sensible Beschichtung geeignet ist. Auch die möglichen Durchsatzmengen sind dann von Bedeutung. So lassen z.B. Ultraschallzerstäuber nur geringe Durchsatzmengen zu.

Die Mechanismen, die zur Tropfenbildung führen, sollen kurz diskutiert und betrachtet werden, um ein grobes Verständnis für die komplexen Zusammenhänge von unterschiedlichen Einflussgrößen zu entwickeln. Es sei bereits an dieser Stelle angemerkt, dass die fluiddynamischen Eigenschaften von Sprays bis heute noch nicht hinreichend berechenbar sind, um Tropfengrößen oder gar Sprühbilder hinreichend genau vorherzusagen zu können. Es wird daher noch immer größtenteils empirisch vorgegangen. Umso wichtiger ist es, ein Verständnis dafür zu entwickeln, welche Einflussgrößen zur

Erzeugung eines Sprays wirken und vor allem mit welcher Größenordnung diese Einfluss nehmen.

2.2.1.2 Spray

Ein Spray kann ein Tropfenkollektiv mit einheitlichem Tropfendurchmesser sein, jedoch sind solch monodisperse Sprays in der Praxis mit Sprühdüsen nur schwer zu realisieren. In der Regel besteht ein Spray vielmehr aus einer Schar unterschiedlicher Tropfengrößen.¹⁰⁰ Einen Sonderfall stellen Ultraschallzerstäuber dar, mit denen sich prinzipiell enge Tropfengrößenverteilungen und kleine Tropfen realisieren lassen. Ebenso sind Drop-on-Demand (DOD) wie z.B. Tintenstrahldrucker in der Lage, einheitliche Tropfen zu erzeugen und diese zugleich präzise zu platzieren.

Der Zerfall einer kontinuierlichen Flüssigkeit in einzelne Tropfen wird dabei wesentlich durch die Fluideigenschaften selbst wie Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte beeinflusst, sowie durch die Düsengeometrie, die bereits im Düseninneren durch eine turbulente Strömungsführung und auch durch die Rohrrauheit erste Störungen induziert. Außerhalb der Düse sind die Relativgeschwindigkeiten der Fluide (Flüssig/Gas) zueinander ein wesentlicher Aspekt um Störungen an den Flüssigkeitsstrahlen, Lamellen oder Tropfen zu induzieren bzw. zu verstärken. Lang- und kurzwellige Störungen führen letztlich zu Schwingungen, die einen Zerfall in Tropfen bewirken.

Die Tropfenbildung kann nach Abtropfen, Zerfallen eines Flüssigkeitsstrahls, einer Flüssigkeitslamelle und dem Zerstäuben durch Gas unterschieden werden.⁹⁹

2.2.1.3 Relevante Größen im Kontext der Spray-Erzeugung

Vor der Betrachtung des Primärzerfalls bzw. Sekundärzerfalls eines Flüssigkeitsstrahls sollen kurz einige wichtige Größen erläutert werden.

Die wesentlichen Fluideigenschaften zur Erzeugung eines Sprays sind dessen Dichte ρ , Viskosität η und Oberflächenspannung σ . Als Fluid werden sowohl Flüssigkeiten als auch Gase verstanden.

Die beim noch zu diskutierenden Primärzerfall und Sekundärzerfall wirkenden Kräfte kommen in den drei Größen, Reynold-Zahl Re , Weber-Zahl We und der Ohnesorge-Zahl Oh zum Ausdruck, die an dieser Stelle bereits kurz vorgestellt werden sollen.

Die Reynolds-Zahl Re gibt letztlich das Verhältnis von Trägheitskräften zur Zähigkeit eines Fluids wieder (Gl. 2.17).

$$Re = \frac{v_{\text{Tropfen}} \cdot \rho \cdot d}{\eta} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Zähigkeitskräfte}} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Die Größe findet häufig zur Unterscheidung von Strömungsverhältnissen in einem Rohr Anwendung. Übersteigt die Reynold-Zahl Größen von ca. 2300, so gehen laminare Strömungsprofile in turbulente über, was unmittelbaren Einfluss auf die Tropfenbildung an der Düse hat.

WEBER erkannte bereits früh den Einfluss von Viskosität und Dichte des Umgebungsfluids auf die Zerfallswellenlänge.¹⁰¹

Die Weber-Zahl gibt das Verhältnis von für die Deformation ursächlichen Trägheitskräften zu den stabilisierend wirkenden Kräften der Oberflächenspannung wieder.¹⁰²

$$We = \frac{v_{\text{Tropfen}}^2 \cdot \rho \cdot d_{\text{Tropfen}}}{\sigma} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} \quad \text{Gl. 2.18}$$

Durch die Kombination von Gl. 2.17 und Gl. 2.18 erhält man die Ohnesorge-Zahl (Gl. 2.19). Sie drückt das Verhältnis der Zähigkeit zur Oberflächenkraft aus, wodurch der Einfluss der Viskosität auf die Tropfendeformation deutlich wird.

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot d}} = \frac{\text{Zähigkeitskräfte}}{\text{Oberflächenkraft} \cdot \text{Trägheitskräfte}} \quad \text{Gl. 2.19}$$

2.2.1.4 Tropfengrößen

Eine Kenntnis über die Verteilung der Tropfengrößen innerhalb eines Sprays entscheidet häufig über die Qualität eines Sprays und des späteren Produkts, wobei in der Regel ein möglichst monodisperses Spray gewünscht ist, um einen homogenen Wärme- und Stoffaustausch zu gewährleisten und homogene Bedingungen zu erreichen.¹⁰³ Die Messung von Tropfengrößen erfolgt neben statischen Fotos z.B. durch Laserbeugungsmethoden.

Eine wichtige Kenngröße dazu ist der mittlere Durchmesser nach Sauter x_{32} (SMD; engl. *Sauter Mean Diameter*). Josef Sauter definierte diesen als einen Tropfen, dessen Volumen/Oberfläche-Verhältnis identisch ist mit dem des Gesamtsprays. Andere Definitionen sind z.B. der X_{50} (MMD; engl. *Mass Median Diameter*), welcher bedeutet, dass 50 % aller Tropfen kleiner und 50 % größer sind, und analog der X_{10} bzw. X_{90} -Wert.

Diese Werte enthalten jedoch keine Informationen über die Tropfengrößenverteilung, Impulskraft und Impulsrichtung.

2.2.1.5 Primärzerfall am Beispiel des Strahlzerfalls

Die Energie in Turbulenzdüsen (1-Stoff-Düse; strahlbildend) stammt aus einem auf die Flüssigkeit angelegten Druck (Druckenergie), der dieses in Bewegung versetzt (kinetische Energie).

Die Ausbildung erster Tropfen aus einem kontinuierlichen Strahl einer solchen Druckdüse wird Primärzerfall genannt. Ursächlich für den Primärzerfall des zunächst scheinbar glatten Strahls in Ligamente und Tropfen sind anwachsende Störungen. Diese werden zum Teil bereits im Inneren der Düse induziert, jedoch auch nach Düsenaustritt durch Reibung mit dem Umgebungsfluid (Atmosphäre), welches auf die Oberfläche der Flüssigkeit wirkt. REITZ und BRACCO¹⁰⁴, schlagen eine Unterteilung eines sich zerteilenden zylindrischen Strahls in Tropfen in vier Bereiche mit zunehmender Strahlgeschwindigkeit vor: 1. Rayleigh-Bereich, 2. erster windinduzierter Bereich, 3. zweiter windinduzierter Bereich und 4. Zerstäubungsbereich, wobei häufig aber auch eine Unterteilung nach Abtropfen, Zerwellen und Zerstäuben getroffen wird.^{99, 105-107}

Dem Zerfall in erste Fragmente bzw. Tropfen folgt bei höheren Geschwindigkeiten ein Sekundärzerfall in weitere, feinere Tröpfchen.⁹⁹

Die mit steigender kinetischer Energie durchlaufenden Stufen des Primärzerfalls können wie folgt beschrieben werden (Abb. 2.13):

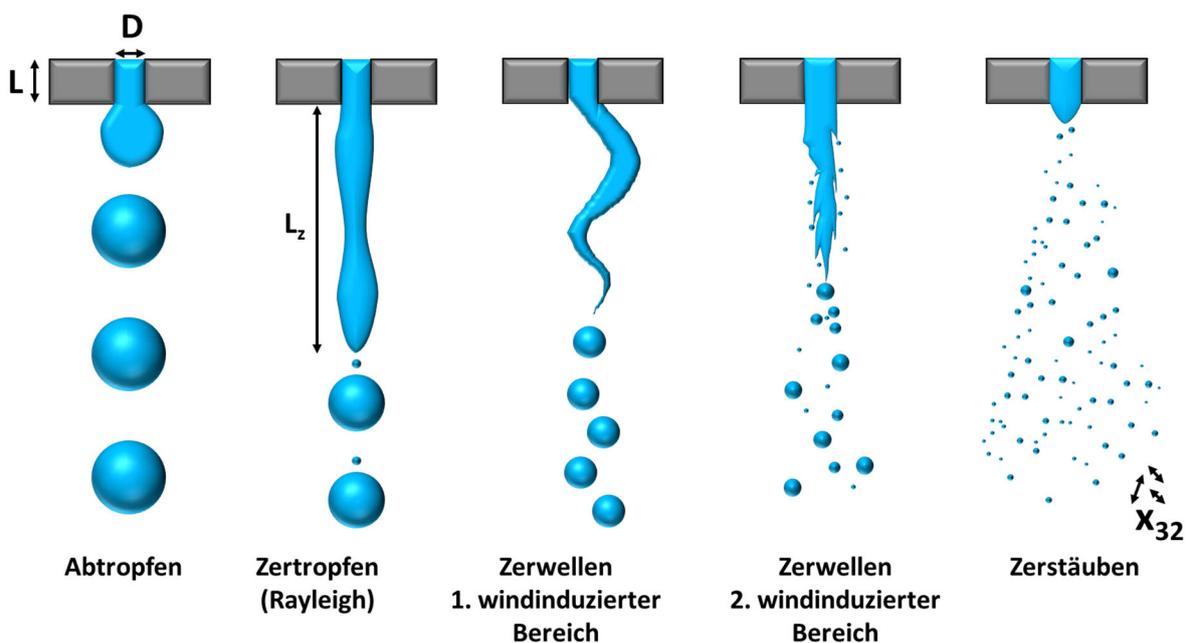


Abb. 2.13. Zerfallsmodelle eines Flüssigkeitsstrahls.^{104, 106}

- 1) Abtropfen. Dieser langsame Vorgang ist vornehmlich durch das Gleichgewicht von Kapillarkraft und Gravitationskraft beeinflusst und nahezu unabhängig von der Viskosität. Das Abtropfen findet direkt an der Düse statt. Die Tropfen sind deutlich größer als der Strahldurchmesser.¹⁰⁸
- 2) Rayleigh-Zerfall (Zertropfen). Mit zunehmender Geschwindigkeit bildet sich eine stetige Flüssigkeitssäule an der laminar durchströmten Düse aus. Kleine Störungen am zunächst glatten Strahl wachsen im Verlauf zu periodischen, axialen, langwelligen Schwingungen, die schließlich zu Tropfen im Abstand L_z zur Düse zerfallen. Die Zerfallslänge L_z nimmt über weite Bereiche mit einer Erhöhung der Geschwindigkeit zu. Die Tropfengrößen $d_{Tropfen}$ sind dabei noch größer als die des Strahldurchmessers D ($d_{Tropfen} \approx 1,89 \cdot D$). Neben den Haupttropfen bilden sich zusätzlich noch kleine Satellitentropfen.⁹⁹
- 3) Erster windinduzierter Zerfall (Zerwellen-1). Mit zunehmender Geschwindigkeit gewinnen Störungen durch lokale Druckunterschiede der umgebenden Atmosphäre an Bedeutung, deren Dichte dabei von zentraler Bedeutung ist. Die resultierenden Tropfen werden kleiner und sind im Bereich des Strahldurchmessers.^{105, 109}
- 4) Zweiter windinduzierter Zerfall (Zerwellen-2). Nimmt die Geschwindigkeit v_{fl} noch weiter zu, so dass Reynolds-Zahlen innerhalb der Düse den Bereich $Re > 2300$ übersteigen, so geht das Strömungsprofil von laminar nach turbulent über. Es treten transversale Wellenbewegungen auf. Die Tropfengrößen sind nun kleiner als der Strahldurchmesser selbst. Die axialen Störschwingungen werden weiter verstärkt und bei höheren Viskositäten treten auch transversale Wellen auf, so dass der Zerfall nach wenigen Düsendurchmessern einsetzt.^{106,}
110
- 5) Zerstäuben. Die Länge des kontinuierlichen Strahls L_z ist nun stark verkürzt bzw. geht gegen null. Die Tropfen sind deutlich kleiner als der Düsendurchmesser selbst, wobei das Tropfengrößenverteilungsspektrum sich zunehmend verbreitert. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten kann der Flüssigkeitsstrom innerhalb der Düse sich teilweise von der Wand ablösen unter Bildung von Mikrobblasen. Dieser Effekt wird als Kavitation bezeichnet und als einer der wesentlichen Ursachen für den Übergang zum Zerstäuben angesehen. Die Summe an unterschiedlichsten Effekten wie Strahlerturbulenzen, Störungen durch Rohrrauheit, Störungen durch die Umgebungsluft und/oder, Kavitationseffekte

innerhalb der Düse machen Vorhersagen über Tropfengrößen und Impulsrichtung zunehmend schwierig.

WOZNIAK beschreibt den Zustand des turbulenten Strahlerfalls und der Tropfengrößen als nicht mehr berechenbar, jedoch werden die folgenden einflussnehmenden Größen identifiziert.⁹⁹

- Fluideigenschaften Flüssigkeit: Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung
- Fluideigenschaften Gas: Dichte
- Geometrie der Düse (wichtig: D/L-Verhältnis Zylinderlänge:Strahllänge)
- Strömungsgeschwindigkeit

Die Turbulenzen werden insbesondere durch eine geringe Viskosität begünstigt welche als Maß für die Zähigkeit der Tropfendeformation entgegenwirkt. Schnelle Strömungsrichtungswechsel, abrupte Änderung des Strömungsquerschnitts L in der Düse oder eine hohe Rohrrauheit in der Düse begünstigen diese weiter.⁹⁹

Neben kleiner werdenden Tropfen weitet sich das Spray mit steigender Geschwindigkeit v zunehmend auf, so dass der Sprühwinkel größer wird. Dieser steht auch in Abhängigkeit zur Düsenlänge L , wobei kürzere Düsen einen größeren Sprühwinkel begünstigen.

X_{32} für 2-Stoff-Düsen, Innenmischung:

NUKIYAMA und TANASAWA entwickelten den in Gl. 2.21 gezeigten Zusammenhang zwischen Tropfengrößen unter Verwendung einer 2-Stoff-Düse innerer Mischung.¹¹¹

$$x_{32}[\mu\text{m}] = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{u_f \sqrt{\rho_f}} + 597 \left(\frac{\sqrt{\eta_f}}{u_f \sqrt{\sigma \rho_f}} \right)^{0,45} \left(1000 \frac{\dot{V}_f}{\dot{V}_g} \right)^{1,5} \quad \text{Gl. 2.20}$$

LORENTZO und LEFEBVRE (1977) fanden für eine Düse derselben Bauart folgenden Zusammenhang (Gl. 2.21)¹¹²:

$$x_{32}[\mu\text{m}] = 0,95 \left[\frac{(\sigma \dot{m}_f)^{0,33}}{v_f \rho_f^{0,37} \rho_g^{0,33}} \right] \left[1 + \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_g} \right]^{1,7} + 0,13 \eta_f \left[\frac{d}{\sigma \rho_f} \right]^{0,5} \left[1 + \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_g} \right]^{1,7} \quad \text{Gl. 2.21}$$

(v : Geschwindigkeit; σ : Oberflächenspannung; \dot{m} : Massestrom; ρ : Dichte η : dynamische Viskosität; Oh : Ohnesorge-Zahl)

Gl. 2.20 und Gl. 2.21 zeigen übereinstimmend, dass prinzipiell eine niedrige Viskosität und Oberflächenspannung kleinere Tropfen begünstigt. Selbiges gilt für einen hohen Gasstrom bei einem kleinen Flüssigkeitsmassenstrom.

Jedoch zeigt dieses Beispiel auch, dass selbst bei Düsen derselben Bauart bereits große Unterschiede in den empirisch ermittelten Gleichungen auftreten, diese im Wesentlichen düsenspezifisch sind und nur bedingt verallgemeinert werden können.

WALZEL¹⁰³ stellt durch einen Vergleich aus unterschiedlichen Arbeiten fest, dass die für bestimmte Weber-Zahlen ermittelten Sauter-Durchmesser x_{32} der Tropfen einer 5 mm- Hohlkegeldüse je nach Autor um Größenordnungen vom Faktor 10 voneinander abweichen.¹¹³

Das Leistungsniveau von Computern und insbesondere deren Grafikprozessoren ermöglicht inzwischen im Bereich der rechenintensiven, numerischen Strömungsmechanik (CFD; engl. *Computational Fluid Dynamics*) Verfahren wie z.B. Direkte Numerische Simulationen (DNS) zu nutzen, welche das Potential besitzen die bestehenden Modelle zu verbessern und künftige Düsendesigns zu optimieren.¹¹⁴

2.2.1.6 Tropfenzerfall durch Lamellendüsen

Lamellenbildende Düsen, wie z.B. Hohlkegeldüsen, Fächerstrahldüsen und auch die Rotationszerstäuber, bilden im Nahbereich der Düse im Gegensatz zu den Strahldüsen eine Flüssigkeitslamelle aus, die zu feinen Tropfen zerfällt.

Die Flüssigkeitslamellen lassen sich z.B. durch zusätzliche Tangentialströmungen innerhalb einer sich verjüngenden Düse erzeugen (Hohlkegeldüse), bei der die Flüssigkeit im Düseninneren in starke Rotation versetzt wird und bei Austritt durch die tangential wirkenden Kräfte eine kreisförmige Lamellenbildung bewirkt. Spezielle Düsengeometrien von Flachstrahldüsen (1-Stoff) erzeugen im Bereich der Düsenmündung flache Lamellen, die weiter in ein Spray zerfallen. Auch durch das Umlenken eines Strahls an einer Prallplatte (Zungendüsen) können Flüssigkeitslamellen erzeugt werden oder durch Rotationszerstäuber (hier 360° nach außen gerichtet), die weiter in ein Spray zerfallen.

Beim lamellaren Zerfall werden ein Randkontraktionsmechanismus (a), aerodynamische Wellenbildung (b) und der turbulente Zerfall unterschieden (c).⁹⁹

Analog zum Strahlzerfall sind aerodynamisch induzierte Störungen ursächlich.

Bei relativ langsamen Geschwindigkeiten entstehen zunächst grobe Tropfen durch einen Randkontraktionszerfall.¹⁰⁸

Bei höheren Geschwindigkeiten zerfällt die Lamelle durch aerodynamische Wellenbildung (Zerwellen) in kleine Fäden.

Der Fadendurchmesser d_s berechnet sich dann gemäß Gl. 2.22.¹¹⁵

$$d_s = 0,89 \cdot D \left(\frac{\kappa_L}{We} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{6}} \left[1 + 0,58 \kappa_L^{\frac{1}{3}} We^{\frac{7}{6}} \left(\frac{\rho_g}{\rho_{fl}} \right)^{\frac{4}{3}} \cdot Oh \right]^{\frac{1}{5}} \quad \text{Gl. 2.22}$$

κ_L =Lamellenzahl

Kleine Turbulenzen in der Lamelle werden unter dem Einfluss von Druckunterschieden mit der Umgebungsluft entlang der Lamelle verstärkt und führen schließlich zum Lamellenzerfall in feine Flüssigkeitsbänder und weiter zu Tropfen (Abb. 2.14).¹¹⁶

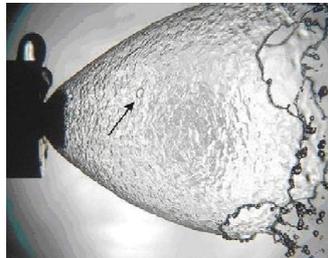


Abb. 2.14. Lamellarer Zerfall einer Hohlkegeldüse. (Abbildung übernommen aus WOZNIAK⁹⁹)

Mit weiterer Steigerung der Geschwindigkeit gewinnen turbulente Einflüsse weiter an Bedeutung und selbst bei relativ geringen Geschwindigkeiten sind die Längen der sich ablösenden Flüssigkeitsbänder bereits stark unterschiedlich und im Weiteren auch die Tropfengrößen. Dies resultiert in einer Zunahme der immer schwerer vorhersagbaren Tropfengrößenverteilung.⁹⁹

2.2.1.7 Pneumatische Zerstäuberdüsen

Bei den pneumatischen Zerstäubern wird zu einer Flüssigkeit ein Gas in den Strom eingefügt. Man spricht daher auch von 2-Stoff-Düsen. Die nötige Energie zur Erzeugung von neuen Tropfenoberflächen wird bei den 2-Stoff-Düsen durch das Zerstäubergas geliefert, welches den bis dahin langsamen Flüssigkeitsstrom stark beschleunigt und durch die hohen Relativgeschwindigkeit ein Zerteilen in Tropfen bewirkt.¹⁰⁸

Pneumatische Zerstäuber werden je nach Ort der Fluidphasenzusammenführung auch nach Düsen innerer Mischung bzw. äußerer Mischung unterschieden. Die Flüssigkeitszuführung wird bei 2-Stoff-Düsen entsprechend der Bauart wie folgt unterschieden:

- a) *Ansaugprinzip*: Der Gasstrom saugt die Flüssigkeit an, die dann im Gasstrom mitgerissen wird (kleine Ansaughöhe = großer Volumenstrom). Verantwortlich

ist ein Unterdruck an der Öffnung der Flüssigkeitszuführung, welcher durch ein schnell vorbeiströmendes Gas per Bernoulli-Effekt induziert wird (z.B. Airbrushpistole).

- b) *Schwerkraftprinzip*: Das Flüssigmedium wird der Düse über eine Flüssigkeitssäule zugeführt. Über die Höhe der Säule kann der Druck gesteuert werden (große Höhe = hoher Volumenstrom).
- c) *Druckprinzip*: Neben dem Gasstrom wird auch der Flüssigkeitsstrom unter Druck zugeführt.⁹⁷

2.2.1.8 Sekundärzerfall

Dem primären Zerfall in erste Fragmente und Tropfen folgt ein sekundärer Zerfall in feinere Tropfen. Dieser ist nicht mehr primär von der Düsengeometrie geprägt, sondern stark abhängig von den aerodynamischen Wechselwirkungen der Flüssigkeit, die sich durch die sie umgebende Gas-Atmosphäre bewegt.

Die durch die Oberflächenspannung der Tropfen eingenommene Idealform einer Kugel, wird mit steigenden Relativgeschwindigkeiten zwischen Flüssigkeit und Gas und den dann wirkenden Widerstandskräften, zunehmend deformiert. Mit Übersteigen eines kritischen Zustands zerfallen die Tropfen in weitere Tropfen (Gl. 2.23), wenn die Oberflächenspannung nicht mehr ausreicht, um der Deformation entgegenzuwirken.

$$\frac{\rho_{Luft} v_{relativ}^2 d_{Tropfen}}{\sigma} = \frac{8}{Widerstandsbeiwert c_w} \quad \text{Gl. 2.23}$$

Der linke Term ist die bereits kurz vorgestellte Weberzahl We , welche vom Druck, der Relativgeschwindigkeit, dem Tropfendurchmesser und der Oberflächenspannung bestimmt wird und welche den kritischen Grenzwert darstellt, bei dem es zum Tropfenzerfall kommt. Durch Umstellung nach $d_{Tropfen}$, kann der maximale Tropfendurchmesser bestimmt werden. Erst später erkannte man auch den Einfluss der Viskosität, was durch die Ohnesorge-Zahl Oh berücksichtigt wird. Auch der zeitliche Aspekt der Gaswirkung und das Dichteverhältnis der beiden Fluide stehen dabei im Fokus der Betrachtung.⁹⁹

PILCH und ERDMANN¹¹⁷ geben einen guten Überblick über eine Reihe möglicher Zerfallsarten (Abb. 2.15), die von SHRAIBER et al.¹¹⁸ und weiteren ergänzt werden.¹¹⁹

Ein feineres Tropfenbild wird mit höheren Relativgeschwindigkeiten und steigenden Weber-Zahlen erreicht.

Hinzu kommen noch weitere das Tropfenbild verändernde Einflüsse, z.B. durch wieder zusammenfließende Tropfen (Tropfenkoaleszenz) und Kollisionen im Spray.

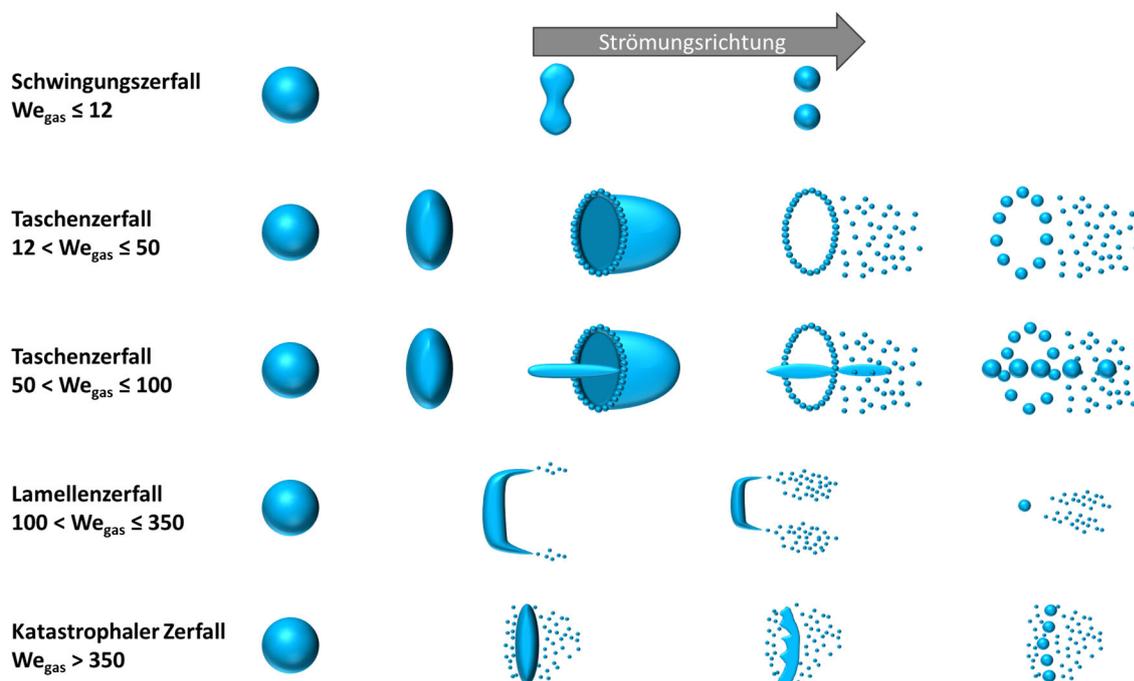


Abb. 2.15. Sekundärzerfallsmechanismen nach Pilch und Erdmann.

Die bisher entwickelten Modelle zur Beschreibung der Zerstäubungsvorgänge weichen teils stark voneinander ab. Die Zeitskalen und die Ausdehnung auf denen sich die Vorgänge abspielen, lassen sich nur schwer erfassen, um Modelle zu überprüfen.

Unterschiedlichste Effekte werden als Ursache der notwendigen Störungen beschrieben, so z.B. Kavitationseffekte, welche ein teilweises Ablösen des Strahls in der Düse beschreiben, Druckschwankungen, Drosseleffekte, Mikroturbulenzen in der Düse und mit Verlassen der Düse das Wachstum aerodynamisch induzierter kurzweiliger Oberflächenwellen oder z.B. Strahlrelaxation.¹⁰³

Die Einflussgrößen werden dabei stark unterschiedlich gewichtet und die Vorhersagen weichen daher teilweise stark voneinander ab. Das Feld der Zerstäubung und vor allem die Wahl der Zerstäuber bleiben daher zurzeit noch vornehmlich auf empirischen Erfahrungen beruhend.

Verdunstung:

Ein weiterer in den vorangegangenen Modellen vernachlässigter Effekt ist die Verdunstung der Tropfen. Die stark vergrößerte Oberfläche eines Sprays ermöglicht einen guten Wärmetransport, wodurch Verdampfungsprozesse begünstigt werden. Modelle dazu liefern LEFEBRE und KRÜGER.

2.2.1.9 Elektrostatik

Ein populäres Verfahren, um die Tropfenbildung weiter zu verstärken, ist die Zuführung von Ladung zum Fluid. Das Anlegen eines starken elektrischen Feldes zwischen einer Spritzenkanüle und einer Gegenelektrode bewirkt eine Oberflächenaufladung von Tropfen bzw. Gießlösungen beim Austritt. Der noch an der Kanüle befindliche, aufgeladene Tropfen bewegt sich aufgrund von Coulomb-Kräften zur Gegenelektrode, während die an der Oberfläche befindlichen gleichen Ladungen durch Abstoßung ein Herabsetzen der Oberflächenspannung induzieren. Es resultiert eine Deformation des Tropfens hin zu einer steilen Kegelform, deren Spitze einen Winkel von ca. 49° einnimmt, dem sogenannten Taylor-Kegel.¹²⁰ Bei hinreichend starkem elektrischem Feld im Bereich mehrerer Kilovolt wird die Oberflächenspannung überwunden und es folgt die Ausbildung eines zur Gegenelektrode beschleunigenden Cone-Jets. Die sich abstoßenden Coulomb-Kräfte innerhalb der Tropfen bewirken einen raschen Zerfall in weitere Tröpfchen von gleicher Größe, um die Ladungen entsprechend auf einer größeren Oberfläche zu verteilen. Während der Flugphase verdampfendes Lösemittel verringert das Tropfenvolumen weiter, wodurch sich nähernde Ladungen einen weiteren Tropfenzerfall induzieren. Es resultiert ein Spray mit einer sehr homogenen Tropfengrößenverteilung und mit einer hohen kinetischen Energie.

Bei stark viskosen Lösungen ist der Zerfall in Tropfen gehemmt und es kommt zur Ausbildung von Fasern (Elektrospinning-Verfahren). Das reine Elektrospraying bietet mangelnde Flexibilität hinsichtlich der zu beschichtenden Werkstoffgeometrien und das Ergebnis hängt stark von den Fluideigenschaften ab. Elektrospraying wird daher meist in Kombination mit anderen Spray-Verfahren angewendet.⁹⁹

2.2.1.10 Drop-on-Demand (Inkjet, Microdrop)

Während Sprühdüsen kontinuierlich den Zerfall eines Strahles in eine Tropfenschar bewirken, wird bei Drop-on-Demand-Techniken (DOD) ein Tropfen nur dann erzeugt, wenn er benötigt wird. Die von Tintenstrahldruckern bekannte Technik arbeitet damit bezüglich des Verbrauchs äußerst effizient und kann die exakt auf dem Substrat positionieren. Die Tropfen mit Volumina im Bereich von Pikolitern werden durch einen Impuls einer mit Lösung gefüllten Kapillare erzeugt. Dieser kann entweder mechanisch durch ein anliegendes Piezo-Element ausgelöst werden oder auch mittels eines Heizelements (engl. *bubblejet*), welches stoßartig eine Mikrodampfblase erzeugt.

Die Verformung des Piezoelementes wird durch ein Spannungssignal induziert, dessen Signalverlauf wesentlichen Einfluss auf die Tropfenbildung hat. Die Signaldauer liegt üblicherweise im Bereich von 3-50 μs bei Spannungen von 20-150 V am Piezoelement.

Durch die zielgerichtete und exakte Positionierung der Tropfen je nach Bedarf ist das Verfahren äußerst effizient. Verluste entstehen im Prozess selbst kaum, vornehmlich durch Reinigungsschritte, die nach längeren Ruhephasen notwendig sind. In der Praxis werden in Tinten häufig Additive zugesetzt, um das Eintrocknen und Verstopfen der Düsen hinauszuzögern. Jedoch lässt nicht jede Anwendung die Verwendung solcher Additive zu. Durch das präzise abgestimmte Zusammenspiel von Fluideigenschaften, Temperatur und dem richtigen Papier können industrielle Hochleistungsdrucker effizient das Fluid auch auf poröse Medien wie Papier so aufbringen, dass dieses nur wenig in die Struktur eindringt, um eine hochökonomische Beschichtung zu gewährleisten, die teils sogar bereits beim Verlassen der Hochgeschwindigkeitsdrucker vollständig getrocknet sind (Nanografie).

2.3 Grundlagen der Walzenbeschichtung

„Die Druckindustrie möchte möglichst dünne Schichten von Farbpigmenten auf poröse Oberflächen auftragen, die nicht tief in solche eindringen sollen“, so Benny Landa-Erfinder des ersten Vollfarbendigitaldruckers mit Flüssigtoner und Gründer der Firma Indigo und Erfinder der noch jungen Nanografie- auf der Messe Imprint-2016. Während Landa damit im Kontext der Druckindustrie primär den Farbauftrag auf Papier meinte, lässt sich diese Anforderung wohl auch analog auf die Herstellung von Flachmembranen übertragen, bei der eine Polymerlösung häufig auf ein stützendes, poröses Substrat aufgetragen wird.

Die klassischen vier Druckverfahren unterscheiden sich je nachdem wo die Beschichtungslösung auf die Druckform aufgebracht ist (Abb. 2.16), nämlich auf einer höheren Ebene (Hochdruck), in den Tälern zwischen den Hochebenen (Tiefdruck) oder auf derselben Ebene (Flachdruck). Beim Durchdruck hingegen wird die Farbe direkt durch die Schablone hindurchgedrückt.

Die vier klassischen Drucktechniken sind somit:

- a) Hochdruck (z.B. Buchdruck, Flexodruck, Holzschnitt, Stempel)
- b) Tiefdruck (z.B. Kupferstich)
- c) Flachdruck (z.B. Offsetdruck, Lithografie)

d) Durchdruck (z.B. Siebdruck, Schablonendruck)

Ist die Druckform dabei nicht flach, sondern besteht aus einem rotierenden Zylinder, spricht man vom Rotationsdruck. Auch die Gegenseite muss nicht zwingend flach, sondern kann ebenfalls ein rotierender Zylinder sein.

Weiterhin wird häufig der Film nicht direkt auf das Substrat übertragen, sondern zunächst indirekt über ein System zwischengeschalteter Zylinder.

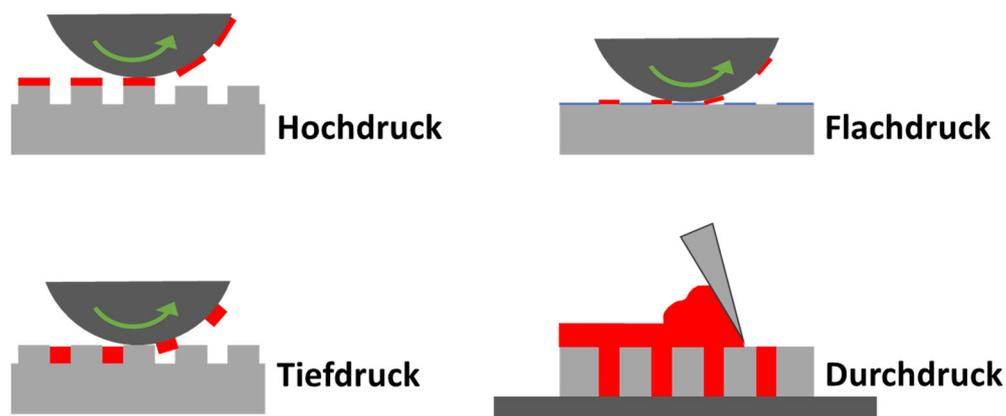


Abb. 2.16. Schematische Darstellung der klassischen Druckverfahren.

Der Digitaldruck zählt noch nicht zu den klassischen Druckverfahren. Nachdem diese flexiblen Verfahren, zu denen z.B. Tintenstrahl- oder Laserdrucker gehören, zunächst besonders bei kleinen Auflagen wirtschaftlich waren, finden sie zunehmend auch bei immer höheren Auflagen Verbreitung. Die Details der unterschiedlichen Druckverfahren sollen an dieser Stelle nicht vertieft werden. Jedoch ist dem Hochdruck-, Tiefdruck- und Flachdruckverfahren gemein, dass diese häufig in hocheffizienten Rotationsdruckverfahren zum Einsatz kommen. Die schnellsten Druckgeschwindigkeiten betragen dabei in einer 2012 aufgestellten und knapp 50 m langen Druckmaschine bis zu 16 m/s.¹²¹ Im Vergleich lagen die schnellsten Monochromtintenstrahlrucker im Jahr 2015 z.B. bei 5 m/s.¹²² Dabei kommen Systeme aus unterschiedlichen Walzen zum Einsatz, welche die Farbe direkt oder auch indirekt auf das Substrat übertragen. Dies gilt für die feinauflösende Druckindustrie gleichermaßen wie für die Beschichtung als homogene Fläche. Die folgenden Übersichten soll nur einen groben Überblick unterschiedlichster Anordnungen zum Übertrag von Beschichtungslösungen auf ein Substrat geben (Abb. 2.17):

Coating Systems

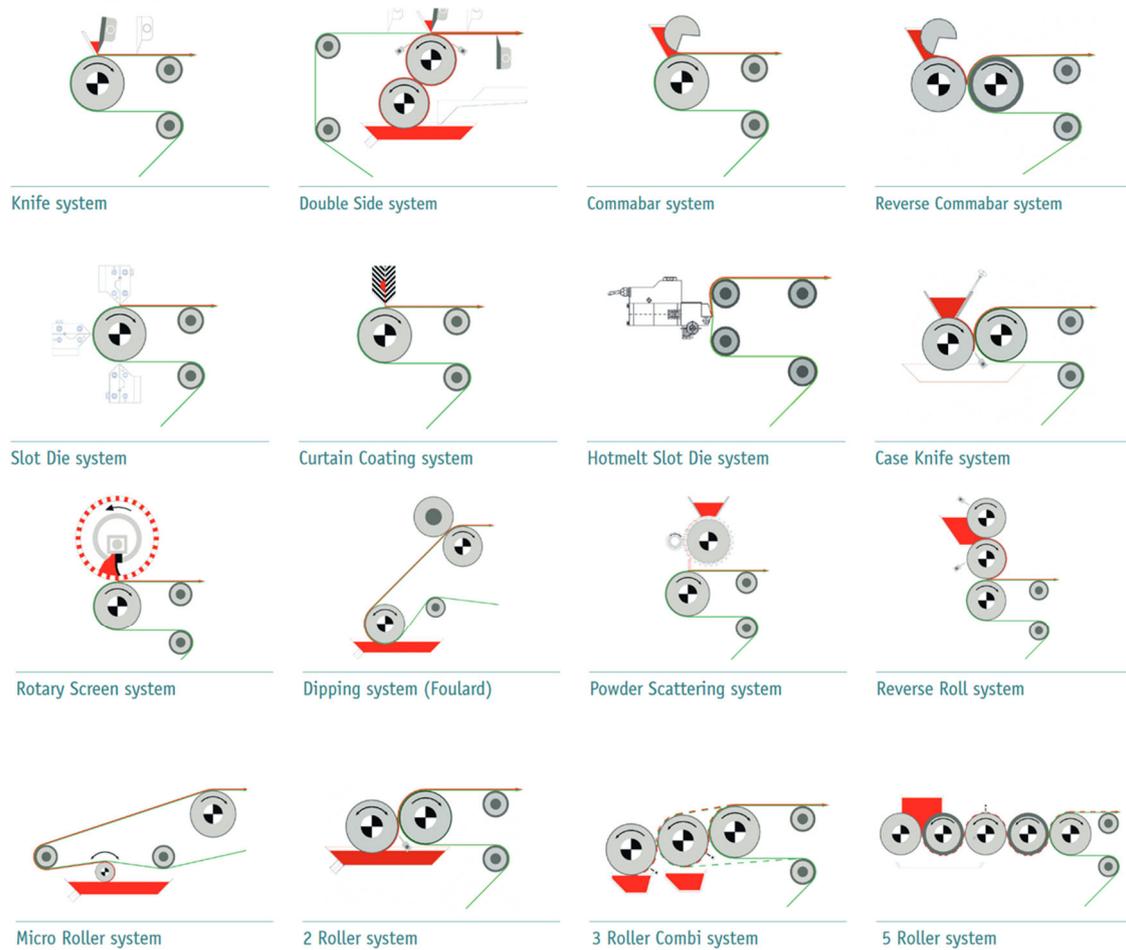


Abb. 2.17. Schematische Darstellung unterschiedlicher Systeme zum Übertrag einer Beschichtungslösung auf ein Substrat im Rolle-zu-Rolle-Verfahren. (Die Abbildungen wurden von der Firma Coatema GmbH mit Einverständnis übernommen)¹²³.

Auch Drucksysteme nutzen unterschiedlichste Anordnungen von Zylindern und/oder Walzen im Rahmen der bewährten klassischen Druckverfahren bzw. auch in Kombination mit neueren Digitaldruckverfahren (Abb. 2.18).

Printing Systems

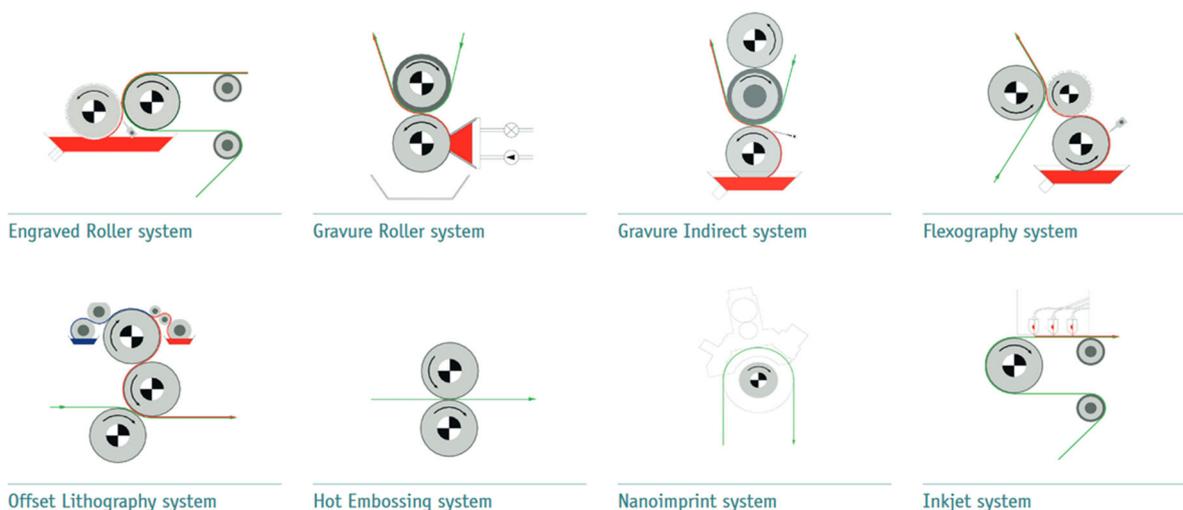


Abb. 2.18. Schematische Darstellung unterschiedlicher Systeme zum Übertrag einer Beschichtungslösung auf ein Substrat im Rolle-zu-Rolle-Verfahren. (Die Abbildungen wurden von der Firma Coatema GmbH mit Einverständnis übernommen)¹²³.

Ein gängiges Verfahren ist beispielsweise das Eintauchen einer Gravurwalze in einen Tank. Die Beschichtungslösung wird aufgenommen und mit einer Rake definiert abgestrichen. Ein Teil der Beschichtungslösung wird direkt oder indirekt durch Übertrag auf mehrere zwischengeschalteter Zylinderwalzen auf das Substrat übertragen.

Die Beispiele aus Abb. 2.17 und Abb. 2.18 zeigen auch, dass nicht nur die Auftrags-technik selbst - egal ob Off-Set Druck, Gravurdruck, Rakelauftrag, Tintenstrahldruck, Sprühen usw. - über den Anwendungsfall entscheiden, sondern auch mögliche Anordnung der Walzen selbst, etwa zur Einhaltung gewisser Laufwege.

2.4 Grundlagen der Tauchbeschichtung

Bei der Tauchbeschichtung (engl. *dip coating*) wird ein Substrat aus einer Beschichtungslösung herausgezogen (Abb. 2.19).

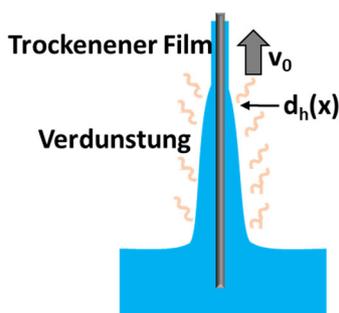


Abb. 2.19. Beschichtung eines Substrats im Dip-Coating-Verfahren.

Durch gleichmäßiges Herausziehen bildet sich ein homogener Flüssigkeitsfilm auf der Substratoberfläche aus, dessen Schichtdicke d_h nach LANDAU und LEVICH von der Zuggeschwindigkeit v und den Beschichtungslösungseigenschaften Viskosität η , Dichte ρ und Oberflächenspannung σ abhängig ist (Gl. 2.24).

$$d_h = 0,94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\rho g^{1/2} \cdot \sigma^{1/6}} \quad \text{Gl. 2.24}$$

Die Schichtdicke d_h kann somit in Grenzen über eine Verringerung der Zuggeschwindigkeit v kontrolliert reduziert werden.¹²⁴ Die Stärke des Verfahrens liegt in seiner einfachen technischen Umsetzung und es hat beispielsweise einen festen Platz in der Herstellung von Umkehrosmose, Gasseparations- und Pervaporationsmembranen eingenommen, wobei in diesen Fällen einseitig beschichtet wird.³⁵

2.5 Erläuterung mit wissenschaftlichem Hintergrund von verwendeten Geräten

Zum allgemeinen Methodenverständnis der zur Charakterisierung verwendeten Geräte soll in diesem Kapitel zunächst ein kurzer Überblick über deren Funktionsprinzipien mit wissenschaftlichem Hintergrund (WH) gegeben werden.

2.5.1.1 WH: Tensiometer

Kohäsions- und Adhäsionskräfte von Molekülen und Atomen untereinander bzw. mit anderen Körpern finden ihre Ursache auf der Teilchenebene z.B. durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. Betrachtet man ein Atom oder Molekül im Inneren einer Phase, so wirken im zeitlichen Mittel zu allen Seiten hin gleichermaßen ausschließlich Kohäsionskräfte. Die resultierende Kraft ist somit null. An einer Phasengrenze, auch Grenzfläche genannt, wie z.B. Luft/Flüssigkeit, wirken diese Kräfte jedoch gerichtet zum Phaseninneren, so dass eine resultierende Kraft an der Oberfläche wirkt und die Flüssigkeit hier spannt. Dies ist die Oberflächenspannung σ_{lg} (Gl. 2.25).

Bewegt man ein Teilchen aus dem Inneren der Phase heraus an die Grenzfläche, so ist dazu also Arbeit notwendig.¹²⁵

$$\sigma_{ij} = \frac{\Delta W}{\Delta A} = \frac{\text{Arbeit zur Ausbildung der neuen Oberfläche}}{\text{Flächeninhalt der neuen Oberfläche}} \quad \text{Gl. 2.25}$$

Mittels eines Tensiometers lässt sich die Grenzflächenspannung zweier Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit/Gas-Phasengrenze bestimmen. Letzteres wird meist als Oberflächenspannung σ bzw. σ_{lg} bezeichnet. Dabei wird mit Hilfe einer präzisen Feinwaage die Gewichtskraft bzw. Zugkraft an einer Flüssigkeitslamme bestimmt, die sich durch Kapillarwirkung an einem Festkörper ausbildet (Abb. 2.20).

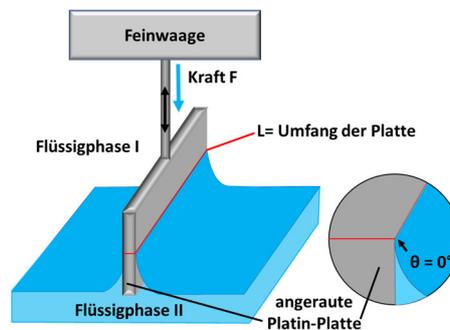


Abb. 2.20. Schematische Darstellung der Plattenmethode nach Wilhelmy für 2 Flüssigphasen.

Die Grenzflächenspannung bezieht sich auf die Flüssig/Flüssig-Phasengrenze, während die Oberflächenspannung sich auf eine Gas/Flüssig-Grenzfläche und die freie Oberflächenenergie auf eine Fest/Gas-Grenzfläche bezieht. Für die Vergrößerung der Grenzfläche von zwei nicht mischbaren Phasen muss Arbeit aufgewendet werden. Diese Arbeit wird als Grenzflächenspannung bezeichnet und ergibt sich aus dem Zusammenhang Kraft pro benetzter Länge L mit der Einheit N/m.

Eine speziell angeraute Platinplatte, die sog. Wilhelmy-Platte, wird zur Messung vollständig in ein Bad aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten eingetaucht und befindet sich dabei zwischen den zwei Flüssigkeitsphasen. An der Kontaktlinie von Flüssigkeit II wirkt eine tangentielle, messbare Zugkraft F , welche der Gewichtskraft der Lamelle von Flüssigkeit II entspricht. Die Grenzflächenspannung σ ergibt sich nach der Wilhelmy-Gleichung aus dem folgenden Zusammenhang (Gl. 2.26):

$$\sigma = \frac{F}{L_W \cdot \cos\theta} \quad \text{Gl. 2.26}$$

Das Gewicht der Platinplatte wird vor der Messung austariert und in der Messung selbst nicht berücksichtigt. Der Umfang der Wilhelmy-Platte L_W ist bekannt. Die angeraute Platinplatte besitzt eine sehr hohe freie Oberflächenenergie, ist inert und lässt den Kontaktwinkel θ der benetzenden Flüssigkeit sehr klein werden, so dass dieser als null angenommen wird. Dadurch kann die Grenzflächenspannung gemäß Gl. 2.26 direkt bestimmt werden, da der Cosinusterm den Wert 1 annimmt und entfällt.¹²⁶

2.5.1.2 WH: Liquid/Liquid-Displacement Porosimetrie (LLP)

Die Liquid/Liquid-Displacement-Porosimetrie (LLP) ermöglicht die Darstellung der Porengrößenverteilung von Membranen oder auch anderen porösen Materialien. Eine Membran wird dazu mit einer Flüssigkeit 1 getränkt, die sehr gute Benetzungseigenschaften mit der Membran aufweist (Abb. 2.21). Eine weitere Flüssigkeit 2, welche nicht mit Flüssigkeit 1 mischbar sein darf, befindet sich oberhalb der Probe und zeigt ebenfalls gute Benetzungseigenschaften mit dem Membranmaterial. Der Kontaktwinkel Θ der beiden Flüssigkeiten mit dem Membranmaterial ist somit in beiden Fällen sehr klein.

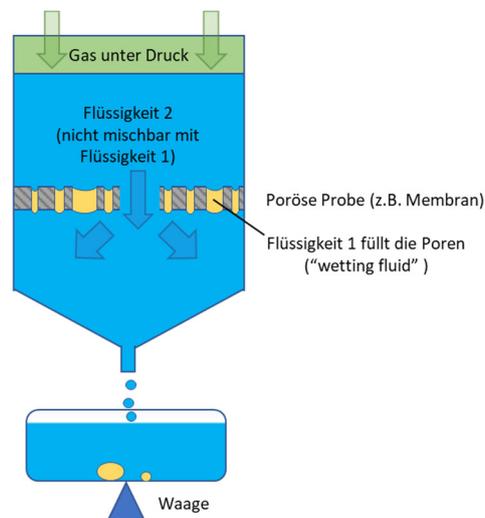


Abb. 2.21. Prinzip der Liquid/Liquid-Porosimetrie (LLP). Die poröse Membran wird mit einer gut benetzenden Flüssigkeit 1 von geringer Oberflächenspannung befüllt. Eine weitere nicht mischbare Flüssigkeit 2 befindet sich über der Membran. Mit steigendem Druck verdrängt Flüssigkeit 2 die Flüssigkeit 1 aus den Poren, beginnend mit der Größten, hin zu den Kleineren. Der Fluss bei einer spezifischen Druckstufe wird über eine Waage gravimetrisch detektiert, woraus sich der Porendurchmesser d_p ableiten lässt.

Die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen verhindert zunächst ein Eindringen der oberen Flüssigkeit in die Poren. Wird nun ein Transmembrandruck Δp_{TMP} angelegt, so verdrängt die über der Membran befindliche Flüssigkeit 2 ab einem bestimmten angelegten Druck Flüssigkeit 1 aus den Poren- beginnend mit der größten, da der nötige Druck zur Überwindung der Grenzflächenspannung hier am geringsten ist. Es stellt sich ein Volumenstrom Q der Flüssigkeit 2 zunächst durch die größte Pore ein, der mit Hilfe einer Waage detektiert werden kann. Dieser Punkt der ersten Durchströmung wird Blaspunkt (engl. *Bubble Point*) genannt. Mit jeder Steigerung des Transmembrandrucks wird Flüssigkeit 1 zunehmend auch aus den kleineren Poren ver-

drängt. Die zu einem bestimmten Transmembrandruck korrespondierende Porengröße d_p kann direkt gemäß der Washburn-Gleichung (Gl. 2.27) berechnet werden, wobei der Kontaktwinkel durch die guten Benetzungseigenschaften beider Fluide als $\Theta=0$ angenommen wird und der Kosinus-Term entsprechend 1 ist. Die Grenzflächen-
spannung σ_{ll} zwischen den beiden Flüssigkeiten (liquid/liquid) muss zuvor ermittelt werden.

$$d_p = \frac{4\sigma \cdot \cos\theta}{\Delta p_{TMP}} \quad \text{Gl. 2.27}$$

Ein typischer Messverlauf (Abb. 2.22) kann somit wie folgt beschrieben werden:

Wird der Druck stufenweise erhöht, so steigen bei Überschreiten des Blaspunktes (engl. *Bubble Point*) die Teilflüsse der bereits offenen Poren proportional zur Druckerhöhung. Zusätzlich wird mit jeder Druckerhöhung weiteres Fluid 1 aus den jeweils kleineren Poren verdrängt, so dass sich diese Flüsse kumulativ zum Gesamtfluss Q hinzuaddieren. In einem Druckbereich, in dem sich noch weitere Poren öffnen, steigt der Gesamtfluss Q demzufolge überproportional. Ist das Benetzungsfluid (Flüssigkeit 1) vollständig aus den Poren verdrängt und sind somit auch die kleinsten Poren geöffnet, steigt der Fluss im weiteren Verlauf nur noch linear mit zunehmendem Druck. Dieser Kurvenverlauf wird als Nasskurve (engl. *wet curve*) bezeichnet. Durch ein stufenweises Vermindern des Drucks sollte der Fluss linear bis auf null abfallen, da bereits sämtliche Poren geöffnet sind (engl. *dry curve*). Aus dem Druck, welcher am Schnittpunkt der halben dry curve (1/2 dry curve) mit der wet curve anliegt, wird die durchschnittliche Porengröße errechnet.

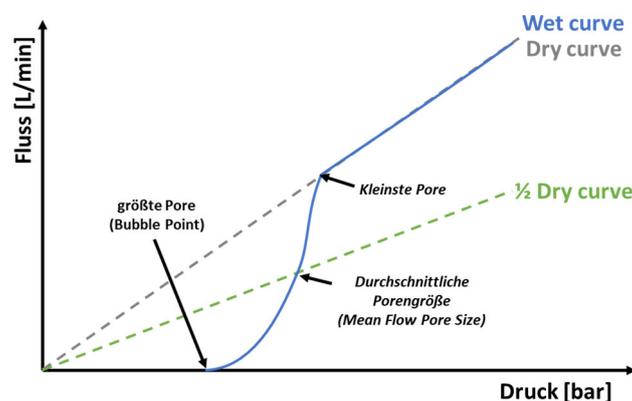


Abb. 2.22. Typischer Messverlauf einer Messung mittels Liquid/Liquid-Porosimeter.

Ein Vorteil dieser Methode im Vergleich zu einem Liquid/Gas-Pososimeter ist, dass die hier erforderlichen Drücke, um eine bestimmte Porengröße zu detektieren, deutlich geringer sind. Dies liegt darin begründet, dass die Grenzflächenspannung σ zwischen den Phasen Liquid/Gas σ_{lg} in der Regel deutlich größer ist, als die Grenzflächenspannung zwischen Liquid/Liquid σ_{ll} und somit eine höhere Kraft angelegt werden muss um das porenbenetzende Fluid aus diesen zu verdrängen.

Gl. 2.27 berücksichtigt dabei nicht die Geometrie der Poren. Sie kann daher um einen diesen Umstand korrigierenden Formfaktor τ erweitert werden (Gl. 2.28), der Werte zwischen 0-1 annehmen kann.

$$d_p = \frac{4\sigma \cdot \cos\theta}{p_{TMP}} \cdot \tau \quad \text{Gl. 2.28}$$

Für die sehr gut benetzenden Flüssigkeiten wird ein Kontaktwinkel von 0 angenommen.

Für $\tau=1$ wird eine ideal zylindrische Pore angenommen, für $\tau=0$ eine Pore in Form eines unendlich langen Schlitzes. Die American Society for Testing and Materials (ASTM) schlägt gemäß ASTM F316-86 einen Formfaktor von $\tau=0,715$ vor.^{127, 128}

2.5.1.3 WH: Kugelfallviskosimeter

Für die Bestimmung der Viskosität von niederviskosen Lösungen eignen sich Kugelfallviskosimeter. Das Arbeitsprinzip dieser Geräte basiert auf einem von Fritz Höppler gebauten Prototypen aus dem Jahre 1932.

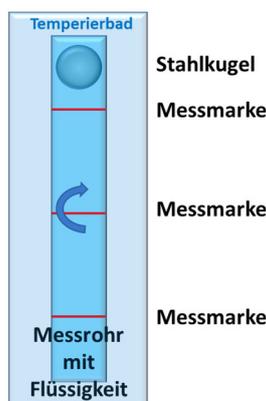


Abb. 2.23. Schematischer Aufbau eines Kugelfallviskosimeters nach Höppler.

Dabei wird eine Stahlkugel vom Durchmesser d_K und mit der Dichte ρ_K in einer Flüssigkeit mit der Dichte ρ_f fallen gelassen. Dabei wirken auf die Kugel die Gewichtskraft

F_G (Gl. 2.29), die entgegengerichtete Auftriebskraft F_A (Gl. 2.30) und die durch die Flüssigkeit bedingte Reibungskraft F_W (Gl. 2.31), welche wie folgt berechnet werden können:

Gewichtskraft F_G :

$$F_G = \frac{\pi d^3}{6} \cdot \rho_k \cdot g \quad \text{Gl. 2.29}$$

Auftriebskraft F_A :

$$F_A = \frac{\pi d^3}{6} \cdot \rho_f \cdot g \quad \text{Gl. 2.30}$$

Reibungskraft F_W :

$$F_W = 3 \cdot \eta \cdot \pi \cdot d \cdot v_k \quad \text{Gl. 2.31}$$

Im Gültigkeitsbereich des Stokesschen Gesetztes mit einer Reynolds-Zahl $Re \ll 1$ nimmt die Kugel schließlich eine konstante Fallgeschwindigkeit v_k an und es gilt in diesem Gleichgewicht gemäß Gl. 2.31:

$$F_W = F_G - F_A \quad \text{Gl. 2.32}$$

Nach Einsetzen von Gl. 2.31 - Gl. 2.30 kann die dynamische Viskosität η durch Umstellung errechnet werden (Gl. 2.33):

$$\eta = K \cdot \frac{g \cdot d^2}{18 \cdot v_k} (\rho_k - \rho_f) \quad \text{Gl. 2.33}$$

K ist in diesem Fall eine Konstante, welche in der Praxis die Annahme einer unendlichen Ausdehnung der Flüssigkeit korrigiert und bei bekannter Messtreckenlänge weiter zusammengefasst werden kann zu (Gl. 2.34):

$$\eta = K' \cdot (\rho_k - \rho_f) \cdot t_K \quad \text{Gl. 2.34}$$

Die Gerätekonstante K' wird vom jeweiligen Gerätehersteller bekanntgegeben und das Gerät entsprechend geeicht, so dass sich die Viskosität bei bekannter Dichte von Fluid und Kugel über die Fallzeit t_K einer definierten Wegstrecke ermittelt lässt.

Die Messungen müssen bei konstanter Temperatur erfolgen, da die Viskosität von dieser abhängig ist. Durch schwenken des Fallrohrs um 180° kann die Messung beliebig oft wiederholt werden.⁹⁹

2.5.1.4 WH: Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermöglicht es, ein visuelles Verständnis der Strukturmorphologie von Oberflächen mit einem Auflösungsvermögen bis in den Bereich >1 nm zu erlangen.

Das Mikroskop fokussiert die aus einer kathodischen Elektronenquelle (Wolfram oder LaB_6) emittierten Elektronen im elektrischen Feld, die in Richtung Anode beschleunigt werden. Die Beschleunigungsspannungen liegen dabei typisch im Bereich von 2 - 40kV.¹²⁹ Durch ein System aus magnetischen Kondensorlinse, Objektivlinse und Kondensorblenden, wird der Primärelektronenstrahl auf die Probenoberfläche hin fokussiert und kann diese mit Hilfe von Ablenkspulen unter Ausnutzung der auf den Strahl wirkenden Lorentz-Kraft zeilenweise gerastert ablesen (Abb. 2.24 links).

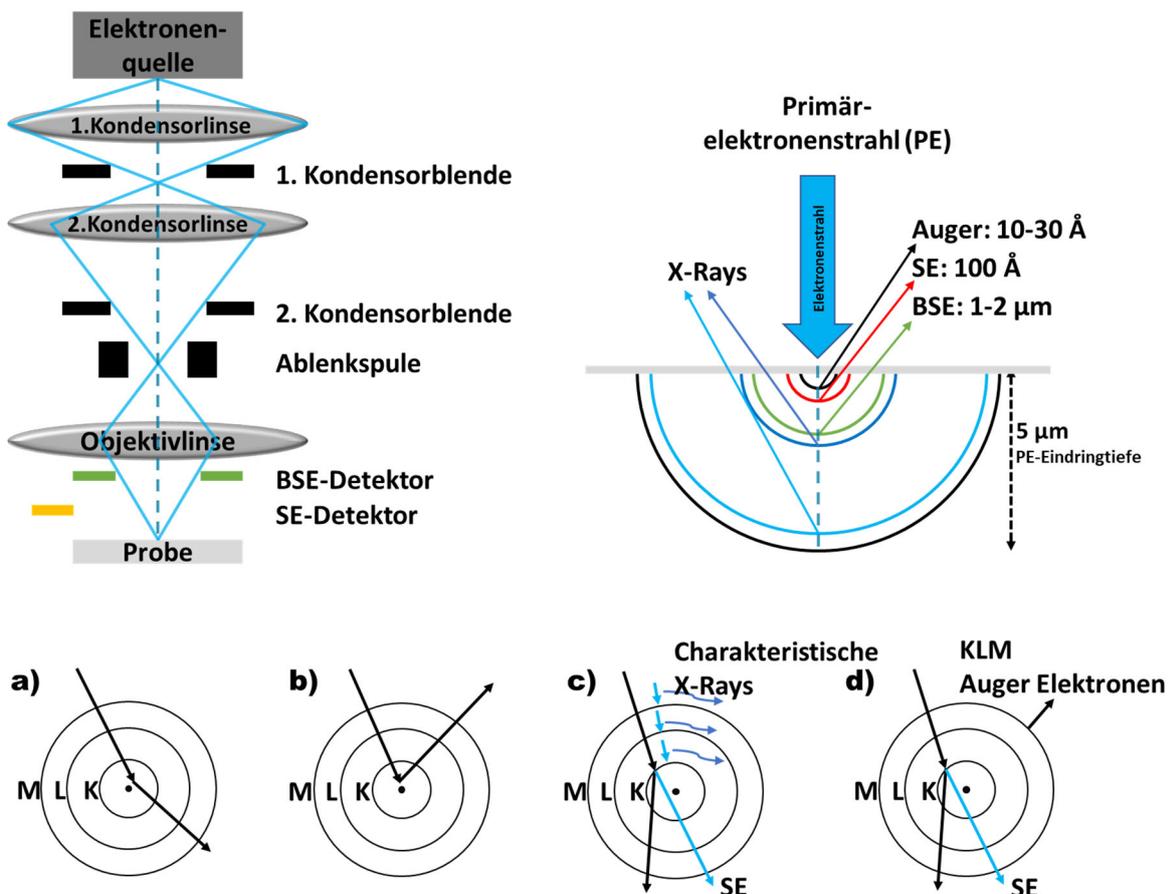


Abb. 2.24. Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM) (links). Schematische Darstellung der Wechselwirkungen der Probe mit den auftreffenden Primärelektronen (PE) (rechts). Stoß-

vorgänge auf Atomarer Ebene: Ablenken der Primärelektronen am Kern (a), Rückstreuen der Primärelektronen am Kern (PE) (b), Emission von Sekundärelektronen aus der Hülle unter Freisetzung von Röntgenstrahlung (c) und unter strahlungsfreier Emission von Auger-Elektronen (unten).¹³⁰

Der Primärelektronenstrahl durchdringt die Probe und kann dabei auf unterschiedliche Weise mit den Atomen interagieren (Abb. 2.24, rechts unten). Es kommt zu elastischen Stößen an den Kernen bzw. zu unelastischen Stößen mit Elektronen aus der Hülle. Die Beschleunigungsspannung und die elementare Probenzusammensetzung beeinflussen die Eindringtiefe der Primärelektronen (PE). Mit nur leichtem Energieverlust können die PE nahe den Atomkernen der Probe abgelenkt bzw. vollständig an diesen zurückgestreut werden. Die Energie der Rückstreuelektronen (BSE; engl. *backscattered electrons*) entspricht in etwa denen des Primärelektronenstrahls. Durch die hohe Energie der BSE werden nicht nur oberflächennah gestreute Elektronen detektiert, sondern auch solche, welche aus tieferen Schichten zurück an die Probenoberfläche gelangen und vom BSE-Detektor erfasst werden. Die Auflösung wird dadurch leicht abgesenkt. Die Informationstiefe beträgt einige 100 nm.¹³¹ Ein hellerer Kontrast wird dabei durch Elemente mit größerer Masse erzielt, da an diesen eine vermehrt solch unelastischer Stöße auftreten und somit ein intensiveres Signal detektiert wird. Der Primärelektronenstrahl kann jedoch auch durch unelastische Stöße mit den Atomhüllen interagieren. Diese Sekundärelektronen (SE) weisen nur eine geringe Energie von <50 eV auf.¹³¹ SE können daher die Probe nur in geringem Maße durchdringen, weshalb die vom SE-Detektor erfassten Signale unmittelbar von der Probenoberfläche stammen und somit die höchste Auflösung der Oberflächentopografie ermöglichen. Die Informationstiefe beträgt ca. 50 nm.¹³¹

Unbesetzte innere Schalen werden durch Elektronen der äußeren Schalen wiederbesetzt, wobei Energie in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung emittiert wird. Diese liefert Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe (EDX; engl. *energy dispersive X-ray analysis*).¹²⁹ Wird die Energie bei Besetzen der inneren Schale auf ein weiteres Elektron der äußeren Schalen übertragen, kann dieses mit einer spezifischen kinetischen Energie aus der Hülle austreten.¹³² Diese Auger-Elektronen können sehr oberflächennahe Informationen der elementaren Zusammensetzung liefern, da sie nur wenige Ångström durchdringen können.¹³¹

2.5.1.5 WH: Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy; AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM; engl. *atomic force microscopy*) ermöglicht die topografische Darstellung einer Probenoberfläche durch ein mechanisches, gerastertes Abtasten. Die an einer Blattfeder befestigte Spitze fährt die Probenoberfläche gerastert ab bzw. die Probe wird an dieser mit Hilfe eines piezoelektrischen Scanners entlang bewegt. Der Durchmesser der Messspitze beträgt üblicherweise weniger als 10 nm und ermöglicht gemäß seiner Geometrie Auflösungen bis hin zum atomaren Bereich.

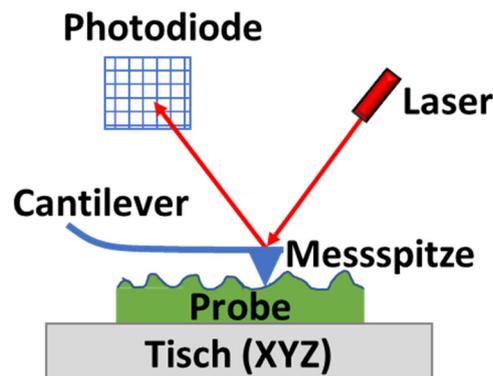


Abb. 2.25. Schematische Darstellung der Rasterkraftmikroskopie.

Im „Tapping mode“ schwingt die Blattfeder (engl. *cantilever*) im Bereich seiner Resonanzfrequenz mit einer Amplitude von ca. 20-200 nm. Mit jedem Oszillationszyklus berührt die Messspitze dabei die Probenoberfläche. Ein auf die reflektierende Oberfläche des Cantilevers ausgerichteter Laserstrahl wird je nach Eindringtiefe der Messspitze in einem unterschiedlichen Winkel reflektiert und auf einer Photodiode detektiert, so dass sich daraus Informationen über Höhe bzw. Eindringtiefe in die Probe an einer Position x ableiten lassen.

2.5.1.6 WH: Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM)

Die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM; engl. *confocal laser scanning microscope*) ermöglicht die zerstörungsfreie Erfassung der dreidimensionalen Oberflächenstruktur von Probenkörpern im Auflichtverfahren und somit auch deren Rauheit und Welligkeit. Dabei fokussiert das Mikroskop lediglich auf einer Ebene.

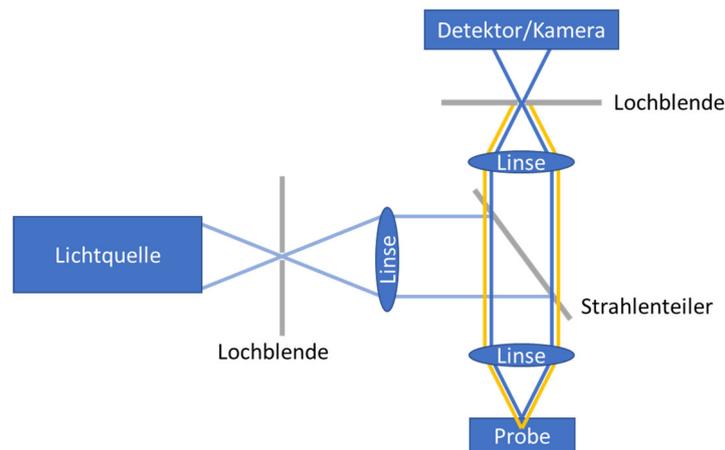


Abb. 2.26. Schematische Darstellung eines konfokalen Mikroskops mit Auflichtverfahren.

Technisch wird dies ermöglicht, indem mit Hilfe einer Lochblende eine Punktlichtquelle erzeugt wird, deren Licht auf dem Probekörper in der Fokusebene gebündelt wird (Abb. 2.26). Hier kann auch ein Laser als Lichtquelle eingesetzt werden. Die Fokusebene kann dabei auch innerhalb des Probekörpers liegen. Das Licht wird reflektiert bzw. es wird zur Fluoreszenz angeregt. Das Rückstreulicht durchtritt auf dem Weg zurück eine weitere bzw. dieselbe Lochblende, durch deren Öffnung fast ausschließlich das Licht der Fokusebene des Probekörpers hindurchtritt, wobei hier eine zweite Fokusebene gebildet wird, welche konfokal mit der auf bzw. im Probekörper ist. Dieses Licht wird weiter in Richtung des Detektors geleitet. Streulicht aus anderen Ebenen als der Fokusebene selbst, wird hingegen an der Lochblende zurückgehalten. Die Lichtintensität erreicht somit im Fokuspunkt ein Maximum, das durch den Detektor erfasst werden kann.

Es entsteht ein scharfes Bild aus der Fokusebene, mit wenig Streulicht aus den darüber- oder darunterliegenden Ebenen, zunächst von einem einzelnen Punkt. Durch gerastertes Abfahren der Probe mit Hilfe von Motoren kann computergestützt ein dreidimensionales Bild erzeugt werden.¹³³

2.5.1.7 WH: Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel Θ zwischen einer flüssigen und einer festen Phase liefert Informationen über die freie Oberflächenenergie des Festkörpers (Abb. 2.27).

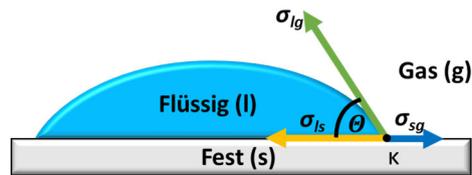


Abb. 2.27. Ausbildung eines Kontaktwinkels θ eines Flüssigkeitstropfens auf einer festen Oberfläche. Der Kontaktwinkel θ wird zwischen der ermittelten Basislinie und der Tangenten mit dem Tropfen im Dreiphasenpunkt κ gebildet.

Der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel Θ und Oberflächenspannung σ_{lg} (liquid/gas), der Grenzflächenspannung σ_{ls} (liquid/solid) und der freien Oberflächenenergie σ_{sg} (solid/gas) ist gemäß der Youngschen Gleichung (Gl. 2.35):

$$\sigma_{sg} = \sigma_{ls} + \sigma_{lg} \cdot \cos\theta$$

Gl. 2.35

Spreitet ein Tropfen auf einer Oberfläche vollkommen, so ist sein Kontaktwinkel $\Theta=0^\circ$. Als benetzbar gelten Oberflächen, die mit einer Flüssigkeit einen Kontaktwinkel $\Theta < 90^\circ$ ausbilden. Als nicht benetzbar gelten sie bei $\Theta > 90^\circ$ und der Tropfen nimmt zunehmend die Gestalt einer Kugel an (Abb. 2.28).

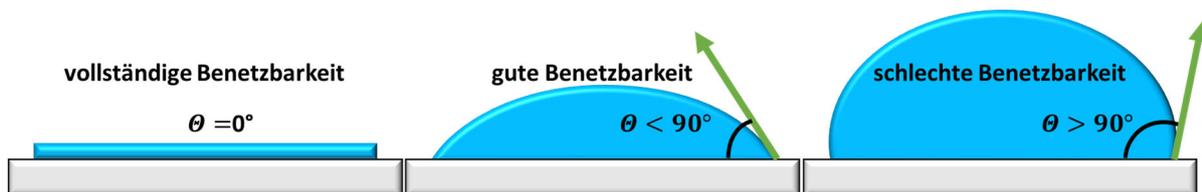


Abb. 2.28. Kontaktwinkel vollständig benetzenden (links), gut benetzenden (mittig) und einer schlecht benetzenden Flüssigkeit (rechts) auf einer festen Oberfläche.

Der Kontaktwinkel kann z.B. mittels eines liegenden Tropfens im Dreiphasenpunkt κ gemessen werden, wobei der Winkel zwischen einer festen Oberfläche und der Tangenten an der Phasengrenze ermittelt wird.

Aufgrund von Verdunstung oder durch das Eindringen des Tropfens in ein poröses Material ist der Kontaktwinkel bei diesem Rückzug von einer zeitlichen Komponente beeinflusst. Selbiges gilt, wenn der Tropfen noch fortschreitet, so dass man in diesem Fall den dynamischen Kontaktwinkel misst. ¹³⁴

2.5.1.8 WH: Magnetinduktive Methode (ISO 2178) zur Schichtdickenprüfung

Die Überprüfung von Schichtdicken ist ein wesentlicher Bestandteil der Oberflächentechnik. Dabei kommen unterschiedlichste Verfahren zum Einsatz. Wesentliche Kriterien sind die zerstörungsfreie bzw. zerstörende Natur des Verfahrens, der Einfluss von Schichtwerkstoffen, der zeitliche Aufwand, die zu betrachtende Messfläche und nicht zuletzt die Messgenauigkeit. Die Auswahl reicht von mikroskopischen, zerstörenden Schliffverfahren, über Rasterelektronenmikroskopie, Interferenzmethoden, Ellipsometrie, chemischen Verfahren bis hin zu magnetinduktiven oder Wirbelstromverfahren.¹³⁵ Der häufig schichtartige Aufbau asymmetrischer Polymermembranen aus unterschiedlichen porösen Materialien wie z.B. Polymer auf einem Stützvlies, schließt eine Vielzahl dieser Verfahren aus.

Während die Gesamtschichtdicke als Summe der Einzelschichten im Bereich von mehreren hundert Mikrometern liegt und somit noch relativ leicht über optische Verfahren ermittelt werden kann, ist die Messung einzelner Schichten auf diese Weise schwierig, wenn der zeitlich präparative Aufwand gering bleiben soll. Beispielsweise lässt sich die Schichtdicke von porösen Materialien nicht über chemisches Auflösen und darauffolgende Massebestimmung ermitteln, da dazu die genaue Dichte der Membran bekannt sein müsste.

Magnetinduktives Verfahren nach ISO 2178

Die magnetinduktive Methode nach ISO 2178 gilt als eine zerstörungsfreie Methode zur Schichtdickenbestimmung einer magnetisch inaktiven Schicht (Probe) auf einem ferromagnetisch aktiven Substrat (Probentisch) wie z.B. Eisen oder Stahl. Dabei bildet eine Erregerspule mit Weicheisenkern bei Anlegen eines Wechselstroms ein niederfrequentes, magnetisches Wechselfeld aus (Abb. 2.29).

Durch Annäherung der Pole an den magnetisch aktiven Grundstoff wird das magnetische Feld verstärkt. Eine zweite Erregerspule erzeugt durch das Feld eine definierte Spulenspannung, die durch Kalibrierung ermittelt wird. Durch Abstandsänderung ändert sich die Spannung, woraus sich Rückschlüsse auf die Probendicke ziehen lassen. Die Feldeindringtiefe in den magnetischen Grundstoff hängt von seiner Permeabilität ab, weshalb ein vorausgehender Kalibrierungsschritt notwendig ist.

Die Messgenauigkeit ist auf etwa $\pm 1/2$ Rautiefe limitiert.¹³⁶

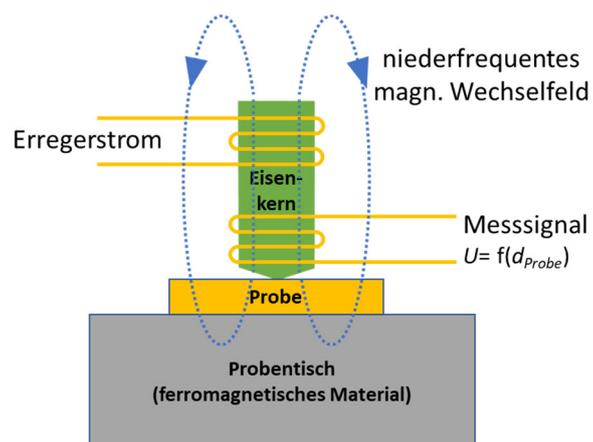


Abb. 2.29. Funktionsprinzip der Magnetinduktiven Methode nach ISO 2178.¹³⁷

3 Material und Methoden

3.1 Nomenklatur von Blockcopolymerlösungen und Membranen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Blockcopolymere verwendet, deren Blöcke sich im Verhältnis zueinander und im Gesamtmolekulargewicht unterscheiden. Um diese Eigenschaften schnell sichtbar zusammenzufassen, wurde die folgende Nomenklatur verwendet:

$\text{BlockA}_x\text{-}b\text{-BlockB}_y^z$

Dabei beschreiben die Indizes x und y das Verhältnis von Block A zu Block B in Gew%. Das Gesamtmolekulargewicht in g/mol wird durch den hochgestellten Index z beschrieben.

Auch die verwendeten Lösemittelsysteme, welche für die jeweiligen Polymere wurden, werden in einer ähnlich verkürzten Form beschrieben:

$\text{LömiA}_m\text{LömiB}_n^p$

Die Indizes m und n geben hier das Verhältnis der Lösemittel zueinander in Gew% an. Die in diesem Lösemittelsystem gelöste Polymerkonzentration in Gew% des zuvor benannten BCP wird durch den hochgestellten Index p angegeben.

Durch einen Unterstrich getrennt, können diese Nomenklaturen auch zusammengefasst werden in der Form:

$\text{BlockA}_x\text{-}b\text{-BlockB}_y^z\text{_LömiA}_m\text{LömiB}_n^p\text{_Abdampfzeit}$

Die Abdampfzeit zwischen Nassfilmauftrag und Eintauchen in ein Fällbad einer Membranprobe kann zusätzlich am Ende angefügt werden.

Beispiel:

$\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88k}\text{_DOX}_{95}\text{DMF}_{5}^1\text{_}20\text{s}$

Die Membran wurde aus einer Lösung von PS- b -P4VP mit einem PS-Anteil von 83 Gew% und 17 Gew% P4VP und einem Gesamtmolekulargewicht von $M=88.000$ g/mol, in einer Mischung aus DOX und DMF im Verhältnis 95:5 bei einer Polymerkonzentration von 1 Gew% und mit einer Abdampfzeit von 20 s hergestellt.

3.2 Verwendete Chemikalien, Stoffe und Supportmembranen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Hersteller bzw. Lieferanten sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tab. 3.1. Auflistung der verwendeten Chemikalien im Rahmen dieser Arbeit.

| Chemikalie | Lieferdaten, Hersteller, CAS-Nr. |
|---|--|
| 1,4-Dioxan Ph. Eur. | Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland CAS-Nr.: 123-91-1 |
| 2-Propanol | Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland CAS-Nr.: 67-63-0 |
| Fluorinert™ FC-3283 (1,1,2,2,3,3,3-Heptafluoro- <i>N,N</i> -bis(heptafluoropropyl)propan-1-amin) | 3M Österreich GmbH, Wien, Österreich CAS-Nr.: 338-83-0 |
| Galden HT-230 (Poly(1,1,2,3,3,3-hexafluoroprop-1-en)) | Solvay Chemicals GmbH, Bad Hönningen, Deutschland CAS-Nr.: 69991-67-9 |
| Magnesiumacetat Tetrahydrat | Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland CAS-Nr.: 16674-78-5 |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamid Ph. Eur. | Th. Geyer, Renningen, Deutschland CAS-Nr.: 68-12-2 |
| Natriumazid | Sigma Aldrich, CAS Nr.: 26628-22-8 |
| Natriumchlorid | Merck, CAS Nr.: 7647-14-5 |
| Poly(ethylenglycol) | Polymer Standards Service CAS-Nr.: 25322-68-3 |
| Polyvinylalkohol | Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland 9002-89-5 |
| Tetrahydrofuran Ph. Eur. | Th. Geyer, Renningen, Deutschland CAS-Nr.: 109-99-9 |
| α -Cyclodextrin | Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland CAS-Nr.: 10016-20-3 |

Als potenzielle Trägermaterialien wurden drei unterschiedliche am HZG entwickelte poröse Flachmembranen aus den folgenden Materialien untersucht bzw. verwendet:

- Polyacrylnitril (PAN)¹³⁸
- Polyvinylidenfluorid (PVDF)¹³⁹
- Polyvinylidenfluorid + 8 % Titandioxid (PVDF+TiO₂(8%))¹³⁹

Diese wurden auf einem Stützvlies aus Polyester (PE) gezogen.

3.3 Verwendete Geräte zur Charakterisierung

3.3.1.1 Tensiometer

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten erfolgte mit einem K100 Tensiometer (Krüss GmbH, Hamburg, Deutschland) und der Softwareversion 3.2.23044. Die Messungen wurden in zwei Schritten mittels Plattenmethode nach Wilhelmy durchgeführt. Die ortsabhängige Erdbeschleunigungskonstante g am Standort des Helmholtz-Zentrum Geesthacht beträgt $g=9.81360 \text{ m/s}^2 (\pm 0.00004 \text{ m/s}^2)$.¹⁴⁰

Die verwendete angeraute Platin-Platte wurde im ersten Schritt vollständig in die leichtere Flüssigkeit eingetaucht und tariert, um den Auftrieb innerhalb dieser Phase zu berücksichtigen.

Im zweiten Schritt wurde zuerst die schwerere Flüssigphase in das Probengefäß vorgelegt und mit einer Geschwindigkeit von 6 mm/s an die Platinplatte herangefahren, bis sie diese leicht berührte, was vom Gerät detektiert wurde, und schließlich noch weitere 2 mm in die Phase eingetaucht. Anschließend wurde vorsichtig und blasenfrei mit der leichteren Flüssigphase überschichtet. Es wurden 10 Messpunkte der Gewichtskraft aufgenommen, welche mittels Gl. 2.26 von der Software in die korrelierenden Grenzflächenspannungen umgerechnet wurden, und im Folgenden daraus der Mittelwert gebildet.

Das Gerät ermittelte automatisch auch die Oberflächenspannung der leichteren und schwereren Flüssigphase.

3.3.1.2 Reinstwasser ($\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$)

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Permeanz- und Rückhaltemessungen sowie die Herstellung von wasserhaltigen Lösungen, wurden mit deionisiertem Wasser durchgeführt, welches durch eine Millipore LaborstarTM-Anlage mit austauschbarem Kapselfilterfilter DNSZ-S 0,2 μm (Siemens AG, München, Deutschland) aufbereitet wurde und eine elektrische Leitfähigkeit von 0,055 $\mu\text{S/cm}$ aufweist. Dieses wird im Weiteren als Reinstwasser bzw. $\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$ bezeichnet.

3.3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen erfolgten auf LEO Gemini 1550VP bzw. Merlin (Zeiss, Oberkochen, Deutschland) mit Beschleunigungsspannungen bis zu 50 kV.

Die Proben wurden zuvor für mindestens 72 h in einem Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet. Auf einem Aluminiumprobenhalter wurden mit einem leitfähigen Kohle-Kleber je zwei Proben von ca. 3 x 6 mm Größe befestigt und mit einem Kupferstreifen mittig fixiert, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Zwecks der Vermeidung von Aufladungen wurden diese mit einer ca. 2 nm dicken Platinschicht in einer Hochvakuumbedampfungsanlage MED020 der Firma BAL-TEC bedampft.

Die Probenvorbereitung für REM-Aufnahmen im Querbruch erfolgte durch Eintauchen in 2-Propanol, anschließendes Einfrieren in flüssigem Stickstoff und Brechen der Probe. Das PE-Vlies der Proben wurde dabei mit einer Rasierklinge durchtrennt, da dieses unter den Bedingungen nicht bricht. Die Fixierung der Querbruchproben erfolgte mittels Kohle-Kleber und Kupferband auf Querbruchprobenhaltern.

3.3.1.4 Atomic Force Microscopy (AFM)

Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (AFM; engl. *atomic force microscopy*) erfolgten auf einem Multimode 8 mit einem TAP150-Tip (Bruker, Billerica, USA) im Tapping-Modus bei Raumtemperatur.

Die Auswertung der Bilddaten erfolgte mit der Software „NanoScope Analysis V. 1.5 (Bruker, Karlsruhe, Deutschland).

3.3.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Untersuchung von Grenzflächen zwischen gesprühten PS-*b*-P4VP-Schichten auf einer PAN-Supportmembran erfolgte an Probenschnitten mit einem Transmissionselektronenmikroskop Tecnai™ G²F20 (FEI, Hillsboro, USA). Zum Schneiden der Membranproben wurden diese zuvor mit einem 2-Komponenten-Epoxidharz EPO-TEK 301 (Epoxy Technology, Inc., Billerica, USA) behandelt und gehärtet. Die ultradünnen Schnitte erfolgten mit einem Ultramikrotom EM UCT (Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland).

3.3.1.6 Viskosimetrie und Dichtebestimmung

Die Bestimmung der dynamischen Viskosität erfolgte mit einem Kugelroll-Viskosimeter Lovis 2000M/ME (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) und einem daran gekoppelten DMA4100M (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) Dichtemessgerät.

Die Messungen wurden bei 20 °C mit einer 1.4125-Stahlkugel mit einem Durchmesser von $d_{\text{Stahlkugel}} = 1,59$ mm und einer Dichte von 7,66 g/cm³ durchgeführt.

Die Polymerlösungen wurden vor der Messung für mindestens 24 h homogenisiert und durch einen PTFE-Spritzenfiltervorsatz (0,45 μm) (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) vorfiltriert, um feine Verunreinigungen wie Staub abzutrennen. Anschließend wurden die Lösungen für 1-2 s in einem Ultraschallbad behandelt und weitere 6 Std. ruhen gelassen, um Gasbläschen aus den Lösungen zu entfernen. Jede Bestimmung erfolgte durch fünf Einzelmessungen.

3.3.1.7 Konfokale Laserrastermikroskopie (CLSM)

Ausgewählte Proben wurden mittels eines konfokalen VK-X210 Laser-Scanning-Mikroskops (Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) untersucht. Der verwendete Laser hatte eine Wellenlänge von 408 nm. Die Aufnahmen wurden mit einem 50x-Objektiv angefertigt. Die Auflösung eines Bildes beträgt 2048 x 1536 Pixel und es wurden je 3 x 3 Bilder gemacht, die durch die Software automatisch zusammengefügt wurden und eine Fläche von 800 x 583 μm^2 abbildeten.

Die Rauigkeit und Welligkeit der Proben wurde entlang einer Diagonalen durch jede Aufnahme von 950 μm Länge ermittelt, welche die Wellenminima und -maxima der Proben repräsentativ erfassen. Die maximale Rauheit R_z bzw. die arithmetische, mittlere Rauheit R_a und die maximale Welligkeit W_z bzw. die arithmetische, mittlere Welligkeit W_a wurden mit den Cut-off-Wellenlängen von $\lambda_c=0,08$ mm und $\lambda_s=25$ μm bestimmt.

3.3.1.8 Gravimetrische Bestimmung des Polymerverbrauchs pro Flächeneinheit

Der Verbrauch an Blockcopolymer pro Flächeneinheit wurde mittels gravimetrischer Analyse bestimmt:

- a) Über die Massedifferenz der eingesetzten Polymerlösung mittels einer Quintix 224-1S (Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) Analysenwaage.
- b) Über die Massedifferenz vor und nach der Beschichtung einer PAN-Supportmembran mittels einer XP104 (Mettler Toledo, Greifensee, Deutschland) Analysenwaage.

Alle Proben wurden vor der Analyse für 24 h bei 60 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Ermittlung des Flächeninhalts der beschichteten Fläche erfolgte mittels der Software ImageJ 1.51w (W. Rasband, USA).

3.3.1.9 Homogenitätsprüfung von Membranen unter UV-Licht

Die Überprüfung der Filmhomogenität über größere Distanzen von ausgewählten Membranproben erfolgte über Lichtbildaufnahmen unter einem 8 W UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm (Camag, Berlin, Deutschland). In einem Raum mit vollständigem Fremdlichtausschluss wurden auf einem Stativ eine EOS D60 Kamera (Canon, Krefeld, Deutschland) befestigt. Das UV-Licht wurde dazu in 1,5 m oberhalb der Membranprobe angebracht.

Die Kameraeinstellungen wurden im vollständig manuellen Modus mit einer Brennweite von 18 mm auf eine Blendenzahl von f5.6 ISO1000 und einer Verschlusszeit von 1-5 s festgelegt.

3.3.1.10 Schichtdickenprüfung durch magnetisch-induktives Verfahren nach ISO2178

Ein magnetisch-induktives Schichtdickenmessgerät nach ISO2178 Delta-Scope FMP10 (Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland) wurde zur Schichtdickenbestimmung von BCP-Filmen auf einer PAN-Supportmembran genutzt. Die Proben wurden hierzu auf einer Stahlplatte platziert. Nach Kalibrierung wurden die Schichtdicken aus einem Mittelwert von je 100 Messpunkten ermittelt, die zufällig über die Membranprobe verteilt waren.

Durch Subtraktion der ermittelten Schichtdicke einer unbehandelten PAN-Supportmembran von der Schichtdicke einer mit BCP-beschichteten Supportmembran wurde die Dicke der BCP-Schicht ermittelt.

3.3.1.11 Porengrößenverteilung mittels Liquid/Liquid-Pososimetrie (LLP)

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung wurde mit einem Liquid/Liquid-Pososimeter LLP-1100A (PMI, Ithaca, USA) durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde im stetigen Dialog mit dem Hersteller die zugehörige Geräte- und Steuerungssoftware in insgesamt 17 Versionen kontinuierlich nachgebessert, bis ein Messbetrieb mit der Version „LLP-2018-04-25-2.jar“ schließlich erstmals möglich war.

Zur Bestimmung des Flusses auf einer Transmembrandruckstufe Δp_{TMP} wurde im „Mode 3“ gemessen, so dass die Verweildauer jeweils von der Software automatisch zwischen 20-60 s reguliert wurde, um das Risiko eines Leerlaufens des geringen Tankvolumens von max. 80 mL bei höheren Transmembrandrücken und steigenden Flussraten zu minimieren.

Zur Messung wurden die Membranproben mit der fluorierten Flüssigkeit „Galden HT230“ durch kurzes Eintauchen durchtränkt und auf einer feinen Sintermetallplatte als Stützträger platziert. Die Sintermetallplatte wurde abermals durch weitere durchbohrte Edstahlscheiben gestützt, um ausreichende Druckstabilität zu gewährleisten. Der hinter der Membran liegende Auffangtrichter, welcher das Liquid in Richtung der Messwaage führt, wurde vor Messbeginn mit 2-Propanol vorbenetzt, da die Detektion des Bubblepoints konstruktionsbedingt ansonsten nur stark verzögert stattfand. Nach Herunterfahren des Druckstempels wurde die Membranprobe im Inneren des Stempels über ein Ventil mit 80 mL 2-Propanol überschichtet, welches im darauffolgenden Messverlauf stufenweise mit Transmembrandrücken von 0 bis maximal 35 bar beaufschlagt wurde.

3.3.1.12 Porengrößenverteilung per softwaregestützter REM-Auswertung

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung von PS-*b*-P4VP-Membranen auf REM-Aufnahmen erfolgte unter Verwendung der Software IMS (Imagic Bildverarbeitung AG, Glattbrugg, Schweiz) bzw. ImageJ 1.51w (W. Rasband, USA).

3.3.1.13 Kontaktwinkelmessungen

Für Messungen des dynamischen Kontaktwinkels wurde das Kontaktwinkelmessgerät DSA 100 (Krüss, Hamburg, Deutschland) mit der dazugehörigen Analysesoftware Drop Shape Analyzer verwendet.

Die Proben mit einer Abmessung von 2 x 4 cm wurden zunächst mittels eines Klebestreifens auf einem Objektträger fixiert. Der automatischen Platzierung eines Reinstwassertropfens $\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$ mit einem Volumen von $V=5 \mu\text{L}$ auf die Oberfläche folgte eine Videoaufzeichnung zur Auswertung. Die Bestimmung des Kontaktwinkels θ erfolgte beidseitig im Modus „Tangent-1“ und mit automatischer Basislinienerkennung. Mit dieser Methode sind Kontaktwinkel $\theta > 10^\circ$ gut messbar, darunter hingegen versagt die Erkennung der Basislinie zunehmend bzw. die Tropfenkonturen sind nicht mehr klar zu unterscheiden.

Auf jeder Membranprobe erfolgten mindestens drei Messungen, wobei darauf zu achten war, nicht in den Einflussbereich der vorherigen Tropfen zu gelangen. Es wurden die Mittelwerte aus den Mehrfachmessungen gebildet.

Für die Bestimmung der dynamischen Kontaktwinkel möglicher Supportmembranen wurde eine PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}-DOX₁₀₀¹-Lösung anstatt $\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$ verwendet.

3.3.1.14 Gravimetrische Messungen

Die Einwaage von Lösungen erfolgte auf einer Quintix 224-1S (Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) Analysenwaage.

Für Bestimmungen des Masseverbrauchs pro Flächeneinheit wurde die Feinwaage XP104 (Mettler Toledo, Deutschland) verwendet.

3.3.1.15 Gelpermeationschromatographie (Rückhaltung)

Die Bestimmung der Konzentrationen von wässrigen Poly(ethylenglycol) (PEG)-Lösungen erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Dabei wurden PSS SUPREMA Säulen verwendet, bestehend aus Vorsäule SUPREMA PRE (8x50 mm), SUPREMA Säule (100 Å, Partikelgröße 10 µm, 8x300 mm) und 2x SUPREMA Säule (3000 Å, Partikelgröße 10 µm, 8x300 mm). Die Messungen erfolgten unter Zusatz von 0,5 g/L Natriumazid bei 35 °C in bidestilliertem Wasser. Die Förderleistung der VWR-Hitachi 2130 Pumpe wurde dabei auf 0,5 mL/min eingestellt. Die Detektion erfolgte durch einen Waters 410 Brechungsindex-Detektor. Für die Auswertung diente eine PEG-Kalibrierlösung als Basis.

3.4 Experimenteller Teil (Anlagen)

In diesem Abschnitt werden die in den Versuchen verwendeten Geräte und Anlagen, z.T. auch solche zur Charakterisierung, genauer diskutiert, welche durch Selbstbau bzw. durch starke Modifikationen einen wesentlichen Teil dieser Arbeit bildeten. Dabei wird neben der reinen Beschreibung von Komponenten und dem Aufbau z.T. auch der Hintergrund erläutert.

3.4.1 Ziehmaschine

Eine im Hause des HZG befindliche Membranziehmaschine, welche bisher im Rakelverfahren arbeitete¹⁴¹, wurde im Rahmen dieser Arbeit um ein Sprühsystem, ein Walzsystem, eine Tauchbeschichtung und einen stärkeren Schrittmotor erweitert. Die Ziehmaschine war so dimensioniert, dass diese in einen laborüblichen Abzug passt. Das Grundgerüst der Anlage bestand aus Aluminiumprofilen (Rose+Krieger GmbH, Minden, Deutschland), wodurch schnelle Umbauten und Modifikationen möglich waren. Die Software wurde neu entwickelt, um die Integration der Sprühdüsen zu ermöglichen und um Proben mit einem Gradienten der Abdampfzeit entlang der Probe zu erzielen (sog. Gradientenproben).

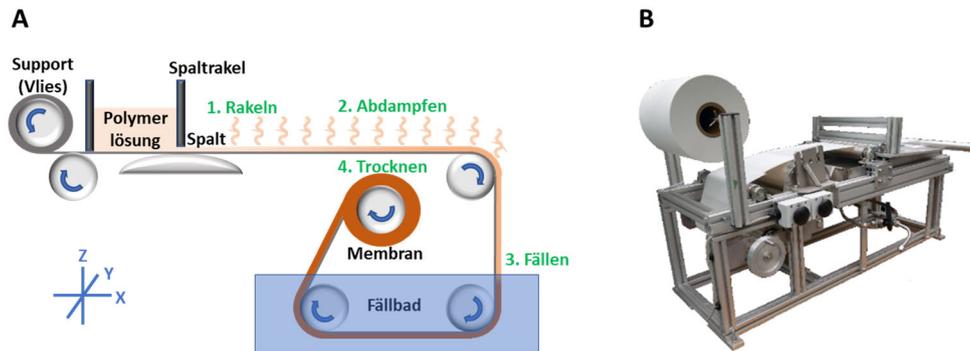


Abb. 3.1. Ziehmaschine im HZG; schematisch (A) und Foto (B). Das Trägermaterial wird über mehrere Umlenkrollen entlang einer Filmauftragseinheit (Sprühsystem oder Walzbeschichtung; zuvor Rakel) geführt und im Folgenden in das Fällbad gezogen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben nicht weiter aufgewickelt, sondern hieraus entfernt.

Durch die Verwendung von Aluminiumgerüstprofilen wird die Anlage hochflexibel und erweiterbar, so dass eine schnelle Umgestaltung, z.B. vom Spaltrakel- auf ein Sprüh- oder Walzbeschichtungsverfahren und zurück, ermöglicht wird. Besonders aber war dadurch die nötige Variation von Prozessparametern, wie z.B. der Abdampfwegstrecke d_{xp} , Düsenabständen d_{nn} untereinander oder zum Support d_{ns} mit angemessenem Zeitaufwand, möglich.

Die relevanten Dimensionen und Eigenschaften der bestehenden Ziehmaschine werden im Folgenden zusammengefasst:

- Die Distanz vom Auftragsort x_0 (Walze, Rakel bzw. Sprühdüse) bis zum Fällbad kann flexibel zwischen $d_{xp}=38-62$ cm variiert werden.
- Der Schrittmotor an einer Aufwickelrolle ($\varnothing=50$ mm) lässt eine maximale Ziehgeschwindigkeit von $v_s=10$ cm/s zu.
- Die minimale Abdampfzeit beträgt somit $t_{ev}=3,8$ s.
- Die Anlage erfasst die Dimensionen eines üblichen Laborabzugs und kann vollständig in einem solchen betrieben werden, um den nötigen Selbstschutz insbesondere beim Zerstäuben von Polymerlösungen und den dabei durch Sprühnebel erzeugten Nanopartikeln zu gewährleisten.

Die Ziehmaschine enthält die folgenden Einschränkungen:

- Die Ziehgeschwindigkeit v_s würde durch den permanent steigenden Durchmesser der Aufwickelrolle im laufenden Ziehprozess zunehmend erhöht werden. Dem wirkt eine Steuerungssoftware entgegen. Über die Eingabe der Supportdicke kann diese den permanent wachsenden Durchmesser der Aufwickelrolle berechnen und der damit steigende Ziehgeschwindigkeit durch Herabregeln der

Schrittmotorgeschwindigkeit kontinuierlich entgegenwirken. Real ist es schwierig, die Anpassung auf diese Weise über mehrere Meter korrekt aufrecht zu erhalten. Die Dicke des Supports variiert und das Aufwickeln gelingt nicht völlig spaltfrei. Für Probenlängen von max. 50 cm war dieser Fehler jedoch zu vernachlässigen.

- Es soll erwähnt werden, dass eine neue Ziehmaschine II künftig durch einen Geschwindigkeitssensor eine Echtzeiterfassung und Anpassung der Ziehgeschwindigkeit ermöglicht. Dadurch wird auch über weite Strecken deren exakte Kontrolle ermöglicht und die Abdampfzeiten sind somit genau definiert. Die nötige Steuerungssoftware für die Ziehmaschine II wurde jedoch bis zum Abschluss der praktischen Versuche dieser Arbeit nicht gemäß den geforderten Spezifikationen fertiggestellt, weshalb sämtliche Versuche noch mit der zuvor beschriebenen Ziehmaschine durchgeführt wurden. Dazu wurde deren Software im Rahmen dieser Arbeit modifiziert.

Softwaremodifikationen an der Ziehmaschine:

Für die Herstellung von Membranproben im Sprühverfahren wurde die im Funktionsumfang stark eingeschränkte Software Cast-It 1.0 erweitert. Die Änderungen werden im Folgenden beschrieben.

Grundaufgabe der Software ist im Wesentlichen die Steuerung der Schrittmotorgeschwindigkeit der Aufwickelrolle und somit letztlich der Ziehgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t des Supports. Die Software berücksichtigt über die Eingabe der geschätzten Membrandicke die permanente Zunahme des Wickelrollendurchmessers und passt die Ziehgeschwindigkeit v_s fortlaufend durch Herabregeln der Umdrehungszahl an, um diese konstant zu halten.

Die Software Cast-It 1.0 ermöglichte bereits eine Anpassung der Ziehgeschwindigkeit im laufenden Ziehprozess, jedoch musste diese Änderung manuell im richtigen Moment durch den Benutzer per kräftigem Knopfdruck am Gerät selbst erfolgen. Bei Geschwindigkeiten von $v_s > 7$ cm/s war somit ein relativ großer Fehler vorhanden, so dass bei später noch zu diskutierenden Gradientenproben (4.3.8) eine korrekte Zuordnung der Abdampfzeit in Abhängigkeit von der Position nicht gewährleistet gewesen wäre. Außerdem wurden durch den Stoß Störwellen im Fällbad induziert, welche ein Wellenmuster auf der Membran erzeugten.

Die modifizierte Version Cast-It 2.0 lässt nun ein vollautomatisches Ändern der Ziehgeschwindigkeit nach exakt vorgegebenen Wegstrecken bzw. Zeiten zu und zusätzlich ein automatisches An/Aus-Schalten der verwendeten Sprühdüsen. Die durch Knopfdruck verursachten Störwellen im Fällbad werden somit ebenfalls minimiert.

Dazu konnte nun der Ziehverlauf eines Versuchs vorab in Teilwegstrecken bzw. Zeiten unterteilt werden, jeweils mit einer vordefinierten Ziehgeschwindigkeit die sich von einem vorigen Teilabschnitt auch unterscheiden kann und somit einen Wechsel der Geschwindigkeit im laufenden Ziehprozess ermöglicht. Nach Start kann die Software den Ziehprozess zeilenweise abarbeiten und an die Motorsteuerung übergeben.

Das Menü der Software Cast-It 2.0 ist in Abb. 3.2 dargestellt.

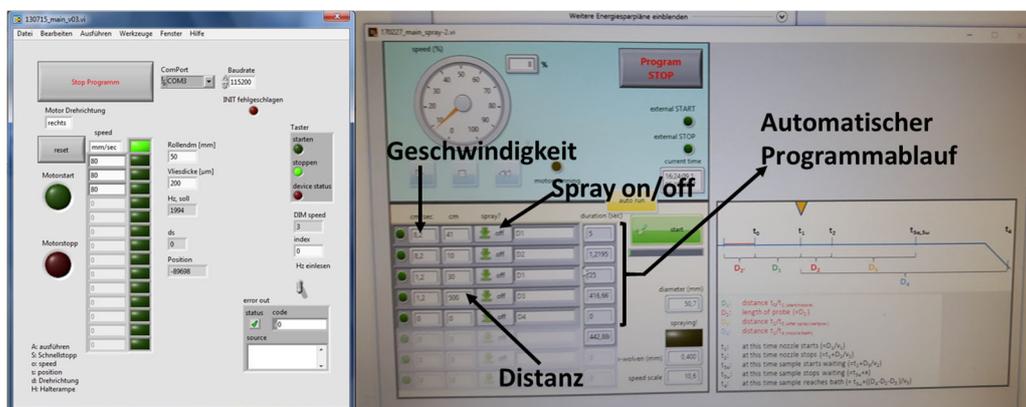


Abb. 3.2. Oberfläche der Steuerungssoftware Cast-It 2.0 für die Ziehmaschine I. Die angepasste Version ermöglicht nun eine Änderung der Ziehgeschwindigkeit im Ziehprozess nach vordefinierten Wegstrecken, z.B. zur Erzeugung von Gradientenproben, sowie die Schaltung der verwendeten Sprühdüsen.

Gradientenproben:

Die nun in die Softwareversion 2.0 integrierte Option, die Ziehgeschwindigkeit im laufenden Prozess anpassen zu können, ermöglicht die Anfertigung von Proben mit einem Gradienten in der Abdampfzeit. Dazu wird die Geschwindigkeit nach dem Nassfilmauftrag verringert, so dass der vordere Teil einer Probe eine kürzere Abdampfzeit erfährt, die sich graduell zum hinteren Teil hin erhöht (4.3.8).

3.4.2 Sprühsysteme und Integration in eine Ziehanlage für Flachmembranen

Für Sprühversuche wurde die zuvor beschriebene Ziehmaschine (vgl. 3.4.1) mit den folgenden Sprühsystemen erweitert.

Erste Sprühversuche erfolgten mittels einer modifizierten Airbrushpistole vom Typ Sogolee AB-430 (Conrad electronic SE, Hirschau, Deutschland) mit 0,3 mm Düsendurchmesser, welche mittels einer 5 mL PP-Pipettenspitze als Tank erweitert wurde und

dadurch senkrecht auf das Supportmaterial gerichtet werden konnte (Abb. 3.3). Der Zerstäubungsdruck wurde auf $p_i=0,5$ bar eingestellt.

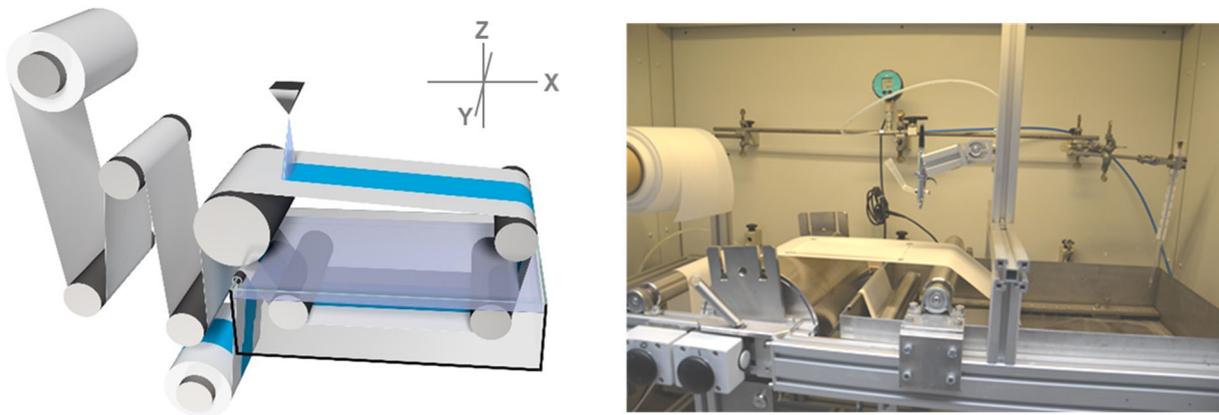


Abb. 3.3. Schematische Darstellung der Ziehmaschine mit Airbrush-Sprühsystem (links) und Foto (rechts).

Im Weiteren wurde ein industrielles Sprühsystem mit Düsen (Spraying Systems Deutschland GmbH, Hamburg, Deutschland) verwendet.

Die Düsenkörper wurden mittels Aluminiumprofilgestellen in die bestehende Ziehmaschine integriert (Abb. 3.4). Konnektoren und Schläuche wurden von Swagelok (Solon, USA) bezogen, die Druckminderer von Festo SE & Co KG (Esslingen, Deutschland) und Drucksensoren vom Typ LEO3 von Keller AG (Winterthur, Schweiz).

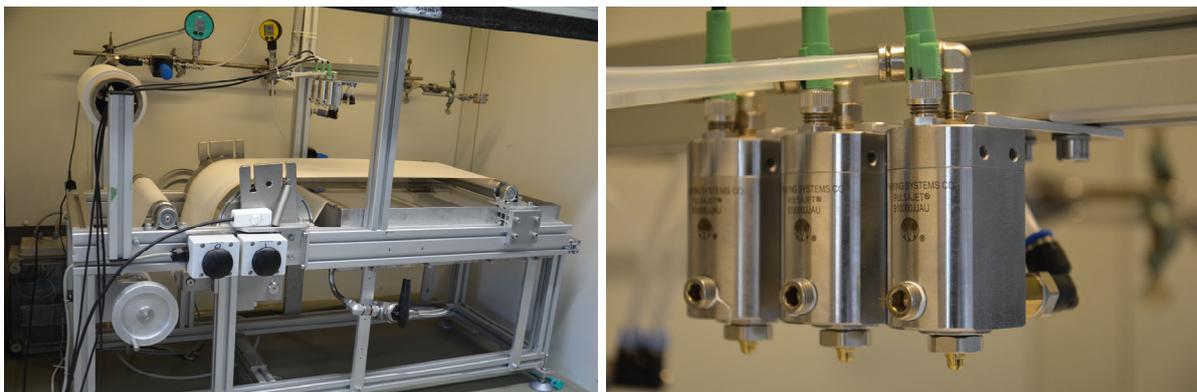


Abb. 3.4. Foto der verwendeten Ziehmaschine mit senkrecht installiertem, industriellem Sprühsystem (hier: 3x 2-Stoff-Flachstrahldüse).

Jede Düseneinheit besteht dabei im Wesentlichen aus drei (1-Stoff-Flachstrahldüsen) bzw. vier (2-Stoff-Flachstrahldüsen) Elementen (Abb. 3.5):

1. einer Steuerungseinheit, 2. einem schaltbaren Düsenkörper und 3. einem sogenannten Düsen-Tip (kurz: Tip), welcher die eigentliche Düse darstellt, aus der die Flüssigkeit austritt und im Falle von 1-Stoff-Düsen dabei auch bereits zerstäubt wird. Bei

2-Stoff-Flachstrahldüsen tritt aus dem Tip zunächst nur ein gebündelter Flüssigkeitsstrahl aus, welcher noch weiter zerstäubt werden muss. Dazu wird 4. eine Gaskappe (kurz: Cap) auf den Tip aufgesetzt, welche der Flüssigkeit ein zusätzliches Zerstäubergas beimischt. 2-Stoff-Flachdüsen bestehen hier also immer aus Tip und Cap. Die Cap entscheidet, ob es sich bei dem zu erzeugenden Spray um eine Innenmischung (kurz: Innen; engl. *inner mixing*) oder Außenmischung (kurz: Außen; engl. *outer mixing*;) handelt. Im Falle der Innenmischung wird der ausgetretene Flüssigkeitsstrahl zunächst in einer domförmigen Kammer mit dem Gasstrom vermischt, bevor die Mischung das Innere der Cap durch einen Schlitz als Spray verlässt. Im Falle der Außenmischung wird der Flüssigkeitsstrahl von beiden Seiten durch einen durch die Cap gebündelten Gasstrom zerstäubt. Der Schlitz (Innenmischung) bzw. der beidseitig fokussierte Gasstrom (Außenmischung) soll dabei eine Flachstrahlgeometrie erzeugen.

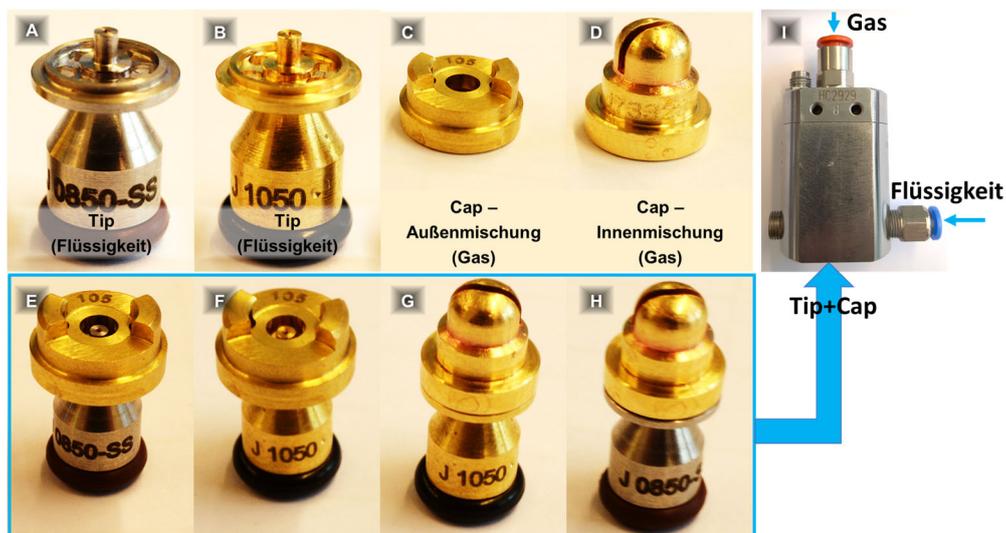


Abb. 3.5. Verwendete 2-Stoff-Flachstrahldüsen. Die Düseneinheit (I) besteht im Inneren aus einem Magnetstößel mit Feder und einem Elektromagnet zum gepulsten, schnellen Öffnen und Schließen des Düsen-Tips (A, B), welcher das Liquid transportiert. Auf den Tip wird eine Mischungskappe (engl. *Cap*) aufgebracht (C, D), welche das Zerstäubergas an den Flüssigkeitsstrahl heranführt. Je nach Cap wird das Gas im Inneren mit der Flüssigkeit vermischt (engl. *inner mixing*) (G, H) oder außenseitig (engl. *outer mixing*) (E, F).

Eine Auflistung aller verwendeten Elemente erfolgt in Tab. 3.2.

Tab. 3.2. Übersicht der verwendeten Sprühsystemkomponenten.

| Komponente | Typ | Vollst. Bezeichnung | Abk. | Äqu. Ø [mm ²] |
|--------------------------|------------------------|---|--------|------------------------------|
| Steuerungseinheit | 1&2-Stoff | Autojet 2008+PWM | | |
| Düsenkörper 1-Stoff | 1-Stoff | Pulsajet / BSPT AAB10000AUH-104210-EPR | | |
| Düse (Tip) | 1-Stoff | TPU650017PWMD-SS | 6F | 0.28* |
| Düse (Tip) | 1-Stoff | TPU650033PWMD-SS | 6H | 0.38* |
| Düse (Tip) | 1-Stoff | TPU650050PWMD-SS | 6J | 0.50 |
| Düse (Tip) | 1-Stoff | TPU650017-SS | 17SS | 0.28* |
| Düse (Tip) | 1-Stoff | TPU650025-SS | 25SS | 0.33 |
| Düse (Tip) | 1-Stoff | TPU650033-SS | 33SS | 0.38* |
| Düsenkörper 2-Stoff | 2-Stoff | AAB10000JJAU-VI | | |
| Düse (Tip) (Liquid) (3x) | 2-Stoff _{tip} | PFJ0850-SS | J850 | |
| Düse (Tip) (Liquid) (3x) | 2-Stoff _{tip} | PFJ1050 | J1050 | |
| Düse (Cap) (Gas) (3x) | 2-Stoff _{cap} | PAJ105-50-SS | Aussen | |
| Düse (Cap) (Gas) (3x) | 2-Stoff _{cap} | PAJ73328 | Innen | |

*Diese Düsen weisen paarweise einen gleichen äquivalenten Düsendurchmesser auf, wobei die Düse mit der Endung „SS“ einen längeren Düsenkanal aufweist. Dadurch sollen die Impulse, welche im Pulsbetrieb induziert werden, geglättet werden, um ein homogeneres Spray zu erzeugen.

Eine Besonderheit der verwendeten industriellen Sprühdüsenkörper (Abb. 3.5 I) besteht in ihrer schnellen Schaltbarkeit. Durch gepulste, schnelle Schaltzyklen mit bis zu 10.000 Zyklen/min, kann der mittlere Volumenstrom J der Düsen kontrolliert gedrosselt werden, ohne dabei andere Sprühparameter wie z.B. den angelegten Druck reduzieren zu müssen.

Dazu wird ein magnetischer Stößel mit Kalrez[®]-Dichtung, durch eine Metallfeder im Inneren des Düsenkörpers gegen die innere Mündung des Düsen-Tip gepresst, wodurch diese verschlossen wird, so dass trotz des angelegten Drucks kein Spray entweichen kann. Der magnetische Stößel befindet sich dabei z.T. im Kern einer elektrischen Spule. Durch Anlegen eines Gleichstroms an die Spule wird der Stößel entsprechend der Lorentz-Kraft in die Spule hinein bewegt, überwindet dabei die Federkraft einer Rückstellfeder und die Düse wird geöffnet. Wird der Strom weggeschaltet, führt die Federkraft der Feder den Stößel wieder in die Ausgangsposition zurück und verschließt diese erneut. Die Rückführung kann durch eine rasche Umkehr der

Stromrichtung bei geöffneter Düse noch beschleunigt werden, indem auf den Stößel die Lorentz-Kraft in entgegengesetzter Richtung wirkt.

Die Einstellung der Drücke von Flüssigkeit p_l bzw. Zerstäubergas p_g in der Anlage erfolgte gemäß Abb. 3.6. Der Flüssigkeitsdruck p_l wurde über den Gasdruck oberhalb der Flüssigkeitssäule im Tank T mittels eines vorgeschalteten Druckminderers D_l , eingestellt und konnte über ein Manometer P_l mit drei Nachkommastellen abgelesen werden (Abb. 3.6). Der Zerstäubergasdruck p_g wurde mittels Druckminderer D_g und Manometer p_g eingestellt.

Das Signal zur Schaltung (On/Off) wurde vom Computer C_1 durch die Software Cast-It 2.0 an die Steuerungseinheit C_2 der Sprühdüsen S_1 - S_3 übergeben. Der Computer C_1 übergibt außerdem die Signale zur Ziehgeschwindigkeit an die Steuerung S_1 eines Schrittmotors M , so dass die Ziehgeschwindigkeit v_s bzw. Abdampfzeit t_{ep} geregelt waren.

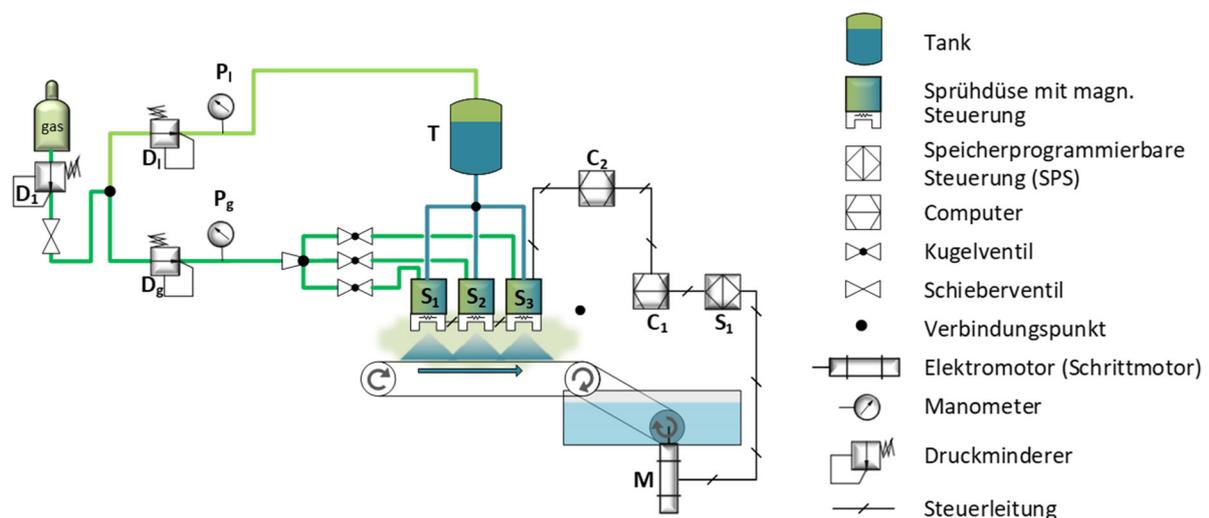


Abb. 3.6. Fließbild des in die Ziehmaschine integrierten Sprühsystems (hier: 2-Stoff-Düsen). Für die verwendete 1-Stoff-Düse entfällt die Linie des Fluid „Gas“ (dunkelgrün), sowie die Düsen S_2 bzw. S_3 .

3.4.3 Aerosol-Zerstäuber

Zur Erzeugung eines Sprays mit sehr feinen Tropfengrößen wurde ein BRA021000 Inhalationsgerät (Inqua GmbH, Seefeld, Deutschland) genutzt.

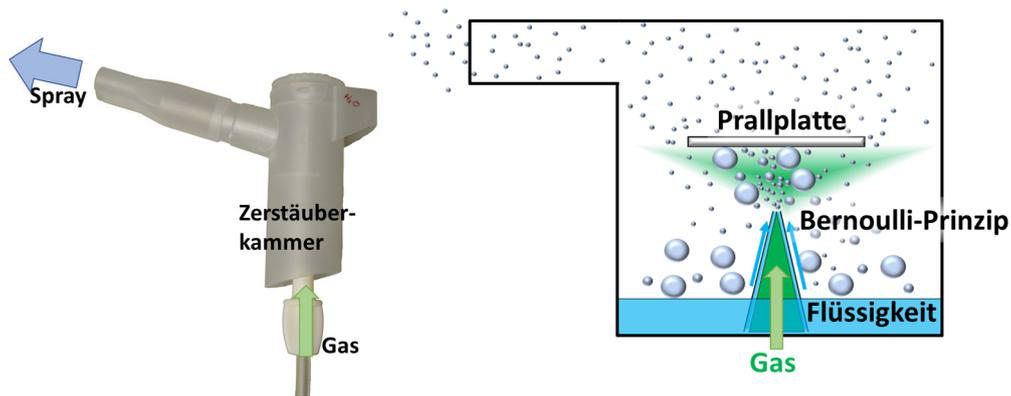


Abb. 3.7. Aerosol-Zerstäuber. Die feinen Tropfen werden mit einem leichten Gasstrom aus der Zerstäuberkammer heraus transportiert. Das Spray zeichnet sich durch besonders feine Tropfen von geringer kinetischer Energie aus. Die Tropfen werden im Inneren der Düse unter Ausnutzung des Bernoulli-Prinzips erzeugt und größere Tropfen durch eine Prallplatte zurückgehalten.

Durch Vorbeiführen eines Gasstromes an Kapillaren, die in das Flüssigkeitsreservoir reichen, entsteht gemäß dem Bernoulli-Prinzip ein Unterdruck, so dass permanent Flüssigkeit nachgesaugt und mit Austritt aus den Kapillaren fein zerstäubt wird. Größere Tropfen werden an einer Prallplatte zurückgehalten, so dass nur feine Aerosoltropfen dem Gasstrom folgen und die Kammer verlassen (Abb. 3.7).

Die mittlere Tropfenvolumen gibt der Hersteller mit $3 \mu\text{L}$ bei einer Vernebelungsleistung von 354 mg/min an.

3.4.4 Patternator (Droplet Collector)

Ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter und gebauter Patternator wurde zur quantitativen Erfassung des Sprühprofils verwendet (Abb. 3.8).

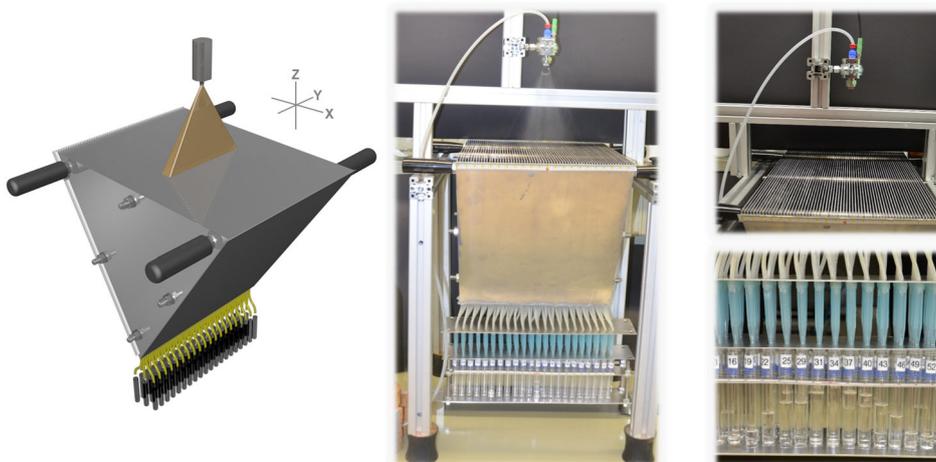


Abb. 3.8. Patternator zur Spray-Charakterisierung. Schematische Darstellung (links), Foto (mittig und rechts). Das Spray wird auf einer Breite von 31 cm in insgesamt 66 Kammern aufgefangen und auf der unteren Seite in Reagenzgläser geführt. Mittels Differenzwägung lässt sich somit ein Sprühprofil entlang der Y-Achse darstellen.

Dieser ermöglicht die quantitative Analyse der Auftragsvolumina des erzeugten Sprays entlang der Y-Achse. Das Spray wurde dazu in 66 Kammern von je 4,7 mm Breite geleitet, welche durch Trennwände aus Edelstahl mit 0,5 mm Wandstärke separiert sind.

Die Kammern verjüngen sich in einem dreieckförmigen Profil nach unten hin. An der unteren Seite wurden 66 Schläuche mit Silikon eingeklebt, welche die sich dort sammelnde Flüssigkeit in einzelne Reagenzgläser von zuvor ermittelter Masse leitet.

Zur Erfassung des Sprühprofils wurde solange gesprüht, bis das erste Reagenzglas seine maximale Füllhöhe nahezu erreicht hatte, und die dazu benötigte Zeit gemessen. Nach weiteren 5 Minuten Wartezeit, wenn sich nachlaufende Tropfen in den Reagenzgläsern gesammelt hatten, wurden diese ausgewogen und der Massenstrom an jeder Position gemäß Gl. 3.1 ermittelt und verglichen.

$$q_m = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Des Weiteren wurden die Sprühverluste über die Massendifferenz der Einsatzmenge und der Summe der Einzelvolumina der Reagenzgläser erfasst.

Da bei diesen Versuchen hohe Einsatzmengen im Bereich mehrerer hundert Milliliter pro Versuch notwendig waren, wurden keine lösemittelhaltigen Polymerlösungen eingesetzt, sondern $\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$. Die Sprühprofile weichen daher zwar leicht von denen der verwendeten Polymerlösungen ab, dennoch zeigen diese die Dimension der Schwankungen entlang der Y-Achse.

3.4.5 Profilwalzen

Walzbeschichtungen erfolgten mittels einer modifizierten Profiltrakel (Zehntner GmbH, Sissach, Schweiz) mit 0,32 m Applikationsbreite, einem Durchmesser von 1,5 cm und einem Eigenwicht von 359 g. An beiden Enden wurde dazu je ein leichtdrehendes Kugellager mit je 35 g Eigengewicht befestigt. Das Profil selbst wird durch radial in die Edelstahlstange eingefräste, u-förmige Vertiefungen geprägt, welche dicht und periodisch aneinandergereiht mit einem Abstand von 0,550 mm ein wellenförmiges Muster ergeben. Der Hersteller gibt die theoretische Nassfilmdicke nach Filmauftrag mit 50 μm an, nachdem sich der Wellenfilm zu einem homogenen Film ausgebreitet hat (vgl. Abb. 3.9C). Die Profilwalze wurde in die Ziehmaschine (3.4.1) integriert. Die Herstellung von PS-*b*-P4VP-Membranen im Walzverfahren (Abb. 3.9 D) erfolgte durch einen kontinuierlichen Auftrag der Polymerlösung auf einen bewegten Support (1) kurz vor einer

Walze, welche diese direkt zu einem homogenen Film auswalzte (2). Beim Weitertransport des Nassfilms erfährt das mikrophasenseparierende System durch abdampfendes Lösemittel eine Reorientierung der selbstorganisierenden Blockcopolymerketten (3), deren eingenommene Struktur bei Erreichen des Fällbades durch einen schnellen Lösemittel/Nicht-Lösemittelaustausch im Moment der Phaseninversion eingefroren wird (4) und die so erhaltene Membran fixiert, welche in einem letzten Schritt getrocknet wird (5).

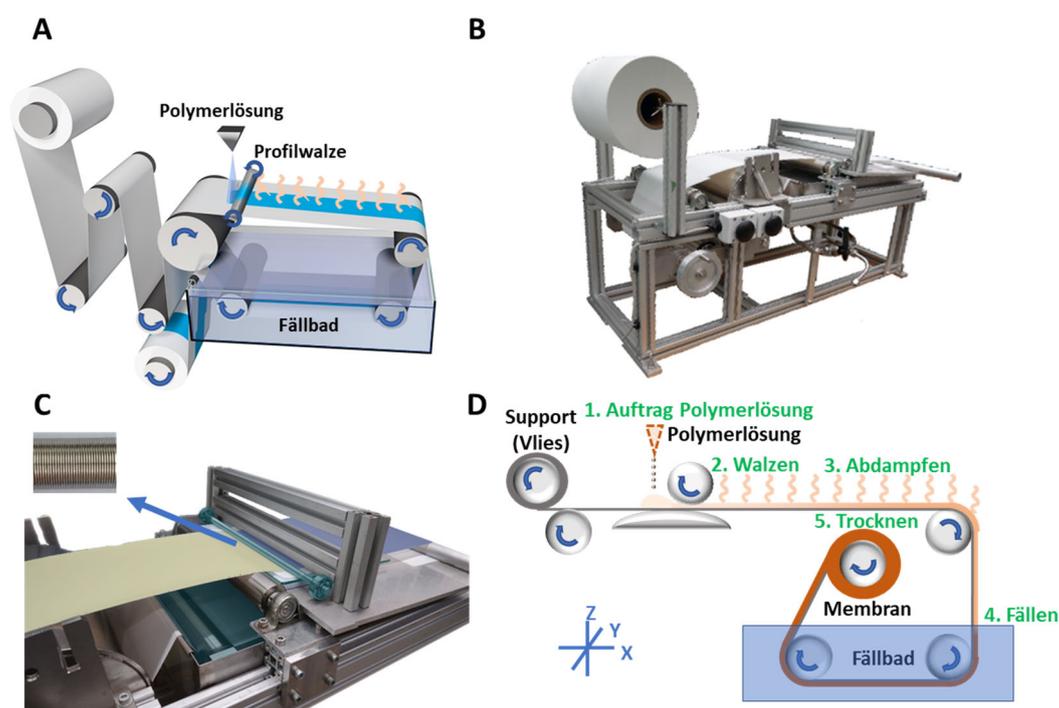


Abb. 3.9. Membranherstellung im Profilwalzverfahren. Schematische Darstellung (A) und Foto (B) der Ziehmaschine mit der Profilrakel in Detailansicht (C) und einer simplifizierten schematischen Beschreibung des Profilwalzbeschichtungsverfahrens (D).

Weitere Details zum Profilwalzverfahren:

Eine flache Glasscheibe wurde zum Erzeugen des Gegendrucks gegenüber der Profilwalze verwendet. Die leichtdrehenden Kugellager einschließlich der Profilwalze waren in Z-Richtung beweglich, wodurch diese auf geringe Veränderungen der Supportdicke reagieren konnten. Der Anpressdruck war durch das Eigengewicht von 429 g der Profilwalze einschließlich der Kugellager gegeben. Der Auftrag der Polymerlösung vor der Walze erfolgte manuell über eine 5 mL Spritze im laufenden Prozess, um ein Auslaufen der niederviskosen Lösung über die Ränder hinweg zu vermeiden. Dieser Schritt kann leicht durch z.B. eine volumetrische Pumpe ersetzt werden. Prinzipiell hat

dieser Schritt jedoch keinen Einfluss auf den anschließenden Walzprozess und damit die Beschichtung. Daher wurde im Laborversuch auf zusätzliche Pumpsysteme verzichtet.

3.4.6 Permeanzmessungen

3.4.6.1 Fluss, Permeabilität, Permeanz

Eine wesentliche Kenngröße von Membranen ist neben ihrer Trenneigenschaft (Rückhaltung) ihre Flussleistung. Im Wesentlichen ist diese bestimmt durch die Anzahl der Poren pro Flächeneinheit, deren Durchmesser und die auftretenden Widerstände. Da häufig wässrige Systeme filtriert werden, bietet es sich an, als Referenzwert die Performance einer Membran mit Reinstwasser ($\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$) zu bestimmen, also zunächst ohne weiteren Einfluss.

Auch wenn dieses Szenario naturgemäß keinen Filtrationsprozess beschreibt, so bietet es die Möglichkeit, die zu erwartende Maximalperformance hinsichtlich der späteren Filtrationsgeschwindigkeit abzuschätzen. Dabei ist zwischen Fluss J (engl. *flux*) bzw. unter Verwendung von $\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$ dem Reinstwasserfluss J_W (engl. *pure water flux*), der Permeabilität L (engl.: *permeability*) und der Permeanz P (engl. *permeance*) zu unterscheiden (Gl. 3.2 - Gl. 3.4).¹

| | | | |
|--|--|-------------------------------------|---------|
| $J = \frac{V}{A \cdot \Delta t}$ | $\left[\frac{\text{L}}{\text{h m}^2} \right]$ | Fluss J | Gl. 3.2 |
| $P = J \cdot \frac{1}{\Delta p_{TMP}} = \frac{V_p}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p_{TMP}}$ | $\left[\frac{\text{L}}{\text{h bar m}^2} \right]$ | Permeanz P | Gl. 3.3 |
| $L = P \cdot l = \frac{V_p \cdot l}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p_{TMP}}$ | $\left[\frac{\text{L}}{\text{h bar m}} \right]$ | Permeabilität L | Gl. 3.4 |

| | | |
|------------------|---|---|
| J | = | Fluss der Membran [$\text{L h}^{-1}\text{m}^{-2}$] |
| P | = | Permeanz der Membran [$\text{L h}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$] |
| L | = | Permeabilität der Membran [$\text{L h}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-1}$] |
| V_p | = | aufgefangenes Volumen Permeat [L] |
| Δt | = | Zeitintervall der Messung [h] |
| A | = | Membranoberfläche [m^2] |
| Δp_{TMP} | = | Transmembrandruck [bar] |
| l | = | Dicke der Membran bzw. Länge der Pore |

¹ Es besteht Uneinheitlichkeit bezüglich der Begrifflichkeiten Fluss, Permeabilität und Permeanz in der Literatur, jedoch ist aus den Einheiten ersichtlich, welche jeweilige Größe behandelt wird. Für diese Arbeit gelten die hier aufgelisteten Beziehungen.

Der Fluss J bzw. Wasserwert J_W einer Membran beschreibt das Volumen V an Permeat, welches bezogen auf eine Fläche A innerhalb einer definierten Zeiteinheit Δt durch die Membran permeiert. Wird der Fluss J auf den anliegenden Transmembrandruck Δp_{TMP} normalisiert, ergibt sich aus dem Quotienten die Permeanz P . Diese häufig genannte Membraneigenschaft, schafft eine gewisse Vergleichbarkeit von Messungen bei unterschiedlichem Transmembrandrücken, in Druckbereichen wo noch keine physikalische Veränderung der Porenstruktur stattfindet.

Die Permeabilität berücksichtigt außerdem die Dicke l der Membran und somit den mit l steigenden Gesamttransportwiderstand. Sind die zu vergleichenden Membranen homogen aufgebaut, die Porenstruktur also im gesamten Querschnitt gleichbleibend, so lässt sich die Performance leicht vergleichen. Im Falle von asymmetrischen Membranen ist dies jedoch nicht der Fall und die Membrandicke l bezieht sich dann nur auf die trennaktive Schicht. Es ist schwierig, für solche Membranen eine klare Grenze von trennaktiver Schicht zur Stützstruktur auszumachen, da ein Übergang meist fließend ist. Die Angabe der Permeabilität birgt in diesem Fall ein hohes Fehlerpotenzial, weshalb die Angabe der Permeanz hier bevorzugt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit integral-asymmetrischen Membranen gearbeitet und daher die Permeanz ermittelt.

3.4.6.2 Nomenklatur von Permeanzmessungen mit Reinstwasser

Die Angabe der Reinstwasserpermeanz P von Membranen ist häufig nicht hinreichend definiert. In der Regel bezieht sie sich auf einen bestimmten Zeitpunkt t_2 nach Messbeginn t_0 . Die Permeanz umfasst jedoch meist ein häufig nicht mit angegebenes Zeitintervall nach Messbeginn und keinen Zeitpunkt. Ob die Permeanz dabei das vollständige Zeitintervall t_0-t_2 oder doch ein kürzeres Zeitintervall t_1-t_2 kurz vor oder gar nach t_2 beschreibt, ist dann nicht eindeutig. Unter der Annahme, dass die Permeanz im Messverlauf konstant bleibt, ist dieses Detail nicht von Bedeutung. Jedoch kann man vermuten, dass dies nicht immer der Fall ist, da ansonsten lange Messintervalle wenig sinnvoll erscheinen und die Permeanzbestimmung auch direkt in einem kurzen Messintervall kurz nach Messbeginn erfolgen könnte. Insbesondere die Aufnahme des ersten Messpunktes ist durch Herausdrängen von Luftporen vor und in der Membran, sowie den Permeatleitungen etc. stark fehleranfällig und sollte nicht mit in die Bestimmung eingehen. Z.T. fehlt auch die Angabe des Transmembrandrucks oder die Angabe der realen Raumtemperatur (RT), bei welcher die Messung erfolgt ist und

deren Schwankungen einen nicht unwesentlichen Einfluss auf den erhaltenen Messwert haben können.

In der Praxis unterliegen Permeanzmessungen mit Reinstwasser teils akuten Veränderungen im Messverlauf. Ohne die Ursache dafür immer genau benennen zu können, bietet sich daher zwecks einer Vergleichbarkeit zunächst eine präzisere Nomenklatur an, welche möglichst genau die relevanten Angaben miterfasst. Eine mögliche Nomenklatur kann wie folgt aussehen:

$$\Delta p_{TMP}^T P_{t_1}^{t_2}$$

Die Permeanz P wird durch die Indizes T , Δp_{TMP} , t_1 und t_2 erweitert. T beschreibt die Angabe der Messtemperatur in [°C], Δp_{TMP} den Transmembrandruck in [bar] und t_1 und t_2 das Messintervall in [min] nach Messbeginn t_0 in dem die Auswertung der Permeanz erfolgt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Permeanzmessungen entsprechend dieser Nomenklatur benannt und dabei in der Regel das Messintervall zwischen 15-20 min betrachtet, bei einem Transmembrandruck von $\Delta p_{TMP}=1$ bar und mit auf 22°C normierter RT (3.4.6.3).

3.4.6.3 Temperatureinfluss

Da sich die Viskosität des Fluids, welches die Membran durchströmt temperaturabhängig ist, ändert sich auch die Permeanz mit der Temperatur. Auch die Membran selbst unterliegt temperaturbedingten, physikalischen Veränderungen. Dieser Einfluss kann zwischen vergleichenden Messungen schnell eine zweistellige prozentuale Veränderung des Flusses bewirken, wenn beispielsweise Messungen bei 18 °C im Winter oder 35 °C im Sommer bzw. im Tag/Nachtverlauf verglichen werden.

CRITTENDEN et al., schlagen daher eine Normierung gemäß Gl. 3.5 vor.³⁸

$$J_S = J_M \cdot 1,03^{T_S - T_M}$$

Gl. 3.5

| | | |
|-------|---|---|
| J_S | = | Wasserfluss der Membran bei Standardtemperatur [Lh ⁻¹ bar ⁻¹ m ⁻²] |
| J_M | = | Wasserfluss der Membran bei gemessener Temperatur [Lh ⁻¹ bar ⁻¹ m ⁻²] |
| T_S | = | Standardtemperatur [°C] |
| T_M | = | gemessene Temperatur [°C] |

Der empirische Faktor von 1,03 ist membranspezifisch und kann auf eine spezielle Membran hin optimiert werden. Für die hier vorgestellte Membranentwicklung wurde dieser Faktor beibehalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde 22°C als Standardtemperatur angenommen und auf diese normiert.

3.4.6.4 Dead-End-Messanlage

Die Bestimmung der Permeanz im Dead-End-Betrieb wurde mittels der im Fließbild (Abb. 3.10) gezeigten Anlage durchgeführt. Der Feed-Behälter (B1) wurde dazu mit Reinstwasser (3.3.1.1) über ein Absperrventil (V1) befüllt. Zwei Druckmesser mit Interface (PI1 und PI2) vom Typ LEO3 erfassen feed- und permeatseitig der Membranzelle (M1) den Druck zur Bestimmung des Transmembrandrucks auf drei Nachkommastellen (Messungengenauigkeit: $\pm 0.1\%$). Ein im Druckmesser (PI1) integrierter Temperatursensor (TI1) erfasst außerdem die Raumtemperatur. Das Permeatgewicht im Auffangbehälter (B2) wird durch eine Analysenwaage (WI1) bestimmt. Der feedseite Druck kann mittels eines Druckminderers (D1) eingestellt und über ein Dreiwege-Ventil (V2) abgelassen werden. Raumtemperatur, Atmosphärendruck, feedseitiger Druck, Zeit und Permeatgewicht werden durch einen Messrechner (C1) kontinuierlich erfasst.

Für temperaturabhängige Messungen kann die Membranzelle (M1) außerdem in ein temperiertes Wasserbad (K2) gelegt werden, worin sich mittels eines Kälte-Umwälzthermostats (C2) kontrollierte Temperaturprogramme fahren lassen. Die Wasserbadtemperatur wird durch einen Temperatursensor (TI2) und vom Messrechner (C1) erfasst.

Der 6,1 L Edelstahltank wurde je nach Experiment z.T. durch eine 2 L-Flasche auf Polyethylenterephthalat (PET) bzw. durch einen kleineren 1 L-Edelstahldrucktank ersetzt.

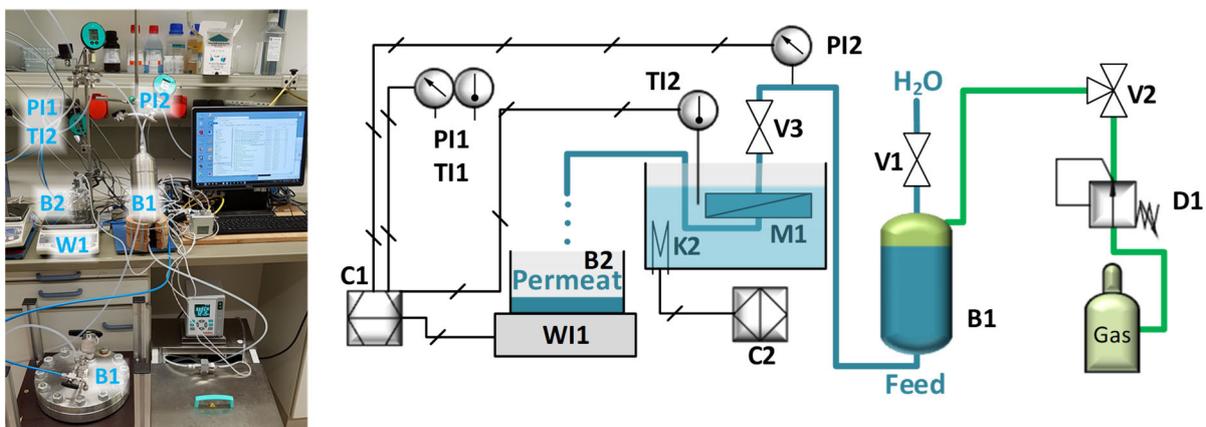


Abb. 3.10. Laboraufbau der Anlage zur Messung des Wasserflusses (rechts) und schematische Abbildung (links).

Die verwendeten Geräte und ihre Bezeichnung sind in Tab. 3.3 aufgeführt

Tab. 3.3 Verwendete Geräte und Materialien zur Wasserflussmessung im Dead-End-Betrieb.

| Gerät | Typ | Hersteller |
|------------------------------------|--|--|
| Druckbehälter-Feed | 6,1 L Edelstahl; Fabr.-Nr. 1599 | Oswald-Stein, Hamburg, Deutschland |
| Druckbehälter-Feed | 1 L Edelstahl | angefertigt |
| Membrantestzelle (d=2cm) O-Ring | Edelstahl | HZG GmbH, Geesthacht, Deutschland |
| O-Ring (Testzelle) | Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Härte 70, 15 mm x 3 mm | C. Otto Gehrckens GmbH & Co. KG, Pinneberg, Deutschland |
| Analysenwaage | Kern EG 4200-2NM | Kern&Sohn, Balingen, Deutschland |
| Druck- und Temperatursensor | LEO3; 4 bar (Atmosphäre) LEO3 30 bar (Feed) | Keller Druck, Winterthur, Schweiz |
| Magnetventilinsel | CPV10-M1H-2X3-GLS-M7 | Festo SE, Esslingen a.N., Deutschland |
| Messsoftware | Wasserfluss 1.0 (Programmiersprache: LabView) | HZG GmbH, Geesthacht, Deutschland National Instruments, Austin-Texas, USA |
| Milliporeanlage | Reinstwassersystem Labostar Capsule Filter DNSZ-S 0.2 µm | Siemens AG, Barsbüttel, Deutschland |
| Temperatursensor | COMET T4211 | COMET Systems, Bezrucova Tschechien |
| Kälte-Umwälzthermostat | FP35-HL | Julabo GmbH, Seelbach, Deutschland |

Zur Messung wird in die Membranzelle (M1) eine kreisrunde Membranprobe von 20 mm Durchmesser eingelegt. Diese wird durch eine glatte Sintermetallplatte auf der Permeatseite gestützt, um strukturelle Verformung unter Druck zu vermeiden. Feedseitig begrenzt ein O-Ring 15 x 3 mm (Innendurchmesser x Schnurstärke) die Membranoberfläche auf 1,77 cm².

Durch die Messung des Gewichts im Auffangbehälter (B2) über eine Analysenwaage (WI1) und die Erfassung des Transmembrandrucks sowie des Zeitintervalls kann der Wasserfluss der Membran im zeitlichen Verlauf ermittelt werden. Das Zeitintervall pro Messpunkt kann durch die Software vorgegeben werden und wird auf 25 s eingestellt. Temperaturabhängige Messungen erfolgen analog, jedoch wird die Membrantestzelle hierzu in ein temperiertes Wasserbad gelegt und mindestens 30 cm des Zulaufs werden ebenfalls vortemperiert. Die Temperierung des Wasserbades erfolgt mittels eines Kälte-Umwälzthermostats mit definierbaren Temperaturkurven bzw. bei konstanter Temperatur.

Das für temperaturabhängige Messungen verwendete Temperaturprogramm ist in Abb. 3.11 dargestellt.

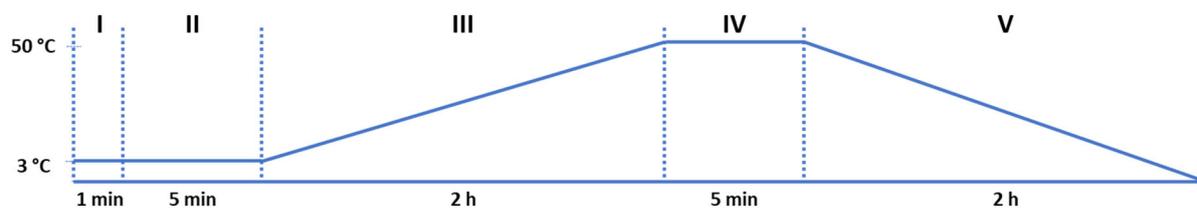


Abb. 3.11. Temperaturprogramm für temperaturabhängige Permeanzmessungen. Ein Kälte-Umwälzthermostat steuert die Wasserbadtemperatur mit der darin enthaltenen Membranmesszelle. Die Temperatur wird nach einer Relaxationszeit von 3 °C über 2 Std. auf 50 °C aufgeheizt, verweilt dort für 5 min und wird sodann wieder über 2 h auf 3 °C abgekühlt. Phase II-V wurde z.T. mehrmals wiederholt.

Die Messungen starten bei 3 °C (Phase I+II) und anschließend wird die Testzelle im Wasserbad mit einer konstanten Aufheizrate über 2 Std. auf 50°C erwärmt (Phase III), für 5 min verweilt (Phase IV) und anschließend über 2 Std. wieder auf 3 °C abgekühlt (Phase V). Ggf. wird dieser Zyklus (Phase II-V) mehrfach wiederholt.

3.4.6.5 Permeanzmessungen mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$

Die Messungen der Reinstwasserpermeanzen P von Membranproben wurden im Dead-End-Betrieb mit einer Dead-End-Messanlage (vgl. 3.4.6.4) durchgeführt. Zunächst wurden die Membranproben von 2 cm Durchmesser durch kurzes Eintauchen für 1-2 s in 2-Propanol behandelt, um Luft einschließen aus der Membran zu verdrängen und somit auch kleine Poren zu öffnen. Im direkten Anschluss wurden diese für 15 min in Reinstwasser ($\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$) eingelegt, um das 2-Propanol wieder aus der Membran zu verdrängen und diese zu relaxieren. Nach Einlegen in die Messzellen wurden diese unter Druck verschlossen, wodurch vor der Membran befindliche Luft vor Messbeginn durch Überspülen entfernt wurde. Diese Luft kann ansonsten den effektiven Membrandurchmesser verringern oder zum vollständigen Erliegen eines Flusses führen.

Das Messintervall zur Generierung eines Datenpunktes wurde auf 60 s eingestellt. Bei Proben mit sehr geringen Flüssen wurde das Messintervall auf bis zu 5 Minuten erhöht, um Messschwankungen zu minimieren. Die Messungen wurden automatisch beendet, wenn das Maximalgewicht der Waage von 4200 g erreicht bzw. der Reinstwassertank von 6,1 L geleert war.

3.4.6.6 Permeanzmessungen mit fluorinterten Flüssigkeiten

Die Bestimmung der Permeanz ausgewählter Membranproben erfolgte auch mittels der fluorierten Flüssigkeit Fluorinert FC-3283. Für diese Messungen wurde der 6,1 L Behälter B1 der Messanlage (Abb. 3.10) durch einen 1 L Edeltank ersetzt. Die Messungen erfolgten analog der Prozedur der Permeanzmessungen mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$ (3.4.6.5), jedoch ohne die Vorbenetzung mit 2-Propanol und folgender Wasserspülung.

3.4.6.7 Permeanzmessungen in Abhängigkeit vom pH-Wertes

Zwecks Überprüfung einer pH-abhängigen Schaltbarkeit ausgewählter Membranproben wurden wässrige Natriumchlorid-Lösungen mit einer Konzentration von 0,5 g/L mittels Salzsäure bzw. Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von pH=5 (Feedlösung I) bzw. pH=3 (Feedlösung II) eingestellt. Die Lösungen wurden alternierend in einer 200 mL Millipore Rührzelle (Merck kGaA, Darmstadt, Deutschland) mit einer eingelegten Membranprobe von 1,77 cm² effektiven Membrandurchmessers zur Permeanzbestimmung eingesetzt. Beginnend mit Feedlösung I bei pH=5 wurde der Transmembrandruck auf $\Delta p_{TMP}=2$ bar eingestellt und für 20 min gemessen. Um der Membran Zeit zu geben, sich bei Änderung des pH-Wertes beim Feed- bzw. pH-Wertwechsel anzupassen, wurden die ersten 15 min nach Messbeginn von der Berechnung ausgeschlossen und die Permeanz im Zeitraum zwischen 15-20 min und somit nach $\frac{22^\circ\text{C}P_{20}^{15}}{2\text{bar}}$ bestimmt. Anschließend wurde die Feedlösung I (pH=5) entfernt, das Gefäß mit Feedlösung II (pH=3) zunächst zweimal gereinigt, dann Feedlösung I vollständig durch Feedlösung II substituiert und erneut die Permeanz wie zuvor bestimmt. Dieser Zyklus wurde bis zu viermal wiederholt.

3.4.7 Rückhaltemessungen

Die Bestimmung der Rückhaltung von ausgewählten Membranproben mit einem effektiven Durchmesser von 1,77 cm² erfolgte in einer 300 mL Millipore Glas-Rührzelle (Merck kGaA, Darmstadt, Deutschland). Zur Bestimmung der Rückhaltung wurden Lösungen von 0,02 % Polyethylenglycol (PEG) in $\text{H}_2\text{O}_{\text{pure}}$ angefertigt, welche ein Molekulargewicht von $M_w=53, 106,187$ bzw. 220 kDa aufwiesen. Zunächst wurde die Reinstwasserpermeanz $\frac{22^\circ\text{C}P_{180}^1}{2.1\text{bar}}$ der Membranen bei einem Transmembrandruck von $\Delta p_{TMP}=2,1$ bar in einem Messintervall über 3 Std. und bei 22°C bestimmt. Anschlie-

ßend wurden die jeweiligen PEG-Lösungen eingefüllt, zunächst 5 min ohne angelegten Transmembrandruck gerührt und 4 mL Feedprobe zur Konzentrationsanalyse entnommen. Anschließend wurde eine Vorfraktion von 30 mL Permeat aufgefangen und verworfen. Weitere 4 mL Permeat wurden dann zur Konzentrationsbestimmung aufgefangen.

Die Konzentrationsbestimmung von Feed c_f und Permeat c_p erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) (3.3.1.15).

Nach Bestimmung der Konzentrationen von Feed und Retentat, wurde die Rückhaltung R gemäß Gl. 3.6 ermittelt.

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f}$$

Gl. 3.6

4 Ergebnisse und Diskussion

Die intrinsische Fähigkeit zur Selbstorganisation von amphiphilen Blockcopolymeren (BCP) bildet das Fundament für die Herstellung von isoporösen integral-asymmetrischen BCP-Membranen. In Kombination mit einer hohen Porosität und zugleich guter mechanischer Stabilität durch eine sich ausbildende Stützstruktur ist diese Membranklasse vielversprechend für zahlreichen Applikationen. Ein bereits häufig untersuchtes BCP ist in diesem Zusammenhang PS-*b*-P4VP, welches in unterschiedlichen Molekulargewichten und mit unterschiedlichen, maßgeschneiderten Blockverhältnissen am HZG von RANGOU et al. mittels anionischer Polymerisation synthetisiert wurde.¹⁴¹ Der Syntheseweg wird im Anhang beschrieben (8.4).

In dieser Arbeit wurden im Kontext der Membranherstellung neue Beschichtungsverfahren auf ihre Eignung zur Herstellung von großflächigen BCP-Membranen mit einer deutlich reduzierten Schichtdicke und dadurch auch einem geringeren Polymereinsatz pro Flächeneinheit hin untersucht.

4.1 Auswahl und Viskosität der verwendeten Polymerlösungen

Es kamen unterschiedliche PS-*b*-P4VP-Lösungen mit unterschiedlichen Molekulargewichten zum Einsatz. Dichte und Viskosität der jeweiligen Lösung sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1. Viskosität von Polymerlösungen. Angabe der Dichten und Viskositäten der verwendeten Polymerlösungen.

| Polymerlösung | Dichte [g/cm ³] | Dyn. Viskosität [mPa s] | Kin. Viskosität [mm ² /s] |
|--|--------------------------------|----------------------------|---|
| 1,4-Dioxan (DOX ₁₀₀) | 1,0336 | 1,340 | 1,296 |
| PS ₈₃ - <i>b</i> -P4VP ₁₇ ^{88k} _DOX ₁₀₀ ¹ | 1,0343 | 2,318 | 2,241 |
| PS _{86.5} - <i>b</i> -P4VP _{13.5} ^{150k} _DOX ₁₀₀ ¹ | 1,0342 | 3,989 | 3,857 |
| PS _{81.8} - <i>b</i> -P4VP _{18.2} ^{150k} _DOX ₁₀₀ ¹ | 1,0341 | 3,119 | 3,016 |
| PS ₇₉ - <i>b</i> -P4VP ₂₁ ^{192k} _DOX ₁₀₀ ¹ | 1,0341 | 2,881 | 2,785 |
| PS ₈₈ - <i>b</i> -P4VP ₁₂ ^{193k} _DOX ₁₀₀ ¹ | 1,0341 | 3,198 | 3,092 |
| PS ₈₄ - <i>b</i> -P4VP ₁₆ ^{238k} _DOX ₁₀₀ ¹ | 1,0340 | 3,919 | 3,790 |
| PS _{75.5} - <i>b</i> -P4VP _{24.5} ^{285k} _DOX ₁₀₀ ¹ | 1,0343 | 4,253 | 4,112 |

Sämtliche Lösungen wurden vor Verwendung mindestens 48 Std. mittels Magnetrührer homogenisiert, bis sie klar oder nur noch schwach trüb erschienen. Mittels eines

0.45 μm PTFE-Spritzenvorsatzfilter (Merck, Darmstadt) wurden die Lösungen vorfiltriert, um mögliche Staubpartikel oder Verunreinigungen zu entfernen, welche insbesondere im Falle von Sprühversuchen die feinen Düsenöffnungen verstopfen bzw. das Sprühbild verzerren können.

Die Dichten der Lösungen sind mit $\sim 1,034 \text{ g/cm}^3$ ähnlich (vgl. Tab. 4.1) und liegen nur unwesentlich höher als die von reinem DOX mit $1,0336 \text{ g/cm}^3$.

Die dynamische Viskosität der Lösungen steigt generell mit zunehmendem Molekulargewicht in einem Bereich von 2,318 - 4,253 mPa s, auch in Abhängigkeit von den Verhältnissen der PS-Blöcke zu den P4VP-Blöcken. Auffällig hoch zeigte sich die Viskosität der $\text{PS}_{86.5}\text{-}b\text{-P4VP}_{13.5}^{150k}\text{-DOX}_{100}^1$ -Lösung mit 3,989 mPa s. Hier lässt sich ein Messfehler vermuten, z.B. durch einen erhöhten Widerstand für die Stahlkugel durch eine kleine Luftblase im Kugelroll-Viskosimeter, jedoch konnte die Messung aufgrund bereits verbrauchten Polymers nicht wiederholt werden. Die Viskosität der ähnlichen $\text{PS}_{81.2}\text{-}b\text{-P4VP}_{19.2}^{150k}\text{-DOX}_{100}^1$ -Lösung zeigte sich mit 3,119 mPa s wiederum im Erwartungsbereich. Alle Lösungen sind somit als niederviskos einzustufen und ließen sich sowohl in Sprühprozesse gut einbinden, als auch ohne größere Anpressdrücke leicht auswalzen.

Eine meist schwach milchige Trübung der Polymerlösungen bei Verwendung des Lösemittels 1,4-Dioxan (DOX), lässt auf eine Mizellenbildung schließen, jedoch wurde keine Sedimentation beobachtet, die auf größere Agglomerate hinweisen würde. Die Löslichkeit von PS-*b*-P4VP ist stark abhängig vom verwendeten Lösemittel bzw. Lösemittelsystem, welches prinzipiell beide Blöcke berücksichtigen muss, jedoch im Falle von Mischungen auch tendenziell selektiv für jeweils einen Block sein kann. Neben einzelnen Lösemitteln für PS-*b*-P4VP wie z.B. DOX, DMF oder THF bestehen bewährte binäre Lösemittelsysteme aus Mischungen von DMF/THF, DOX/DMF, DOX/THF. Auch tertiäre Mischungen wie DMF/THF/DOX sind bekannt für ihre Eignung PS-*b*-P4VP zu lösen, um daraus Membranen im SNIPS-Prozess zu fertigen.⁷⁹

Nach Zugabe von THF zu den verwendeten Polymerlösungen in DOX (Tab. 4.1), konnte keine Verringerung der Trübungen beobachtet werden, jedoch verschwanden diese vollständig bei Zugabe von kleinen Mengen DMF.

Diese Beobachtungen decken sich mit den Erwartungen bezüglich der Löslichkeit gemäß der HANSEN-Löslichkeitsparameter (vgl. Tab. 4.2), welche sich aus einem polaren-, einem dispersem sowie einem Anteil aus Wasserstoffbrückenbindungen zusammensetzen. THF ist ein selektives Lösemittel für PS, während DMF eher selektiv für

den P4VP-Block ist. DOX bietet einen Kompromiss zwischen den Lösemitteln DMF und THF. Dennoch war eine leichte Trübung der Lösungen zu beobachten, welche durch eine beginnende Mizellenbildung durch die weniger guten Lösungseigenschaften von DOX mit dem P4VP-Block erklärt werden und durch Zugabe des P4VP-selektiven Lösemittels DMF kompensiert werden kann. Die Zugabe von PS-selektiven THF zu den DOX-Lösungen zeigte keine Reduktion der Trübung.

Tab. 4.2. Löslichkeitsparameter von Polymeren und Lösemitteln.

| Polymer/Solvent | δ_{total} [MPa ^{0,5}] | δ_{D} [MPa ^{0,5}] | δ_{P} [MPa ^{0,5}] | δ_{H} [MPa ^{0,5}] |
|--------------------|---|---|---|---|
| PS | 19,3 | 18,5 | 4,5 | 2,9 |
| P4VP | 21,0 | 19,3 | 8,2 | 0 |
| DOX | 20,4 | 19,0 | 1,8 | 7,4 |
| DMF ¹⁴² | 24,9 | 17,4 | 13,7 | 11,3 |
| THF ¹⁴² | 19,4 | 16,8 | 5,7 | 8 |

4.2 Supportcharakterisierung

Die in dieser Arbeit behandelten Auftragsverfahren erfordern die Verwendung von niederviskosen Polymerlösungen und sind auf solche ausgelegt. Vorversuche zeigten, dass ein übliches Polyester (PE)-Vlies bekannt aus Spaltrakelbeschichtungen¹⁴³⁻¹⁴⁵, für diese niederviskosen Polymerlösungen nicht geeignet ist. Die Lösungen sanken dabei vollständig aufgrund des zu großen Maschenabstandes in das PE-Vliesmaterial ein, ohne einen geschlossenen Film auf der Oberfläche zu bilden.

Daher wurden poröse Stützmembranen, welche in der Herstellung von Gasseparationsmembranen genutzt werden, auf ihre Verwendbarkeit hin überprüft.

Es wurden drei mögliche Stützmembranen in Betracht gezogen:

1. Eine Polyacrylnitril (PAN)-Membran
2. Eine Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Membran
3. Eine Polyvinylidenfluorid + 8 Gew% Titandioxid (PVDF+TiO₂ (8%))-Membran

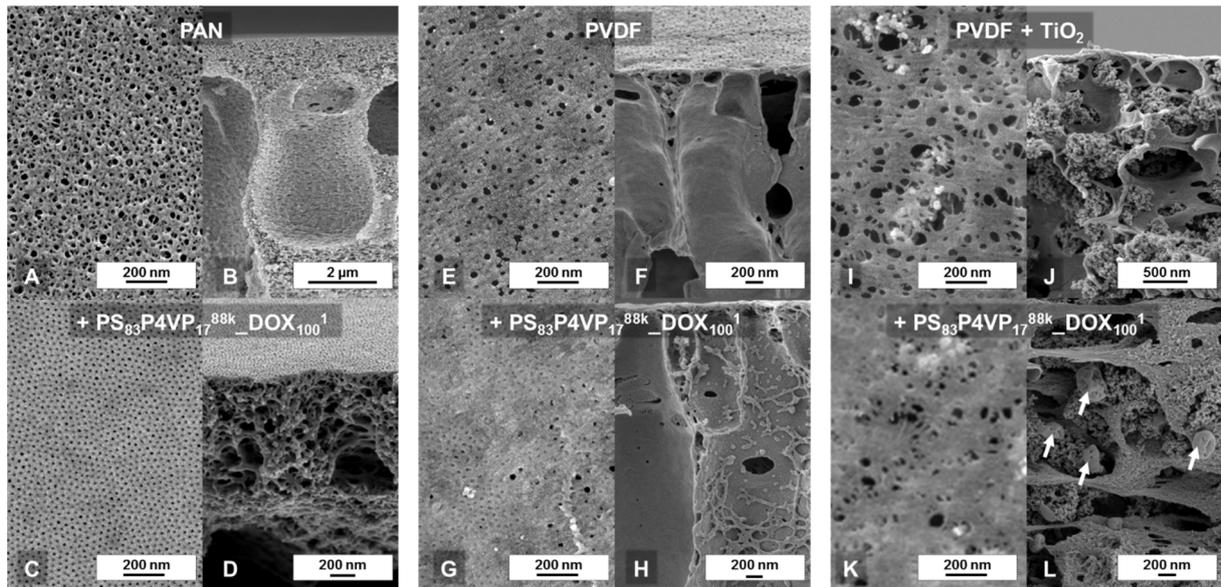


Abb. 4.1. REM-Aufnahmen einer PAN (A-D), PVDF (E-H) und PVDF+TiO₂(8 Gew%)-Membran als möglicher Support. Die Aufnahmen zeigen jeweils die unbehandelte Oberfläche (A,E,I) und dessen Querbruch (B,F,J) sowie die Oberflächen gleicher Membranen, welche zusätzlich mit einer PS₈₃-b-P4VP₁₇^{88k}-DOX₁₀₀¹-Lösung beschichtet wurden (C,G,K) und deren Querbrüche (D,H,L).

Alle Membranen zeigen sich formstabil gegenüber DOX. Die Membranen wurden im Folgenden auf ihre Eignung als Supportmembran hin getestet. Dabei wurden im Wesentlichen die REM-Aufnahmen bewertet und diese auch hinsichtlich ihrer Porengrößenverteilung analysiert (Abb. 4.2).

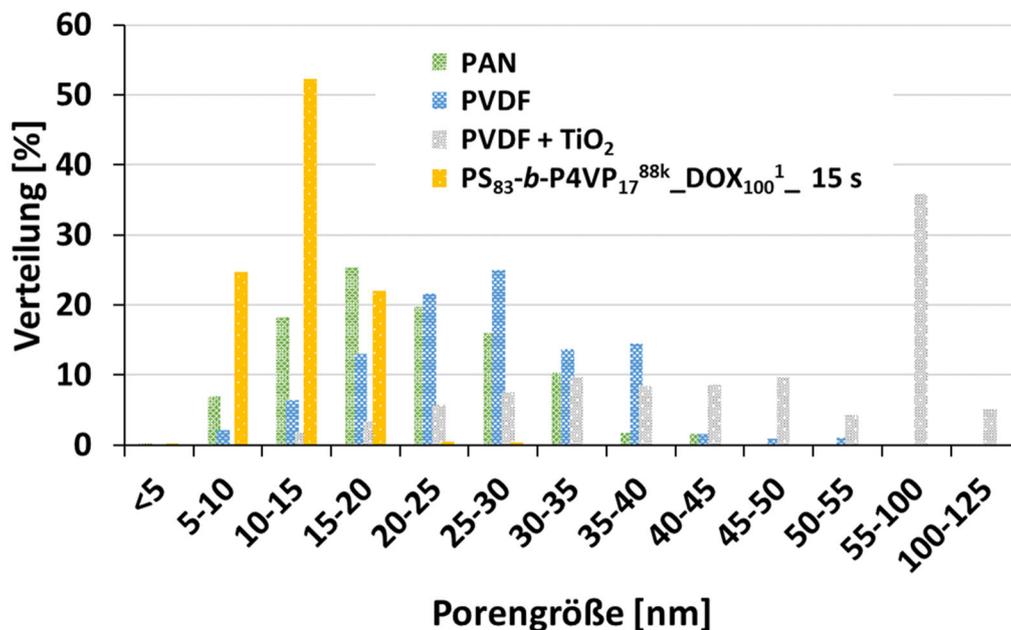


Abb. 4.2. Porengrößenverteilung unterschiedlicher Supportmembranen. Die Ermittlung erfolgte durch softwaregestützte Auswertung von REM-Aufnahmen der Oberflächen von einer PAN-, PVDF, und PVDF+TiO₂(8 Gew%)-Supportmembran sowie einer im Profilwalzverfahren gefertigten PS₈₃-b-P4VP₁₇^{88k}-DOX₁₀₀¹-15s-Membran.

4.2.1 PAN-Supportmembran

Die PAN-Supportmembran wurde mit einem 140 μm Spaltrikel aus 16 kg Polymergießlösung von 8 Gew% PAN in Dimethylformamid (DMF) auf einem PE-Vlies gezogen. Sie hatte eine Breite von 70 cm und eine Länge von 151 m. Der PAN-Verbrauch lag somit bei 12,1 g/m^2 . Die gemessene Reinstwasserpermeanz beträgt ${}_{1\text{bar}}^{22^\circ\text{C}}P_{20}^{10}=2322$ (± 73) $\text{Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$. Die Permeanz sollte somit hinreichend hoch sein, um einen möglichst geringen Widerstand bei Verwendung als Supportmembran aufzuweisen, zugleich jedoch genügende Stützeigenschaften bieten, um die Integrität einer dünnen PS-*b*-P4VP-Schicht darüber zu gewährleisten. REM-Aufnahmen zeigen im Querbruch eine Gesamtdicke der PAN-Schicht im Bereich von ca. 60 μm . Ab ca. 1 μm unterhalb der Oberfläche ist sie von größeren Kavernen durchzogen (Abb. 4.1B). Die größte Pore wurde im REM mit 43 nm bestimmt, bei einer Porosität von 12,7 % (Abb. 4.1A). Es wurde weder im Vortest noch im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine Penetration von Blockcopolymerlösung in den PAN-Support hinein beobachtet (Abb. 4.1C,D). Die PAN-Supportmembran schien daher gut geeignet für weitere Beschichtungen.

4.2.2 PVDF-Supportmembran

Als Alternative wurde weiterhin eine PVDF-Supportmembran getestet. Ihre maximale Porengröße beträgt auf REM-Aufnahmen 52 nm mit einer Porosität von 3,9 % (Abb. 4.1E). Die Reinstwasserpermeanz betrug ${}_{1\text{bar}}^{22^\circ\text{C}}P_{20}^{10}=1957$ (± 24) $\text{Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ und war damit ebenfalls hinreichend groß. Jedoch zeigte dieser Support nach Beschichtung mit einer PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-Lösung keine einheitliche BCP-Struktur (Abb. 4.1G). Der Film ist immer wieder von unbeschichteten Bereichen unterbrochen, in denen die PVDF-Supportmembran erkennbar wird und den Film unterbricht. Es kann angenommen werden, dass diese Bereiche mit solchen korrelieren, in denen PS-*b*-P4VP in die Kavernen der PVDF-Supportmembran eingedrungen ist (Abb. 4.1H) und vermutlich auf der Oberfläche sämtliche Lösung in den Support hinein gesaugt hat. Dafür spricht auch, dass die Kavernen dieses Supports bereits nur wenige Nanometer unterhalb der Oberfläche beginnen und somit anfälliger für Defektstellen wird (Abb. 4.1F). Die Membran ist somit nur bedingt für die Beschichtung mit niederviskosen Lösungen geeignet. Dieser Support wurde daher aufgrund seiner Anfälligkeit für Defektstellen nicht weiterverwendet.

4.2.3 PVDF+TiO₂(8%)-Supportmembran

Die getestete PVDF+TiO₂(8%)-Membran zeigte eine größere maximale Porengröße von 124 nm (Durchschnitt: 52,9 nm) als die der zuvor genannten Supportmembranen, während sich die Porosität mit 9,5 % etwas unterhalb von der PAN-Supportmembran bewegt und die Permeanz mit $\frac{22^{\circ}\text{C}}{1\text{bar}}P_{20}^{10}=8474 (\pm 31) \text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ sehr hoch ist. Auf der Oberfläche war jedoch bereits makroskopisch keine Filmbildung nach Beschichtung mit PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹ erkennbar und die Membranoberfläche erschien untypisch matt. Die Lösung wurde scheinbar vollständig von dieser Supportmembran aufgesaugt. REM-Aufnahmen bestätigen dies.

Die Porengrößenverteilung der zuvor genannten Supportmembranen und einer PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-Membran auf einem PAN Support ist in Tab. 4.3 zusammengefasst.

Tab. 4.3. Zusammenfassung der Porengrößenverteilung. Die Ermittlung erfolgte durch softwaregestützte Auswertung von REM-Aufnahmen der Oberflächen einer PAN-, PVDF- und PVDF+TiO₂(8 Gew%)-Supportmembran, sowie einer im Profilwalzverfahren gefertigten PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran.

| | PAN | PVDF | PVDF+TiO ₂ (8%) | PS ₈₃ - <i>b</i> -P4VP ₁₇ ^{88k} _15s |
|--|------------|------------|----------------------------|---|
| Min. Porengröße | 4,3 nm | 5,3 nm | 9,9 nm | 4,6 nm |
| Max. Porengröße | 42,6 nm | 52,4 nm | 124,1 nm | 26,5 nm |
| Durchschn. Porengröße | 20,7 nm | 26,8 nm | 52,9 nm | 12,5 nm |
| SD | 6,9 nm | 9,0 nm | 17,8 nm | 3,3 nm |
| Porosität | 12,7 % | 3,9 % | 9,5 % | 2,1 % |
| Permeanz [Lh ⁻¹ bar ⁻¹ m ⁻²] | 2322 (±73) | 1957 (±24) | 8474 (±31) | 60 |

4.2.4 Welligkeit und Rauheit (CLSM)

Die Welligkeit und Rauheit der verwendeten Supportmembranen wurde unter auch mittels Konfokal Laser-Raster-Mikroskopie (CLSM) untersucht. Die Welligkeit ist hierbei ein Maß für die bereits mit bloßem Auge erkennbare Struktur des Membranoberflächenprofils; so erscheinen die Supportmembranen auch mit zunehmender Wellenzahl eher matt. Die Rauheit beschreibt feinere Strukturen entlang des Wellenprofils.

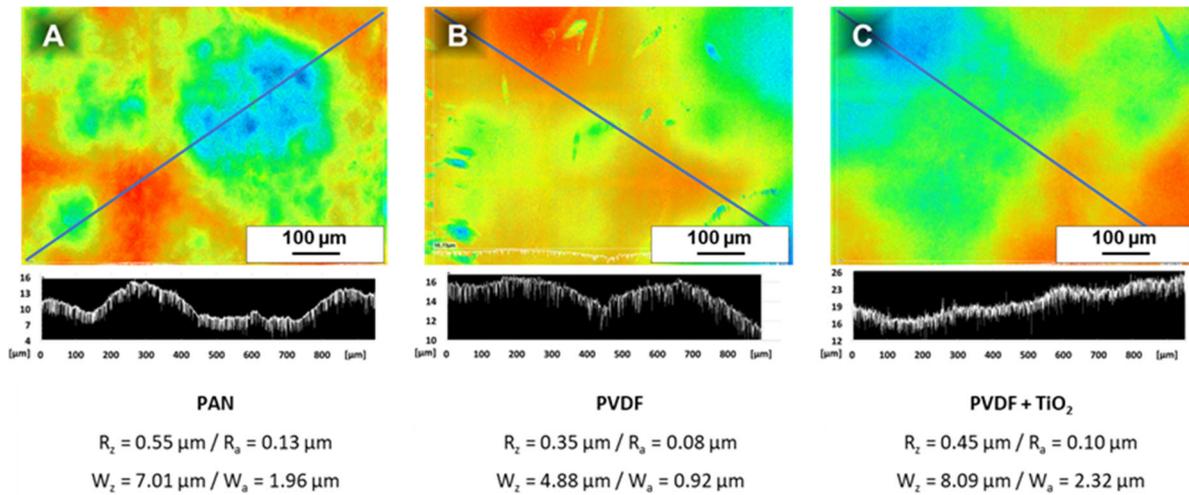


Abb. 4.3. CLSM-Aufnahmen der verwendeten PAN- (A), PVDF- (B) und PVDF+TiO₂(8%) (C)-Supportmembranen. Die Berechnung der Rauheit R_z und Welligkeit W_z erfolgte entlang einer gelegten Strecke von 950 μm (blaue Linie). Das Höhenprofil entlang dieser Linie ist jeweils unter jeder Abbildung dargestellt.

CLSM-Aufnahmen der PAN-Supportmembran (Abb. 4.3) zeigen eine maximale Welligkeit von $W_z \approx 7 \mu\text{m}$ bzw. arithmetische mittlere Welligkeit von $W_a \approx 2 \mu\text{m}$ und eine maximale Rauheit von $R_z \approx 0,6 \mu\text{m}$ bzw. $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$. Die der PVDF-Supportmembran liegt bei $W_z \approx 4,9 \mu\text{m}$ bzw. $R_z \approx 0,4 \mu\text{m}$ ($W_a \approx 0,9 \mu\text{m}$ bzw. $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$) und die der PVDF+TiO₂(8%)-Membran bei $W_z \approx 8,1 \mu\text{m}$ bzw. $R_z \approx 0,5 \mu\text{m}$ ($W_a \approx 2,3 \mu\text{m}$ bzw. $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$).

Die gemessenen Welligkeiten sind über Distanzen von 0,95 mm bereits ohne technische Hilfsmittel erkennbar, wenn die Probe gegen eine geeignete Lichtquelle gehalten wird. Während die PVDF noch deutlich glänzend erscheint mit einer Wellenzahl von $W_a \approx 2 \mu\text{m}$, reflektiert die PAN bereits weniger stark bei einer Welligkeit von $W_a \approx 0,9 \mu\text{m}$ und die PVDF-TiO₂(8%)-Membran erscheint matt bei einer Welligkeit von $W_a \approx 2,3 \mu\text{m}$. Die Werte der Welligkeit sind mit den makroskopischen Beobachtungen somit im Einklang. Die Rauheit R_z , welche sich auf deutlich kürzere Distanzen bezieht und sich auf das Höhenprofil entlang der Welle bezieht, ist stark abhängig von der gewählten Cut-off Wellenlänge λ_s . Diese ist unbekannt, muss jedoch zwingend geschätzt werden, um einen Ausgabewert zu erhalten. Damit es zu einer Übereinstimmung der Rauheitsmessungen per CLSM mit den Rauheitsmessung per AFM (4.2.5) kommt, welche dort $R_a \approx 3,6 \text{ nm}$ beträgt, hätte λ_s extrem hoch gewählt werden müssen - noch über den in der Messsoftware einstellbaren Maximalwert hinaus, was nicht zweckmäßig erschien.

Die Oberflächen von REM-Aufnahmen bestätigen über kurze Distanzen hinweg ebenfalls eine eher glatte Oberfläche, welches mit den Ergebnissen aus AFM-Messungen korreliert.

4.2.5 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Supportmembranen

Per AFM wurde die Rauheit einer $3 \times 3 \mu\text{m}$ -Fläche der PAN-Supportmembran mit $R_a \approx 3,6 \text{ nm}$ bestimmt (Abb. 4.4A).

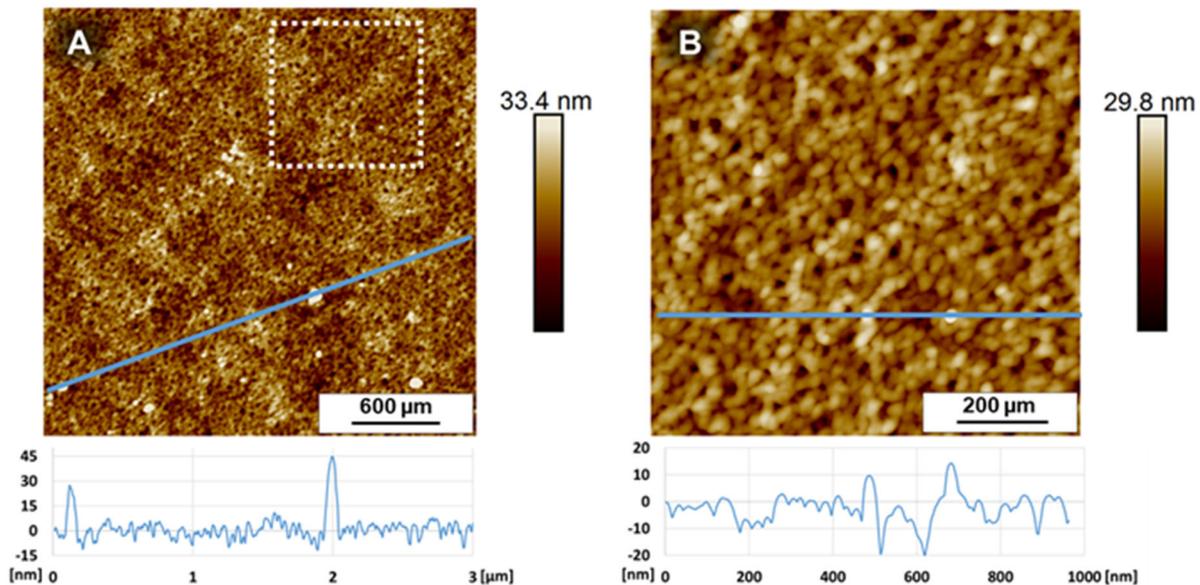


Abb. 4.4. Rasterkraftmikroskopische (AFM) Aufnahmen der verwendeten PAN-Supportmembran ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) (A) und mit einem vergrößerten Ausschnitt aus dem linken Bereich (weiße Markierung) (B). Die blauen Linien (oben) markieren den Bereich des Höhenprofils (unten).

Ein vergrößerter Ausschnitt von $1 \times 1 \mu\text{m}$ aus dieser Fläche zeigt eine etwas geringere Rauheit von $R_a \approx 3,1 \text{ nm}$. Dies liegt daran, dass auf der größeren Fläche kleine Polymerkügelchen miterfasst wurden, die charakteristisch sind und auch in zahlreichen REM-Aufnahmen immer wieder zu finden waren. Die Höhe dieser Kügelchen beträgt lediglich ca. $30\text{-}45 \text{ nm}$. Sie sind damit nicht weiter störend für dünne Beschichtungen mit PS-*b*-P4VP im Bereich von $0,5\text{-}1 \mu\text{m}$. Obwohl die Herkunft dieser Erscheinung nicht weiter untersucht wurde, könnte eine mögliche Erklärung für deren Erscheinung aus der Betrachtung des NIPS-Prozesses herleitbar sein. Im NIPS-Prozess bildet die polymerarme Phase die Pore und die polymerreiche Phase die Membranmatrix. Dennoch enthält auch die polymerarme Phase zunächst noch einen geringen Teil an Polymer. Die Phasenseparation des Systems im Fällbad schreitet voran und mit weiterer Substitution von Lösemittel mit Nicht-Lösemittel fällt das in der polymerarmen Phase gering konzentrierte verbleibende Polymer vermutlich in Form kleiner Kügelchen aus,

welche sich z.T. auf der Oberfläche der Membran absetzen und im REM beobachtet werden.

4.2.6 Dynamischer Kontaktwinkel

Zunächst sollte kurz überprüft werden, ob die verwendeten Supportmembranen eine hinreichend gute Benetzbarkeit mit einer PS-*b*-P4VP-Lösung zeigt. Ist die Grenzflächenspannung σ zu hoch, könnten sich niederviskose Filme mit zu hoher Oberflächenspannung vor Erreichen des Fällbades zusammenziehen und Defektstellen ausbilden, wie z.B. ein dünner wässriger Film auf einer Glasoberfläche.

Der dynamische Kontaktwinkel einer jeden möglichen Supportmembran wurde daher mit einer PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-Beschichtungslösung bestimmt (Abb. 4.5).

| | 0s | 5s | 10s | 15s | 25s | 40s | 50s |
|-------------------------|---|---|---|---|--|--|--|
| A |  |  |  |  |  |  |  |
| PAN | 23.9° | 18.2° | 15.2° | 13.8° | 11.6° | 7.9° | 6.1° |
| B |  |  |  |  |  |  |  |
| PVDF | 26.3° | 21.5° | 19.7° | 18.3° | 14.9° | 11.2° | 8.4° |
| C |  |  |  |  |  | | |
| PVDF + TiO ₂ | 17.7° | 11.4° | 8.0° | 7.8° | 5.9° | | |

Abb. 4.5. Dynamischer Kontaktwinkel von ca. 5 μ L einer PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-Lösung auf einer PAN- (A), PVDF- (B) und PVDF+TiO₂(8%) (C)-Supportmembran.

Die Kontaktwinkel liegen zum Zeitpunkt $t=0$ s nach Auftrag der Beschichtungslösung auf die jeweilige Supportmembran mit $\Theta=23,9^\circ$ (PAN), $\Theta=26,3^\circ$ (PVDF) und $\Theta=17,7^\circ$ (PVDF+TiO₂) deutlich unter $\Theta=90^\circ$ und zeigen somit alle gute Benetzungseigenschaften mit der verwendeten Beschichtungslösung. Es waren daher keine zusätzlichen Maßnahmen erforderlich, um eine Filmbildung zu fördern. Die PAN-Supportmembranen zeigten einen Kontaktwinkel von 24° direkt nach dem Aufbringen von ca. 5 μ L der Polymerlösung, welcher innerhalb von 25 s auf 12° fällt. Der PVDF-Support hat erwartungsgemäß einen etwas höheren Kontaktwinkel von 26° zu Beginn der Messung und fällt innerhalb von 25 s auf 15° ab. Der Tropfen benötigt einige Sekunden länger, um vollständig in den PVDF-Support, als in den PAN-Support einzudringen, was in guter Übereinstimmung mit den zuvor gemessenen Permeanzen (vgl. 4.2) steht. Eine PVDF-TiO₂(8%) zeigt durch ihren Titandioxidanteil deutlich bessere Benetzungseigenschaften. Die hohe Permeanz dieser Membran spiegelt sich auch in einer schnellen

Abnahme des dynamischen Kontaktwinkels wider, der von 18° innerhalb von 25 s auf $5,9^\circ$ fällt und nach 40 s bereits vollständig eingezogen ist. Die Verdunstung von DOX wurde dabei vernachlässigt, da im Zeitfenster bis ~ 50 s dieser Effekt gering ist bzw. aufgrund der gleichen Bedingungen jeder Probe ähnlich hoch.

4.3 Membranherstellung mittels Profilwalzen

4.3.1 Kontext

Ausgehend vom häufig verwendeten Spaltrakelverfahren lässt sich die Frage stellen, inwiefern mit einem solchen nicht ebenfalls dünne BCP-Filme erzeugt werden können. Die hohe Verbreitung des Spaltrakelverfahrens zur Membranherstellung indiziert dessen gute Eignung mit üblichen Spaltmaßen im Bereich von $150\text{-}200\ \mu\text{m}$. Der Einfluss von leichten Unebenheiten im Substrat (z.B. PE-Vlies) spielt bei diesen Spaltmaßen eine untergeordnete Rolle, so dass eine ausreichende Filmqualität gewährleistet ist. Die einfache Implementierung in einen Rolle-zu-Rolle-Prozess (R2R) zeichnet dieses Verfahren ebenfalls aus und erweist sich in diesem Bereich wenig anfällig für Störungen.

Wird die Nassfilmdicke jedoch deutlich reduziert, wird der Prozess in dieser Form zunehmend fehleranfällig, spätestens wenn einzelne Vlies-Fasern durch den aufgetragenen Film hindurchstechen und zu Defekten führen. Dies wird durch partielles Einsinken des Films in das raue, grobporöse Vliesmaterial zusätzlich beschleunigt, welches in einem direkten Zusammenhang mit der Viskosität der verwendeten Polymerlösung steht. Ähnlich verhält es sich auch, wenn z.B. eine PAN-Membran als Substrat verwendet wird. Diese weist zwar eine deutlich geringere Rauheit als ein Vlies auf, jedoch kommt es hier bereits zu erhöhten Schwankungen in der Gesamtdicke. Wird der Spalt z.B. auf $50\ \mu\text{m}$ eingestellt, so führen diese Schwankungen schnell zum Berühren einzelner Positionen mit der Rakel. Die betreffenden Stellen werden nicht hinreichend mit Polymerlösung benetzt und es kommt vermehrt zu Fehlstellenbildung. Durch Herabsetzen der Polymerkonzentration wird zwar prinzipiell nach Verdunstung des Lösemittels die Endfilmdicke erniedrigt, jedoch sind im Spaltrakelverfahren der Viskosität Grenzen nach unten gesetzt. Eine zu niederviskose Lösung begünstigt ein ungewolltes, vollständiges Einsinken in das Vliesmaterial und auch auf glatteren Ober-

flächen, wie z.B. einer PAN-Supportmembran, kommt es vermehrt zum unkontrollierten Verlaufen, da eine Nassfilmdicke im Bereich 150-200 μm mit niederviskosen Polymerlösungen noch immer unkontrolliert verläuft und es zu Pfützenbildungen kommt. Die Walzbeschichtung bietet das Potenzial, insbesondere niederviskose Beschichtungslösungen defektfrei in einem Arbeitsgang aufzutragen. Da die Walzen auf dem Supportmaterial aufliegen und auf Unebenheiten reagieren können, zeigt sich dieses Verfahren bei geringeren Schichtdicken als besser geeignet, so dass die oben beschriebenen Beobachtungen in deutlich geringerem Umfang auftreten.

4.3.2 Herstellung von Membranen mittels Profilwalzen

Mit dem Ziel den Polymerverbrauch pro Flächeneinheit gegenüber dem etablierten Spaltrakelverfahren deutlich zu reduzieren, wurde das hier verwendete Profilwalzverfahren zur Herstellung dünner BCP-Membranen eingeführt, welches sich im Wesentlichen in drei Punkten vom etablierten Spaltrakelverfahren abgrenzt:

- Verwendung einer Profilwalze
- Verwendung von niederviskosen bzw. gering konzentrierten BCP-Lösungen
- Verwendung einer PAN-Membran als Support

Das Verfahren der Herstellung wurde bereits in 3.4.5 vorgestellt und beschrieben.

Im Folgenden soll die dabei erzielte Beschichtungsqualität und der dabei benötigte Polymerverbrauch diskutiert werden.

4.3.3 Mikroskopische und makroskopische Filmhomogenität: Beurteilung mittels magnetisch-induktivem Verfahren, REM-Aufnahmen und visueller Betrachtung unter UV-Licht

Die Filmhomogenität der im Profilwalzverfahren hergestellten Membranen wurde bezüglich ihrer makroskopischen Homogenität über längere Distanzen hinweg, wie auch auf mikroskopischer Ebene, wie folgt überprüft.

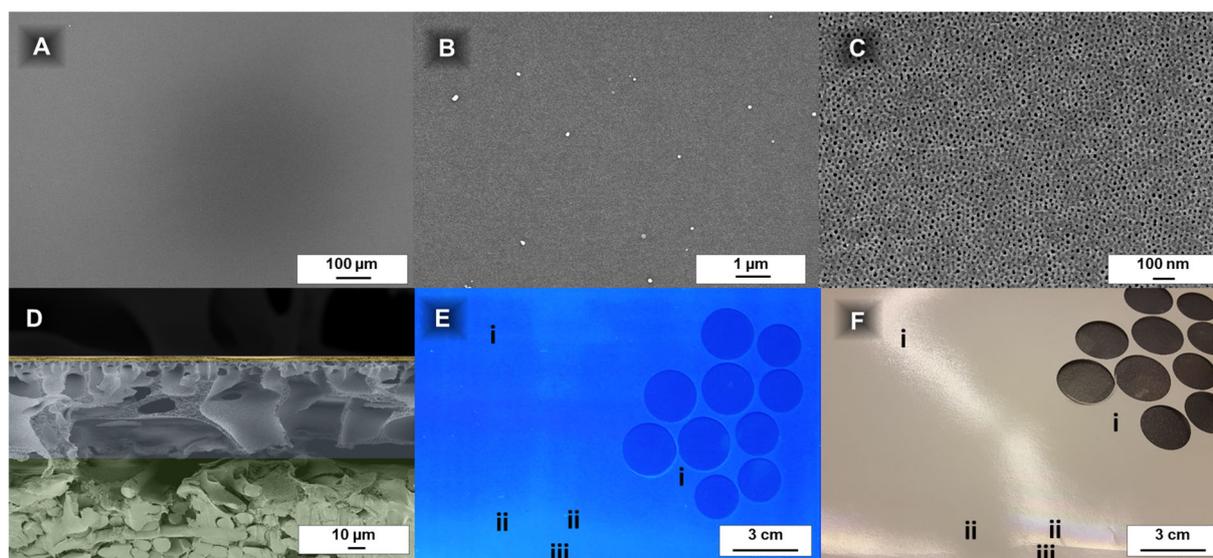


Abb. 4.6. Filmhomogenitätsprüfung der im Profilwalzverfahren hergestellten $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}15s$ -Membran. REM-Aufnahmen zwischen 100 nm - 100 μm (A, B, C) bestätigen eine gute, defektfreie Filmhomogenität auf mikroskopischer Ebene. Die Schichtdicke des BCP-Films auf der PAN-Supportmembran (D; oben/gelb: $PS\text{-}b\text{-}P4VP$; mittig/blau: PAN; unten/grün: PE-Vlies) weist eine gleichmäßige Schichtdicke $<10\ \mu\text{m}$ auf, ohne in die Supportstruktur hinein zu penetrieren. Auf makroskopischer Ebene kann durch Fotos mit erhöhter Belichtungszeit unter UV-Licht (253 nm) der erfolgreiche, homogene Filmauftrag (E, F) überprüft werden. Bereiche ohne $PS\text{-}b\text{-}P4VP$ -Film, also des reinen PAN-Supports, erscheinen dabei hellblau (iii), während Bereiche mit einer $PS\text{-}b\text{-}P4VP$ -Schicht mit zunehmender Schichtdicke dunkler werden. Bereiche mit einem dünnen Filmauftrag (ii), wie z.B. der Beschichtungsrand, können somit schnell identifiziert werden.

Rasterelektronenmikroskopische Analyse:

Die Oberfläche einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}15s$ -Membran im Profilwalzverfahren zeigt auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen im Bereich 100 nm – 100 μm keine Anzeichen von Defektstellen und einen homogenen Filmauftrag (Abb. 4.6A-C). Auch die Schichtdicke der $PS\text{-}b\text{-}P4VP$ zeigt sich auf REM-Aufnahmen im Querbruch (Abb. 4.6D; oben, gelb) über den gesamten Bereich hin homogen. Ein Eindringen in die PAN-Supportmembran konnte nicht beobachtet werden. Die BCP-Schichtdicke aller im Profilwalzverfahren hergestellten Membranen war je nach Abdampfzeit der hergestellten Membranen stets $<4\ \mu\text{m}$, wobei eine dickere Schichtdicke mit einer deutlich offeneren Stützstruktur, z.T. mit großen Kavernen, einhergeht (vgl. Abb. 4.14; S. 109). Vergrößerte REM-Aufnahmen im Querbruch der BCP-Schichten unterschiedlicher $PS\text{-}b\text{-}P4VP$ -Membranen und mit unterschiedlichen Abdampfzeiten werden in 4.3.9 gezeigt.

Makroskopische Betrachtung bei Tageslicht:

Eine einfache Methode zur Validierung der Filmhomogenität war die Beobachtung des Lichtreflektionsverhaltens der Membranoberfläche gegenüber einer Lichtquelle (Abb. 4.6F). Dies mag zunächst trivial erscheinen, jedoch ist eine genaue Analyse der hier vorliegenden geringen Schichtdicken $<10\ \mu\text{m}$ über größere Bereiche hinweg nur unter hohem Aufwand möglich. Die weiße PS-*b*-P4VP-Schicht bietet auf der ebenfalls weißen PAN-Supportmembran wenig Kontrast, weshalb statische Lichtbildaufnahmen der Gesamtfläche senkrecht von oben, ohne eine reflektierende Lichtquelle, keine Unterscheidung von beschichteter zu unbeschichteter Fläche zuließen.

In der Reflektion zeigte die PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran keinerlei Defekte oder Unregelmäßigkeiten über den Großteil des Beschichtungsbereichs hinweg (Abb. 4.6F; Bereich i). Lediglich 2-3 cm des äußeren Randbereichs zeigen Farbreflexionen (Abb. 4.6F; Bereich ii), welche auf eine Abnahme der PSP-*b*-P4VP-Schichtdicke schließen lassen.

Dennoch ist diese Methode nicht praktikabel für eine systematische Dokumentation und Auswertung auf statischen Aufnahmen. Außerhalb des reflektierenden Bereichs sind aufgrund des fehlenden Kontrasts Veränderungen nicht erkennbar und werden übersehen (vgl. Abb. 4.6F; Bereich ii: Im Bereich der Reflektion und außerhalb der Reflektion).

UV-Licht kann unterstützend wirken, um auch flächige statische Lichtbildaufnahmen der PS-*b*-P4VP-Membranen mit PAN-Supportmembran auf ihre Filmhomogenität hin zu untersuchen.

UV-Licht Methode:

Die PAN-Membran zeigte unter UV-Licht fluoreszierendes Verhalten, während PS-*b*-P4VP dieses nicht zeigte. Dies ermöglicht eine visuelle Überprüfung der Filmhomogenität der hergestellten Membranproben auf Lichtbildaufnahmen, welche unter 254 nm-UV-Lichtquelle und unter Ausschluss weiterer Lichtquellen aufgenommen wurden (Abb. 4.6E).

Dünne Schichten von PS-*b*-P4VP werden vom UV-Licht teilweise durchlaufen und an der PAN zurückgestreut. Das Rückstreulicht wird dann von der Kamera erfasst. Mit zunehmender Schichtdicke steigt jedoch auch die Absorption, so dass diese Bereiche zunehmend dunkler im Vergleich zum unbeschichteten PAN-Support erscheinen. Für einen hinreichenden Kontrast wurde die Belichtungszeit auf 5 s erhöht.

Der Filmauftrag, der im Profilwalzverfahren hergestellten Membranen zeigte sich über die gesamte Auftragsfläche hinweg homogen, mit Ausnahme von ca. 2-3 cm im Randbereich ii (Abb. 4.6E), wo PS-*b*-P4VP zunehmend heller erscheint und schließlich eine ähnliche Färbung wie die im Bereich der unbeschichteten PAN aufweist und somit eine Abnahme der Schichtdicke indiziert.

Die Methode eignet sich daher gut für eine qualitative Bewertung der Homogenität von PS-*b*-P4VP-Filmen auf einem fluoreszierenden Support wie z.B. einer PAN-Stützmembran.

Magnetisch-induktives Verfahren

Die Schichtdickenmessung einer PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran mit einem Schichtdickenmesser (magnetisch-induktives Verfahren) über 100 Messpunkte ergab eine Gesamtschichtdicke von 168,8 µm (SD=9,43 µm) innerhalb des Beschichtungsbereichs i (Abb. 4.6F; i). Im Randbereich ii (Abb. 4.6F; ii) wurde ein Wert von 169,0 µm (SD 7,56) ermittelt und im Bereich iii der unbeschichteten PAN-Supportmembran 176,5 µm (SD 6,96). Der Vergleich zeigt, dass die Schwankungen zu hoch sind für eine Bestimmung der PS-*b*-P4VP-Schichtdicke durch Subtraktion der PAN-Supportmembranschichtdicke. Die Schwankungen sind auch dadurch zu erklären, dass die poröse Polymermatrix unter dem Anpressdruck des Messgeräts nachgibt. Da das Anpressen per Hand erfolgt, ist eine Kontrolle des Anpressdrucks schwierig und erhöht den Fehler bei geringen Schichtdicken zusätzlich. Das magnetisch-induktive Verfahren zeigte sich daher nicht geeignet, um die geringen Schichtdicken aufzulösen.

4.3.4 Stabilität gegenüber mechanischer Belastung: Biegetest

Die mittels Profilrakelverfahren hergestellten BCP-Membranen weisen gute mechanische Belastbarkeit auf. Trotz bzw. wegen der dünnen Schichtdicken zeigen diese bei einer mechanischen Belastung durch Verbiegen keinerlei makroskopischen oder mikroskopischen Anzeichen von Delamination oder Defektstellen. (Abb. 4.7).

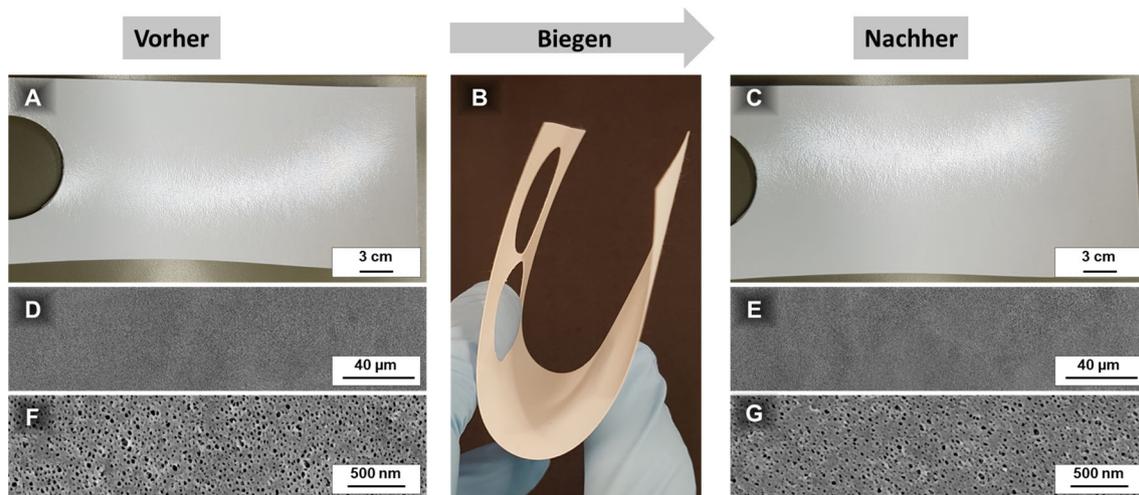


Abb. 4.7. Biegetest. Die mechanische Empfindlichkeit von Membranen im Profilwalzverfahren zeigen keine Anzeichen von Rissen, Brüchen oder Defektstellen, nachdem sie mehrfach um 180° gebogen wurden (A, B). Auch auf REM-Aufnahmen wurden keine Mikrodefektstellen (D, E bzw. F, G)

4.3.5 Permeanzmessungen und Stabilität gegenüber 5 bar Transmembrandruck

Die mechanische Stabilität wurde außerdem durch einen Druckbelastungstest während einer Reinstwasserpermeanzmessung an einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}15s$ -Membran überprüft (Abb. 4.8). Dazu wurde der Transmembrandruck von $\Delta p_{TMP}=1$ bar auf $\Delta p_{TMP}=5$ bar erhöht. Dabei veränderte sich die Permeanz von ca. $60 \text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ nur unwesentlich im Bereich der Messschwankungen. Auch eine folgende Druckreduktion zurück auf $\Delta p_{TMP}=1$ bar zeigte keine signifikante Veränderung.

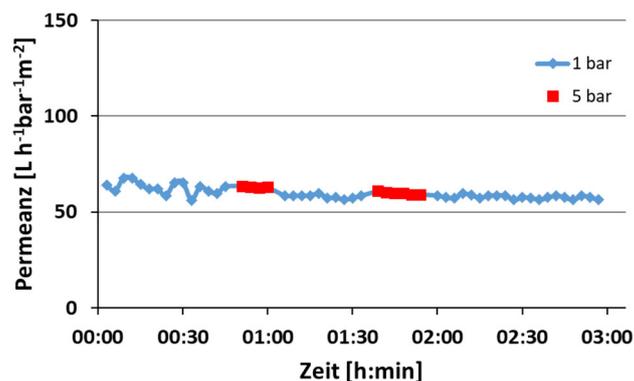


Abb. 4.8. Druckbelastungstest einer im Profilwalzverfahren hergestellten $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}15s$ -Membran. Durch Erhöhung des Transmembrandrucks von $\Delta p_{TMP}=1$ bar (blau) auf 5 bar (rot) und wieder zurück zeigte die Membran keine signifikanten Veränderungen ihrer Reinstwasserpermeanz. Dieser Test wurde zweimal wiederholt.

Die Membran erwies sich somit gegenüber Transmembrandrücken von bis zu 5 bar als stabil und ohne Anzeichen von auftretenden Defektstellen, z.B. in Form eines sprunghaften Anstiegs der Permeanz aufgrund einer Rissbildung.

4.3.6 Permeanzmessungen (pH-abhängig)

Das freie Elektronenpaar am Stickstoff einer jeden P4VP-Einheit bietet die Möglichkeit zur Protonierung. Während der PS-Block in das Innere der Polymermatrix gerichtet ist, sind die P4VP-Blöcke in Richtung der Pore gerichtet und bilden die Porenwand. Die positiven Ladungen der protonierten P4VP-Blöcke stoßen sich gegenseitig ab und es resultiert daraus ein Quellen der PS-*b*-P4VP-Matrix bei einem Absenken des pH-Wertes der Feed-Lösung. Makroskopisch war keine Volumenzunahme der Membranprobe zu beobachten. Eine Membranprobe von 2 cm Durchmesser passte nach Wasserkontakt immer noch exakt in die ebenfalls 2 cm große Testzelle. Auch ein Krümmen der Membran ist nicht zu beobachten gewesen, wie es anzunehmen wäre, wenn die Membran selbst quillt und sich ausdehnt und das nicht mitwachsende PE-Vlies auf der Rückseite dieser Bewegung ausweicht. Es ist daher anzunehmen, dass die Quellung des P4VP-Blocks auf mikroskopischer Ebene hinein in die Poren geschieht, wodurch sich diese in ihrem effektiven Durchmesser verkleinern. Dies geht einher mit einer Abnahme der Permeanz bei absinkenden pH-Werten. Durch eine zyklisch alternierende Veränderung des pH-Wertes von pH=5 auf pH=3 und zurück konnte diese Schaltbarkeit experimentell für eine dünne im Profilwalzverfahren gefertigten PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran auf einem PAN Support reproduzierbar bestätigt werden (Abb. 4.9).

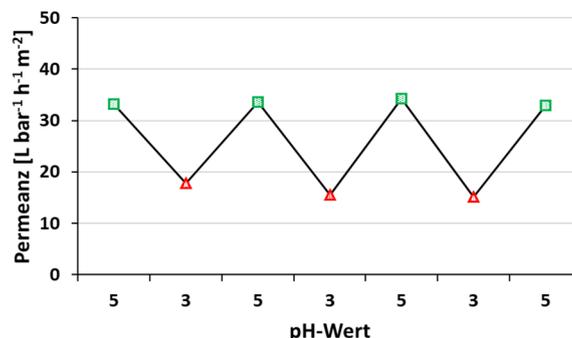


Abb. 4.9. pH-abhängige Permeanzmessung einer dünnen PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran auf einem PAN-Support aus dem Randbereich. Der pH-Wert wurde im zyklischen Wechsel viermal zwischen pH=5 (grün) und pH=3 (rot) verändert. Der Transmembrandruck wurde mit $\Delta p_{TMP}=2$ bar angelegt.

Ähnliche Beobachtungen machten auch HAHN et al.⁹⁰ unter Verwendung eines identischen Polymers auf einem PVDF-Support mit Permeanzen von $400 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei

pH=5.1. Dieser Support eignete sich jedoch nicht für Profilwalzbeschichtungen, da die Polymerlösung in die Supportmembran eindringt, was zu Defekten auf der Oberfläche führt (vgl. 4.2.2). Ein solches Eindringen war auf REM-Aufnahmen der PAN-Supportmembran nicht zu beobachten. Obwohl eine Schaltbarkeit an der Membran nachgewiesen wurde, war die Permeanz der $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17^{88k}}\text{-}DOX_{100^1}\text{-}15s$ -Membran mit Werten zwischen $18\text{-}33\text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ auffällig niedrig (Abb. 4.9 links). Eine mögliche Erklärung könnte ein teilweises Verblocken der Oberfläche am Übergang der PAN-Supportmembran sein (vgl. 4.3.9).

4.3.7 Polymerverbrauch im Profilwalzverfahren

Bei Betrachtung des Polymerverbrauchs pro Flächeneinheit [gm^{-2}] zeigte sich das enorme Potential des Profilwalzbeschichtungsverfahrens.

Zur Abschätzung wurde eine Membran aus $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17^{88k}}\text{-}DOX_{100^1}$ im Profilwalzverfahren hergestellt. Die beschichtete Fläche hatte einen Flächeninhalt von 766 m^2 . Die Nassfilmdicke konnte aufgrund der porösen Stützstruktur nicht exakt ermittelt werden, da die PAN-Supportmembran im Moment des Filmauftrags schnell Teile des Lösemittels einsaugt. Es wurde daher gemäß der Herstellerangaben eine Nassfilmdicke von $50\text{ }\mu\text{m}$ angenommen. Daraus ließ sich mit der bekannten Polymerkonzentration von 1 Gew% der theoretische Polymerverbrauch pro Flächeneinheit berechnen.

Die Werte sind dabei in Relation zum Spaltrakelverfahren zu betrachten, wofür eine relativ großflächige $PS_{76}\text{-}b\text{-}P4VP_{24^{330k}}\text{-}DMF_{40}\text{-}THF_{60}^{15.5}$ -Membran mit 597 cm^2 als Referenzprobe dienen sollte, die mit einer Spaltbreite von $200\text{ }\mu\text{m}$ auf einem Polyester-Vlies mit einer 15,5 Gew%igen Gießlösung gezogen wurde².

Die Ergebnisse sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Tab. 4.4. Polymerverbrauch pro Flächeneinheit im Profilwalzverfahren am Beispiel einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17^{88k}}\text{-}DOX_{100^1}$ -Membran im Vergleich zu einer im Spaltrakelverfahren hergestellten $PS_{76}\text{-}b\text{-}P4VP_{24^{330k}}$ -Membran.

| | Profilwalze | Spaltrakel |
|----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Spaltmaß [μm] | ($50\text{ }\mu\text{m}$) | $200\text{ }\mu\text{m}$ |
| Konzentration [Gew%] | 1 Gew% | 15,5 Gew% |

² Auf die Herstellung einer Referenzprobe im Spaltrakelverfahren aus ebenfalls $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17^{88k}}$ wurde verzichtet, da dazu mehrere Versuche bis zum Finden eines geeigneten Lösemittelsystems bei zugleich deutlich höherer Polymerkonzentration benötigt worden wäre und dadurch der Batch größtenteils verbraucht worden wäre. Für eine Abschätzung der Polymereinsparungen sind dennoch keine erheblichen Abweichungen zu erwarten.

| | | |
|--|---|--|
| Verbrauch theoretisch [g/m ²] | 0,52 g/m ² | 31 g/m ² |
| Verbrauch gravimetrisch [g/m ²] | 0,26 g/m ² | 81 g/m ² |
| Verbrauch über Einsatzvolumen [g/m ²] | 0,30 g/m ² | --- |
| Polymereinsparung | | |
| Theoretisch | 98,3 % | --- |
| Gravimetrisch | 99,7 % | --- |
| Polymer, Lömi, Konz. | PS ₈₃ - <i>b</i> -P4VP ₁₇ ^{88k} _DOX ₁₀₀ ¹ | PS ₇₆ - <i>b</i> -P4VP ₂₄ ^{330k} _DMF ₄₀ THF ₆₀ ^{15,5} |
| Support | Polyestervlies+PAN | Polyestervlies |

Der theoretische Verbrauch von 0,52 g/m² der PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-Membran aus dem Profilwalzverfahren entspricht lediglich 1,7 % des theoretischen Verbrauchs der PS₇₆-*b*-P4VP₂₄^{330k}_DMF₄₀THF₆₀^{15,5}- Referenzmembran von 31 g/m² im Spaltrakelverfahren. Letztere wurde dabei sogar noch aus einer eher gering konzentrierten Polymerlösung gezogen, so dass die Abschätzung eher noch konservativ anzusehen ist. Der Vergleich von gravimetrischen Messungen vor und nach Beschichtung zeigte real sogar einen noch größeren Unterschied von 0,26 g/m² im Profilwalzverfahren gegenüber 81 g/m² im Rakelverfahren, also nur 0,3 % Verbrauch. Die theoretische Betrachtung der Rakelbeschichtung vernachlässigt das partielle Eindringen der Gießlösung in das PE-Vlies. Auf der anderen Seite ist der Realverbrauch im Profilwalzverfahren nur etwa halb so groß, da sich der theoretische Wert von 50 µm Nassfilmdicke des Herstellers auf die freie Querschnittsfläche zwischen den Lamellen bezieht, welche nach Glättung erhalten wird. Im Walzenbetrieb verringert sich dieser angenommene Wert durch die rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit, wobei Teile der Lösung an der Walze haften bleiben und nicht auf das Substrat übertragen werden. Deshalb ist der Nassfilm unter Realbedingungen folglich dünner.

Die über Gravimetrie ermittelte Masseänderung betrug lediglich 0,02002 g (±15 mg) für die 766 cm Membranfläche, weshalb eine zusätzliche Quantifizierung der Daten über die Bestimmung der Einsatzmenge an Polymerlösung erfolgte. Diese betrug 2,3065 g, was einem Polymerverbrauch von 0,3 g/m² entspricht. Beide Werte stehen somit in guter Übereinstimmung auf einem ähnlich niedrigen Niveau. Die geringe Abweichung des ermittelten Polymerverbrauchs über eine gravimetrische Bestimmung bzw. über den Verbrauch an Polymerlösung verdeutlicht zugleich auch, dass in diesem Verfahren keine größeren Verluste auftreten. Diese entstehen lediglich durch eine zu

vernachlässigende Menge an Polymerlösung an der Walze und durch die im Randbereich dünner werdende Schichtdicke der ansonsten homogenen Membranfläche, weshalb dieser Bereich von Messungen ausgeschlossen und auch nicht in den Berechnungen berücksichtigt wurde. Durch den Verbrauch von 2,3065 g auf einer Fläche von 766 cm² wird ferner bestätigt, dass die theoretische Nassfilmdicke von 50 µm real geringer sein muss, da die erzeugte Filmfläche ansonsten 444 cm² umfassen müsste. Es soll nicht unbeachtet bleiben, dass der nun mögliche Einsatz von niederviskosen BCP-Lösungen insbesondere auch im Labormaßstab deutlich weniger Verluste durch verbleibende Restbestände in den Vorratsbehältern, Rührstäben bzw. an der Profilwalze selbst zeigte, während im klassischen Spaltrakelverfahren wesentliche Mengen im Gießlösungsbehältnis bzw. an der Rakel haften bleiben aufgrund der erforderlich hohen Konzentrationen und Viskositäten. Obwohl diese Rückstände theoretisch zurückgewonnen werden können, so wie die Verluste durch Sprühnebel in Sprühverfahren auch, wird dies in der Praxis aufgrund des Aufwandes selten realisiert.

4.3.8 Gradientenproben Profilwalzverfahren

Ein entscheidender Prozessparameter in der Entwicklung von Blockcopolymermembranen im SNIPS-Verfahren ist die Abdampfzeit t_{ev} des Nassfilms zwischen Filmauftrag und der Phaseninversion im Moment des Eintauchens in ein Fällbad. Die dabei fortwährende Verdampfung von Lösemittel induziert innerhalb des Nassfilms einen Gradienten der Polymerkonzentration, der Viskosität und auch der Temperatur.

Die resultierenden Membranmorphologien sind somit in starker Abhängigkeit von der Abdampfzeit t_{ev} .

Ein Vergleich von Proben mit unterschiedlichen Abdampfzeiten t_{ev} aber ansonsten gleichen Bedingungen gestaltet sich in der Praxis z.T. schwierig, denn die Anfertigung von mehreren einzelnen Proben birgt das Risiko von sich ändernden Sekundärparametern, die als konstant angenommen werden. Beispielsweise ändert sich die Raumtemperatur und Luftfeuchte im Tagesverlauf; die Verwendung derselben Polymerlösung unterliegt Konzentrationsveränderungen durch vorab verdampfendes Lösemittel und unterschiedliche Luftströmungen im Abzug sind ebenfalls zu berücksichtigen. Insbesondere bei stark viskosen Gießlösungen ist längeres Öffnen der Gefäße beim Umfüllen oft unvermeidlich.

Unabhängig vom Auftragsverfahren selbst erfordert die Erstellung mehrerer Proben einen höheren Einsatz von Polymer, dessen Verfügbarkeit im Labormaßstab häufig begrenzt ist.

Die durchgeführten Softwaremodifikationen der Ziehmaschine (3.4.1) ermöglichen nun eine Drosselung der Ziehgeschwindigkeit v_s im laufenden Ziehprozess. Dadurch wurde die Herstellung von Proben ermöglicht, welche über die Probenlänge hinweg eine sich ändernde Abdampfzeit t_{ev} aufweisen. Diese werden im Weiteren als Gradientenproben bezeichnet.

Diese Methode wurde im Profilwalzverfahren angewendet, indem Proben zunächst mit einer Geschwindigkeit von 8,2 cm/s Sekunden gezogen wurden (Abb. 4.10). Die Wegstrecke von Profilwalze bis zum Fällbad betrug $d_{xp}=41$ cm und die Abdampfzeit somit $t_{ev}=5$ s. Nachdem ein Teil der Probe bereits im Fällbad fixiert war, wurde die Geschwindigkeit auf 1,2 cm/s verlangsamt. Die Position, welche zu diesem Zeitpunkt die Oberfläche des Fällbades passiert, wird als Nullposition (0 cm) bezeichnet. Der weitere Teil der Probe erfährt somit eine kontinuierlich wachsende Abdampfzeit und stellt die eigentliche Gradientenprobe dar, während der davor befindliche Teil noch eine einheitliche Abdampfzeit von $t_{ev}=5$ s aufweist. Die Abdampfzeit t entlang der Probe steigt somit um zusätzliche 0,833 s pro Zentimeter, so dass an der Position 30 cm beispielsweise die Abdampfzeit $t_{ev}=5$ s + (30 x 0,833 s) = 30 s entspricht.

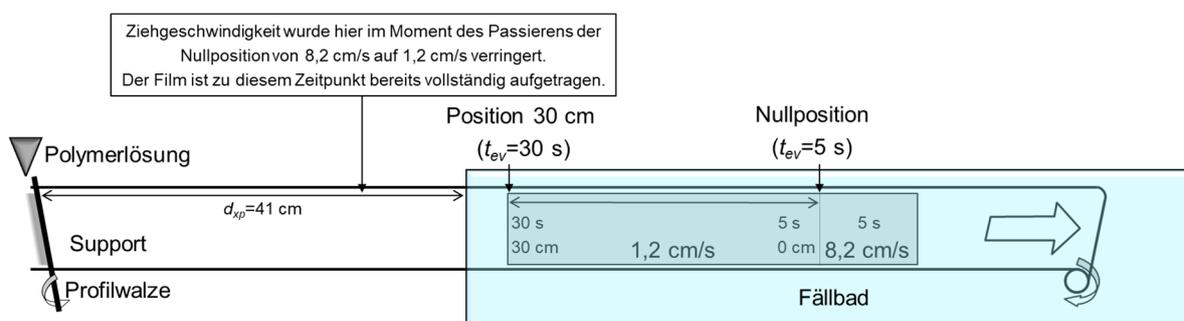


Abb. 4.10. Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Gradientenproben (Abbildung nicht maßstabsgetreu). Bei einer konstanten Ziehgeschwindigkeit von $v_s=8.2$ cm/s und einer Auftragsort/Fällbad-Distanz von $d_{xp}=41$ cm ergibt sich eine Abdampfzeit von $t_{ev}=5$ s. Im laufenden Beschichtungsprozess wird die Geschwindigkeit auf $v_s=1,2$ cm/s verringert, sobald die Nullposition x_0 die Fällbadoberfläche passiert. So entstehen Proben mit einem Gradienten in der Abdampfzeit t_{ev} entlang der Probe, beginnend mit $t_{ev}=5$ s an der Nullposition bei 0 cm bis hin zu 30 s an der Position 30 cm.

REM-Aufnahmen der angefertigten Gradientenprobe mit PS₈₃-b-P4VP₁₇^{88k} zeigen, dass die Porenbildung im Bereich $t_{ev}=5-15$ s noch uneinheitlich ist (Abb. 4.11; oben). Die Lösemittelkonzentration ist offenbar noch zu hoch und die Polymerketten noch zu

weit voneinander getrennt für eine hochgeordnete Mikrophasenseparation. Nach weiterer Lösemittelverdampfung und Annäherung der Polymerketten im Bereich $t_{ev}=15-23$ s verbessert sich die Porenstruktur und die Membranoberfläche ist charakteristisch von hexagonal angeordneten Poren einheitlicher Größe geprägt. Die Porengröße beträgt nach Auswertung von REM-Aufnahmen in diesem Bereich ca. 12,5 nm (Danach beginnen die Poren wieder zu kollabieren (vollständige Porengrößenverteilung wird in 4.3.11; Abb. 4.16 gezeigt).

Gradientenproben wurden außerdem mit jeweils 1%igen Lösungen in DOX aus folgenden Blockcopolymeren hergestellt (vgl. 4.1):

$PS_{83}-b-P4VP_{17}^{88k}$, $PS_{86.5}-b-P4VP_{13.5}^{150k}$, $PS_{88}-b-P4VP_{12}^{193k}$, $PS_{79}-b-P4VP_{21}^{192k}$, $PS_{84}-b-P4VP_{16}^{238k}$ und $PS_{75.5}-b-P4VP_{24.5}^{285k}$.

Diese PS-*b*-P4VP-Membranen mit höheren Molekulargewichten zeigten im Bereich $t_{ev}=5-10$ s zunächst eine schlechte Porenstruktur (Abb. 4.11). Diese waren in diesem Zeitfenster noch z.T. geschlossen und somit unzugänglich für Filtrationsanwendungen. Mit Abdampfzeiten größer 10 s wurden die Poren geöffnet. Die Anordnung der Poren weist noch nicht bzw. nur in kleinen Domänen eine für diese Membranklasse typische hexagonale Anordnung. Die Porengrößen zeigen sich zwar noch nicht als vollständig isoporös, jedoch bereits erkennbar auf sehr ähnlichem Niveau. Die Gradientenprobe aus $PS_{75.5}-b-P4VP_{24.5}^{285k}$ zeigte hingegen keine hexagonal angeordneten Porendomänen und auch war die Porosität insgesamt deutlich niedriger im Vergleich zu den vorher genannten.

DOX ist eher PS selektiv und die Polymerlösungen waren alle milchig-trüb, was auf die Ausbildung von Mizellen hinweist. Durch Zugabe von DMF, nicht jedoch von THF, konnte die Trübung beseitigt werden. Da DMF jedoch ein Lösemittel für den PAN-Support ist, wurde zunächst auf eine Zugabe von DMF verzichtet.

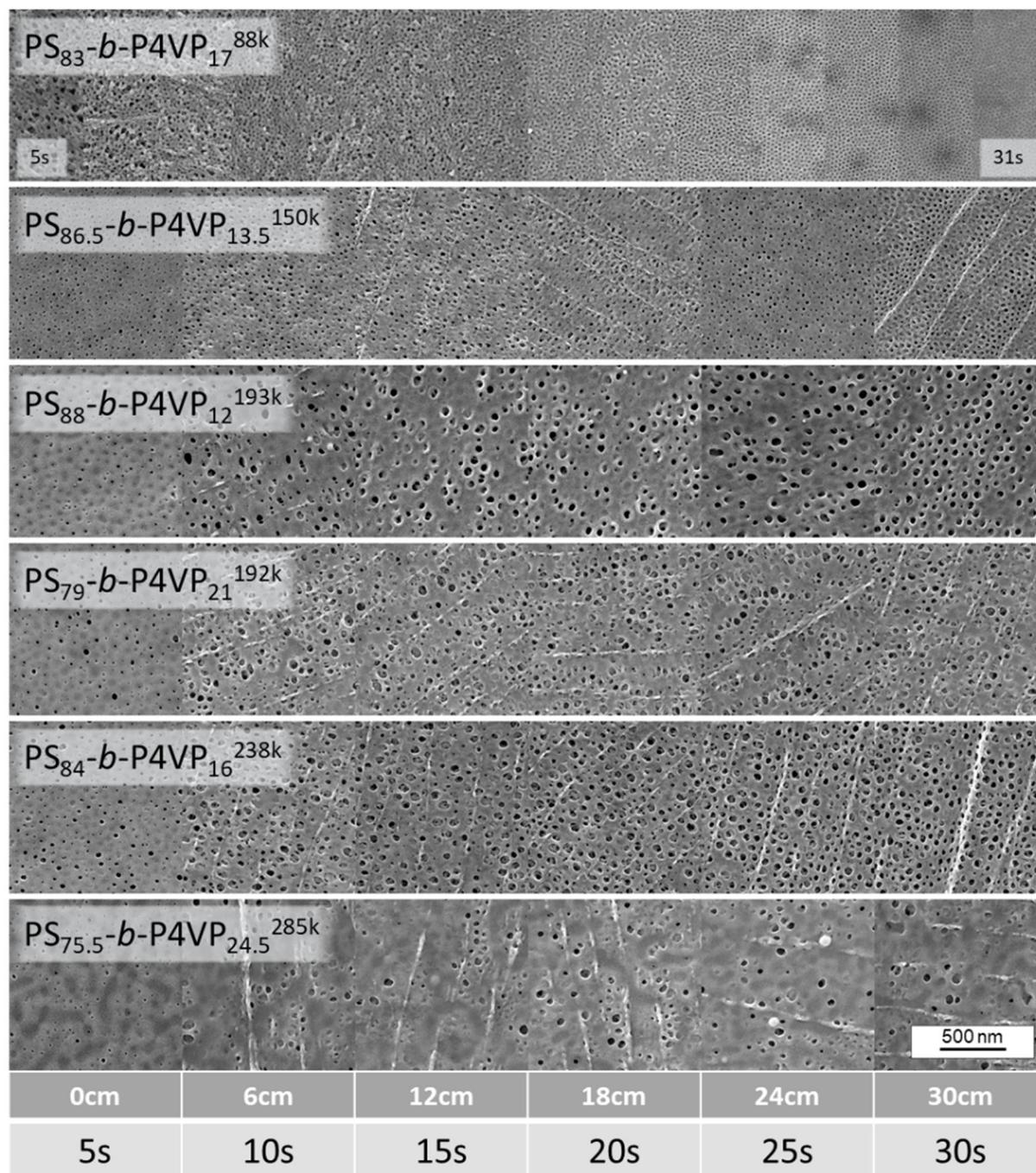


Abb. 4.11. Gradientproben von unterschiedlichen PS-*b*-P4VP-Membranen mit einer Abdampfzeit zwischen t_{ev} =5-30 s.

4.3.9 Grenzschicht-Verhalten am Übergang BCP/PAN-Support

Die Betrachtung von gewinkelten REM-Aufnahmen im Querbruch von unterschiedlichen PS-*b*-P4VP-DOX₁₀₀¹ Membranen mit unterschiedlichen Molekulargewichten zeigt, dass die BCP-Ketten nicht in die PAN-Membranstruktur hinein penetrieren und eine klar abgegrenzte darüberliegende BCP-Schicht ausbilden. Diese BCP-Schicht ist

in ihrer Unterstruktur von großen Kavernen gekennzeichnet (Abb. 4.12). Der „Bodenbereich“ einer jeden Kaverne ist zum Teil noch von PS-*b*-P4VP bedeckt, jedoch zeigt sich diese letzte Barriere zum PAN-Support-Übergang an zahlreichen Stellen durchbrochen, um einen Permeatfluss durch die Membran hindurchzuleiten.

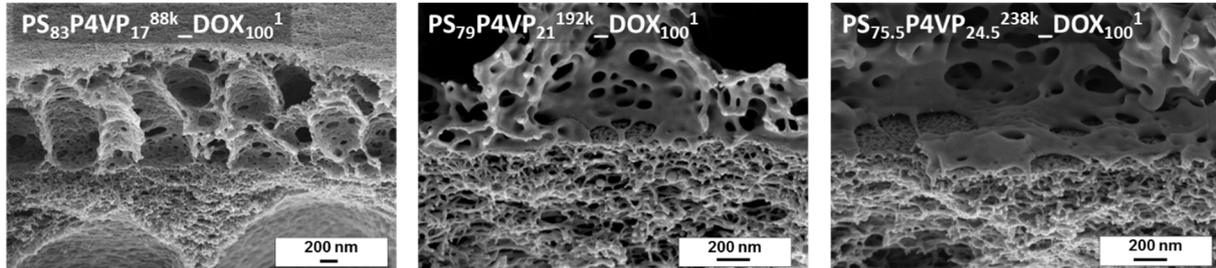


Abb. 4.12. REM-Aufnahmen im Querbruch von unterschiedlicher PS-*b*-P4VP-Membranen.

Die REM-Aufnahmen im Querbruch an unterschiedlichen Positionen einer PS-*b*-P4VP-Gradientenprobe zeigen die Entwicklung der Kavernenstruktur mit zunehmender Abdampfzeit t_{ev} zwischen 5-23 s. Die Gesamtschichtdicke reduziert sich von ca. 2,5 μm nach einer Abdampfzeit von $t_{ev}=5$ s auf 1 μm nach $t_{ev}=25$ s.

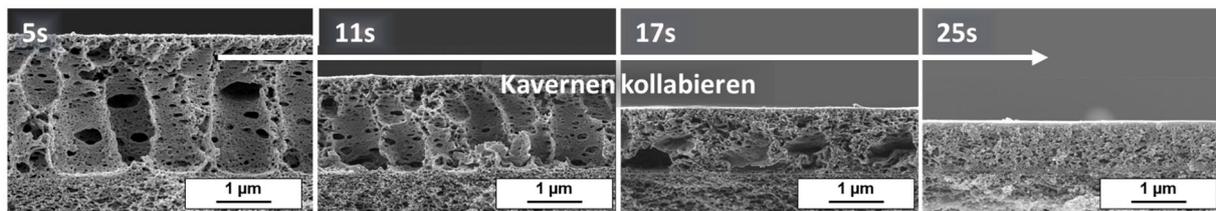


Abb. 4.13. REM-Aufnahmen im Querbruch einer $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1$ Gradientenprobe an unterschiedlichen Positionen mit einer Abdampfzeit t_{ev} von 5 s, 11 s, 17 s und 23 s (von links nach rechts).

Die Proben mit einem höheren Molekulargewicht zeigten ähnliche Schichtdicken. Hinsichtlich der Porenmorphologie besteht jedoch noch Bedarf einer Strukturverbesserung, z.B. über eine geeignetere Lösemittelsystemzusammensetzung (Abb. 4.14).

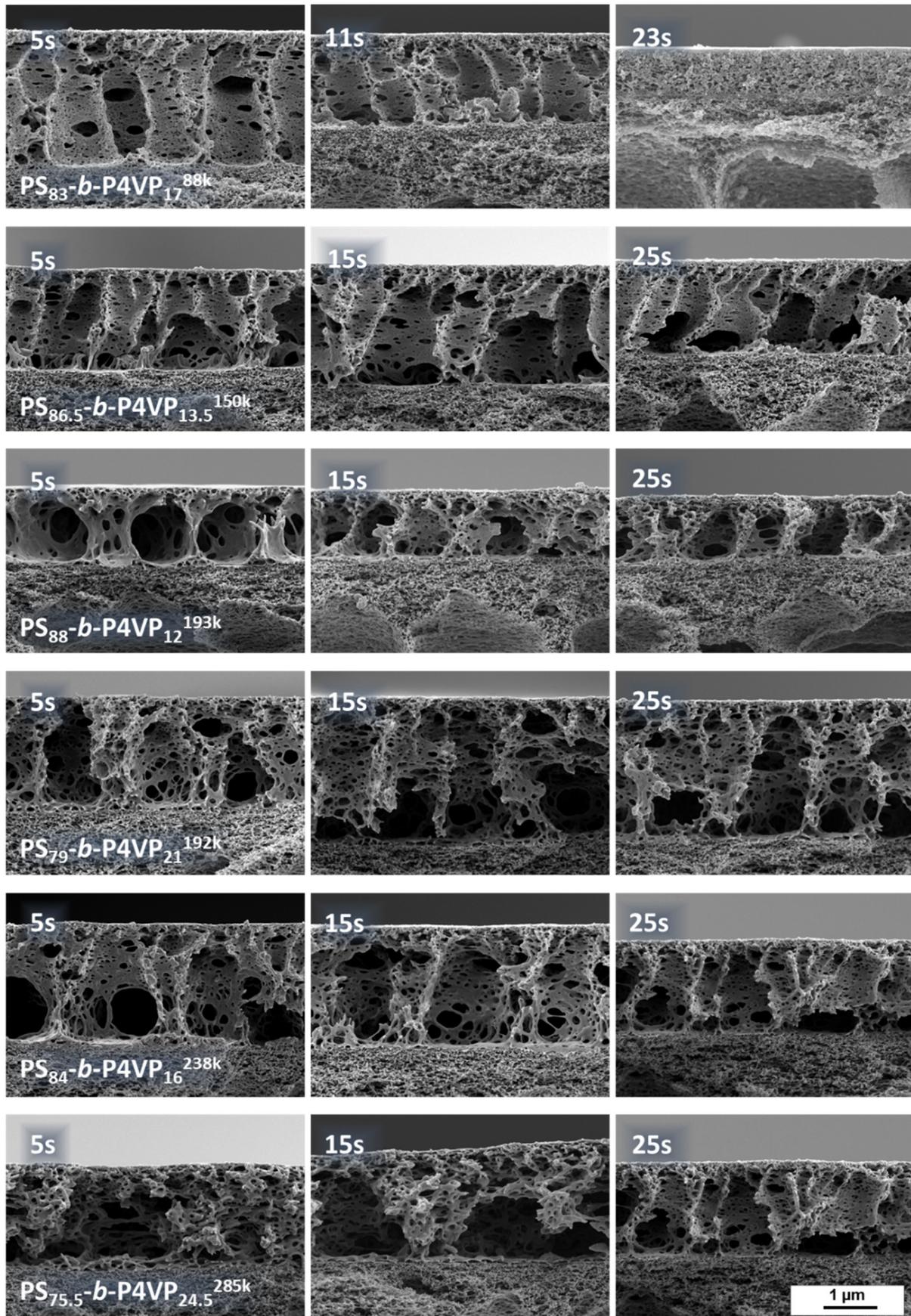


Abb. 4.14. REM-Aufnahmen im Querbruch von unterschiedlichen Gradientenproben aus PS-*b*-P4VP_{DOX₁₀₀¹} mit unterschiedlichen Molekulargewichten bzw. Blockverhältnissen, nach einer Abdampfzeit von 5 s (links), 15 s (mittig) bzw. 25 s (rechts).

4.3.10 Rückhaltemessungen an Membranen im Profilwalzverfahren

Die Rückhaltung der PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran, wurde mit der einer unbehandelten PAN-Supportmembran verglichen. Die Bestimmung erfolgte mit Polyethylenglycolen unterschiedlichen Molekulargewichts zwischen 53-220 kg/mol.

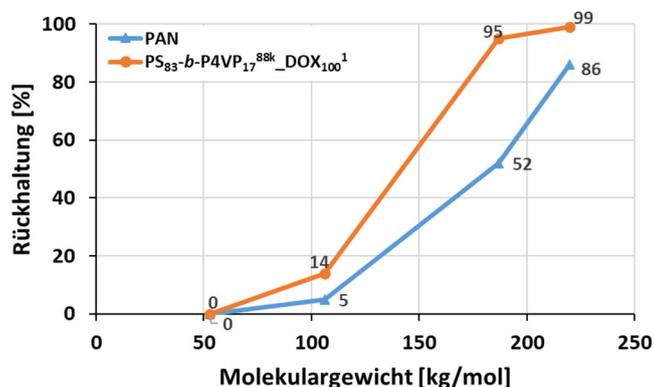


Abb. 4.15. Rückhaltemessungen einer PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s- (orange) und einer PAN-Membran (blau) mit wässrigen 0,2 Gew%igen PEG-Lösungen mit einem Molekulargewicht von 53, 106, 187 und 220 kDa erfolgten bei 2,1 bar Transmembrandruck. Die Bestimmungen der Konzentrationen erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC).

Die Rückhaltung stieg erwartungsgemäß mit wachsendem PEG-Molekulargewicht bzw. dessen Größe an (Abb. 4.15). Die PAN-Membran zeigt dabei noch keine Rückhaltung von PEG-53k, einen moderaten Anstieg auf 5 % für PEG-106k, über 52 % mit PEG-187k, bis 86 % für PEG-220k und somit noch keine vollständige Abtrennung. Demgegenüber verlief die Abtrennung mit der PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran deutlich schärfer. Auch sie zeigte keine Rückhaltung von PEG-53k, von 14 % für PEG-106k, auf über 95 % für PEG-187k bis zur nahezu vollständigen Rückhaltung von PEG-220k mit 99 %. Die Trenngrenze (engl. *molecular weight cut off*) MWCO >90 % der PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran befindet sich somit in einem Bereich zwischen 106-187 kg/mol. Der scharfe Verlauf der Trenngrenze ergibt sich aus der isoporösen Oberflächenmorphologie der BCP-Membran im Vergleich zur PAN und der damit verbundenen engen Porengrößenverteilung, welche durch Analyse von REM-Aufnahmen belegt wurde (Abb. 4.6C; Abb. 4.11)

Eine weitere Rückhaltemessung der PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran im aziden Milieu bei pH=3 mit PEG-106kDa ergab eine gesteigerte Rückhaltung von zuvor 14 % auf 65 %. Auch die Rückhaltung von PEG-55kDa, welche im neutralen Bereich nicht zurückgehalten wurde, stieg im sauren auf 35 %. Ursächlich für diesen Effekt ist das pH-responsive Verhalten von PS-*b*-P4VP welches durch eine Quellung des P4VP-

Blocks bei sinkendem pH-Wert für eine Verkleinerung des effektiven Porendurchmessers führt und somit zum Anstieg der Rückhaltung. Dies äußert sich ebenfalls in einer Abnahme der Permeanz (4.3.6).

4.3.11 Porengrößenverteilung mittels LLP bzw. REM einschließlich der Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Galden HT230 / 2-Propanol mittels Tensiometer

Die Porengrößenverteilung ist ein wesentliches Gütemerkmal einer Membran. Sie entscheidet im Wesentlichen über die Trenneigenschaften und die Rückhaltung spezifischer Stoffe aus der Feed-Lösung im Filtrationsprozess. REM-Aufnahmen liefern hervorragende Informationen über die Membranmorphologie und dabei auch über die Porengrößen im trockenen Zustand. Der hohe präparative Aufwand ist für eine Quantifizierung größerer Flächen jedoch kritisch. Auch können Quellungseffekte durch Wasser im REM nicht ohne weiteres aufgelöst werden. Bezogen auf PS-*b*-P4VP erscheinen zylindrische Poren womöglich an der Oberfläche größer als sie an ihrer engsten Stelle in der Unterstruktur tatsächlich sind. Die Porengrößenverteilung wurde daher alternativ auch mittels eines Liquid/Liquid-Porosimeters (LLP) an einer im Profilwalzverfahren hergestellten PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran charakterisiert.

Die notwendigen zwei Flüssigkeiten zur Messung wurden nach den folgenden Kriterien ausgewählt:

- gute Benetzbarkeit der Membranproben
- nicht miteinander mischbar
- geringe Grenzflächenspannung zwischen den Flüssigkeiten

Für die Analyse wurden die fluorierte Flüssigkeit „Galden HT230“ (Siedetemperatur 230 °C) zur Benetzung der Membran und 2-Propanol (82 °C) zur Flussmessung verwendet. Umgekehrt wäre die Messung prinzipiell auch möglich, jedoch wurde aus Kostengründen der Einsatz an Galden HT 230 gering gehalten. Der Auffangbehälter auf der Waage wurde mit einem Deckel mit kleiner Öffnung versehen, um Verdunstung und dadurch induzierten Messfehler zu minimieren.

Vor Bestimmung der Porengrößenverteilung mit Hilfe des LLP, musste zunächst die Grenzflächenspannung zwischen den beiden verwendeten Flüssigkeiten ermittelt werden. Mit Hilfe eines Tensiometers (2.5.1.1) wurde die Grenzflächenspannung zwischen 2-Propanol und Galden HT230 bei Raumtemperatur ($T_M=21,3$ °C) zu $\sigma_{II}=4,66$ mN/m ($\pm 0,043$ mN/m) per Plattenmethode nach Wilhelmy ermittelt.

Vergleicht man diesen Wert mit der Oberflächenspannung von 2-Propanol/Luft mit $\sigma_{lg}=21$ mN/m bzw. Galden HT230/Luft mit $\sigma_{lg}=19$ mN/m, fällt die deutlich geringere Grenzflächenspannung des Liquid/Liquid-Systems 2-Propanol/Galden HT230 mit $\sigma_{ll}=4,66$ mN/m auf.

Wird Gl. 2.27 nach Δp_{TMP} umgestellt und es werden sehr gut benetzende Flüssigkeiten mit Kontaktwinkeln $\Theta \approx 0$ und damit $\cos(\Theta)=1$ verwendet, so vereinfacht sich der Zusammenhang Druck/Porengröße weiter gemäß Gl. 4.1.

$$\Delta p_{TMP} = \frac{\sigma \cdot \tau}{d_p} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Durch die deutlich niedrigere Grenzflächenspannung ermöglicht das LLP somit die Detektion derselben Porengröße bei deutlich niedrigeren Drücken im Vergleich zu einem Flüssigkeit/Gas-Porosimeter bzw. der Messbereich wird überhaupt zu kleineren Porengrößen hin erweitert.

Abb. 4.16 zeigt die mittels LLP gemessene Porengrößenverteilung der im Profilwalzverfahren hergestellten PS_{83-b}-P4VP_{17^{88k}}-DOX_{100¹}-15s-Membran bei einem Formfaktor von $\tau=1$. Der mittlere Porengrößendurchmesser beträgt 8 nm. Wird der Formfaktor gemäß Empfehlung aus ASTM F316-86 (vgl. 2.5.1.2) auf 0,715 erniedrigt, verringert sich die Porengröße nochmals um ca. 2,3 nm auf 5,7 nm. Demnach sind 36 % der Poren <7 nm, 36 % zwischen 7-8 nm, 19 % zwischen 8-9 nm und 9 % im Bereich 9-11 nm groß. Die größte Pore (*engl.* bubble point) wurde bei 14,9 bar zu 13nm ermittelt. Dieselbe Membran zeigt auf REM-Aufnahmen nach softwaregestützter Auswertung eine Verteilung von <1 % sind <5 nm, 25 % zwischen 5-10 nm, 52 % zwischen 10-15 nm, 22 % zwischen 15-20 nm und <1 % sind zwischen 20-30 nm groß. Der durchschnittliche Porendurchmesser beträgt 12,5 nm (SD 3,3 nm).

Die mittels LLP gemessene durchschnittliche Porengröße ist somit je nach gewähltem Formfaktor 7 bzw. 4 nm kleiner gegenüber der Auswertung mittels REM-Aufnahmen.

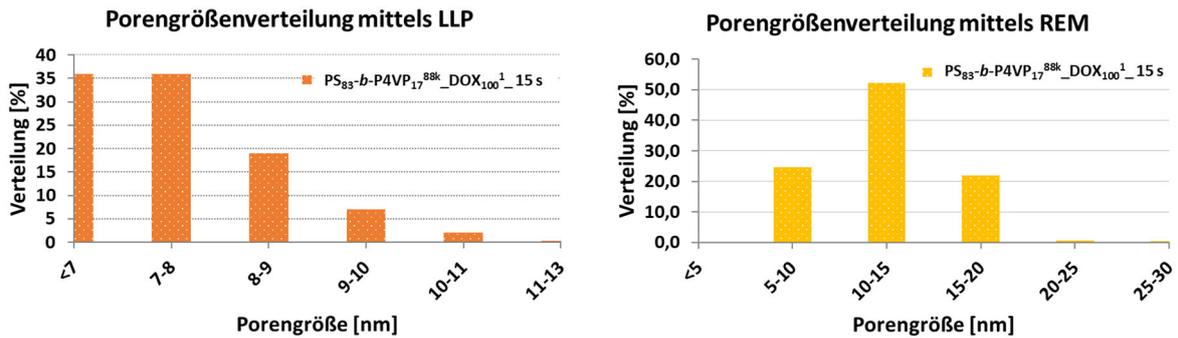


Abb. 4.16. Porengrößenverteilung einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}15\text{s}$ -Membran per LLP bei einem Formfaktor $\tau=1$ (links) und mittels softwaregestützter Auswertung von REM-Aufnahmen (rechts).

Je nach geforderter Anwendung bzw. Fragestellung muss dieses Ergebnis differenziert betrachtet werden. Prinzipiell konnten im Vergleich zu REM-Aufnahmen mit einem LLP relativ schnell Aussagen über die ungefähre Porengrößenverteilung gemacht werden.

Dennoch soll eine kurze Diskussion über die Grenzen dieses Verfahrens folgen.

Es ist anzunehmen, dass die untersuchte $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}15\text{s}$ -Membran ab einem bestimmten Druck deformiert wird, wobei die großen Kavernen (vgl. Abb. 4.14) in der Unterstruktur dabei vermutlich am anfälligsten sind.

Wie in Abb. 4.17 zu sehen, können im LLP bis etwa 5 bar (hier unter Verwendung von Galden HT230 / 2-Propanol) mit jeder Erhöhung der Druckstufe Porengrößen von etwa 30 nm ($\tau=1$) bzw. 20 nm ($\tau=0,715$) gut voneinander unterschieden werden.

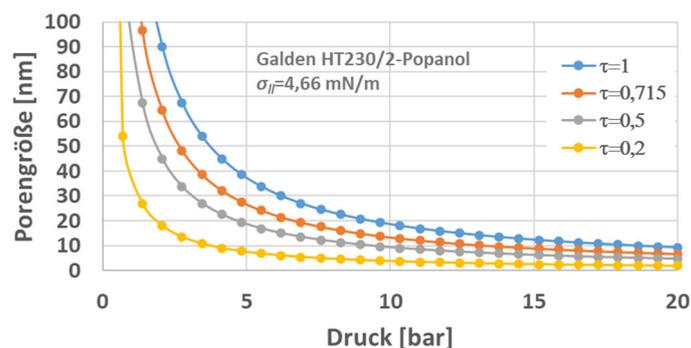


Abb. 4.17. Berechnete Porengröße in Abhängigkeit vom angelegten Druck, welcher zum Öffnen der Pore in einem LLP führt, unter Betrachtung unterschiedlicher Formfaktoren. Das dargestellte Diagramm beschreibt ein System von Galden H230 / 2-Propanol ($\sigma_l=4,66 \text{ mN/m}$).

In diesem Bereich hat die Wahl des Formfaktors τ noch erheblichen Einfluss auf das Ergebnis. Jedoch ist dieser Faktor nicht bekannt, so dass bereits hierdurch ein gewisses Fehlerpotenzial entsteht. Aufschluss darüber, ob nun REM-Aufnahmen oder LLP-Messungen näher an der Realität liegen, können somit nicht eindeutig beantwortet werden und hängen auch stark von den gewählten Parametern ab. Mit zunehmendem Druck nimmt der Einfluss des Formfaktors τ auf das Ergebnis kontinuierlich ab. Jedoch sind zur Differenzierung des Porendurchmessers überproportional steigende Drücke notwendig. Beispielsweise beträgt der Druckanstieg zur Unterscheidung einer 50 nm-Pore von 5 nm kleineren 45 nm-Poren lediglich 0,4 bar bei einem Druckanstieg von 3,7 bar auf 4,1 bar. Sollen nach Detektion von 20 nm-Poren (Druckstufe 9,3 bar) analog 15 nm-Poren detektiert werden, so muss der Druck bereits um 3,1 bar auf 12,4 bar erhöht werden und um weitere 6,2 bar, um auch 10 nm Poren bei 18,6 bar zu erfassen. Durch die notwendig hohen Drücke zur Detektion der kleineren Poren werden die PS-*b*-P4VP-Membranproben somit stark beansprucht, so dass die kleinen Poren durch Kompressionseffekte womöglich kleiner detektiert werden, als sie tatsächlich sind bzw. sie werden gar nicht erst erfasst, da diese vorher vollständig kollabieren. Die Probenoberflächen zeigten sich nach einer Messung bis 34 bar zumindest äußerlich bereits deutlich glatter, was ein Hinweis auf Kompression war. Auf der anderen Seite wurde durch die Messungen bestätigt, dass die PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran kein Zeichen von plötzlich auftretenden Rissen oder Bersten bis 34 bar zeigte, sofern diese durch eine feine Sintermetallplatte gestützt wurde, welches einen plötzlichen Permeanzanstieg induziert hätte. REM-Aufnahmen zeigen die vollständige Kompression der BCP-Membranschicht (Abb. 4.18) nach Messende. Auch sind auf der Membranoberfläche keinerlei Poren mehr erkennbar.

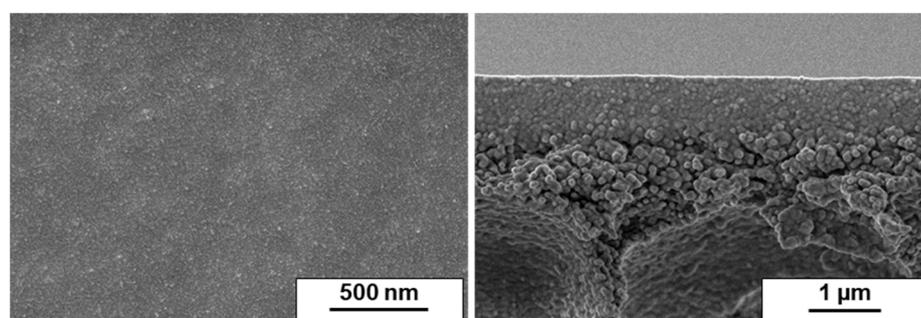


Abb. 4.18. REM-Aufnahme einer PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran im Profilwalzverfahren nach einer Messung im LLP bis zu einem Transmembrandruck von $\Delta p_{TMP}=34$ bar. Die Oberfläche (links) zeigte nach der Messung keine Poren mehr, auch zeigt sich die obere BCP-Schicht im Querbruch (rechts) dicht.

Gerätespezifische Messfehler:

Neben der Deformation bestand ein weiterer möglicher Messfehler bauartbedingt in der verwendeten Anlage. Die Membran musste durch ein ebenfalls poröses Material gestützt werden, welches keinen relevanten Transportportwiderstand aufbauen durfte und zugleich Drücken bis 34 bar standhalten musste.

Selbst 5 mm dicke Sintermetallplatten verbogen sich leicht unter dem Druck von 34 bar. Es war daher notwendig eine Kaskade von dicken durchlöcherten Edstahlscheiben mit aufliegenden Sintermetallplatten zu nutzen, erst dann folgte die Membranprobe selbst. Dadurch ergab sich bei dem verwendeten LLP ein relativ großes Totvolumen hinter der Membranprobe, welches den Permeatfluss hin zur detektierenden Waage verzögert. Somit detektiert das Gerät einen steigenden Fluss aufgrund sich öffnender Poren auch erst zeitverzögert, wenn bereits höhere Druckstufen anliegen, so dass diese Steigerung fälschlicherweise dann kleineren Poren zugeordnet wird.

Insbesondere die Detektion des Blaspunktes (engl. *Bubble-Point*) war somit verzögert und die größte Pore ist real vermutlich etwas größer.

Es gab zwei Möglichkeiten den Versuch zu gestalten:

- 1) Ein vollständiges Trocknen des Totvolumenraums vor jedem Versuch
- 2) Ein bewusstes Vorbenetzen des Totvolumenraums mit 2-Propanol.

Die Möglichkeit 1) zeigte sich nicht als zweckmäßig, da mit Erreichen des Blaspunktes der einsetzende Fluss nicht rechtzeitig, also entsprechend der korrelierenden Druckstufe, detektiert wurde.

Möglichkeit 2) zeigte sich als effektiver. Das Totvolumen wurde bereits mit 2-Propanol vorbenetzt und somit waren insbesondere kleine Volumina zwischen den Stützplatten sowie die Sintermetallplatte selbst bereits mit Flüssigkeit durchtränkt, so dass ein einsetzender Fluss sich auch schneller im Totvolumen fortsetzte. Auch das recht große Gasvolumen in der Trichter kammer hinter der Membran von ungefähr 150 mL war somit bereits vollständig mit 2-Propanol-Atmosphäre vorgesättigt, so dass ein Fehler durch Verdampfung minimiert wurde.

Es sollte dennoch für eine genauere Auflösung künftig versucht werden das Totvolumen zwischen Membranprobe und Detektionswaage deutlich zu reduzieren. Ein längeres Verweilen auf einer Druckstufe würde diesen Messfehler ebenfalls minimieren, jedoch war der Tank des verwendeten LLPs mit 80 mL relativ klein dimensioniert und konnte nicht getauscht werden. Ein langes Verweilen auf einer Druckstufe, besonders

bei höheren Drücken mit höheren Flüssen führte somit häufig zum vollständigen Entleeren des Tankvolumens vor Beendigung des Messvorgangs.

Die geringen Porengrößen von PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}-Membranen erforderten für eine Charakterisierung mittels LLP hohe Transmembrandrücke von >10 bar, wodurch die physikalische Integrität der Membran möglicherweise beeinflusst wird und in der Folge das Messergebnis. Die Charakterisierung von PS-*b*-P4VP Membranen mit Porengrößen <20 nm ($\Delta p_{TMP} < 10$ bar) sollte dahingehend weniger kritisch sein, so dass sich das Verfahren dort anbietet.

4.3.12 Zugabe von komplexbildenden Additiven (Zucker / Salz) zu Polymerlösungen im Profilwalzverfahren

GALLEI et al. untersuchten einen positiven Einfluss auf die Membranbildung durch die Zugabe von ca. 1,5 Gew% Magnesiumacetatsalz in eine PS-*b*-P4VP Gießlösung.⁸⁴ CLODT et al. beschreiben ähnliche Verbesserung der Porenstruktur, die im herkömmlichen Spaltrakelverfahren hergestellt wurden. Sie verwendeten PS-*b*-P4VP-Gießlösung mit einem Polymeranteil im Bereich von 20 Gew% unter Zugabe von 1 Gew% Zuckern, wie z.B. Cyclodextrin oder gewöhnlichen Haushaltszucker. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff der Vinylpyridin-Einheiten ermöglicht die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxy-gruppen der Zucker (vgl. Abb. 4.19) bzw. im Falle der Metallsalze einen Aufbau von Metallkomplexen.

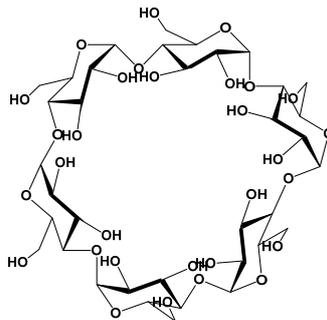


Abb. 4.19. Strukturformel von α -Cyclodextrin. Die zahlreichen -OH-gruppen können über Wasserstoffbrückenbindungen mit den freien Elektronenpaaren des Stickstoffes des porenbildenden P4VP-Blocks wechselwirken und die Porenbildung dadurch unterstützen.

Die im Profilwalzverfahren verwendeten 1%igen BCP-lösungen waren von deutlich niedrigerer Konzentration. Um zu überprüfen, ob Magnesiumacetat bzw. α -Cyclodextrin auch in diesem Konzentrationsbereich einen positiven Effekt auf die Porenbildung zeigen würde, wurden Lösungen von PS_{81.2}-*b*-P4VP_{19.8}^{150k} in DOX₁₀₀¹, DOX₈₀THF₂₀¹ bzw. DOX₈₀THF₁₅DMF₅¹ hergestellt (Tab. 4.5), dessen daraus erhaltenen Membranen

Lösungen auf REM-Aufnahmen zwar Poren zeigten, jedoch noch ohne vollständige Ausbildung von hexagonaler, isoporöser Oberflächenmorphologie. Analog zur Zugabe von α -Cyclodextrin, sollte der Einfluss von Magnesium(II)-Salz auf die Porenbildung überprüft werden. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallsalzen wie z.B. Cu(II), Ni(II), zeichnet sich Magnesium durch seine nicht toxischen Eigenschaften aus. Die Koordination des freien Elektronenpaares am Stickstoff sollte stabilisierenden Einfluss auf den porenbildenden P4VP-Block zeigen. Es wurde zunächst versucht BCP-Lösungen von 1 % mit ebenfalls 1 % Additiv herzustellen. Da sich α -Cyclodextrin bzw. Magnesiumacetat in den 1 %igen Polymerlösungen auch nach 24 h Rühren nicht vollständig lösen ließen, wurde ein weiterer Ansatz gewählt, bei dem nicht nur der Polymeranteil auf 1/20 der ursprünglichen Polymermenge reduziert wurde, sondern ebenso der Additiv-Anteil, so dass nun 0,05 Gew% Additiv enthalten waren. Es wurden daher auch Polymergießlösungen analog mit 0,075 Gew% Magnesiumacetat hergestellt. Tab. 4.5 zeigt eine Auflistung der verwendeten Gießlösungen unter Angabe der jeweils bestimmten Viskosität und Dichte.

Tab. 4.5. Verwendete Gießlösungen mit drei unterschiedlichen Lösemittelsystemen, unter Zugabe von jeweils 0,05 Gew% α -Cyclodextrin bzw. 0,075 Gew% Magnesiumacetat, unter Angabe der Viskosität und Dichte.

| Gießlösung | Viskosität [mPa s] | Dichte [g/cm ³] |
|---|-----------------------|--------------------------------|
| PS _{81.2-b-P4VP} _{18.8} ^{150k} _DOX ₁₀₀ ¹ | 2,961 | 1,0341 |
| PS _{81.2-b-P4VP} _{18.8} ^{150k} _DOX ₁₀₀ ¹ - α -Cyclodextrin ^{0.05} | 3,152 | 1,0342 |
| PS _{81.2-b-P4VP} _{18.8} ^{150k} _DOX ₁₀₀ ¹ _Magnesiumacetat ^{0.075} | 3,178 | 1,0341 |
| PS _{81.2-b-P4VP} _{18.8} ^{150k} _DOX ₈₀ THF ₂₀ ¹ | 2,500 | 1,0013 |
| PS _{81.2-b-P4VP} _{18.8} ^{150k} _DOX ₈₀ THF ₂₀ ¹ _ α -Cyclodextrin ^{0.05} | 2,717 | 1,0012 |
| PS _{81.2-b-P4VP} _{18.8} ^{150k} _DOX ₈₀ THF ₂₀ ¹ _Magnesiumacetat ^{0.075} | 2,507 | 1,0015 |
| PS _{81.2-b-P4VP} _{18.8} ^{150k} _DOX ₈₀ THF ₁₅ DMF ₅ ¹ | 1,709 | 1,0049 |
| PS _{81.2-b-P4VP} _{18.8} ^{150k} _DOX ₈₀ THF ₁₅ DMF ₅ ¹ _ α -Cyclodextrin ^{0.05} | 2,500 | 1,0012 |
| PS _{81.2-b-P4VP} _{18.8} ^{150k} _DOX ₈₀ THF ₁₅ DMF ₅ ¹ _Magnesiumacetat ^{0.075} | 2,499 | 1,0012 |

Die Viskosität steigt mit der Zugabe von Additiven leicht an, jedoch sind alle Polymergießlösungen im Bereich 1,7-3 mPas als gut verarbeitbar im Profilrakelverfahren zu bezeichnen. Das Lösemittelsystem DOX₈₀THF₁₅DMF₅¹ zeigt im Gegensatz zu DOX₈₀THF₂₀¹ und DOX₁₀₀¹ mit PS_{81.2-b-P4VP}_{18.8}^{150k} keinerlei Trübung mehr. Der DMF-Anteil scheint eine beginnende Mizellenbildung im Vergleich zu den anderen beiden Systemen vollständig zu lösen. Dies äußert sich auch in einer niedrigeren Viskosität

von 1,7 mPas gegenüber den anderen beiden Systemen mit 3 mPas für DOX₁₀₀¹ bzw. 2,5 mPas für DOX₈₀THF₂₀¹.

Aus allen Gießlösungen wurden Membranen im Profilwalzverfahren mit 5 cm/s Ziehgeschwindigkeit und mit jeweils 20 s (Abb. 4.20) bzw. 40 s (Abb. 4.21) Abdampfzeit gefertigt.

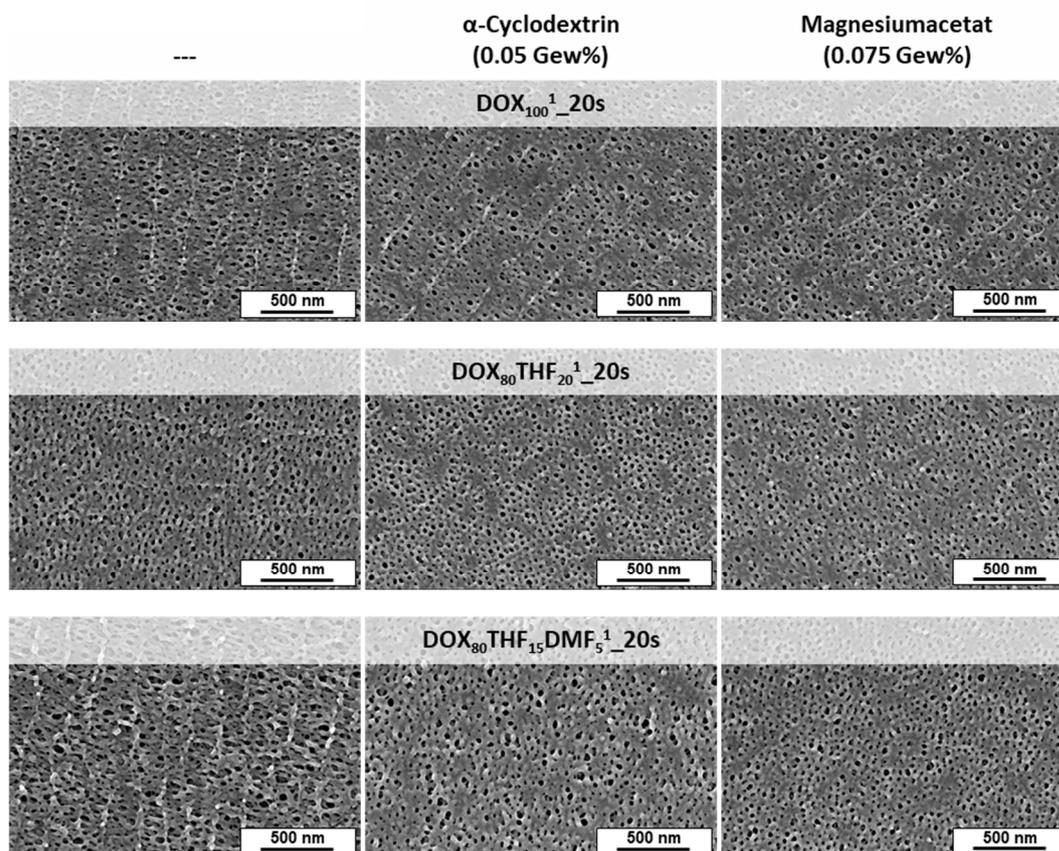


Abb. 4.20. REM-Aufnahmen von profilwalzenbeschichteten Membranen mit 20 s Abdampfzeit aus 1 Gew%igen PS_{81.2}-*b*-P4VP_{18.8}^{150k}- Gießlösungen, in den drei unterschiedlichen Lösemittelsystemen DOX₁₀₀ (Spalte oben), DOX₈₀THF₂₀ (Spalte mittig) und DOX₈₀THF₁₅DMF₅ (Spalte unten). Die mit diesen Gießlösungen hergestellten Membranen (jeweils linksseitig), wurden ebenfalls mit einem Anteil von 0,05 Gew% α-Cycodextrin (jeweils mittig) bzw. 0,075 % Magnesiumacetat (jeweils rechtsseitig) hergestellt. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 5 cm/s.

Veränderungen durch Variation der Abdampfzeit:

Vergleicht man die Membranen aus PS_{81.2}-*b*-P4VP_{18.8}^{150k}- Gießlösungen mit den Lösemittelsystemen DOX₁₀₀¹, DOX₈₀THF₂₀¹ und DOX₈₀THF₁₅DMF₅, lässt sich feststellen, dass Membranen mit 20 s (Abb. 4.20) Abdampfzeit eine allgemein noch uneinheitliche Porenmorphologie gegenüber denen mit 40 s (Abb. 4.21) Abdampfzeit aufweisen, unabhängig von den drei unterschiedlichen Lösemittelsystemen. Des Weiteren zeigten fast alle Membranen mit 20 s, gegenüber denen mit 40 s Abdampfzeit, ein anisotropes Wellenmuster - sog. Wave Marks. In Abb. 4.22 wird dieser Effekt am Beispiel der auch

in Abb. 4.20 bzw. Abb. 4.21 (jeweils oben, links) dargestellten PS_{81.2}-*b*-P4VP_{18.8}^{150k}-DOX₁₀₀¹-Membran vergrößert gezeigt. Die Wellen verlaufen parallel zueinander und zur Wasseroberfläche des Fällbades, wobei der Eintauchwinkel nahezu senkrecht gewählt war.

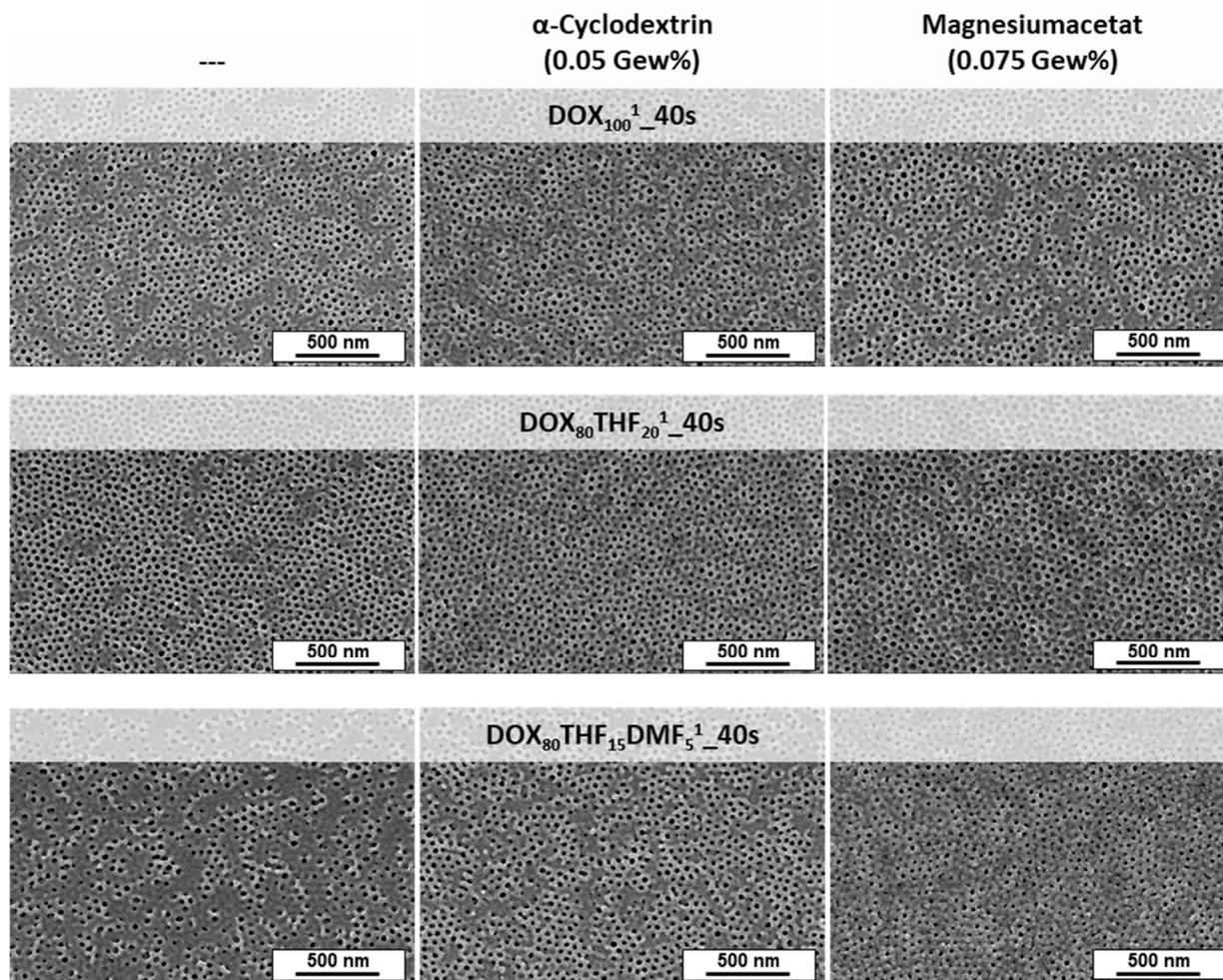


Abb. 4.21. REM-Aufnahmen von profilwalzenbeschichteten Membranen mit 40 s Abdampfzeit aus 1 Gew%igen PS_{81.2}-*b*-P4VP_{18.8}^{150k}- Gießlösungen, in den drei unterschiedlichen Lösemittelsystemen DOX₁₀₀ (Spalte oben), DOX₈₀THF₂₀ (Spalte mittig) und DOX₈₀THF₁₅DMF₅ (Spalte unten). Die mit diesen Gießlösungen hergestellten Membranen (jeweils linksseitig), wurden ebenfalls mit einem Anteil von 0,05 Gew% α-Cyclodextrin (jeweils mittig) bzw. 0,075 % Magnesiumacetat (jeweils rechtsseitig) hergestellt. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 5 cm/s.

Die nach 20 s Abdampfzeit weniger viskosen Filme scheinen den Effekt zu begünstigen. Nach 40 s steigt die Viskosität des BCP-Nassfilms durch Verdampfung bzw. durch weiteres Eindringen des Lösemittels in die PAN-Supportmembran, so dass die Membranen gleichmäßig und ohne Wellenmuster gefertigt werden konnten (Abb. 4.22).

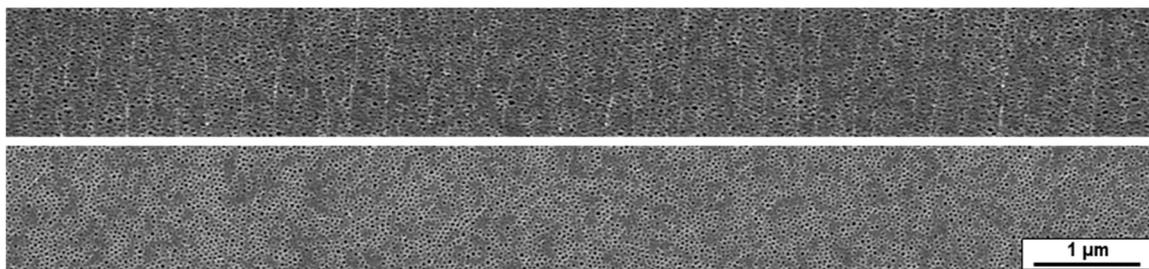


Abb. 4.22. Verlängerte Darstellung der profilwalzenbeschichteten $\text{PS}_{81.2}\text{-}b\text{-P4VP}_{18.8}^{150k}\text{DOX}_{100}^1$ -Membrane (vgl. mit einer Abdampfzeit von 20 s (oben) bzw. 40 s (unten) Die Ziehgeschwindigkeit betrug 5 cm/s. Nach 20 s ist deutlich ein Wellenmuster zu erkennen, welches nach 40 s verschwindet.

Veränderung durch Variation des Lösemittelsystems:

Die Variation des Lösemittelsystems von DOX_{100}^1 zu $\text{DOX}_{80}\text{THF}_{20}^1$ (Abb. 4.21) zeigte keine signifikanten Veränderungen bezüglich der Porenmorphologie. Die Poren erscheinen isoporös und weisen in zahlreichen Domänen die für $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ typische hexagonale Porenanordnung auf. Alle Membranen waren jedoch auch von Domänen mit verschlossenen Poren geprägt. Mit dem Lösemittelsystem $\text{DOX}_{80}\text{THF}_{15}\text{DMF}_5$ veränderte sich die Morphologie nur unwesentlich, wobei der Anteil von geschlossenen Poren erhöht war.

Veränderung der Porenmorphologie durch Zugabe von Additiven:

Ein signifikanter Einfluss auf die Porenstruktur, nach einer Abdampfzeit von 20 s bzw. 40 s, konnte durch die Zugabe von 0,05 Gew% α -Cyclodextrin bzw. 0,075 Gew% Magnesiumacetat (MgAc) zu den Gießlösungen auf REM-Aufnahmen nicht beobachtet werden (Abb. 4.21).

Die Viskosität der Lösungen wurde durch Zugabe der Additive leicht erhöht. Ein vollständiges Auflösen des Magnesiumsalzes bzw. von α -Cyclodextrin gelang nur im Falle von $\text{DOX}_{100}\text{THF}_{15}\text{DMF}_5$, während die anderen beiden Lösungen vollständig gesättigt wurden. Während die Löslichkeit beider Stoffe in DOX bzw. THF gehemmt war, trägt ein DMF-Anteil zum schnellen vollständigen Lösen bei.

Die Ergebnisse von Permeanzmessungen aller erhaltenen Membranen mit einer Abdampfzeit von $t_{ev}=40$ s (Abb. 4.21) sind in Tab. 4.6 zusammengefasst. Aufgrund der uneinheitlichen Porenstruktur der Membranen mit Abdampfzeiten von $t_{ev}=20$ s (Abb. 4.20) werden diese nicht weiter betrachtet.

Tab. 4.6. Permeanzmessung über 20 Std. von Membranen aus $PS_{81.2-b-P4VP_{18.8}^{150k}}$ in drei unterschiedlichen Lösemittelsystemen DOX, $DOX_{80}THF_{20}$ bzw. $DOX_{80}THF_{15}DMF_5$ und mit jeweils zugefügten Anteilen von α -Cyclodextrin (0,05 Gew%) bzw. Magnesiumacetat (0,075 Gew%), jeweils nach 20 s bzw. 40 Abdampfzeit. Die Permeanzmessungen wurden in einem Zeitintervall von 10 min nach dem angegebenen Zeitpunkt durchgeführt. Die Abnahme der Permeanz in [%] bezogen auf den ersten Messwert ist rechtsseitig als Heatmap dargestellt.

| | Permeanz [$L h^{-1}bar^{-1}m^{-2}$] nach x Std. (Messintervall je 10 min) | | | | | | | | Änderung der Permeanz [%] nach x Std. im Vergleich zur Anfangspermeanz (0,5 Std) | | | | | | | |
|--|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|----|----|----|----|
| | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| $PS_{81.2-b-P4VP_{18.8}^{150k}}$ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $DOX_{100}^1_{40s}$ | 464 | 460 | 454 | 447 | 412 | 358 | 310 | 273 | 100 | 99 | 98 | 96 | 89 | 77 | 67 | 59 |
| $DOX_{100}^1_{CD^{0.05}}_{40s}$ | 340 | 341 | 339 | 336 | 328 | 305 | 286 | 263 | 100 | 100 | 100 | 99 | 96 | 90 | 84 | 77 |
| $DOX_{100}^1_{Mg^{0.075}}_{40s}$ | 654 | 648 | 639 | 633 | 591 | 516 | 469 | 426 | 100 | 99 | 98 | 97 | 90 | 79 | 72 | 65 |
| $DOX_{80}THF_{20}^1_{40s}$ | 476 | 475 | 478 | 477 | 455 | 416 | 378 | 348 | 100 | 100 | 100 | 100 | 96 | 87 | 79 | 73 |
| $DOX_{80}THF_{20}^1_{CD^{0.05}}_{40s}$ | 260 | 255 | 248 | 238 | 194 | 149 | 124 | 109 | 100 | 98 | 95 | 92 | 75 | 57 | 48 | 42 |
| $DOX_{80}THF_{20}^1_{Mg^{0.075}}_{40s}$ | 201 | 197 | 193 | 189 | 163 | 126 | 103 | 87 | 100 | 98 | 96 | 94 | 81 | 63 | 51 | 43 |
| $DOX_{80}THF_{15}DMF_5^1_{40s}$ | 949 | 924 | 910 | 887 | 753 | 580 | 476 | 419 | 100 | 97 | 96 | 93 | 79 | 61 | 50 | 44 |
| $DOX_{80}THF_{15}DMF_5^1_{CD^{0.05}}_{40s}$ | 349 | 342 | 338 | 334 | 303 | 256 | 221 | 192 | 100 | 98 | 97 | 96 | 87 | 73 | 63 | 55 |
| $DOX_{80}THF_{15}DMF_5^1_{Mg^{0.075}}_{40s}$ | 188 | 183 | 180 | 183 | 166 | 141 | 120 | 106 | 100 | 97 | 96 | 97 | 88 | 75 | 64 | 56 |

Die Permeanzen der aus unterschiedlichen Lösemittelsystemen hergestellten $PS_{81.2-b-P4VP_{18.8}^{150k}}$ -Membranen zeigen anfängliche Werte zwischen 188-949 $Lh^{-1}bar^{-1}m^{-2}$. Durch Zugabe der komplexierenden Additive α -Cyclodextrin bzw. Magnesiumacetat scheinen diese zu sinken, mit Ausnahme einer $PS_{81.2-b-P4VP_{18.8}^{150k}}_{DOX_{100}^1_{MgAc^{0.075}}_{40s}}$ -Membran. Querbruchaufnahmen der Membranen (Abb. 4.23) zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede bezüglich ihres Aufbaus bzw. eindeutige Anzeichen einer Verblockung. Die Gesamtschichtdicke der BCP-Schicht bewegt sich im Bereich von ca. 1-2 μm , wobei die obere, enge isoporöse Schicht lediglich ca. 30-100 nm dick ist und darunter in eine großporige, schwammartige Unterstruktur übergeht. Jedoch ist der Übergang von BCP-Schicht zur PAN-Supportmembran kritisch und es könnte hier eine erhöhte Belegung mit BCP-Ketten vorliegen, so dass in diesem Bereich mit einem erhöhten Widerstand zu rechnen ist.

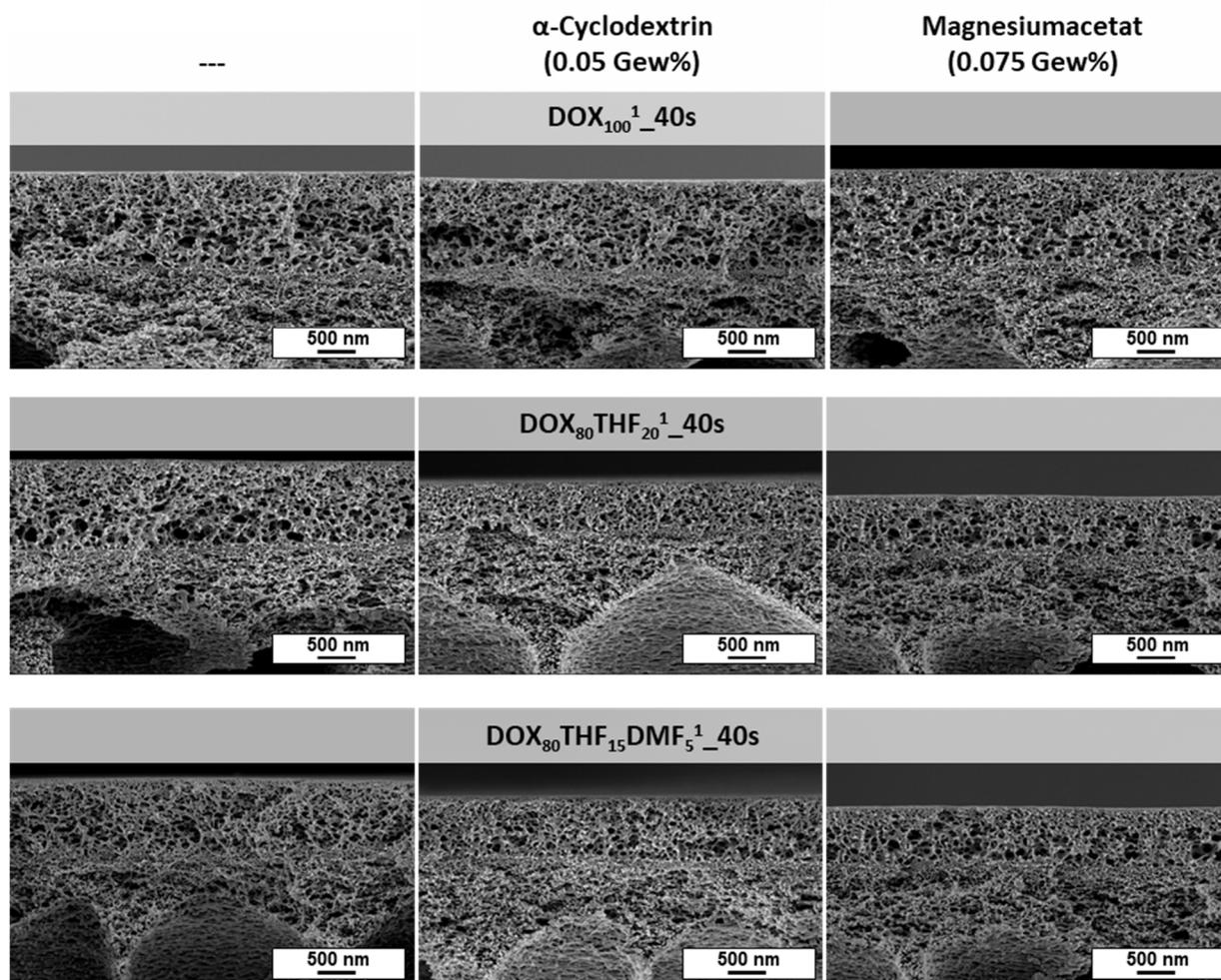


Abb. 4.23. REM-Aufnahmen im Querbruch von profilwalzenbeschichteten Membranen mit 40 s Abdampfzeit aus 1 Gew%igen $PS_{81.2-b-P4VP_{18.8}}^{150k}$ - Gießlösungen, in den drei unterschiedlichen Lösemitelsystemen DOX_{100} (Spalte oben), $DOX_{80}THF_{20}$ (Spalte mittig) und $DOX_{80}THF_{15}DMF_5$ (Spalte unten). Die mit diesen Gießlösungen hergestellten Membranen (jeweils linksseitig), wurden ebenfalls mit einem Anteil von 0,05 Gew% α -Cyclodextrin (jeweils mittig) bzw. 0,075 % Magnesiumacetat (jeweils rechtsseitig) hergestellt. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 5 cm/s.

4.3.13 Permeanzmessungen: Abnahme der Permeanz im zeitlichen Messverlauf

Die Bestimmung der Permeanz mit Reinstwasser H_2O_{pure} gibt durch das Fehlen von zu filtrierenden Stoffen Aufschluss über die zu erwartende maximale Performance einer Membran bezüglich ihrer Filtrationsgeschwindigkeit.

Es zeigte sich im Laufe dieser Arbeit, dass manche Reinstwasserpermeanzmessungen einen auffälligen Abfall im Messverlauf aufwiesen (Tab. 4.6 S. 61), der z.T. auch wenige Minuten nach Messbeginn deutlich zu beobachten war (Abb. 4.56). Ein Vergleich der Permeanz von Membranen mit Literaturwerten gestaltet sich häufig schwierig, da es keinen Standard für solche Messungen gibt und die Methode quasi nach Belieben festgelegt werden kann. Im Profilwalzverfahren hergestellte

PS-*b*-P4VP_DOX₁₀₀¹-Membranen wurden auf mögliche Ursachen für dieses Verhalten hin untersucht.

Dabei wurden 4 mögliche Ursachen angenommen:

- a) Eine Quellung der Polymermatrix im Kontakt mit Reinstwasser ist zu Messbeginn noch nicht abgeschlossen, so dass sich der effektive Porenradius verkleinert und einen Permeanzabfall zur Folge hat.
- b) Der Transmembrandruck (Δp_{TMP}) bedingt eine Kompaktierung der Polymermembran, wodurch der Transportwiderstand erhöht wird und somit einen Abfall der Permeanz nach sich zieht.
- c) Eventuelle Verunreinigungen im Vorratstank bzw. in den Zuleitungen und Verschraubungen der Anlage lagern sich im Dead-End-Betrieb auf der Membran ab und verblocken die Membranporen.
- d) Das Reinstwasser selbst ist kontaminiert und bedingt Ablagerungen auf der Membranoberfläche.

(a) Quellung als Ursache für die Permeanzabnahme im zeitlichen Verlauf mit H₂O_{pure}

Auf die Quellungseigenschaften von PS-*b*-P4VP wurde bereits hingewiesen (4.3.6). Um auch Quellungseffekte der PAN-Supportmembran als Ursache auszuschließen wurde eine Permeanzmessung mit einer im Profilwalzverfahren gefertigten PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran auf einem PVDF Support durchgeführt, um zu überprüfen, ob auch hier ein Permeanzabfall im zeitlichen Verlauf zu beobachten ist.

Nach Einlegen der Membranprobe in die Testzelle wurde eine initiale Permeanz im Zeitraum der ersten 1-5 min von $\frac{22^{\circ}\text{C}}{1\text{bar}}P_5^1=610\text{ Lh}^{-1}\text{bar}^1\text{m}^{-2}$ ermittelt. Der Transmembrandruck wurde daraufhin auf 0 bar reduziert, so dass die Membranprobe im Reinstwasser der drucklosen Testzelle für ca. 13 Std. eingelegt verweilte. Danach wurde der Transmembrandruck erneut angelegt und die Permeanz weiter im Minutenintervall bestimmt (Abb. 4.24).

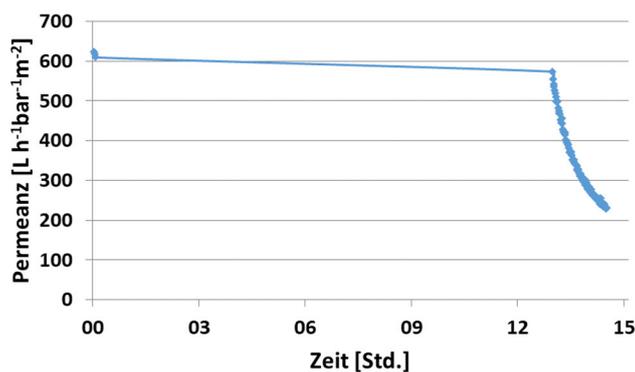


Abb. 4.24. Untersuchung von Quellungseffekten. Permeanz einer PS₈₃-b-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran auf einem PVDF-Support wurde kurz über 5 min ermittelt und der Transmembrandruck von $\Delta p_{TMP} = 1$ bar auf 0 bar reduziert. Nach 13 Std. wurde der Transmembrandruck wieder auf $\Delta p_{TMP} = 1$ bar erhöht.

Eine Quellung der Membranmatrix würde sich während der drucklosen Phase fortsetzen, so dass die Permeanzmessung bei Fortsetzung deutlich niedrigere Werte aufweisen sollte. Tatsächlich setzte sich die Permeanzmessung auf einem ähnlich hohen Niveau fort (Abb. 4.24). Ein rascher Abfall auf ca. 220 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻² zeigte sich erst im weiteren Verlauf nach Fortsetzung der Messung. Quellung der Membranmatrix scheint für diesen Effekt somit nicht bzw. nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Obwohl PAN wie auch PS-b-P4VP zur Quellung neigt, kann vermutet werden, dass diese zu Messbeginn bereits abgeschlossen ist, da jede Testmembran zuvor kurz mit 2-Propanol behandelt und umgehend für mindestens 15 min in ein Wasserbad eingelegt wurde. Das Einlegen in die Testzelle erforderte erneut einige Minuten und die erste Minute in der mit Wasser durchströmt wird, wird nicht in die Ermittlung der Permeanz mit einbezogen, so dass Quellungseffekte zum Messbeginn bereits abgeschlossen sind.

Kompaktierung als Ursache (b)

Die Membranen zeigten sich gegenüber Transmembrandrücken bis 5 bar in Permeanzmessungen mit H₂O_{pure} unauffällig (4.3.5). Auch wenn der Drucktest mit einer Druckerhöhung auf 5 bar nur ca. 10 min auf dieser Druckstufe verweilte, so scheint dennoch unwahrscheinlich, dass bei deutlich reduziertem Transmembrandruck von $\Delta p_{TMP} = 1$ bar auch bei längerer Messdauer über mehrere Stunden hinweg, die Membranmatrix deutlich nachgibt.

Kompaktierung bei Permeanzmessungen mit fluorierten Flüssigkeiten

Die geringen Wechselwirkungen von fluorierten Flüssigkeiten mit unfluorierten Materialien ermöglichen Messungen unter Ausschluss von Quellungseffekten und von Biofouling. Es wurde daher auch eine druckabhängige Permeanzmessung mit Fluorinert FC-3283 an einer $PS_{81.8}\text{-}b\text{-}P4VP_{18.2}^{150k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}40s$ -Membran durchgeführt. Die Membran zeigte mit H_2O_{pure} einen Abfall des Flusses

Die Permeanzmessungen mit H_2O_{pure} erfolgten üblicherweise bei geringem Transmembrandruck von $\Delta p_{TMP}=1$ bar. Dieser wurde im Druckversuch schrittweise mit jeweils 1 bar Drucksteigerung für 10 min auf bis zu 5 bar erhöht, wobei nach jeder Druck-erhöhung der Transmembran zunächst wieder für 10 min auf $\Delta p_{TMP}=1$ bar eingestellt wurde.

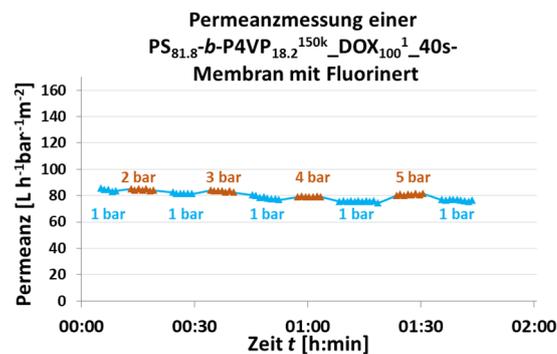


Abb. 4.25. Druckabhängige Permeanzmessung mit Fluorinert FC-3283 an einer $PS_{81.8}\text{-}b\text{-}P4VP_{18.2}^{150k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}40s$ -Membran. Der Transmembrandruck wurde stufenweise von $\Delta p_{TMP}=2$ bar auf 5 bar erhöht. Vor jeder Druckerhöhung wurde der Druck zunächst auf $\Delta p_{TMP}=1$ bar reduziert. Die Permeanz bleibt relativ stabil um ca. $80 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Auch diese Membran zeigte im Verlauf nur eine geringe Änderung der Permeanz mit dem Druck und der Zeit.

Kompaktierung scheint, daher sofern überhaupt auftretend, eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Kontamination der Messanlage (c)

Obwohl der Tank, Schläuche und Zuleitungen alle 24 h vollständig entleert und neu befüllt und Filter der Reinstwasseranlage regelmäßig erneuert wurden, war eine Abnahme der Permeanz mit der Zeit weiterhin zu beobachten.

Um Verunreinigungen wie z.B. Korrosion oder Salzablagerungen im Tank oder den Zuleitungen vollständig auszuschließen, wurde eine 2L-PET Flasche als Reservoir un-

mittelbar vor der Membrantestzelle installiert. Signifikante Veränderungen im Messverlauf konnten dadurch nicht festgestellt werden. Druckverluste im Messverlauf blieben bestehen und eine Kontamination der Anlage durch Biofouling, Rost oder Salzablagerungen scheint ebenfalls keine oder eine untergeordnete Rolle zu spielen. Zumindest war der Einfluss geringer als zunächst vermutet.

Fouling als Ursache für die Permeanzabnahme im zeitlichen Verlauf (d)

Es wurde dann eine Permeanzmessung mit extern erworbenem Reinstwasser „TMS-011-a Endotoxin-Free Ultra Pure Water“ (Millipore) in der PET-Flasche durchgeführt. Ein Abfall der Permeanz im Messverlauf zeigte sich auch in diesen Messungen. REM-Aufnahmen einer Membranprobe nach Messende bestätigt, dass bei dieser Messung Teile der Oberfläche mit Bakterien bedeckt waren (geschätzt ca. 10%ige).

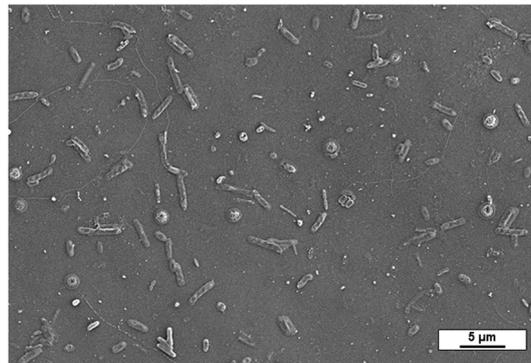


Abb. 4.26. REM-Aufnahme einer PAN-Supportmembran nach einer Wasserflussmessung mit TMS-011-a Endotoxin-Free Ultra Pure Water“ (Millipore). Geschätzt 10 % der Membranoberfläche war deutlich mit toten Bakterien abgedeckt.

Die Abdeckung sollte einen Permeanzverlust von 10 % bedeuten.

Permeanzmessungen mit fluorierten Flüssigkeiten (temperaturabhängig)

Temperaturabhängige Permeanzmessungen erfolgten analog zu Reinstwasserpermeanzmessungen mit H_2O_{pure} , jedoch mit der fluorierten Flüssigkeit Fluorinert FC-3283. Sie zeichnet sich durch gute Benetzbarkeit, eine niedrige dynamische Viskosität von 1,4 mPas, einen relativ hohen Siedepunkt von 123-133 C aus bei einer Dichte von 1,8 g/cm³.

Die temperaturabhängigen Messungen erfolgten mittels eines Kryostaten, mit einer fest definierten, programmgesteuerten Temperaturkurve, wodurch gleichmäßiges Aufheizen und Abkühlen gewährleistet wurde. Die Testzelle befand sich dabei im Wasserbad des Kryostaten und der Flüssigkeitszulauf wurde auf einer Länge von 50 cm

vortemperiert. Das Flüssigkeitsreservoir wurde mittels einer modifizierten gut zu reinigenden 2L PET-Flasche realisiert, um Verunreinigungen z.B. durch Bakterienwachstum, Salzablagerungen oder Korrosion im Tanks auszuschließen. Das Temperaturprogramm umfasste eine 5 min Einlaufphase, konstantes aufheizen von 3 °C auf 50 °C innerhalb von 60 min, gefolgt von 5 min konstanten 50 °C und anschließender Abkühlphase auf 3 °C innerhalb von 60 min. Der Transmembrandruck wurde auf 1 bar eingestellt. Dieser Zyklus wurde zwei Mal wiederholt.

Die Fluorinert-Permeanz veränderte sich real erwartungsgemäß mit steigender bzw. sinkender Temperatur (Abb. 4.27).

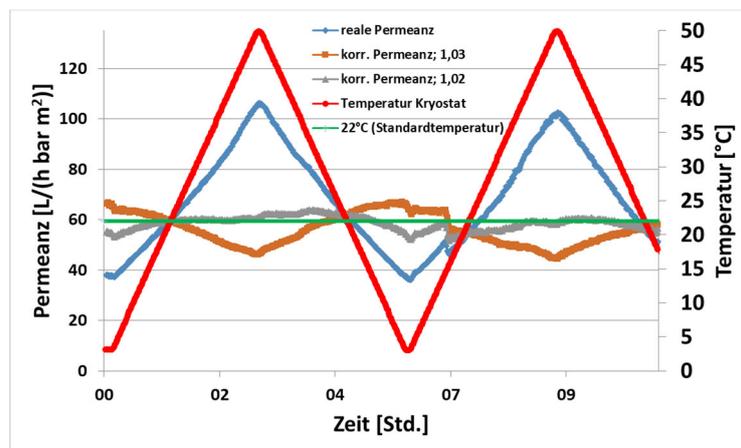


Abb. 4.27. Temperaturabhängige Permeanzmessung mit Fluorinert im Dead-End-Betrieb einer PS_{81,8-b}-P4VP_{18,2}^{150k}_DOX₁₀₀¹_40s-Membran im Profilwalzverfahren bei $\Delta p_{TMP}=1$ bar. Temperaturverlauf (rot), reale Permeanz (blau), normalisierte Permeanz mit Lit.-Normalisierungsfaktor 1,03 (orange), normalisierte Permeanz mit Normalisierungsfaktor 1,02 (grau). Die Messung erfolgte zwischen 3-50 °C mit einer 3 h Aufheiz- bzw. 3 h Abkühlphase.

Durch Normierung der Permeanz auf eine angenommene Raumtemperatur von 22 °C (Gl. 3.5 mit Faktor 1,03) konnte der Einfluss der Umgebungstemperatur auch unter Verwendung einer fluorinierten Flüssigkeit bereits gut korrigiert werden. Mit einem Faktor von 1,02 (Gl. 3.5) zeigte sich die temperaturkorrigierte Permeanz nahezu unabhängig von Einflüssen der Umgebungstemperatur. Dabei blieb die Permeanz unter Verwendung von Fluorinert FC-3283 im Messverlauf über 10 Std. nahezu konstant im Gegensatz zu Messungen mit H₂O_{pure}. Ein Einfluss durch Kompaktierung kann folglich bei Transmembrandrücken von 1 bar ausgeschlossen werden, da diese mit Fluorinert gleichermaßen stattgefunden hätten und ebenfalls einen Druckabfall induziert hätte. Auch ein kurzfristiges Erhöhen des Transmembrandrucks auf $\Delta p_{TMP}=3$ bar für 10 min und anschließender Druckreduktion auf 1 bar zeigte, dass sich die Permeanz sich dabei nicht verändert hat.

Die Messungen mit Fluorinert FC-3283 lieferten stabile Werte bei Permeanzmessungen, die sich im zeitlichen Verlauf nicht signifikant veränderten.

4.3.13.1 Theoretische Betrachtung der Permeanz und Porosität

REM-Aufnahmen von PS-*b*-P4VP-Membranen bestätigen die Bildung einer im wesentlichen runden Porengeometrie. Die Poren bilden im Bereich der Oberfläche Zylinder, welche im weiteren Verlauf in eine schwammartige, größerporige Unterstruktur übergehen. Die Zylinder bilden somit die trennaktive Schicht. Obwohl die exakte Bestimmung der Länge der Zylinder meist schwierig ist, lässt sich nach einer realistischen Abschätzung der theoretische Wasserfluss durch eine solche Pore gemäß dem Gesetz von Hagen-Poiseuille berechnen.

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r_{pore}^4 \Delta p_{TMP}}{8 \eta l} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die mittlere Porengröße der PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran beträgt gemäß Auswertung von REM-Aufnahmen 12,5 nm. Die Länge der Zylinder *l*, welche als trennaktive Schicht angenommen wird, beeinflusst gemäß Gl. 4.2 direkt den Volumenstrom *Q*, wobei kürzere Zylinder eine Steigerung des Flusses bewirken. Die Zylinderlänge kann auf REM-Aufnahmen im Querbruch nur geschätzt werden. Unter der Annahme von ca. 100 nm Länge beträgt die Permeanz durch eine solche Pore demnach 17578 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻². Jedoch besteht die Membranoberfläche nur zu einem gewissen Anteil aus Poren, so dass sich dieser Wert um den Faktor der Porosität reduziert.

Über den Porendurchmesser lässt sich seine Fläche bestimmen und mit bekannten Volumenstrom die Geschwindigkeit *v*, mit der das Fluid den Zylinder durchströmt.

Beispielsweise beträgt die Reynolds-Zahl $Re = 2,1 \cdot 10^{-3}$ gemäß Gl. 4.2 und Gl. 4.3, unter der Annahme einer zylindrisch Pore mit einem Durchmesser $d_p = 12,5$ nm, einer Länge von $l = 100$ nm, bei Durchströmung mit Wasser ($\eta = 1$ mPas; $\rho = 1$ g/mL), einem Transmembrandruck von $\Delta p_{TMP} = 34$ bar und mit einer daraus resultierenden Strömungsgeschwindigkeit von $v = 16,6$ cm/s.

$$Re = \frac{\rho v d_p}{\eta} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Für die Mikro- und Ultrafiltrationsverfahren typischen Transmembrandrücke kann somit von Reynolds-Zahlen $Re \ll 2300$ ausgegangen werden und somit von einem laminarem Strömungsprofil innerhalb der Poren.

Eine PS-*b*-P4VP-Membran lässt sich schematisch wie in Abb. 4.28 gezeigt darstellen. Die Membranmatrix besteht aus den zur Pore hin gerichteten P4VP-Blöcken und den ins Innere der Matrix gerichteten PS-Blöcken.

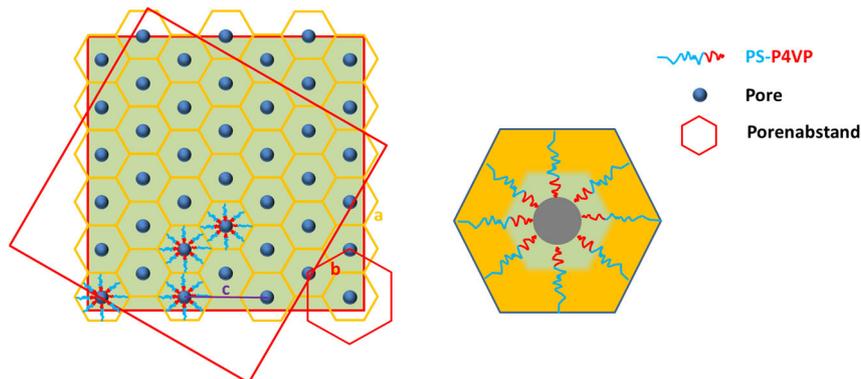


Abb. 4.28. Schematische Darstellung einer PS-*b*-P4VP-Membran. Die Gesamtoberfläche einer Membran (links) besteht aus hexagonal angeordneten Poren (blaue Punkte) mit einem Porenabstand b . Diese bilden Hexagone (rot) mit den Seitenlängen b . Diese bestehen wiederum aus gedachten Porenhexagonen (gelb), welche jede Pore mit Seitenlänge a umgeben. Der P4VP-Block zeigt dabei in Richtung einer Pore und bildet die Porenwand; PS ist ins Innere der Matrix gerichtet.

Die von den Poren gebildeten Hexagone (rot) mit Seitenlänge b haben den dreifachen Flächeninhalt von den Hexagonen, welche die Poren umgeben (gelb). Daraus lässt sich die Seitenlänge a ermitteln, wobei a dem 0,58fachen von b entspricht.

Ist der Porenabstand b bzw. a bekannt, lässt sich die Fläche der gedachten Hexagone (gelb), welche jede Pore umgeben gemäß Gl. 4.4 berechnen.

$$A_{\text{Porenhexagon}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot (a)^2 \quad \text{Gl. 4.4}$$

a: Seitenlänge eines Porenhexagons

Auf REM-Aufnahmen (Abb. 4.6c) zeigten die Poren der betrachteten PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-Membran im Profilakelverfahren einen Porenabstand von ca. 36 nm.

Wenn alle Poren ideal, hexagonal angeordnet sind enthält eine Fläche von 400 x 400 nm somit 143 Poren bzw. $8,9 \cdot 10^{14}$ Poren pro Quadratmeter, da jedes Porenhexagon einer Pore entspricht (Abb. 4.28)

Dies entspricht bezogen auf einen Quadratmeter einer Porenfläche von $0,11 \text{ m}^2$ bzw. einer Porosität von 11 %. Die für 12,5 nm große Poren mit einer angenommenen Zylinderlänge von 100 nm errechnete Permeanz von $17578 \text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ reduziert sich somit bei einem Porenabstand von 36 nm auf ca. $1922 \text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$.

Im Idealfall sind alle Poren gleich groß und vollständig geöffnet. Real zeigen REM-Aufnahmen wie z.B. der $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88\text{k}}\text{-DOX}_{100}^1$ -Membranen (Abb. 4.6c) noch einen Teil an geschlossene Poren, welche die Porosität von theoretisch 11 % weiter verringern auf hier 2,1 % verringern. Die theoretische Permeanz dieser Membran beträgt somit noch $369 \text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$. Die realen Werte zeigten sich in Permeanzmessungen deutlich niedriger (4.3.5). Fehler in der vorangegangenen Betrachtung ergeben sich im Wesentlichen durch folgende Punkte:

- Die Zylinderlänge ist nicht bekannt und kann aufgrund von Querbruchaufnahmen im REM auch nur grob geschätzt werden.
- Die ideal hexagonale Anordnung der Poren ist nicht über die gesamte Membranfläche hinweg gegeben und die Packungsdichte in der Folge erniedrigt.
- Die REM-Aufnahmen erfolgten in trockenem Zustand, jedoch ist $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ für seine Neigung zur Quellung bekannt, so dass die effektive Porengröße in der Anwendung erniedrigt wird.
- Es ist nicht bekannt, wie sehr sich eine angenommene Zylinderstruktur der Poren noch bis ins Innere verzweigt bzw. ob die auf REM-Aufnahmen ersichtliche Porengröße die engste Stelle des Zylinders beschreibt.
- Ein Einfluss der unteren Schwammstruktur auf die Permeanz wird bei dieser Betrachtung ebenfalls vernachlässigt.

4.3.14 Zusammenfassung Profilwalzen

Durch ein Rolle-zu-Rolle taugliches Profilwalzverfahren konnten auf einfache Weise großflächige $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ -Membranen auf einer PAN-Supportmembran mit Schichtdicken $<4 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt werden.

Dazu wurden niederviskose BCP-Lösungen von $\text{PS-}b\text{-P4VP}$ in 1,4-Dioxan mit einem Polymeranteil von 1 Gew% verwendet und zu einem homogenen Film mittels einer Profilwalze auf einer PAN-Supportmembran ausgewalzt. Die PAN- und eine PVDF bzw. $\text{PVDF}+(8\%\text{TiO}_2)$ -Supportmembran wurden zuvor ausführlich charakterisiert, wobei letztere aufgrund von partiellem Eindringen der verwendeten BCP-Lösungen nicht für Beschichtungsversuche verwendet wurden.

Der Polymerverbrauch pro Flächeneinheit konnte im Vergleich zum üblichen Spaltraktverfahren mit dem hier erprobten Profilwalzverfahren um über 95 % reduziert werden. Der dünne Filmauftrag der niedrig konzentrierten BCP-Lösungen erfolgte über eine Breite von 15-20 cm und war prinzipiell in der Ziehanlage in einem Endlosbetrieb möglich.

Eine gute makroskopische Filmhomogenität der hergestellten Membranen konnte über Anfertigung von Lichtbildaufnahmen unter UV-Licht (253 nm) bestätigt werden. Auch auf REM-Aufnahmen waren die PS-*b*-P4VP-Membranen frei von Fehlstellen und über Weite Bereiche einheitlich. Nach provozierte mechanischer Beanspruchung durch Biegen, zeigten die dünnen Membranen keine Anzeichen von Delamination oder Brüchen. Die in diesem Verfahren hergestellten PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-Membranen zeigten kaum Veränderung der Permeanz von etwa 60 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻² bei einer Transmembrandruckerhöhung von $\Delta p_{TMP}=1$ bar auf 5 bar und sind daher druckstabil in diesem Bereich. Eine pH-abhängige Schaltbarkeit der dünnen PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}-Membranen wurde in Permeanzmessungen zwischen pH=3 und 5 bestätigt. Durch Herstellung von PS-*b*-P4VP-Membranen mit einem Gradienten in der Abdampfzeit entlang der Proben, wurde eine Methode vorgestellt, mit der die Entwicklung der Porenmorphologie zu unterschiedlichen Abdampfzeiten effizient und zugleich mit hoher Konstanz der weiteren Einflussgrößen untersucht werden konnte. Diese Methode ist nicht auf Profilwalzverfahren beschränkt und wurde mit unterschiedlichen Molekulargewichten und unterschiedlichen Verhältnissen der Blöcke zueinander durchgeführt.

Rückhaltungsmessungen erfolgten mit Polyethylenglycolen unterschiedlichen Molekulargewichts, wobei die Trenngrenze MWCO einer PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran im Bereich zwischen 106-187 kg/mol im Neutralen ermittelt wurde und eine Verschiebung hin zu kleineren Molekulargewichten bei pH=3 zu beobachten war.

Die mittlere Porengröße wurde neben der Porengrößenverteilung anhand von REM-Aufnahmen mit 12,5 nm bzw. mit einem Liquid/Liquid-Porosimeter mit 5,7 nm bestimmt und die Abweichungen der Methoden diskutiert.

Der Einfluss auf die Strukturbildung durch Variation der Lösemittelsysteme DOX₁₀₀¹, DOX₈₀THF₂₀¹ und DOX₈₀THF₁₅DMF₅¹ auf PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_40s-Membranen war gering, wobei Membranen, die aus Lösungen mit der Zusammensetzung DOX₈₀THF₁₅DMF₅¹ gefertigt wurden, einen leicht erhöhten Anteil an geschlossenen Poren zeigten.

Der Einfluss der Zugabe der komplexbildenden Additive Magnesiumacetat bzw. α -Cyclodextrin in niedriger Konzentration war gering. Ferner wurde das Phänomen eines Abfalls der Permeanz im zeitlichen Messverlauf unter Betrachtung möglicher Ursachen diskutiert.

4.4 Membranherstellung mittels Sprühverfahren

4.4.1 Kontext

HAHN et al. zeigten erstmals die erfolgreiche Herstellung von BCP-Flachmembranen in einem Sprühverfahren unter Verwendung einer Airbrushpistole, wobei die Schichtdicke der oberen BCP-Schicht gegenüber dem häufig verwendeten Rakelverfahren, auf wenige Mikrometer ($<3 \mu\text{m}$) reduziert werden konnte.^{90, 146} Die Membranen zeigten sich in Versuchen gegenüber einem Transmembrandruck von 2 bar stabil, jedoch waren die erzeugten Flächen von ca. 2-3 cm² noch gering. Der Ansatz von Sprühverfahren bietet somit durch die potenziell geringen Schichtdicken einen Weg, den Polymereinsatz pro Flächeneinheit deutlich zu reduzieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher unterschiedliche Sprühverfahren auf ihre Eignung hin untersucht, gesprühte BCP-Membranen in einem größeren Maßstab herzustellen, wobei kommerziell verfügbare, industrielle Sprühdüsen verwendet wurden, welche in einen Rolle-zu-Rolle-Prozess (R2R) integriert werden können. Bereits die Suche und Vorauswahl von potenziell möglichen Sprühsystemen zeigte, dass es gravierende Unterschiede je nach Typ gibt. Das Produktportfolio einiger etablierter Düsenhersteller, wie z.B. von Spraying Systems GmbH umfasst über 10.000 Artikel in diesem Sektor, wodurch deutlich wird, dass eine gut abgestimmte Vorauswahl für die gewünschte Anwendung obligatorisch ist. Diese erfolgte in enger Absprache mit dem Hersteller durch eine schrittweise Eingrenzung möglicher Düsen gemäß der folgenden Auswahlkriterien:

- 1) Mögliche Beschichtung eines flachen Supportmaterials im Rolle-zu-Rolle-Betrieb (R2R) mit niederviskosen BCP-Polymerlösungen.
- 2) Homogene Endfilmschichtdicke $<10 \mu\text{m}$.
- 3) Möglichst geringe Verluste durch Sprühnebel (Overspray), mit dem Ziel, den Polymereinsatz deutlich zu reduzieren.

Gemäß diesen Kriterien wurde die Auswahl auf einige wenige kommerziell verfügbare Industriedüsen eingegrenzt. Es wird im Rahmen dieser Arbeit davon ausgegangen,

dass sich diese im Wesentlichen auch nur gering von analogen Konkurrenzprodukten unterscheiden und somit repräsentativ für ihre Baugruppe sind.

Eine am HZG bestehende Membranziehanlage mit Abmessungen zum Betrieb in einem üblichen Laborabzug wurde durch die jeweiligen Sprühsysteme erweitert und verwendet.

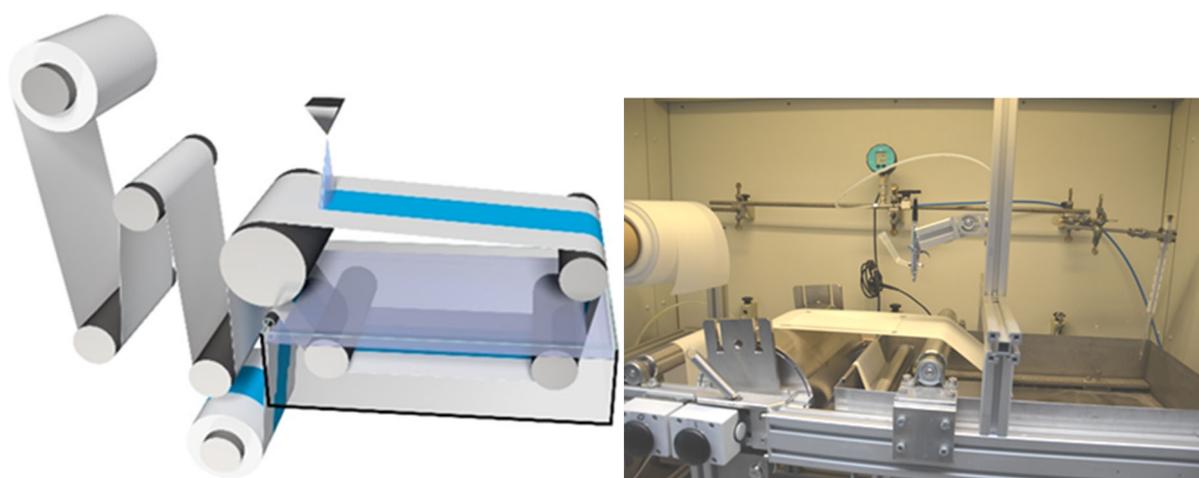


Abb. 4.29. Schematische Darstellung einer Flachmembranziehanlage am HZG im Labormaßstab (rechts). Die bestehende Anlage wurde durch unterschiedliche Sprühkomponenten an zusätzlich Aluminiumprofilen erweitert (links; hier mit einer Airbrushpistole und selbstgebauten Tank zum Senkrechtsbetrieb).

Zunächst wurde die Auswahl auf industrielle 1-Stoff-Flachstrahldüsen bzw. 2-Stoff-Flachstrahldüsen zur Beschichtung eingegrenzt. Die verwendeten Düsentypen sollten insbesondere auch in einer jeweils für die Beschichtung der Supportmembranen im Rolle-zu-Rolle-Verfahren (R2R) geeigneten Flachstrahlausführung erhältlich sein. Die weitere Auswahl wurde auf solche Düsen fokussiert, die entsprechend klein dimensioniert sind, um einen möglichst geringen Masseauftrag zu ermöglichen und so die gewünschte geringe Endfilmschichtdicke zu erreichen. Hier sind nach unten hin Fertigungslimits gesetzt, denn die ovalen Bohrungen der Düsen können nicht beliebig klein werden. Obwohl z.B. Ultraschallzerstäuberdüsen prinzipiell ein sehr feines Spray bei geringem Massedurchsatz erzeugen, war insbesondere der Aspekt der geringen kinetischen Energie ein Ausschlusskriterium. Die zunächst gerichtete Tropfenbahn des Sprays wäre gegenüber Konvektionsströmungen, Luftwirbeln im Abzug o.ä. sehr anfällig und ließe sich nicht gerichtet auf das Supportmaterial platzieren.

Als Vertreter für einen Zerstäuber, der ein sehr feines Spray mit sehr geringem Massefluss erzeugt, wurde ein leicht modifizierter Aerosol-Inhalator verwendet. Zielset-

zung war es, den Polymereinsatz pro Flächeneinheit zu reduzieren, also dünne Endschichtdicken im Bereich deutlich $<10 \mu\text{m}$ zu realisieren. Dazu musste der Massefluss J der Düsen entsprechend klein gehalten werden, genauso wie Verluste durch Sprühnebel. Letzterer zählt zum sogenannten Overspray. Sprühnebelverluste sind bei 1-Stoff-Flachstrahldüsen erwartungsgemäß geringer als bei 2-Stoff-Düsen, weshalb solche aus ökonomischer Sicht wenn möglich bevorzugt werden. Auch ist bei diesen die Zahl der Prozessparameter geringer, da hier neben dem Flüssigkeitsdruck p_l kein unter Druck p_g befindliches Zerstäubergas beigemischt wird, was die Handhabung solcher Düsen zunächst vereinfacht. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit zunächst mit 1-Stoff-Flachstrahldüsen begonnen und erst später mit 2-Stoff-Düsen getestet.

4.4.2 Überblick und Erläuterung der relevanten Prozessparameter

Das Zusammenspiel der unterschiedlichen Prozessparameter entscheidet über die Morphologie der im SNIPS-Verfahren hergestellten BCP-Membranen.

Im Rakelverfahren ist der Filmauftrag und die homogene Verteilung des Nassfilms im Wesentlichen durch das Spaltmaß der Rakel bestimmt, während bei Sprühverfahren mehr Parameter für einen homogenen Filmauftrag relevant sind.

Zwischen den Parametern besteht häufig ein enger Zusammenhang bzw. ein direkter Einfluss auf weitere Parameter, was häufig die Variation eines Einzelparameters bei sonstiger Parameterkonstanz ausschließt. Tab. 4.7 zeigt einen Überblick über relevante Parameter im Sprühprozess unter der Angabe, welche Parameter auch im Rakelprozess relevant sind.

Beispielsweise führt eine Änderung des Abstandes von der Düse zum Support nicht nur zwingend zu einer Änderung der Nassfilmdicke, sondern ebenso zu unterschiedlicher Nassfilmbreite und Nassfilmviskosität nach Filmauftrag durch bereits verdampftes Lösemittel. Manche Parameter haben auf das Spray und damit auf den erzeugten Nassfilm einen deutlich größeren Einfluss als im Spaltrakelverfahren. So lässt etwa eine Änderung der Raumtemperatur aufgrund der deutlich größeren Oberfläche der Tropfen mehr Lösemittel vor Filmauftrag verdampfen, so dass der erzeugte Nassfilm deutlich viskoser, als die eingesetzte Polymerlösung ist, in Extremfällen sogar trocken. In der Auflistung (Tab. 4.7) wird eine Einteilung in Primär- bzw. Sekundärparameter vorgenommen. Primärparameter können direkt beeinflusst werden, Sekundärparameter resultieren aus einer Änderung eines oder meist mehrerer Primärparameter. Parameter, welche auch in einem Spaltrakelprozess relevant sind, wurden markiert. Die mit

einem Stern (*) markierten Parameter, insbesondere die Temperaturen von Gas, Flüssigkeit und Umgebung, haben Einfluss auf die Fluideigenschaften und das Spray, jedoch sind diese stark beeinflusst von der Verdampfung des Sprays, welche ein Abkühlen induziert.

Tab. 4.7. Übersicht der relevanten Parameter für die Herstellung von BCP-Membranen im Sprühverfahren. Im oberen Teil sind Parameter aufgelistet, welche Einfluss auf die Homogenität und Eigenschaften des Sprays und somit letztlich auf den erzeugten Nassfilm haben. Im unteren Teil sind Parameter gelistet, welche zusätzlich nach Nassfilmauftrag Einfluss auf die Membranstruktur haben.

| Sprühparameter | Abk. | Einheit | Einfluss (direkt/indirekt) | Rakel |
|---|-----------|---------------------|-------------------------------|-------|
| Sprühdüse | | | Prim | - |
| Pulsrate | RP | [%] | Prim | - |
| Volumenstrom | Q | [mL/min] | Sek | X |
| Sprühwinkel | α | [°] | Sek | - |
| Druck Flüssigkeit | p_l | [bar] | Prim | - |
| Druck Gas (2-Stoff-Düsen) | p_g | [bar] | Prim | - |
| Abstand Sprühdüse/Support (Z-Achse) | d_{ns} | [cm] | Prim | - |
| Abstand Sprühdüse/Sprühdüse | d_{nn} | [cm] | Prim | - |
| Abstand Auftragsort- x_0 /Fällbad (X-Achse) | d_{xp} | [cm] | Prim | X |
| Nassfilmbreite (Y-Achse) | d_w | [cm] | Sek | X |
| Ziehgeschwindigkeit | v_s | [cm/s] | Prim | X |
| Gravitationskraft (Richtung) | \vec{g} | [m/s ²] | Prim | X |
| Temperatur Flüssigkeit | T_l | [°C] | Sek* | X |
| Temperatur Gas (2-Stoff-Düse) | T_g | [°C] | Sek* | - |
| Temperatur Umgebung (RT) | T_a | [°C] | Sek* | X |
| Temperatur Fällbad | T_p | [°C] | Prim | X |
| Lösemittelsystem des BCP | | | Prim | X |
| Polymerkonzentration | | [Gew%] | Prim | X |
| BCP | | | | |
| Abdampfzeit | t_{ev} | [s] | Prim | X |
| Flugdauer eines Tropfens | | [ms] | Sek | - |
| Geschwindigkeit eines Tropfens | | [m/s] | Sek | - |
| Kinetische Energie eines Tropfens | | | Sek | - |
| Supportmaterial | | | Prim | X |
| Nichtlösemittel im Fällbad | | | Prim | X |
| (Viskosität der BCP-Lösung) | η | | Sek | X |
| (Oberflächenspannung) | σ | | Sek | (-) |
| Luftfeuchtigkeit | H | [%] | Prim* | X |

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Sprüh- und Spaltrakelverfahren ist, dass das Spaltrakelverfahren die Zusammensetzung der BCP-Polymerlösung im Moment des Filmauftrags nur unwesentlich verändert. Der Polymernassfilm ist bereits direkt nach Passieren der Rakel am Ort x_0 zum Zeitpunkt t_0 vollständig ausgebildet und die Eigenschaften der BCP-Lösung entsprechen im Wesentlichen der verwendeten Stammlösung.

Die dynamischen Veränderungen durch verdampfendes Lösemittel an der Nassfilmoberfläche und die damit einhergehende Reorganisation der BCP-Ketten beginnt im Moment des Ausstreichens durch die Rakel an Position x_0 zum Zeitpunkt t_1 und endet im Moment des Lösemittelaustausches beim Eintauchen in ein Fällbad zum Zeitpunkt t_2 . Sowohl t_1 wie auch t_2 lassen sich in diesem Verfahren exakt bestimmen und sind nicht diffus.

Beim Filmauftrag mittels Sprühverfahren hingegen, erfährt die BCP-Lösung bereits wesentliche Veränderung, noch bevor der Nassfilm vollständig aufgetragen wurde. Diese Änderungen beginnen mit Verlassen der Düse zum Zeitpunkt t_0 und enden zum Zeitpunkt t_1 mit Auftreffen auf die zu beschichtende Oberfläche. Der Nassfilm wird erst nach und nach additiv durch das Tropfenkollektiv auf dem Support aufgebaut. Auch Sprays der hier verwendeten Flachstrahldüsen sind nicht vollständig flach, sondern zeigen vielmehr die charakteristische Form eines Ovals. Es ergibt sich somit ein Auftreffen erster Tropfen bereits vor Passieren des Supports an der Senkrechten zur Sprühdüse an Position x_0 . Mit Erreichen der Position x_0 zum Zeitpunkt t_1 ist die Hälfte des Nassfilms ausgebildet, während die weitere Hälfte nach Passieren von x_0 den Nassfilm komplementiert. Während Position x_0 also exakt unterhalb der Sprühdüse definiert werden kann, muss bedacht werden, dass der damit verknüpfte Zeitpunkt t_1 einen Mittelwert aller Tropfen darstellt, nicht jedoch für den einzelnen Tropfen selbst gelten muss.

Die Prozesse innerhalb eines jeden einzelnen Tropfens vom Verlassen der Sprühdüse bis zum Eintreffen auf dem Support zu betrachten, ist nur unter hohem apparativem Aufwand möglich und die komplexen fluiddynamischen Zusammenhänge noch nicht verstanden.

Dennoch bieten die Sprühparameter diverse Freiheitsgrade, um gezielt Einfluss auf die Eigenschaften der BCP-Lösung noch vor vollständiger Ausbildung des Nassfilms zu nehmen. Dies eröffnet die Chance, den Effekt der Lösemittelverdampfung vor Erreichen des Supports zu nutzen, um letztlich einen Nassfilm zu generieren, der zum

einen bereits sehr dünn ist und zum anderen eine erhöhte Viskosität der BCP-Lösung aufweist, was ein Eindringen in den Support erschwert. Die Tropfen müssen jedoch immer noch ausreichend Lösemittel enthalten, um auf mikroskopischer Ebene ineinander zu verlaufen und dadurch eine homogene Überlappung zur gewährleisten.

Viele dieser Parameter sind eng miteinander verknüpft. Als problematisch erweist sich dabei vor allem die Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit v_s und der Abdampfzeit t_{ev} . Soll die Abdampfzeit z.B. verlängert werden, so kann dies entweder über eine Verlangsamung der Ziehgeschwindigkeit v_s erreicht werden oder durch eine Verlängerung der Transportstrecke zum Fällbad d_{xp} . Letzteres war in den Versuchsreihen nur in Grenzen möglich, da die Ziehmaschine nicht einfach über den Abzug hinaus verlängert werden konnte. Ersteres wiederum ist kritisch, da sich bei geringerer Ziehgeschwindigkeit auch die Nassfilmdicke erhöht, weil nun auf jede Flächeneinheit länger gesprüht wird.

Als Ausweg sollte ein sehr schnelles Pulsen der Düsen deren Massestrom verringern, ohne die Sprayeigenschaften an sich, wie beispielsweise der Sprühwinkel, Tropfenbild Aufprallenergie, zu verändern.

Die primäre Herausforderung zur Herstellung von BCP-Flachmembranen in einem Sprühprozess bestand somit darin, die Polymerlösungen möglichst homogen verteilt und in einem Durchgang auf dem Support aufzutragen. Besonders die Filmhomogenität entlang der Y-Achse zeigte sich dabei als kritisch. Zum Erreichen dieses Ziels war es zunächst praktikabel die theoretische ideale Nassfilmdicke konstant zu halten, was im Folgenden erläutert wird (4.4.3).

4.4.3 Ideale Nassfilmdicke und Filmhomogenität

Das Sprühen von BCP-Lösungen ist ein Prozess, bei dem keine schnellen Aussagen über die erzielten realen Nassfilmdicken nach dem Filmauftrag gemacht werden können. Um eine Abschätzung der theoretischen Nassfilmdicke vorzunehmen, wurde daher die hier vorgestellte ideale Nassfilmdicke verwendet. Die komplexen fluiddynamischen Prozesse, welche von einer Vielzahl der zuvor genannten Parameter (Tab. 4.7) bestimmt sind, lassen sich noch immer nicht exakt vorhersagen. Auch wenn im Bereich der numerischen Strömungsmechanik durch die gesteigerte Rechenleistung die Weiterentwicklung in diesem Bereich voranschreitet, so sind Simulationen häufig auf eine spezifische Anwendung hin optimiert.^{147, 148} Kommerzielle Flachstrahldüsen sollen eine gute homogene Abdeckung über einen breiten Bereich ermöglichen (Abb. 4.30a).

Real (Abb. 4.30c, d) wird ein solches Spray von zahlreichen Faktoren beeinflusst, primär von der Düsengeometrie, dem Sprühwinkel den angelegten Drücken sowie den Fluideigenschaften wie z.B. Viskosität, Temperaturen, Oberflächenspannung, Verdampfung von Lösemittel und dem Abstand zum Support.

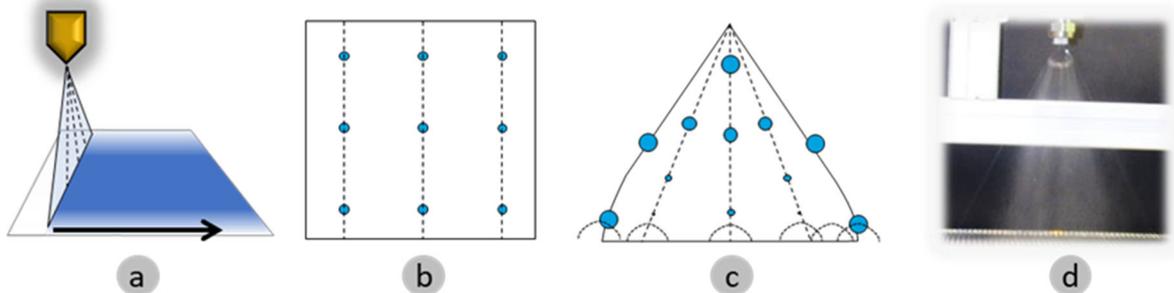


Abb. 4.30. Schematische Darstellung eines Flachstrahlsprays (laterale Ansicht) (a), eines fiktiv idealen Sprays mit vollständig homogener Tropfengröße und Verteilung (b), eines realen Sprays (mediale Ansicht) (c) und Foto einer verwendeten industriellen 1-Stoff-Flachstrahldüse (d).

Dies führt zu einer stark unterschiedlichen Verteilung der Tropfengrößen, deren Geschwindigkeit, einem sich ändernden Winkel und einer ungleichen Masseverteilung entlang des Sprays (Abb. 4.30c) gegenüber einem gedachten idealen Spray, welches an jeder Position Tropfen gleicher Größe, Aufprallenergie und Masseverteilung aufweisen würde (Abb. 4.30b). Kleine Tropfen sind empfindlicher gegenüber Reibungskräften und Konvektionsströmungen, so dass diese bereits kurz nach vollständiger Ausbildung des Sprays rasch an Geschwindigkeit verlieren und als Sprühnebel nicht mehr zwingend einer geradlinig auf das Support gerichteten Trajektorie folgen. Während das Spray im mittleren Bereich unter der Düse von kleineren Tropfen geprägt war (vgl. Abb. 4.30d), zeigte der äußere Randbereich der 1-Stoff-Flachstrahldüsen deutlich größere Tropfen mit höherer Geschwindigkeit (Abb. 4.30c, d).

Die Messung der realen, ortsabhängigen Nassfilmdicke im Moment des Filmauftrags war aufgrund der porösen Stützmedien nicht möglich. Neben der ohnehin geringen Schichtdicke und durch das sehr schnelle Einsaugen von Teilen der Polymerlösungen, versagen die sonst üblichen Messverfahren wie z.B. Exzenterräder oder Käme zur Nassfilmschichtdickenbestimmung, die eine Bestimmung durch das Ablesen von unterschiedlich tiefen Einkerbungen und deren Benetzung ermöglichen würden.

Die Möglichkeit nur einen einzelnen der zuvor genannten beeinflussbaren Prozessparameter zu variieren, ohne zugleich weitere sekundäre Parameter in einer Kaskade mit zu verändern ist kaum bzw. nicht möglich. In Vortests zeigte sich bereits rein visuell, dass der Nassfilm eine gewisse Dicke weder überschreiten noch unterschreiten durfte.

Auf der einen Seite darf der Nassfilm nicht zu dick werden, weil ein starkes Verlaufen die gewünschte Homogenität negativ beeinflusst, auf der anderen Seite darf der Film auch nicht so dünn sein, dass die Tropfen separiert voneinander keinen geschlossenen Film bilden. Eine große Herausforderung war es, die Nassfilmdicke über die gesamte Auftragsfläche hinweg möglichst homogen einzustellen, dabei jedoch seine durchschnittliche Dicke nur unwesentlich zu verändern.

Während die Information der realen Nassfilmdicke unzugänglich blieb, ließ sich die nun eingeführte ideale Nassfilmdicke d_{IWF} (IWF; engl. *ideal wet film thickness*) anhand der messbaren Größen der Durchflussmenge q_m von Polymerbeschichtungslösung durch die Düse, der Transportgeschwindigkeit v_s , dem Abstand der Düse zum Support d_{ns} und der messbaren Breite des Nassfilms d_w gut bestimmen.

Lediglich die Ermittlung der Nassfilmbreite d_w war im Randbereich nicht immer eindeutig, da die diffuse Spray-Wolke am Rand nicht mit einer scharfen Kante endet. Die Grenze der Filmbreite d_w wurde daher als der Punkt definiert, an dem der geschlossene Film nach visueller Sichtung endet und in einen gesprenkelten Bereich übergeht. Der Fehler beträgt dabei ca. 1 cm. Eine mögliche Berechnung der Filmbreite d_w über die Angabe des Sprühwinkels der Düsen erwies sich in der Praxis als nicht praktikabel, da dieser stark abhängig vom angelegten Druck p_l bzw. p_g , den rheologischen Eigenschaften der BCP-Lösung sowie vom Abstand Düse/Support d_{ns} war und daher meist nicht mit dieser Angabe korrelierte. Mit zunehmendem Abstand zur Düse verliert das Spray rasch sein zunächst dreieckiges Profil und die Filmbreite lässt sich folglich aufgrund des Anfangswinkels nicht mehr berechnen.

Die ideale Nassfilmdicke d_{IWF} vernachlässigt, dass Teile des Sprays jenseits von d_w als Teil des sog. Oversprays verloren gehen und auch die Verdampfung von Lösemitelanteilen in der Flugphase.

Stellt man also fest, dass eine mit einer bestimmten Düse hergestellte Membran mit einer bestimmten, berechneten, idealen Nassfilmdicke d_{IWF} makroskopisch vielversprechend erscheint, jedoch Filmhomogenität noch verbessert werden soll, so lässt sich dies z.B. durch Verändern des Düsenabstandes zum Support d_{ns} , durch Anpassung des Durchflusses q_m über den Druck p_l , über Veränderung der Ziehgeschwindigkeit v_s , im Falle von 2-Stoff-Düsen über Anpassung des Gasdrucks p_g oder durch Kombination erreichen, während d_{IWF} konstant gehalten wird. Auch ließ sich somit schnell errechnen, wie stark beispielsweise der Durchfluss q_m reduziert werden musste, wenn der Film zwar homogen, jedoch insgesamt noch zu dick oder zu dünn erschien.

Die ideale Nassfilmdicke d_{IWF} stellte somit keinen Realzustand dar, sondern diente stets als Orientierungshilfe zur Justierung der Primärparameter, um ein möglichst systematisches Einstellen der Sprühparameter in Folgeversuchen zu ermöglichen.

4.4.4 Hochskalierung der Membranflächen im Sprühverfahren mit einer Airbrushpistole

Dem Ansatz von HAHN et al.⁹⁰ folgend und mit der Intention, die Flächen von ca. 3 cm³ (Abb. 4.31) deutlich zu vergrößern, wurde der Prozess aufgegriffen und die verwendete Airbrushpistole in eine bestehende Ziehanlage integriert. Dadurch konnte ein gleichmäßiger, kontinuierlicher Filmauftrag mittels Airbrush-Sprühverfahren in einem R2R-Prozess unter kontrollierten Bedingungen realisiert werden (Abb. 2.29). Die Düse wurde dazu senkrecht zum bewegten Support fixiert (3.4.1 bzw. 3.4.2).



Abb. 4.31. Airbrushpistole (links) mit Abstand $d_{ns}=10$ cm zum Support. Mit einer Sprühzeit von 10 s wurde eine PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-Lsg. waagrecht auf einen PAN-Support mit einer Fläche von ca. 3cm² gesprüht.

Zur Quantifizierung des Versuchsaufbaus mit unterschiedlichen Sprühparametern wurde zunächst 1,4-Dioxan ohne PS-*b*-P4VP-Anteil mit wenigen Tropfen schwarzer Tinte versetzt und auf den Support gesprüht. Die Tinte diente dabei einer Kontrasterhöhung für Lichtbildaufnahmen.

Im stationären Betrieb betrug die kreisrunde beschichtete Fläche mit einem Düsenabstand von $d_{ns}=10$ cm und einer Sprühzeit von 10 s ca. 3 cm², mit einem Durchmesser von ca. 2 cm (Abb. 4.32 A').

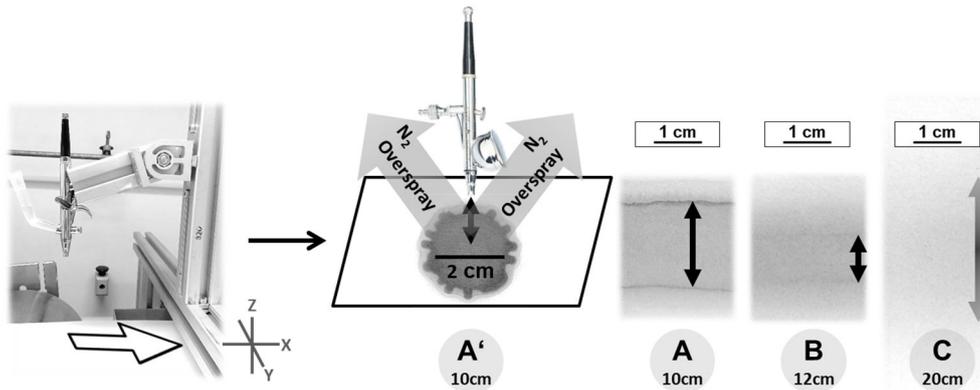


Abb. 4.32. Airbrushpistole integriert in eine Membranziehvorrichtung im stationären (A') Betrieb unter ähnlichen Bedingungen wie von HAHN et al.⁹⁰ ($\sim 3\text{cm}^2$) und im bewegten (ABC) R2R-Betrieb. Die Sprühbilder wurden aus 1,4-Dioxan erzeugt, welches zur Kontrasterhöhung mit 1-2 Tropfen schwarzer Tinte versetzt wurde. Der Düsenabstand zum Support beträgt $d_{ns}=10\text{ cm}$ (A), 12 cm (B) bzw. 20 cm (C). Die Ziehgeschwindigkeit beträgt 8 mm/s .

Mit Anlegen einer gleichförmigen Ziehbewegung in X-Richtung zum Fällbad bei einer Zuggeschwindigkeit von $v_s=8\text{ mm/s}$ und einem Düsenabstand zum Support von $d_{ns}=10\text{ cm}$ formte sich ein homogener Streifen in X-Richtung, mit einer Ausdehnung von etwa 2 cm in Y-Richtung. Der Nassfilm wurde dabei durch den starken Gasstrom nach außen gedrückt und trat im Randbereich verdickt auf (Abb. 4.32 A). Durch Erhöhen des Abstandes auf $d_{ns}=12\text{ cm}$ wurde eine Verbreiterung des Beschichtungsereichs erwartet, was der Fall war, jedoch konnten die Tropfen nicht mehr vollständig überlappen. Der Bereich des homogen geschlossenen Nassfilms verschmälerte sich auf ca. 1 cm Breite, während der Randbereich zunehmend diffus erschien (Abb. 4.32B). Im Abstand von 20 cm war der Film auch im mittigen Bereich direkt unter der Düse nicht mehr geschlossen und erscheint als diffuser Streifen ohne klare Grenze und mit abnehmender Konzentration nach außen hin (Abb. 4.32 C). Das Lösemittel verdampfte dabei vor Erreichen des Supports, so dass Tropfen nicht mehr auf dem Support überlappen und einen geschlossenen Film bilden konnten. Dies kann auch durch ein Verlangsamen der Transportgeschwindigkeit v_s nicht kompensiert werden und die Eigenschaft zur Selbstorganisation der BCP-Ketten führt in diesem Fall nicht zu einer isoporösen, geschlossenen Membranoberfläche.

Aufgrund dieser ersten Vorversuche wurden $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88\text{k}}\text{-DOX}_{100}^1$ -Membranen mittels Airbrushpistole hergestellt. Die Membranen mit den Sprühparametern $d_{xp}=10\text{ cm}$, $v_s=8\text{ cm/s}$, $p_g=1,5\text{ bar}$ und mit einer Abdampfzeit von $t_{ev}=5\text{ s}$ bzw. $t_{ev}=20\text{ s}$ zeigten im mittigen Bereich einen glänzenden, geschlossenen Film von ca. 2 cm Breite, welcher darüber hinaus an den Außenseiten zunehmend matt erschien und

keinen geschlossenen Film mehr bildete. REM-Aufnahmen zeigen, dass die glänzenden Bereiche zum Teil eine typische, hexagonale, isoporöse Porenoberflächenstruktur aufweisen (Abb. 4.33).

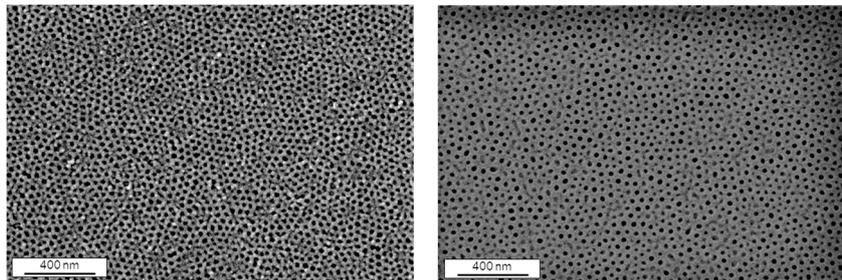


Abb. 4.33. REM-Aufnahmen von mittels Airbrushpistole hergestellten $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1$ -Membranen mit einem Düsenabstand von $d_{xp}=10$ cm, einer Ziehgeschwindigkeit $v_s=8$ cm/s, einem Gasdruck von $p_g=1,5$ bar und mit einer Abdampfzeit von $t_{ev}=5$ s (links) bzw. $t_{ev}=20$ s (rechts). Die Proben wurden jeweils mittig entnommen.

Es waren jedoch auch Domänen erkennbar, welche deutlich von einer typischen Oberflächenmorphologie abwichen, zum Teil keine Poren zeigten, bzw. Bereiche, in denen die Poren nicht vollständig geöffnet waren (Abb. 4.34; oben).

Die matten Bereiche ließen keine geordneten Strukturen erkennen (Abb. 4.34; unten) und weisen ein stark uneinheitliches, amorph-poröses BCP-Netzwerk auf.

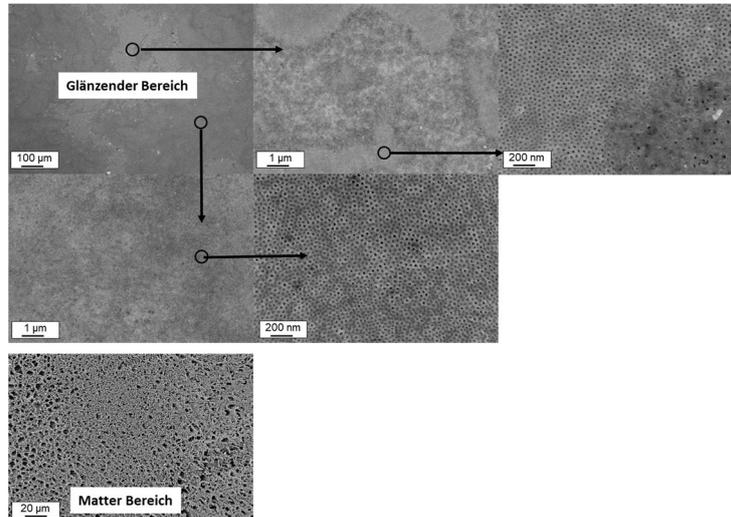


Abb. 4.34. REM-Aufnahmen des mittleren glänzenden Bereichs (oben) mit geordneten Domänen bzw. des matten, ungeordneten Randbereichs (unten) einer mittels Airbrushpistole hergestellten $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1$ -Membran mit einem Düsenabstand von $d_{xp}=10$ cm, einer Ziehgeschwindigkeit $v_s=8$ cm/s, einem Gasdruck von $p_g=1,5$ bar und mit einer Abdampfzeit von $t_{ev}=5$ s.

Die Reinstwasserpermeanz einer mittig aus dem glänzenden Bereich entnommenen Membranprobe zeigte Permeanzwerte von ca. $\frac{22^\circ\text{C}}{1\text{bar}}P_{20}^{10}=100\text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$, welche im zeitlichen Verlauf über 3 h auf ca. $\frac{22^\circ\text{C}}{1\text{bar}}P_{180}^{170}=20\text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ abfielen. Der deutliche Ab-

fall dieser inhomogenen Membran wurde an dieser Stelle nicht weiter untersucht, wobei Quellung, Fouling, Kompaktierung bzw. eine Summe daraus ursächlich sein können. Ebenso ist ein Verbleib von Polymeragglomeraten aus dem Phaseninversionsprozess denkbar, welche nicht an die Membranmatrix gebunden sind und beim Anlegen eines Drucks in die kleinen Poren hineingedrückt werden und diese verblocken. Eine tiefere Diskussion zum Phänomen des Druckabfalls von BCP-Membranproben in einem Profilwalzverfahren erfolgte in 4.3.12.

Bezogen auf die Fläche kleinere $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1$ -Membranproben aus Arbeiten mit einer unbewegten, handgehaltenen Airbrushpistole, zeigten eine ca. 4-mal höhere Permeanz.⁹⁰ Eine mögliche Erklärung liegt in der hier eingeführten Bewegung des Supports, wodurch deutlich weniger Masse pro Flächeneinheit auf den Support gelangt und die Tropfen sich nicht hinreichend dick aufbauen konnten, um durch Ineinanderfließen einen hinreichend homogenen Film zu erzeugen. So waren die Membranflächen auch von zahlreichen Domänen mit geschlossener Porenstruktur geprägt. Der geringere Filmauftrag pro Flächeneinheit der Airbrushpistole auf den bewegten Support ließ sich nur bedingt durch ein Verlangsamen der Ziehgeschwindigkeit kompensieren, da der Film im Vergleich zum Rakelverfahren schneller in das Fällbad transportiert werden musste, da dieser dünner ist und somit schneller eintrocknete. Die Distanz zum Fällbad war dabei bereits auf ein Minimum verkürzt.

Industrielle 1-Stoff-Flachstrahldüsen bzw. 2-Stoff-Flachstrahldüsen ermöglichen einen höheren Massefluss pro Flächen- und Zeiteinheit und sind daher womöglich besser für diesen Beschichtungsprozess geeignet.

Vorbenetzung mit 1,4-Dioxan

Ein Vorbenetzen der PAN-Supportmembran mit 1,4-Dioxan führte nicht zu einer Verbesserung der Filmhomogenität. Vielmehr zeigte sich die Membranoberfläche im Ergebnis amorph und von zahlreichen sog. Wavemarks geprägt (Abb. 4.35). Ursächlich könnten kleine Wellenbewegungen beim Eintauchen in das Fällbad sein, welche bei langsamen Geschwindigkeiten auf den niederviskosen Film größeren Einfluss zu haben scheinen. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiterverfolgt.

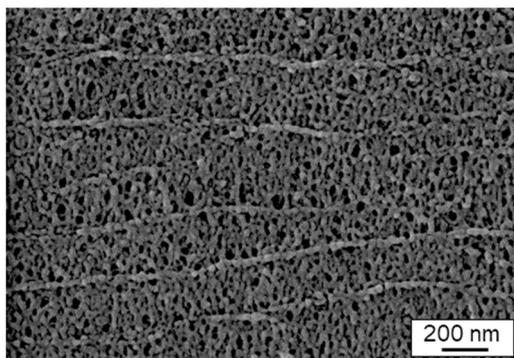


Abb. 4.35. Mittels Airbrushpistole hergestellte $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1$ -Membran, hergestellt mit einem Düsenabstand von $d_{xp}=10$ cm, einer Ziehgeschwindigkeit $v_s=8$ cm/s, einem Gasdruck von $p_g=1,5$ bar und mit einer Abdampfzeit von $t_{ev}=20$ s. Die PAN-Supportmembran wurde vorab mit 1,4-Dioxan konditioniert.

Im Rakelverfahren erfolgt das Auftragen der Polymergießlösungen nahezu verlustfrei. Ein Nachteil von Sprühverfahren, so auch hier mit Airbrushpistolen, ist das sog. Overspray, also Verluste durch Sprühnebel, die nicht auf dem Support fixiert werden und zur Ausbildung des Films beitragen. Da vor allem die matten Randbereiche keine homogenen Film- bzw. Membranflächen aufweisen, kann man den Randbereich im Kontext der Membranentwicklung ebenfalls zum Overspray zählen. Hier besteht ein wesentlicher Unterschied z.B. zum Sprühbeschichten mit Farbstoffen, wo auch ein zweiter oder dritter Durchgang für einen Farbfilm Auftrag möglich ist. Die Abdampfzeit bestimmt wesentlich die Membranmorphologie und eine zweite nachgelagerte Beschichtung würde die erste Membranlage wieder wesentlich verändern.

Durch die Integration einer Airbrushpistole in eine Ziehmaschine wurden schmale BCP-Membranflächen am Beispiel von $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}$ erzeugt, welche für einen industriellen Einsatz vermutlich zu gering sind. Ebenso war die Filmhomogenität für einen solchen Einsatz unzureichend. Die Permeanz erwies sich geringer als die von BCP-Membranen ähnlicher Porengröße im Rakelverfahren.¹⁴⁹ Eine Verbesserung bzw. einen wesentlichen Vorteil im Vergleich zum Rakelverfahren stellt die Verwendung von Airbrushpistolen in einem Ziehprozess demnach noch nicht dar.

4.4.5 Hochskalierung der Membranflächen im Sprühverfahren mit 1-Stoff-Flachstrahldüsen

Für die großflächige Herstellung von BCP-Flachmembranproben wurden industrielle 1-Stoff-Flachstrahldüsen getestet (vgl.3.4.2; Tab. 3.2). Gegenüber Airbrushpistolen zeichnen sich diese durch einen rein auf die Flüssigkeit angelegten Druck als Triebkraft aus, ohne ein zusätzliches Zerstäubergas, welches mit erhöhten Sprühnebeln

einhergeht. Bei zugleich höheren Massedurchflüssen sind sie auch in einer Flachstrahlgeometrie erhältlich und ermöglichen einen großflächigen, Filmauftrag, der im Rahmen dieser Arbeit auf einer PAN-Supportmembran erfolgt ist. Die Charakterisierung des Massenverteilungsprofils der Düsen bzw. deren Sprays, erfolgte mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und gebauten Patternator (vgl. 3.4.4;).

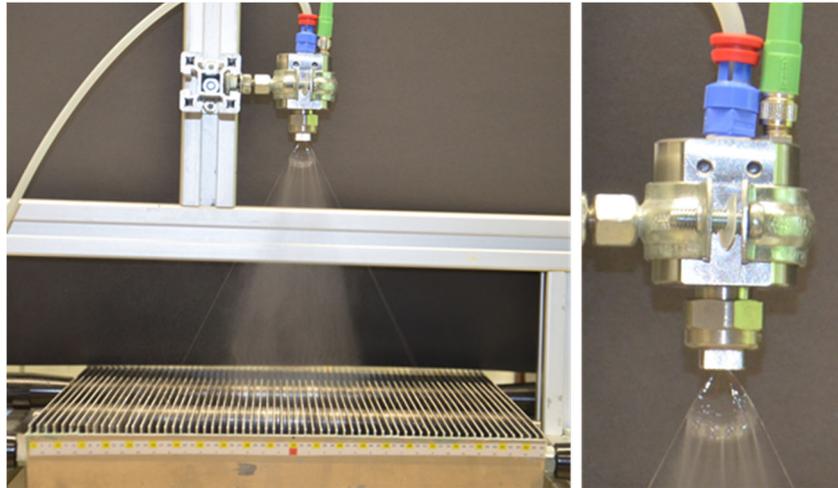


Abb. 4.36. Foto der verwendeten 1-Stoff-Flachstrahldüsen im Testbetrieb über einem Patternator (links). Eine Flüssigkeitslamelle bildet sich direkt nach Düsenaustritt aus und zerfällt wenige Zentimeter weiter zum Spray. Dieses wird entlang seiner y-Achse auf bzw. in einen Patternator mit 66 Kammern geleitet und daraus das Masseverteilungsprofil ermittelt.

Sämtliche Düsen wurden bei einem Flüssigkeitsdruck $p_f=2,5$ bar und einem Düsenabstand von $d_{ns}=17,5$ cm zum Patternator getestet (Abb. 4.37). Dabei wurde solange gesprüht, bis das erste Reagenzglas annähernd vollständig gefüllt war. Im Bereich der Düse, welche an der Position 0 cm befestigt wurde, ist die Masseverteilung zwischen ± 2 cm annähernd gleich und zugleich der Bereich des höchsten Masseauftrags. Darüber hinaus fällt der Massefluss sämtlicher verwendeter Düsen, gegenüber Position 0 cm auf ca. 25 % ab. Im Bereich um ca. ± 8 cm erhöht sich der Massefluss mit Ausnahme der Düse 6F nochmals auf ca. 50 % und kommt schließlich bis Position ca. ± 10 cm zum Erliegen, so dass hier das Ende des Sprays gesehen werden kann. Auch 1-Stoff-Flachstrahldüsen weisen einen gewissen Anteil von Sprühnebeln auf, so dass klare Abgrenzungen nicht immer exakt bestimmt werden können. Die Verluste lagen bei den getesteten Düsen im Bereich 4-7 %. Alle Düsen wiesen in Grenzen ein symmetrisches Sprühprofil auf, wobei stärkere Symmetrieabweichungen z.B. bei Düse 25SS zu verzeichnen waren. Die Abweichungen jenseits des Bereichs ± 2 cm waren jedoch zu groß, um eine großflächige homogene Beschichtung durchzuführen.

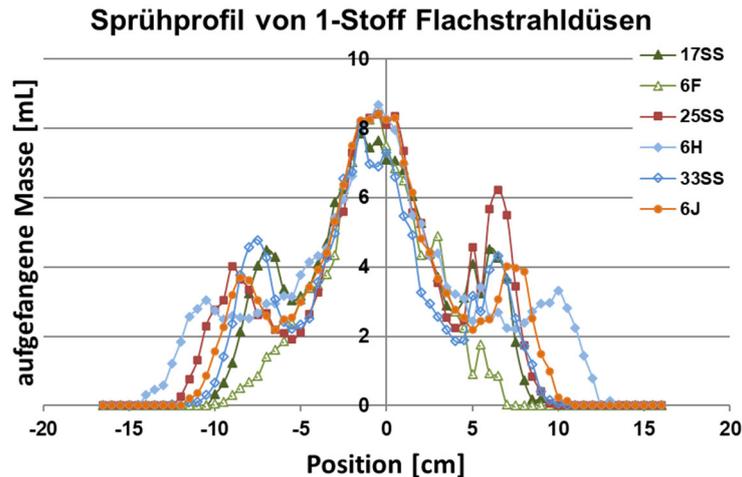


Abb. 4.37. Sprühbild entlang der Y-Richtung der verwendeten 1-Stoff-Flachstrahldüse (mediale Ansicht). Die X-Achse im Diagramm zeigt die Masseverteilung des Sprays, welche mittels Patternator in insgesamt 66 Kammern gesammelt wurde. Der Flüssigkeitsdruck war zu $p_f=2,5$ bar und der Düsen/Support-Abstand mit $d_{ns}=17,5$ cm eingestellt. Die Raumtemperatur betrug $T_M=21,6^\circ\text{C}$ und die rel. Luftfeuchtigkeit $H=44\%$.

Auf Fotos der verwendeten 1-Stoff-Flachstrahldüsen ließ sich erkennen, dass deren ovale Öffnungen nicht vollständig symmetrisch gefertigt waren (Abb. 4.38). Da die Düsendurchmesser der Schlitzdüsen sehr gering sind, treten zunehmend Unregelmäßigkeiten in der Fertigung, nämlich beim Bohren und Fräsen, auf. Insbesondere die nicht eingehaltene Symmetrie der linken und rechten Seite des Ovals dürfte ursächlich für das nicht vollständig symmetrische Sprühbild im Patternator und auch in der noch folgenden Membranherstellung sein. Auch waren feine Metallspitzen zu beobachten, welche in die Düsenöffnung hineinragen und zusätzliche Störungen induzieren, die die Symmetrie negativ beeinflussen, besonders gut z.B. bei Düse 6F zu erkennen.

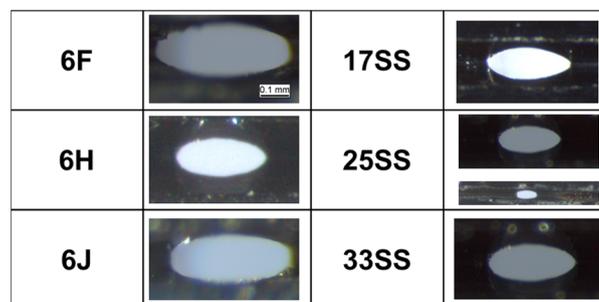


Abb. 4.38. Foto der Düsenöffnungen der verwendeten 1-Stoff-Flachstrahldüsen.

Es muss dennoch betont werden, dass selbst eine perfekt symmetrische Düsengeometrie kein ideales Spray erzeugen kann. Eine perfekte Düsengeometrie würde zwar

die Symmetrie entlang der Y-Achse mit einer Symmetrieachse an Position x_0 verbessern, jedoch bleibt die Variation des lokalen Masseflusses entlang der Achse je nach gewählten Sprühparametern, Düsentypen und Liquideigenschaften bestehen. Durch Überlappung mehrerer Düsen könnte ein homogeneres Gesamtbild erzeugt werden, jedoch übersteigt der Gesamtmassefluss das für dünne Beschichtungen erforderliche Niveau.

4.4.5.1 Reduktion des Masseflusses durch Pulsen

Der Volumenstrom von 1-Stoff-Flachstrahldüsen war zunächst zu hoch und sollte weiter reduziert werden. Naheliegende Möglichkeiten waren zunächst, den Düsendurchmesser auf ein Minimum zu reduzieren, den Abstand der Düse zum Support zu verändern oder den angelegten Druck p_l zu reduzieren. Kleinere Düsendurchmesser waren laut Hersteller nicht verfügbar und Fertigungsgrenzen mit den Düsen 6F bzw. 17SS erreicht (Abb. 4.39).

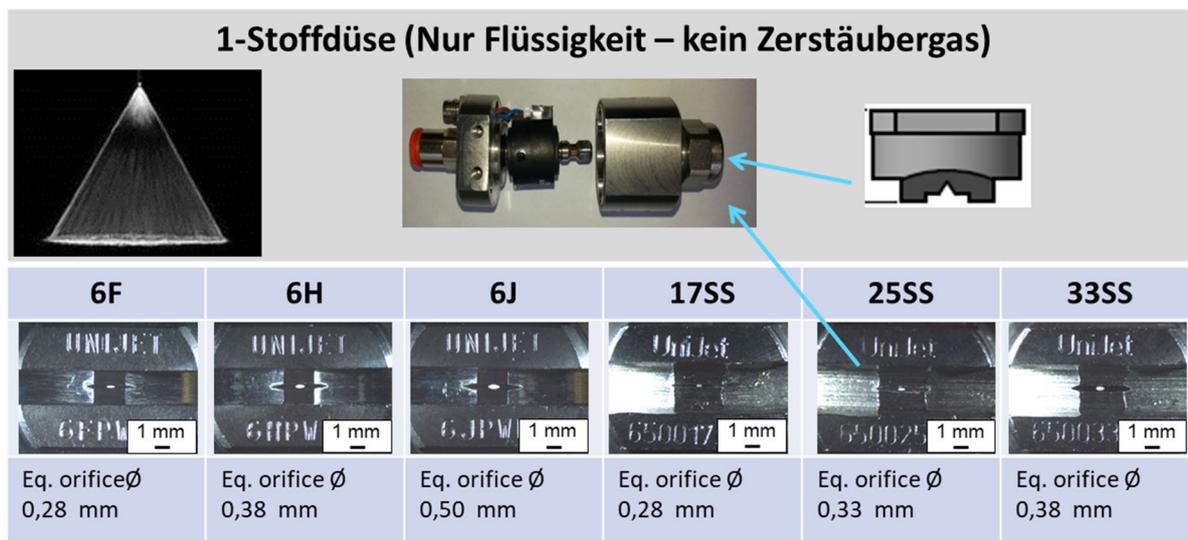


Abb. 4.39. Foto der geöffneten 1-Stoff-Flachstrahldüsen-Einheit mit Elektromagnet und Stößel zum Öffnen und Schließen der Düse im Pulsbetrieb (oben). Die eigentliche Düse erfolgt durch Aufschauben des sog. Düsen-Tip (unten), welcher die Flüssigkeit durch angelegten Druck in ein spezifisches Spray zerstäubt. Jede Düse hat einen vom Hersteller angegebenen, sog. äquivalenten Durchmesser (*engl.* equivalent orifice), welcher z.T. identisch ist, wobei Düsen ohne die Endung „SS“ einen verkürzten Kanal zur Öffnung hin aufweisen und wodurch ein direkteres Ansprechverhalten der Düse im Pulsbetrieb erzielt werden soll.

Die Reduzierung des angelegten Drucks p_l ging mit einer Veränderung der gesamten Sprayeigenschaften einher, so dass die Tropfengrößenverteilung, der Sprühwinkel und auch die Masseverteilung innerhalb des erzeugten Sprays stark verändert wurden und kein feines Tropfenbild unterhalb ca. 1,5 bar erreicht werden konnte. Bei einer

Reduktion des Drucks unterhalb 1,5 bar war das erzeugte Spray von dicken Tropfen geprägt und nicht mehr fein genug, um eine homogene Beschichtung frei von offensichtlich dicken Tropfen zu erzeugen. Andersherum verbesserte eine Steigerung des Drucks allgemein das Tropfenbild. Jedoch führte der damit einhergehende steigende Massefluss schnell zum Überschreiten von akkuraten Nassfilmdicken, mit lokaler Pfützenbildung in der Folge. Ein guter Kompromiss zwischen diesen Extremen, mit einem guten Tropfenbild und zugleich hinreichend geringem Volumenstrom, wurde bei $p_f=2,5$ bar gefunden und einer Distanz zum Support von $d_{ns}=17,5$ cm gefunden, was ein empirisches Optimum darstellte. Eine Erhöhung der Transportgeschwindigkeit des Supports v_s erniedrigte ebenfalls den Massestrom pro Flächeneinheit. Jedoch war dies nur in Grenzen möglich, da der BCP-Nassfilm für die Membranbildung eine bestimmte Abdampfzeit benötigt, während der sich die BCP-Ketten durch Selbstorganisation ausrichten, bevor mit der Nicht-Lösemittel induzierten Phasenseparation im Moment des Eintauchens in das Fällbad die Membran fixiert wird. Aufgrund der Gerätedimensionen konnte die Wegstrecke zum Fällbad nicht beliebig verlängert werden. Es zeigte sich, dass bei Erhöhung der Transportgeschwindigkeit v_s die Nassfilmdicke zwar reduziert wurde, jedoch auch, dass das verhältnismäßig grobe Tropfenbild der 1-Stoff-Flachstrahldüsen dann in einen gesprenkelten Film überging, der letztlich auch nicht mehr geschlossen war.

Durch eine gepulste Betriebsweise der Düsen konnte der Massefluss gezielt reduziert werden, ohne weitere Parameter zu ändern. Dabei wird die Düse durch einen magnetischen Stößel, zyklisch bis zu 10.000-mal pro Minute geöffnet und geschlossen (Abb. 4.39). Ein Elektromagnet zieht dazu einen Magnetstößel zum Öffnen der Düsenöffnung im Inneren nach oben, so dass die unter Druck befindliche Flüssigkeit aus der Düse entweichen kann. Eine Pulsrate von $RP=100$ % entspricht einer immer geöffneten Düse, während $RP=0$ % ein vollständiges Schließen bedeutet. Eine Pulsrate von $RP=50$ % sollte somit eine Reduktion des Flusses J um 50 % bewirken. Das Pulsen, also die Anzahl der Düsenschließvorgänge pro Minute zur Flussreduktion, wurde durch die Steuerungseinheit übernommen.

Alle Düsen wurden bei einem Druck von $p_f=2,5$ bar in einer gepulsten Betriebsweise mit reinem 1,4-Dioxan getestet, die Pulsrate RP variiert und der Fluss J durch Auffangen und Auswiegen bestimmt (Abb. 4.40).

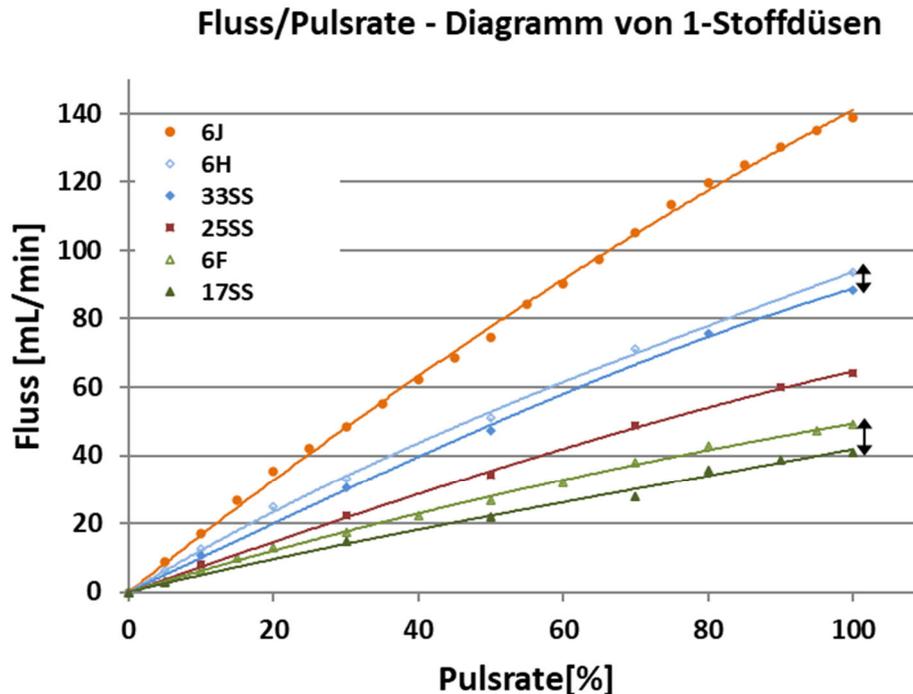


Abb. 4.40. Pulsraten-Fluss-Diagramm der verwendeten 1-Stoff-Flachstrahldüsen mit 1,4-Dioxan bei einem Druck von $p=2,5$ bar und einer Raumtemperatur von $T_M=22^\circ\text{C}$. Der Fluss steigt mit zunehmenden relativen Düsenöffnungsdurchmesser gemäß $17\text{SS}\leq 6\text{F}<25\text{SS}<33\text{SS}\leq 6\text{H}<6\text{J}$. Die Düsenpaare 17SS/6F bzw. 33SS/6H weisen nach Herstellerangaben einen gleichen äquivalenten Düsendurchmesser auf, jedoch bestehen im Fluss Abweichungen.

Vergleicht man zunächst die Flüsse J der Düsen bei vollständiger Öffnung ohne Pulsbetrieb (Pulsrate $RP=100\%$), so nimmt dieser erwartungsgemäß mit Verringern des Düsenöffnungsdurchmessers ab, gemäß der Reihe 6J (139 mL/min) > 6H (93 mL/min) > 6F (49 mL/min). Ebenso verhält es sich mit den Düsen-Tips 33SS (91 mL/min) > 25SS (66 mL/min) > 17SS (42 mL/min). Auffällig war, dass die Düsenpaare 6H und 33SS (0,38 mm äq. Durchmesser) bzw. 6F und 17SS (0,28 mm äq. Durchmesser), also jene mit laut Herstellerangabe gleichem äquivalenten Düsendurchmesser, voneinander abweichende Flüsse aufwiesen. Die Abweichung beträgt etwa 16 % zwischen 6F und 17SS bzw. 5 % zwischen 6H und 33SS (bestimmt bei $RP=100\%$). Hierin zeigte sich auch die bereits erwähnte Grenze der Fertigungspräzession von sehr kleinen Düsendurchmessern (vgl. Abb. 4.38). Der Fluss steigt mit zunehmender Pulsrate RP nahezu linear, wobei im Bereich zwischen 80-100 % die Steigung leicht abnimmt. Die erhaltenen Kennlinien (Abb. 4.40) wurden gemäß Gl. 4.5 als Polynom dritten Grades mit den Koeffizienten m_1 - m_3 aufgetragen und dienten bei Versuchen als Ausgangsbasis für die Berechnung des entsprechenden Flusses J :

$$J = m_1 RP^3 + m_2 RP^2 + m_3 RP \quad \text{Gl. 4.5}$$

Die jeweiligen Werte der Koeffizienten m_1 - m_3 aus Gl. 4.5 sind in Tab. 4.8 zusammengefasst.

Tab. 4.8. Koeffizienten m_1 - m_3 gemäß Gl. 4.5 der Kennlinienfunktionen für die Düsen-Tips 6F, 6H, 6J, 17SS, 25SS und 33SS.

| Düse | m_3 | m_2 | m_1 |
|------|-----------|---------|--------|
| 6F | 0,000002 | -0,0015 | 0,6312 |
| 6H | 0,00002 | -0,005 | 1,2627 |
| 6J | -0,000002 | -0,0025 | 1,6846 |
| 17SS | 0,000007 | -0,0016 | 0,508 |
| 25SS | -0,000007 | 0,0002 | 0,7337 |
| 33SS | -0,00001 | 0,0004 | 0,996 |

Durch das Pulsen konnte erfolgreich eine gewünschte und vorhersagbare Reduktion des Volumenstroms J erzielt und somit auch die Nassfilmdicke reduziert werden, ohne dazu den Düsenabstand d_{ns} oder die Ziehgeschwindigkeit v_s zu erhöhen bzw. den Druck p_l erniedrigen zu müssen.

Es traten dabei jedoch auf sämtlichen Proben mit unterschiedlichen Pulsraten deutlich sichtbare dickere Tropfen auf den Proben auf, welche eine homogene Beschichtung in der Gesamtheit störten und womöglich zu Defekten auf der Membranoberfläche führen. Man kann vermuten, dass diese deutlich dickeren Tropfen sich in dem Moment ausbilden, in dem der Stößel die Düse wieder öffnet und das Spray sich zunächst erneut ausbilden muss. Ähnliche Effekte berichten FATH et al.¹⁵⁰ an Benzineinspritzdüsen, wo sich ein Spray erst vollständig nach 75 μ s vollständig entwickelt, während 20 μ s nach Düsenöffnung zunächst noch grobe Tropfen austreten.

Ein Pulsen war dennoch notwendig, um eine angemessene Nassfilmdicke zu erzielen. Abb. 4.41. zeigt exemplarisch die mittels einer 1-Stoff-Flachstrahldüsen gesprühten Membranen aus einer Lösung von PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹ auf einer PAN-Supportmembran und bei jeweils unterschiedlichen Pulsraten RP (hier 25SS). Diese erschienen gegenüber einer bewegten Lichtquelle bei Tageslicht bereits über große Bereiche hinweg inhomogen. Weitere Prozessparameter wie Düsenabstand d_{ns} , Transportgeschwindigkeit des Supports v_s und angelegter Druck p_l wurden jeweils bei Betrachtung einer Düse konstant gehalten. Zur besseren Visualisierung über einen größeren Maßstab hinweg wurden Lichtbildaufnahmen unter UV-Licht angefertigt.

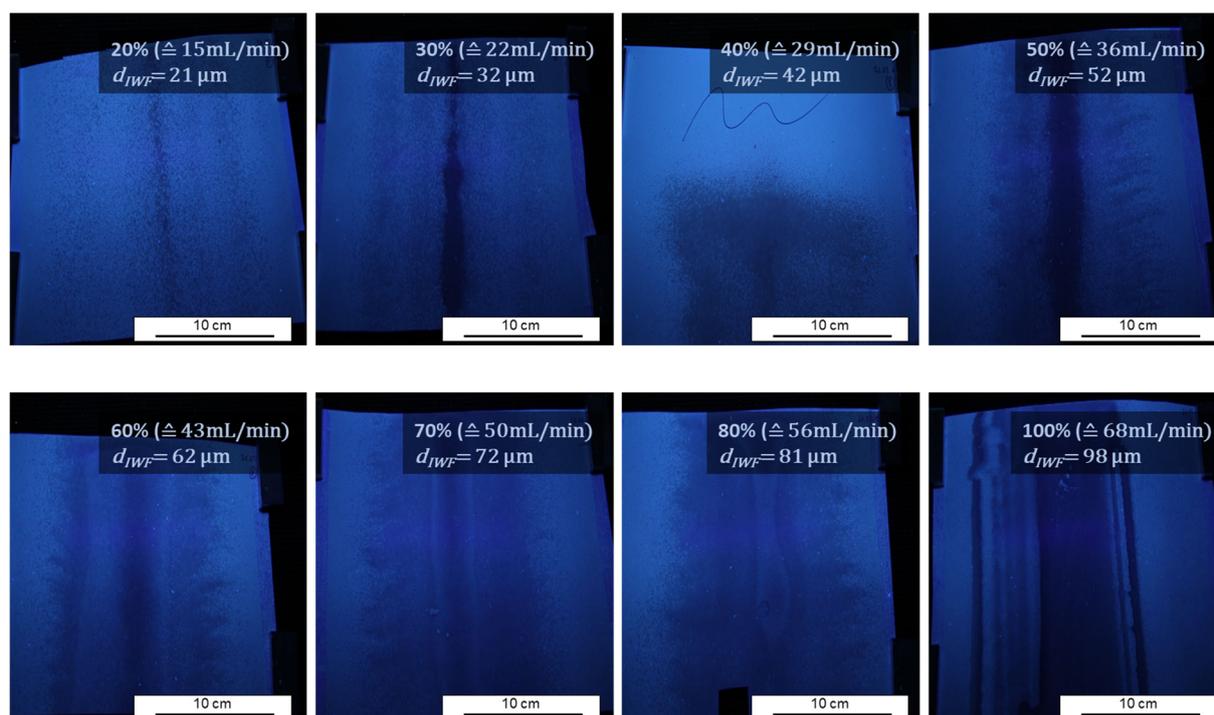


Abb. 4.41. UV-Licht-Aufnahmen (253 nm) von $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1$ -Membranen, hergestellt mittels Sprühbeschichtung durch eine 1-Stoff-Flachstrahldüse (25SS), bei einem Druck $p=2,5$ bar, einer Sprühdistanz $d_{ns}=17,5$ cm und einer Transportgeschwindigkeit von $v_s=80$ mm/s. Die Kameraeinstellung wurde manuell mit F5.6, ISO1000 und 1 s Verschlusszeit gewählt.

Die Filmdicke steigt erwartungsgemäß mit wachsender Pulsrate RP . Die berechnete ideale Schichtdicke d_{IWF} , welche von einer idealerweise homogenen Masseverteilung ausgeht, konnte dabei nur bedingt als grobe Orientierungshilfe dienen, da sich die Flächen als zu stark inhomogen erwiesen, jeweils mit einem deutlichen Peak direkt unterhalb der Düse und mit einem leichten Anstieg kurz vor dem diffusen Rand der Membran, was sich mit dem beobachtetem Sprühprofil im Patternator deckt.

Auch die Verwendung weiterer Düsen-Tips, wie z.B. der kleinsten Düse 17SS (Abb. 4.42) bei jeweils unterschiedlichen Pulsraten, konnte keine Verbesserung der insgesamt unzureichenden Filmhomogenität bewirken.

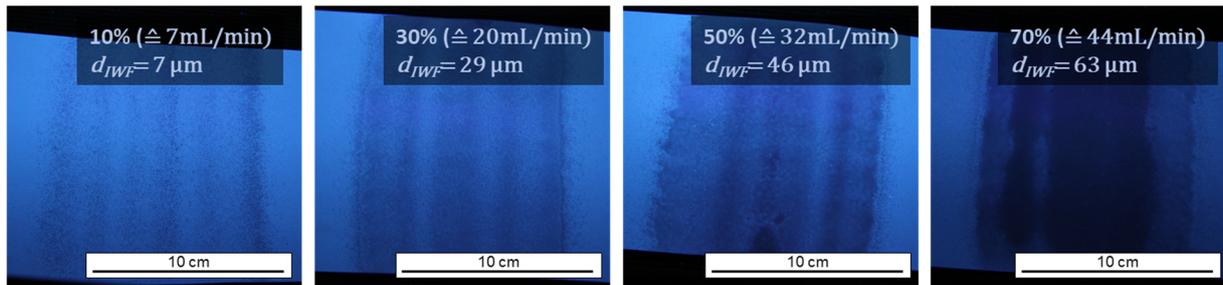


Abb. 4.42. UV-Licht-Aufnahmen (253 nm) von $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1$ -Membranen, hergestellt mittels Sprühbeschichtung durch eine 1-Stoff-Flachstrahldüse (17SS), bei einem Druck $p=2,5$ bar, einer Sprühdistanz $d_{ns}=8,5$ cm und einer Transportgeschwindigkeit von $v_s=80$ mm/s. Die Kameraeinstellung wurde manuell mit F5.6, ISO1000 und 1 s Verschlusszeit gewählt.

Zu unterscheiden waren drei unterschiedliche Zonen, welche auf REM-Aufnahmen vergrößert dargestellt werden (Abb. 4.43). Matte Bereiche entstanden dort, wo der Filmauftrag lokal zu hoch war (A). Obwohl in diesen Bereichen Tropfen gut ineinander zerfließen konnten, waren diese mikroskopisch von amorphen Polymeragglomeraten ohne erkennbar geordnete Strukturen gekennzeichnet. Der amorphe Bereich war mittig dicker und ging mit abnehmender Filmdicke nach außen hin in einen glänzenden Bereich über (B). Dieser weist eine aufkommende Porenstruktur auf, die jedoch noch wenig geordnet ist. Der äußere Randbereich (C) von ca. 1-2 cm Breite grenzt sich vom davorliegenden Bereich (B) makroskopisch durch ein deutlich abweichendes Lichtreflektionsverhalten ab. REM-Aufnahmen zeigen, dass in diesem Bereich eine gewünschte, hochgeordnete Porenmorphologie von hexagonal angeordneten Poren vorliegt, bei einer Porengröße von durchschnittlich 14,2 nm gemäß REM-Auswertungen.

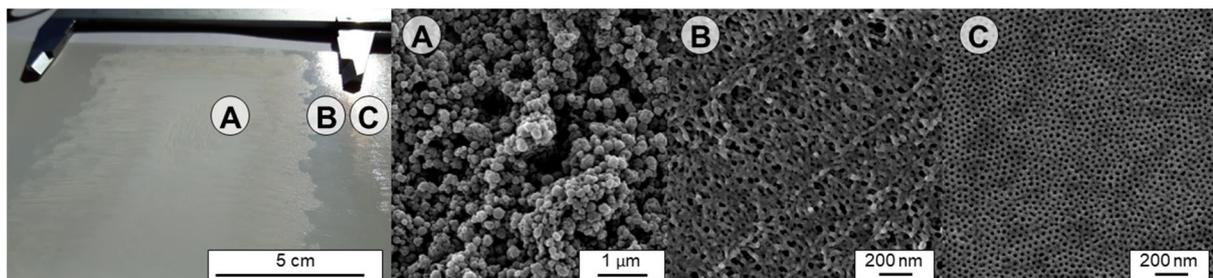


Abb. 4.43. Foto und REM-Aufnahmen einer im Sprühverfahren mittels 1-Stoff-Flachstrahldüse (6H) hergestellten $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1$ -Membran auf einer PAN-Supportmembran; $p=2,5$ bar, $d_{ns}=17$ cm; $v_s=1,8$ cm/s, $RP=15\%$, $t_{ev}=18$ s. Der dicke, gesprühte Film mittig, mit einer amorphen Struktur (A), geht in einen glänzenden Film im Randbereich über (B). Daran angrenzend befindet sich ein dritter Bereich (C), welcher ein deutlich unterschiedliches Reflektionsverhalten aufweist.

Permeanzmessungen aus dem schmalen Randbereich zeigten nur geringe Wasserflüsse unterhalb von $50 \text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$, teilweise auch keinen Wasserfluss. Im Vergleich zu BCP-Membranen, welche in einem herkömmlichen Rakelverfahren hergestellt wurden und die Flüsse im Bereich $70\text{-}100 \text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ für $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}$ aufweisen¹⁴⁹

und im Vergleich zu Permeanzmessungen einer im Profilwalzverfahren hergestellten PS₈₃-b-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹_15s-Membran mit ca. 60 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻², waren diese deutlich geringer.

Ein weiterer Ansatz zum Erreichen geringerer Nassfilmdicken ist der Einsatz von 2-Stoff-Düsen, welche ähnlich wie Airbrushpistolen ein feineres Tropfenbild bei zugleich geringeren Masseflüssen ermöglichen (4.4.6).

4.4.6 Hochskalierung der Membranflächen im Sprühverfahren mit 2-Stoff-Flachstrahldüsen

Die Beschichtungsgüte mit 1-Stoff-Düsen war nicht ausreichend (4.4.5), um großflächig, homogene und defektfreie Flachmembranen herzustellen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden daher auch industrielle 2-Stoff-Flachstrahldüsen auf ihre Eignung hin untersucht. Diese kommen dem Prinzip von Airbrushpistolen nahe, die bereits für die Erzeugung kleinerer Membranflächen von ~3 cm² erfolgreich genutzt wurden und die deutlich feinere Tropfen im Vergleich zu den 1-Stoff-Düsen erzeugen.⁹⁰ Es war dabei zu erwarten, dass die Verluste durch Sprühnebel im Vergleich zu 1-Stoff-Flachstrahldüsen größer sein würden, jedoch könnte das feinere Tropfenbild vorteilhaft bezüglich einer großflächigeren Filmhomogenität bei geringen Schichtdicken sein, was überprüft wurde.

4.4.6.1 Industrielle 2-Stoff-Düsen (Außenmischung und Innenmischung)

Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus der verwendeten 2-Stoff-Düsen, welche zur Zerstäubung die zwei Fluide Flüssigkeit und Gas in einer Innen- bzw. Außenmischung zusammenbringt, erfolgte in 3.4.2.

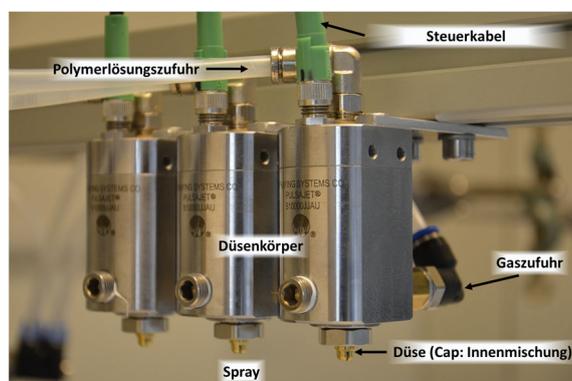


Abb. 4.44. Drei verwendete industrielle 2-Stoff-Düsen. Hier im Aufbau bestehend aus Tip und Cap mit Innenmischung.

Es wurden drei baugleiche Düsenkörper, jeweils mit einem Düsenaufsatz (Cap) für eine Außenmischung (J850/Außen) bzw. Innenmischung (J850/Innen), getestet und dabei auch das Masseverteilungsprofil mit Hilfe des Patternators untersucht (3.4.4). Bezüglich des Masseflusses war die Düse mit Außenmischung (J850/Außen + J1050 Außen) einfacher einstellbar, da dieser rein über den angelegten Flüssigkeitsdruck p_l kontrolliert wurde. Die Durchmischung der Polymerlösung, welche den Düsen-Tip zunächst strahlförmig verließ, mit dem Zerstäubergas erfolgte auf der Außenseite der Düse (Abb. 3.5; S. 72), so dass eine Variation des Gasdrucks p_g keinen Einfluss auf den Massestrom der Polymerlösung zeigte. Im Gegensatz dazu waren die verwendeten 2-Stoff-Flachstrahldüsen mit einer Innenmischung (J850/Innen bzw. 1050/Innen) schwieriger einzustellen. Die zwei Fluide werden im Inneren der Cap durchmischt, wo sich mit steigendem Gasdruck p_g ein Gegendruck zu p_l aufbaut, bevor beide Fluide als Spray die Kammer durch eine Schlitzöffnung verlassen (Abb. 4.44). Der Massefluss nimmt mit steigendem Gasdruck p_g ab. Dies kann schließlich auch zum Zurückdrängen der Polymerlösung in die Zuleitung führen. Aufgrund des größeren Durchmessers und somit auch der Querschnittsfläche des Düsentip J1050 von 276 μm im Vergleich zum J850 mit 200 μm (Abb. 4.45), war dieser bei einem Betrieb mit einer Cap für Innenmischungen anfälliger für ein solches Zurückdrängen. Dies äußerte sich darin, dass selbst bei Überschreiten eines Mindestdrucks p_l , bei dem die Polymerlösung im zeitlichen Mittel in Richtung Düsenmündung der J1050/Innen gefördert wurde, kleinste Druckschwankungen deutlichen Einfluss zeigten und zu kurzen temporären Rückschwingungen in die Zuleitung führten, was mit der J850/Innen nur noch bedingt zu beobachten war. Die J850/Innen zeigte sich diesbezüglich deutlich weniger anfälliger.

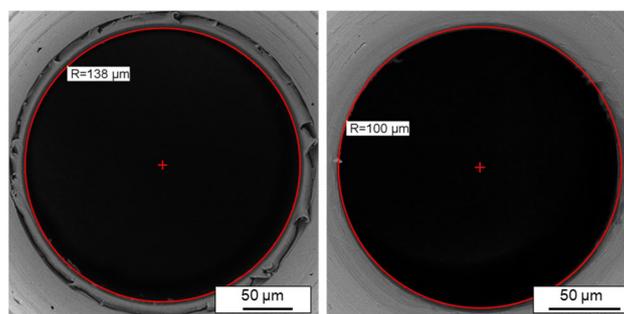


Abb. 4.45. REM-Aufnahmen der Düsentips J1050 (links) und J850 (rechts). Die Polymerlösungen werden zunächst strahlförmig aus dem Tip herausgepresst und innerhalb (Innenmischung) bzw. Außerhalb (Außenmischung) einer aufgesetzten Cap mit dem Gasstrom in ein Spray zerstäubt.

Mit dem Ziel ein sehr feines Spray zu erzeugen und die Nassfilmdicke möglichst gering und dennoch homogen zu halten, wurde der Fluss der Tips bei unterschiedlichen Druckstufen verglichen. Dieser ist bei der J850 mit 1,4-Dioxan etwa halb so groß wie

der J1050, beispielsweise bei $p_f=2$ bar beträgt dieser 20 g/min (J850) bzw. 38 g/min (J1050) (Abb. 4.46).

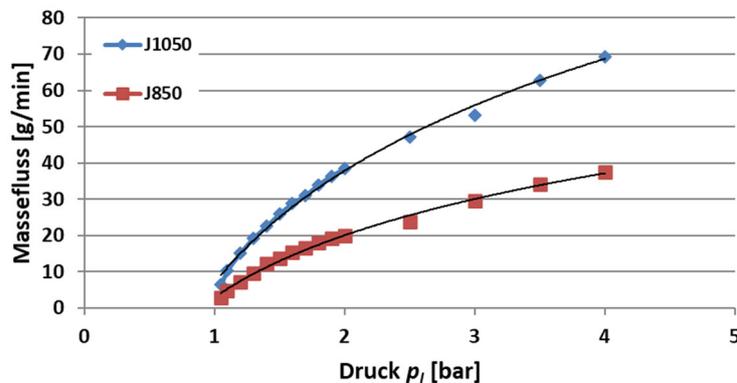


Abb. 4.46. Massefluss der verwendeten 2-Stoff-Düsentips J850 (rot) und J1050 (blau) mit 1,4-Dioxan in Abhängigkeit vom angelegten Druck p_f .

Obwohl die Justierung der Sprühparameter der 2-Stoff-Flachstrahldüsen mit Innenmischung schwieriger war, erzeugten diese ein sichtbar feineres Spray als solche mit Außenmischung mit sichtbar groben Tropfen, weshalb zur Membranherstellung der Fokus auf eine Kombination des kleineren J850 Düsentips mit einer Cap für Innenmischungen gelegt wurde.

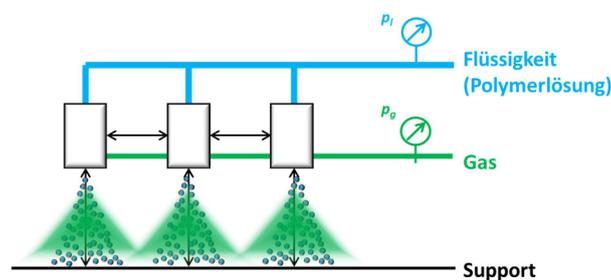


Abb. 4.47. Schematischer Aufbau von drei überlappenden 2-Stoff-Flachstrahldüsen. Der Support bewegt sich in der Darstellung senkrecht zur Ansichtsebene.

Durch eine Überlappung von drei 2-Stoffdüsen (Abb. 4.47) konnte eine breitere Beschichtungsfläche erzielt werden. Die hergestellten Membranen zeigten von Beginn an deutlich homogenere Flächen im Vergleich zu denen von 1-Stoff-Flachstrahldüsen (4.4.5), sowohl bei Bewegung gegen eine Lichtquelle, also auch bei Betrachtung unter einem UV-Licht (Abb. 4.48).

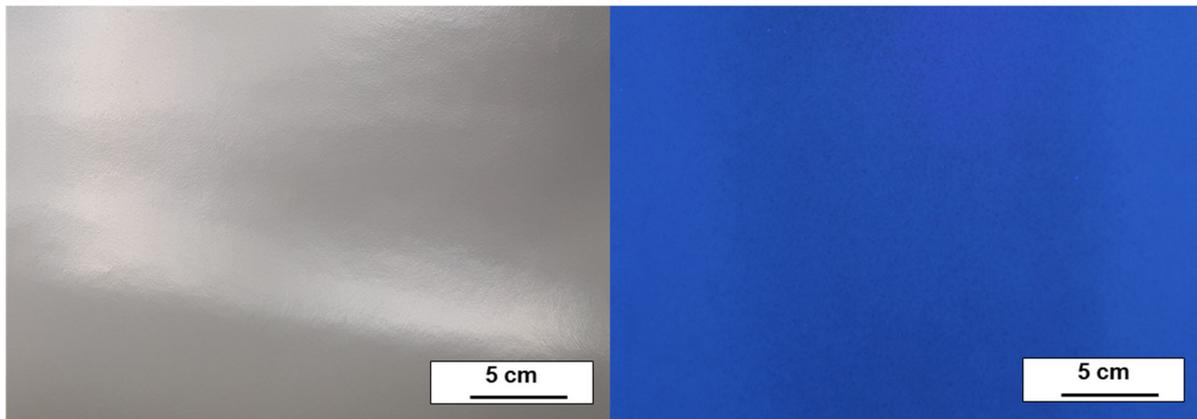


Abb. 4.48. PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-Membran hergestellt mit drei überlappenden 2-Stoff-Flachstrahldüsen (J850/Innen). Lichtbildaufnahme unter Tageslicht (links) und unter UV-Licht (253nm) (rechts).

Sprühprofil der verwendeten 2-Stoff-Flachstrahldüsen

Um eine optimale Überlappung der Düsen zu erreichen wurde zunächst das Sprühprofil einer einzelnen Düse (J850/Innen) im Abstand von $d_{ns}=15$ cm zum Patternator untersucht (Abb. 4.49; links). Das Sprühprofil zeigt bei einem Flüssigkeitsdruck von $p_l=1,7$ bar und einem Gasdruck von $p_g=2,2$ bar ein ähnliches Höhenprofil im Bereich zwischen -1 bis 2 cm, wobei die Düse an Position $x_0=0$ cm befestigt wurde. Die leichte Verschiebung könnte die Folge einer leichten Konvektionsströmung im Raum sein oder einer nicht vollständig senkrechten Positionierung der Düse. Über die genannten Bereiche hinaus nimmt der Massefluss rasch ab.

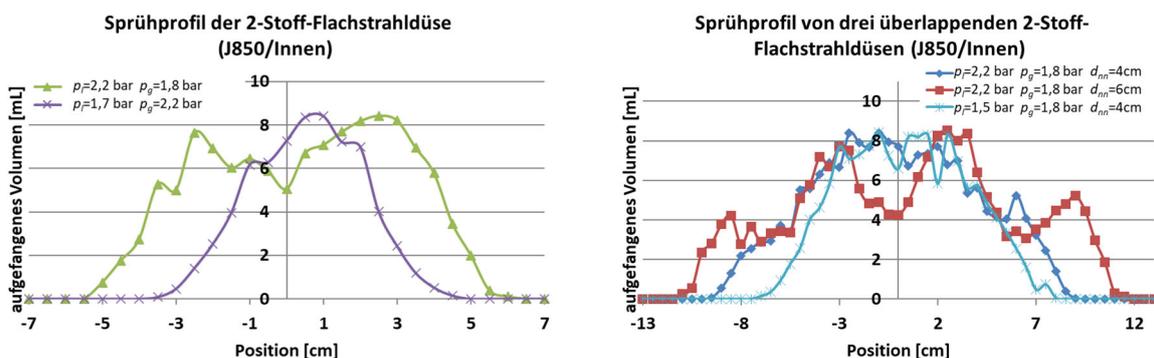


Abb. 4.49. Sprühprofil einer 2-Stoff-Flachstrahldüse (J850/Innen) bei unterschiedlichen Flüssigkeitsdrücken p_l bzw. Gasdrücken p_g (links) und von drei überlappenden 2-Stoff-Flachstrahldüsen gleichen Typs (rechts) mit unterschiedlichen Gasdrücken p_g , Flüssigkeitsdrücken p_l und unterschiedlichen Düsenabständen d_{nn} . Der Abstand von Düse zum Patternator war $d_{ns}=15$ cm.

Ein Aufweiten des Sprays gelang durch ein Erhöhen des Flüssigkeitsdrucks auf $p_l=2,2$ bar und gleichzeitiger Reduzierung des Gasdrucks auf $p_g=1,8$ bar. Mit diesen Einstellungen zeigte die Düse (J850/Innen) einen relativ einheitlichen Bereich zwischen -3 bis 3 cm (Abb. 4.49; links).

Jede Änderung der Druckstufen führte außerdem zu einer Veränderung der Tropfen-
größen. So wurde das Spray beispielsweise bei weiterer Erhöhung des Flüssigkeits-
drucks p_l zunehmend gröber, was das Risiko eines inhomogenen Filmauftrags erhöht.
Abb. 4.49 (rechts) zeigt das Sprühprofil von drei gleichen Düsen (J850/Innen) mit Dü-
senabständen d_{nn} von 4 cm bzw. 6 cm zueinander. Dabei sei angemerkt, dass die
Überlappung der Düsen im Bereich zwischen den Düsen bei höheren Abständen zu-
einander häufig einen Bereich mit sichtbar weniger Masseauftrag ausbildete. Ursäch-
lich sind die starken Gasströme der Düsen, welche jeweils dem Gasstrom der benach-
barten Düse ausweichen und somit ein Durchmischen der Sprays zu einem homoge-
nen Gesamtspray erschweren. Das Sprühbild der überlappenden Düsen mit Düsen-
abständen von $d_{nn}=6$ cm bei Flüssig- bzw. Gasdrücken von $p_l=2,2$ bar und $p_g=1,8$ bar
war noch immer stark unregelmäßig. Die im Betrieb von nur einer Düse schwachen
Schwankungen waren in dieser Einstellung noch verstärkt. Mit einem Annähern der
Düsen auf $d_{nn}=4$ cm wurde eine Einstellung gefunden, welche im Bereich ± 4 cm ein
einheitliches Plateau aufweist. Eine Reduktion des Flüssigkeitsdrucks auf $p_l=1,5$ führte
zu einer Verschmälerung des Beschichtungsbereichs.

GRADIENTENPROBEN

Für die Membranherstellung wurde daher mit einem Düsenabstand von $d_{nn}=4$ cm, ei-
nem Düse/Support-Abstand von $d_{ns}=15$ cm und Flüssig- bzw. Gasdrücken von
 $p_l=2,2$ bar bzw. $p_g=1,8$ bar gearbeitet. Unter Verwendung von
PS_{83-b}-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹ wurden Proben mit einem Gradienten in der Abdampfzeit
hergestellt. Die Methode wurde im Kontext der Profilverwalzbeschichtung bereits erläutert
(vgl. 4.3.9).

Nach 3 s Abdampfzeit sind die Poren der gesprühten PS_{83-b}-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹-
Membran noch nicht vollständig entwickelt und verschlossen (Abb. 4.50). Mit zuneh-
mender Abdampfzeiten öffnen sich die Poren und weisen nach 7 s einen Durchmesser
von durchschnittlich 18 nm, zeigen ein Maximum mit 20 nm nach 11 s und schließen
sich anschließend wieder mit 18 nm nach 13 s. Die Porosität der Membran nach 11 s
Abdampfzeit beträgt 10,9 %.

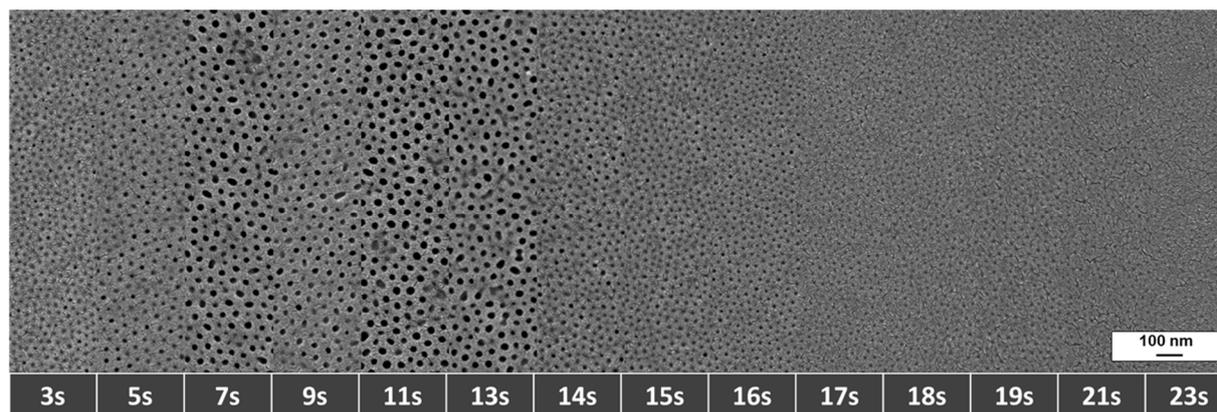


Abb. 4.50. REM-Aufnahmen einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1$ -Membran hergestellt mit drei überlappenden 2-Stoff-Flachstrahldüsen (J850/Innen), $p_g=1,8$ bar, $p_f=2,2$ bar, $d_{ns}=15$ cm, $d_{nn}=4$ cm, $v_s=7$ cm/s mit Abdampfzeiten zwischen 3-23 s entlang der Probe.

Die erhaltenen Membranflächen waren über weite Bereiche hinweg homogen und ohne Anzeichen eines unregelmäßigen Beschichtungsauftrags, im Gegensatz zu den Membranen, welche mit Airbrushpistole (4.4.4) bzw. 1-Stoff-Flachstrahldüsen (4.4.5) gezogen wurden.

Der Polymerverbrauch pro Flächeneinheit für eine solche Membran betrug 2 g/m^2 , bei einer angenommenen Breite des homogenen Bereichs der Membranen von 8 cm, wobei erhebliche Teile davon als Sprühnebeln verblasen bzw. jenseits des homogenen Bereichs aufgetragen wurden und daher nicht zur Membran gezählt wurden.

Permeanzmessungen an diesen Membranproben zeigten keine oder nur sehr geringe Flüsse $<5\text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$, was sich auch darin zeigte, dass die Membranproben selbst bei Befeuchten mit 2-Propanol keine sonst übliche leichte Graufärbung durch Eindringendes Lösemittel im beschichteten Bereich zeigten.

REM-Aufnahmen (Abb. 4.51) der $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}11\text{s}$ -Membran im Querschnitt mit offenen Poren an der Oberfläche zeigen eine gewünschte geringe BCP-Schichtdicke von nur $\sim 150\text{ nm}$ (Abb. 2.1), jedoch war diese Schicht hinter der porösen Oberfläche dicht, was ursächlich für die geringe Permeanz ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass wesentliche Teile des Lösemittels der Polymerlösung im Moment des Auftreffens auf den PAN-Support rasch in diesen eindringen, während die BCP-Ketten auf der Oberfläche zurückgehalten werden und diese dort verblocken. Die Ausbildung einer Schwammstruktur wird durch den schnellen Lösemittelentzug verhindert.

Im Profilwalzverfahren war dieses Phänomen so nicht zu beobachten. Hier wurde die Lösung kontinuierlich vor der Profilwalze platziert, so dass der PAN-Support vermutlich

kurz vor Passieren der Walze bereits genügend Lösemittel eingesaugt hatte und der ausgewalzte Nassfilm keine starken Strömungen hin zum PAN-Support mehr erfuhr. Die starken Gasströme der 2-Stoff-Flachstrahldüsen begünstigen zusätzlich oberseitig ein rasches Verdampfen von Lösemittel.

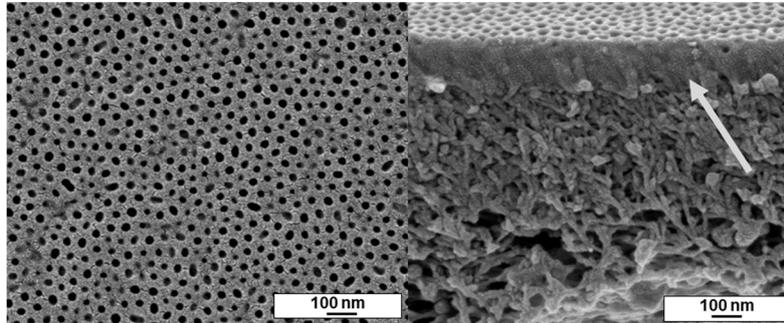


Abb. 4.51. REM-Aufnahmen der Oberfläche (links) einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1\text{-}11s$ -Membran, hergestellt mit drei überlappenden 2-Stoff-Flachstrahldüsen (J850/Innen) mit $p_g=1,8$ bar, $p_f=2,2$ bar, $d_{ns}=15$ cm, $d_{nn}=4$ cm, $v_s=7$ cm/s. Die Abdampfzeit beträgt $t_{ev}=11$ s. Im Querbruch (rechts) ist zu erkennen, dass die BCP-Schicht in der Unterstruktur dicht ist.

Ähnliche Ergebnisse zeigten sich auch an einer gesprühten $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1$ -Membran, welche mittels 2-Stoff-Flachstrahldüse (J1050/Innen) und den Einstellungen $p_f=1,5$ bar, $p_g=1,8$ bar, $d_{ns}=20$ cm, $d_{nn}=4$ cm, $v_s=3$ cm/s, $t_{ev}=3,8$ s, $T_M=22^\circ\text{C}$ hergestellt wurde (Abb. 4.52). Mit dem Ziel die Nassfilmdicke gegenüber der zuvor hergestellten Membran leicht zu erhöhen, wurde die J1050/Innen-Düse gewählt, welche bei 1,5 bar einen höheren Fluss als die J850/Innen bei 2,1 bar hatte. Außerdem wurde die Vorschubgeschwindigkeit von 7 cm/s auf 3 cm/s reduziert. Die visuelle Kontrolle bei Tageslicht zeigte einheitliche, glänzende Flächen. Auch unter UV-Licht erscheint die erhaltene Membran über weite Teile homogen (Abb. 4.52a), ebenso auf REM-Aufnahmen der Oberfläche (Abb. 4.52b). Die Poren an der Oberfläche waren zum Teil aufgrund der kurzen Abdampfzeit noch nicht vollständig entwickelt (Abb. 4.52d), jedoch war die Abdampfzeit bewusst kurz gewählt, um die Membran in das Fällbad zu fördern, bevor Lösemittel von der PAN-Stützmembran zu sehr aufgesaugt wurden. REM-Aufnahmen im Querbruch lassen eine etwas offenere Struktur der BCP-Schicht vermuten, wobei die Grenze zwischen PAN und BCP-Schicht nicht ganz eindeutig zu unterscheiden war (Abb. 4.52c). Permeanzmessungen an dieser Membran waren aufgrund einer Verblockung erneut nicht möglich. Auf TEM-Aufnahmen (Abb. 4.52e,f) ist eine dünne geschlossene Schicht am Übergang zwischen BCP-Schicht (oben) und PAN-Supportmembran (unten) zu erkennen, bei der vermutet wird, dass diese ursächlich für die geringen Permeanzen war.

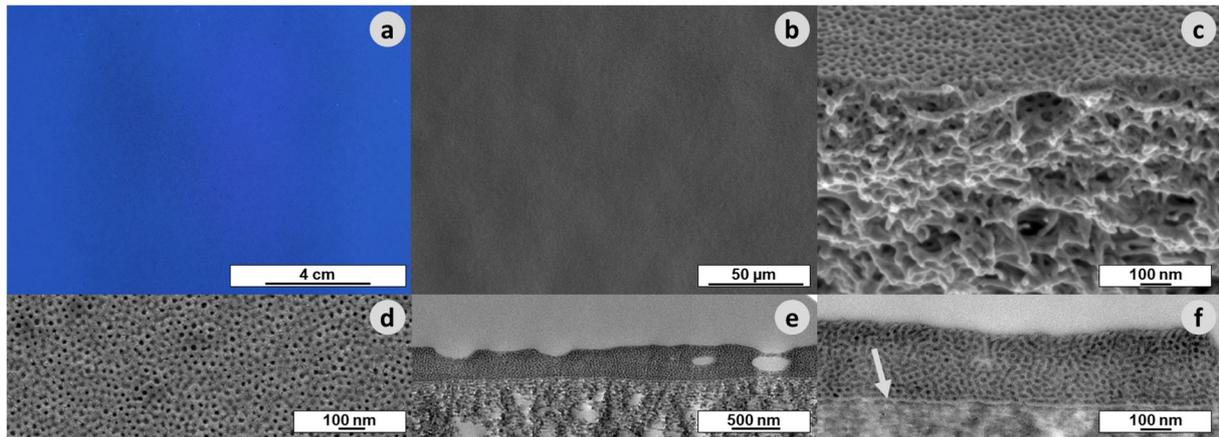


Abb. 4.52. Lichtbildaufnahme unter UV-Licht (a), REM-Aufnahmen der Oberfläche (b,d) und im Querschnitt (c) und TEM-Aufnahmen (e,f) einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1$ -Membran, welche mittels 2-Stoff-Flachstrahldüse (J1050/Innen) hergestellt wurde. Die Sprühparameter waren wie folgt: $p_l=1,5$ bar, $p_g=1,8$ bar, $d_{ns}=20$ cm, $d_{nn}=4$ cm, $v_s=3$ cm/s, $t_{ev}=3,8$ s, $T_M=22^\circ\text{C}$.

Eine Vorbehandlung der PAN-Supportmembran mit einer 5 Gew%igen Lösung Polyvinylalkohol ($M_w \sim 31.000$) als Füllstoff und erneuter Trocknung vor Beschichtung mit $PS\text{-}b\text{-}P4VP$ im Sprühverfahren konnte die Verblockung nicht vermeiden. Der Polyvinylalkohol sollte dazu nach BCP-Filmauftrag durch die Rückseite der PAN-Membran ausgespült werden. Doch auch nach mehreren Tagen Einlegen in Wasser, war kein Wasserfluss der Membranen messbar und die Membranen blieben dicht.

Durch ein noch deutlich feineres Spray, mit im Vergleich deutlich geringeren Masseflüssen, welches durch zwei Aerosol-Zerstäuber erzeugt wurde, konnten keine geschlossenen Filme in einem adäquaten Zeitfenster für die Herstellung von $PS\text{-}b\text{-}P4VP$ -Membranen im SNIPS-Verfahren generiert werden (siehe Anhang 8.1).

4.4.7 Zusammenfassung Sprühverfahren

Drei unterschiedliche Sprühtechniken wurden hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung von dünnen, isoporösen Blockcopolymerflachmembranen in einem höherskalierten Maßstab untersucht. Dazu wurden, eine Airbrushpistole, industrielle 1-Stoff Flachstrahldüsen und 2-Stoff Flachstrahldüsen in eine Ziehmaschine, die einen kontinuierlich endlosbetrieb erlaubt, integriert. Zusätzlich wurde das Sprühmuster von Proben, die mit Hilfe eines Aerosolzerstäubers aus dem medizinischen Bereich hergestellt wurden, untersucht.

Dabei wurden 1 Gew%ige Lösungen niedriger Viskosität von PS-*b*-P4VP in 1,4-Dioxan verwendet, welche gut zerstäubt werden konnten. Als Support diente eine PAN-Membran.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Airbrush

Eine Airbrushpistole konnte in eine Ziehmaschine, die einen potentiellen Endlosbetrieb im Rolle-zu-Rolle-Verfahren ermöglicht, integriert werden. Die Breite des streifenförmigen, geschlossenen, gesprühten Films war auf ca. 2 cm limitiert und ging darüber hinaus in einen diffusen, matten Randbereich über. Die Permeanz der schmalen, streifenförmigen Membranen im mittleren Bereich lag bei $\sim 40 \text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$. Dieser Bereich zeigte Domänen von isoporösen Flächen, jedoch auch solche mit geschlossenen oder uneinheitlichen Poren. Der matt erscheinende Randbereich zeigte hingegen amorphe BCP-Strukturen.

1-Stoff-Flachstrahldüsen:

Unterschiedliche 1-Stoff-Flachstrahldüsen wurden untersucht, um ihre Eignung für einen homogenen, dünnen Filmauftrag von BCP-Sprühlösungen zu überprüfen und den Nassfilm nach angemessener Abdampfzeit in einem SNIPS-Prozess in einem wässrigen Fällbad zur Membran zu fixieren. Die Düsen konnten erfolgreich in eine Ziehanlage für einen möglichen Endlosbetrieb im Rolle-zu-Rolle-Verfahren integriert werden. Durch den Bau eines sogenannten Patternators, war es möglich das Masseverteilungsprofil der Sprühdüsen entlang ihrer Auftragsachsen zu charakterisieren. Diese zeigten sich bei allen Düsen in einem schmalen Bereich unterhalb der Düse auf ähnlichem hohem Niveau, fielen darüber hinaus jedoch stark ab.

Die mit 1-Stoff-Flachstrahldüsen hergestellten Membranen zeigten unter UV-Licht eine ungenügende Homogenität über die gesamte Auftragsbreite hinweg. Die Masseflüsse waren insgesamt zu hoch und die Masseverteilung innerhalb der Sprays war nicht hinreichend gleich verteilt. Durch eine gepulste Betriebsweise konnte der Massefluss gezielt reduziert werden, jedoch war in diesen Fällen schnell keine ausreichende Tropfenüberlappung und Zerfließen der groben Tropfen mehr gegeben, während bei höherem Masseauftrag durch dickere Nassfilme die Filmhomogenität zwar gesteigert war, im größten, mittigen Bereich aber amorphe Strukturen die Membranoberfläche prägten

und nur ein schmaler Randbereich von 1-2 cm eine isoporöse Oberflächenmorphologie mit niedrigen Permeanzen zwischen $0\text{-}50\text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$.

2-Stoff Flachstrahldüsen

Mit 2-Stoff-Flachstrahldüsen konnten flächige, dünne BCP-Flachmembranen mit Schichtdicken im Bereich von 150 nm hergestellt werden. Die hergestellten Membranen waren über weite Bereiche homogen und wiesen eine isoporöse Oberflächenstruktur auf.

Durch Vergleich unterschiedlicher Abdampfzeiten wurde eine optimale Porenstruktur der $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88\text{k}}$ -Membranen in diesem Verfahren zwischen 9-13 s ermittelt. Jedoch waren die Membranen nahezu dicht und zeigten keine oder nur sehr niedrige Wasserflüsse. Die BCP-Schicht scheint am Übergang zur PAN-Supportmembran eine Barriere zu bilden.

4.5 Tauchbeschichtung (engl. *dip coating*) reverse

In einem einfachen beidseitigem Dip-Coating-Verfahren, wird das Substrat aus einer Beschichtungslösung herausgezogen und die Filmdicke über die Zuggeschwindigkeit eingestellt. Soll die Beschichtung lediglich einseitig erfolgen, wird der Support über Umlenkrollen an ein Bad mit Beschichtungslösung herantransportiert und berührt dieses an einem Punkt an der Oberfläche (vgl. Abb. 4.53a).

Es sei angemerkt, dass den Profilwalzversuchen zunächst erste einfache Versuche mit einem klassischen Dip-Coating-Verfahren im Labormaßstab vorangestellt waren. Dafür wurde eine PAN-Supportmembran über vier Umlenkrollen in einer rautenförmigen Transportrollenanordnung während einer Umdrehung mit der Beschichtungslösung in Kontakt gebracht. Dabei war jedoch kein kontinuierlicher Betrieb, sondern nur eine Umdrehung möglich und die Überführung in ein Fällbad musste manuell erfolgen. Ein gleichmäßiges Eintauchen der oben schwimmenden Membranprobe war manuell nicht möglich und so waren erste Versuche auch im Labormaßstab nicht mit einer hinreichenden Konstanz durchführbar. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiterverfolgt. Im Dip-Coating-Verfahren für die BCP-Flachmembranherstellung sind zwei technische Schwierigkeiten gegeben:

- 1) Der zu beschichtende Support wird mittels einer Umlenkrolle entlang eines Bades mit Beschichtungslösung geführt und darf die Oberfläche nur leicht

berühren. Nicht jedoch darf er vollständig in das Bad eintauchen, da ansonsten Beschichtungslösung hinter den Support fließen und die Rückseite durchtränken würde. Weiterhin muss ein Meniskusabriss durch einen zu groß werdenden Abstand vermieden werden und die Füllhöhe im Bad mit Polymerbeschichtungslösung muss exakt gehalten werden.

- 2) Der Transport vom Dip-Coating-Bad zum Fällbad muss in einem schneckenartigen Aufbau der Anlage erfolgen, da die nötigen Umlenkrollen, bei einem Wechsel der Umdrehungsrichtung, ansonsten den noch feuchten BCP-Film zerstören bzw. stark beeinflussen würde. Für kurze Abdampfzeiten müssten hierzu außerdem enge Radien gefahren werden oder aber für ein schonenderes Umlenken dickere, größere Umlenkrollen unter Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit genutzt werden.

Eine im Hause befindliche große Anlage erfüllte zwar prinzipiell die Erfordernisse, jedoch beträgt die Umlaufstrecke des Schneckendesigns bereits mehrere Meter, so dass unter hohem Materialverbrauch, das Erreichen des Fällbades selbst bei maximaler Ziehgeschwindigkeit nur nach >60 s erfolgen konnte, was sich für den SNIPS-Prozess häufig als zu hoch erweist (Abb. 4.53a).

Mit dem Wunsch, eine vorhandene Ziehanlage im Labormaßstab (3.4.1) für ein Dip-Coating-Verfahren auf einfachem Wege umzurüsten, wurde eine alternative Beschichtungstechnik mittels der in Abb. 4.53b Anlagenmodifikation erzielt, die im Folgenden als Dip-Coating-Reverse-Verfahren bezeichnet werden soll.

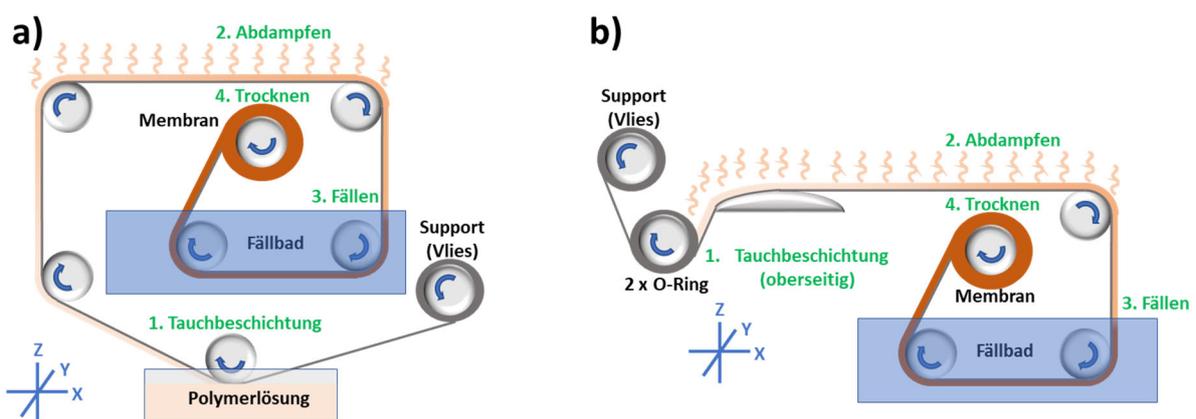


Abb. 4.53. Schematischer Aufbau einer Membranziehmaschine für Dip-Coating-Beschichtungen (a) und Dip-Coating-Reverse-Beschichtungen (b) mit einem Fällbad. Die Abdampfstrecke ist im Fall (a) durch den notwendigen schneckenartigen Aufbau länger als im Fall (b). Anordnung b) konnte durch einfache Modifikation in die vorhandene Membranziehmaschine im Labormaßstab implementiert werden.

Die zuvor genannten Schwierigkeiten konnten dabei umgangen werden, indem eine tiefer liegende Umlenkrolle vor dem Fällbad mit zwei O-Ringen im Abstand von ca.

15 cm bespannt wurde (Abb. 4.54). Die niederviskose $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-}DOX_{100}^1$ Polymerlösung wurde zwischen die Beiden O-Ringe gefüllt und von diesen am seitlichen Auslaufen gehindert.

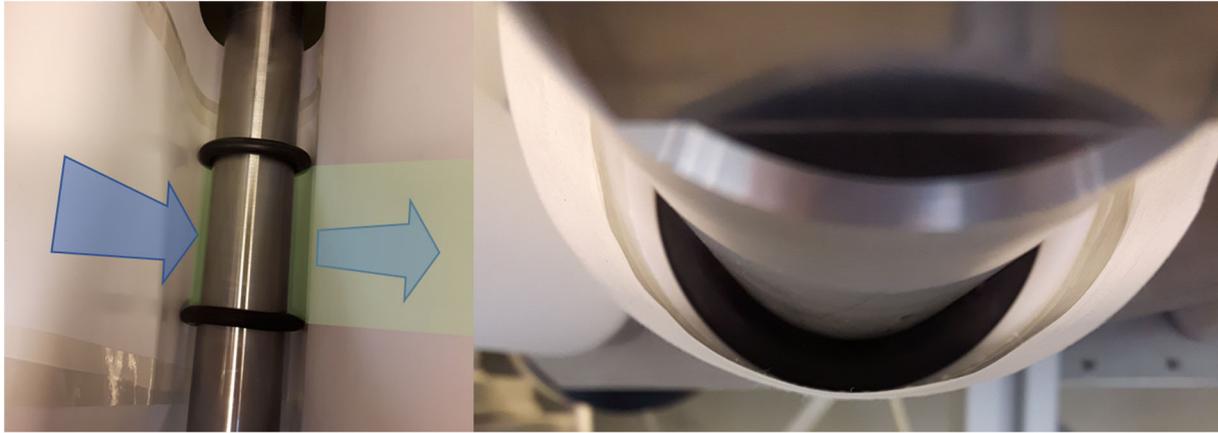


Abb. 4.54. Dip-Coating reverse-Verfahren. Der Support wird über eine mit zwei O-Ringen bespannte Umlenkrolle geführt. Die Beschichtungslösung befindet sich dabei auf der Supportvorderseite zwischen den O-Ringen und wird zugleich durch diese am Auslaufen gehindert. Der bewegte Support nimmt einen Teil der Beschichtungslösung mit. Eine ungewollte Beschichtung der Rückseite ist somit ausgeschlossen.

Die PAN-Supportmembran wurde dabei gleichmäßig über die O-Ringe transportiert und zeigte dabei keine Anzeichen von Deformation. Mit Anlegen einer Ziehgeschwindigkeit $v=1,5$ cm/s, wurde ein äußerst homogener Film aufgetragen und innerhalb von 52 s Abdampfzeit in das Fällbad überführt. Die makroskopisch-visuelle Sichtung der erhaltenen Membran zeigte keinerlei Unregelmäßigkeiten der $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}$ -Schicht. REM-Aufnahmen bestätigen auch auf mikroskopischer Skala eine präzise Filmhomogenität (Abb. 4.55).

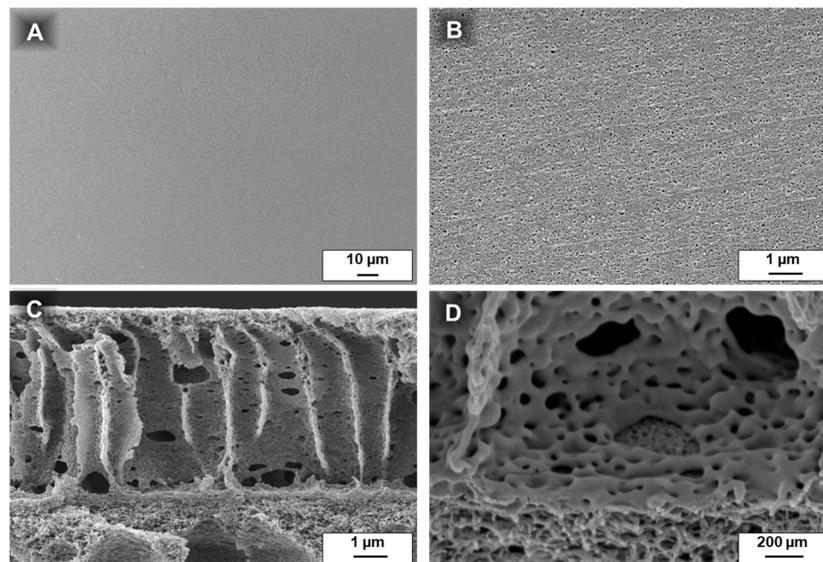


Abb. 4.55. REM-Aufnahmen einer im DIP-Coating-reverse hergestellten $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1\text{-}52s$ -Membran in der Draufsicht (A, B) und im Querbruch (C), sowie gewinkelt am Übergang vom BCP zur PAN-Supportmembran (D). Die Ziehgeschwindigkeit betrug 1,5 cm/s.

Die Dicke der BCP-Schicht beträgt etwa 5 μm mit einem integral-asymmetrischem Aufbau, wobei nach etwa 400 nm unterhalb der Oberfläche starke Kavernenbildung bis zur PAN-Supportmembran hin einsetzt. Am Kavernenboden bzw. Übergang zur PAN-Supportmembran, zeigt sich eine teilweise Bedeckung mit BCP. Es ist in diesem Bereich von einem Widerstand auszugehen, jedoch ist dieser Übergang auch von zahlreichen offenen Stellen geprägt, welche in der Summe als ausreichend eingeschätzt wird, um einen hohen Gesamtfluss der Membran zu erzielen. Die Reinstwasserpermeanz der Membran beträgt anfänglich $\frac{22^\circ\text{C}}{1\text{bar}}P_{20}^{10}=610\text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ und stabilisiert sich nach 60 min auf $\frac{22^\circ\text{C}}{1\text{bar}}P_{70}^{60}=517\text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$. Auch an dieser Membran konnte der zuvor diskutierte Permeanzabfall zu Messbeginn (4.3.12) beobachtet werden (Abb. 4.56).

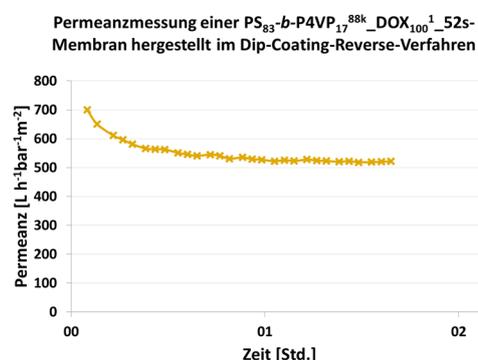


Abb. 4.56. Permeanzmessung einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1\text{-}52s$ -Membran im Dip-Coating-Reverse-Verfahren.

Die Oberflächenmorphologie dieser Membran zeigte noch nicht die sonst typische hexagonale Anordnung von Poren und auch die Porengrößen waren im Bereich $<100\text{ nm}$

wenig einheitlich. Die Nassfilmdicke erschien im Dip-Coating-Reverse-Verfahren relativ dick verglichen mit Nassfilmen aus dem Profilwalzverfahren oder Sprühverfahren mit 2-Stoff-Flachstrahldüsen. Dies spiegelt sich auch in einer notwendig höheren Abdampfzeit wider. Ein Verkürzen der Abdampfzeit auf 45 s führte bereits zu makroskopischen Defektstellen, in Form eines matten, amorphen Bereichs auf der PAN-Supportmembran mit nur lose gebundenem $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88\text{k}}$.

Eine Steuerung der Nassfilmdicke ist im Dip-Coating-Reverse-Verfahren in Grenzen über Variation der Zuggeschwindigkeit möglich. Die Zuggeschwindigkeit mit 1,5 cm/s war bereits gering und eine Verlängerung der Wegstrecke aufgrund der Dimensionen der Ziehmaschine nicht möglich.

4.5.1 Zusammenfassung Dip-Coating Reverse

Mit dem hier vorgestellten Dip-Coating-Reverse-Verfahren konnte auf einfache Weise eine einseitige Tauchbeschichtung realisiert werden, ohne die Supportmembran dazu kopfüber mit einem Beschichtungslösungsbad in Kontakt bringen zu müssen. Der Weitertransport musste somit nicht in einem schneckenförmigen Anlagendesign erfolgen, so dass dieses Konzept eine flexible Anpassung an einer bestehenden Ziehanlage erlaubte und direkt für diese Art der Beschichtung genutzt werden konnte. Dazu wurde eine Umlenkrolle mittels zweier O-Ringe modifiziert, so dass die Beschichtungslösung nun oberseitig und ohne Auslaufen auf die Supportmembran appliziert werden konnte bei kurzen Laufwegen bis zum Fällbad. Ein weiterer Vorteil gegenüber einer Beschichtung kopfüber durch Berühren einer Beschichtungslösung ist, dass es bei dieser Methode nicht zu einem Abriss des Meniskus bzw. zu einer versehentlichen Beschichtung der Rückseite kommen kann. Die im Dip-Coating-Reverse-Verfahren erhaltenen $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88\text{k}}\text{-DOX}_{100}^1$ -Membranen wurden mit einer Breite von 10 cm in einer Endlosbetriebsweise gefertigt und zeigten eine BCP-Schichtdicke von 5 μm mit einer stabilen Permeanz von $\sim 500 \text{ Lh}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{m}^{-2}$ nach 60 min und hohe Filmhomogenität. Eine Variation der Abdampfzeit und Nassfilmdicke war jedoch aufgrund der Gerätedimensionen limitiert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die intrinsische Fähigkeit zur Selbstorganisation von maßgeschneiderten Blockcopolymeren ermöglicht die Herstellung von Membranen mit einer hochgeordneten, isoporösen Oberflächenmorphologie, die hochselektive Stoffabtrennungen, bei hohen Flussraten ermöglichen. Dem enormen Potential dieser Membranklasse steht meist eine geringe Verfügbarkeit der spezifischen Blockcopolymere entgegen, wodurch der Wunsch nach einer deutlichen Reduktion der Einsatzmengen im Sinne einer nachhaltigen Fertigung besteht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die unterschiedliche Auftragsverfahren Profilwalzen, Sprühen und ein dip-coating-ähnliches Verfahren auf ihre Eignung zur Herstellung von großflächigen BCP-Flachmembranen im SNIPS-Verfahren mit einer deutlich reduzierten Schichtdicke hin untersucht, um eine Reduktion der BCP-Einsatzmenge zu erzielen.

Nach Charakterisierung unterschiedlicher Supportmembranen wurde eine PAN-Membran als die geeignetste ausgewählt und verwendet. Dabei wurden stark verdünnte Lösungen von PS-*b*-P4VP in 1,4-Dioxan mit einer Konzentration von 1 Gew% verwendet.

Durch ein Profilwalzverfahren konnte die Schichtdicke von PS-*b*-P4VP-Membranen auf <4 µm reduziert werden. Der Polymereinsatz pro Flächeneinheit wurde dabei gegenüber Membranen, die in einem Spaltrakelverfahren hergestellt wurden, um 95 % reduziert. Die Membranen zeigen eine gute Filmhomogenität mit isoporöser Porenstruktur innerhalb des Beschichtungsbereichs von 15-20 cm Breite und beliebiger Länge im Rolle-zu-Rolle-Verfahren. Ins Innere weisen die Membranen eine offene, schwammartige Unterstruktur auf. Auf diese Weise hergestellte PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k}-Membranen zeigten eine scharfe Molekulargewichtstrenngrenze in Rückhaltemessungen mit Polyethylenglykolen unterschiedlichen Molekulargewichts und im Vergleich zur PAN-Supportmembran. Die mittlere Porengröße wurde anhand von REM-Aufnahmen und mit einem Liquid/Liquid-Porosimeter (LLP) ermittelt und die Ergebnisse diskutiert. Die Stabilität der Membranen wurde in Druckbelastungstests mit bis zu 5 bar Transmembrandruck und in Biegetests bestätigt. Ebenso konnte an den Membranen pH-abhängige Schaltbarkeit in Permeanzmessungen nachgewiesen werden. Weiterhin wurde eine Methode vorgestellt, welche anhand eines Gradienten in der Abdampfzeit entlang einer Probe eine Evaluierung des Einflusses unterschiedlicher Abdampfzeiten

auf die Membranbildung im SNIPS-Verfahren zulässt. Der Einfluss auf die Membranbildung durch Zusatz geringer Konzentrationen Magnesiumacetats bzw. α -Cyclodextrins auf die Porenstruktur wurde anhand einer PS_{81.2}-*b*-P4VP_{19.8}^{150k}-Membran diskutiert, ebenso ein Wechsel des Lösemittels auf die Lösemittelsysteme DOX₈₀THF₂₀ bzw. DOX₈₀THF₁₅DMF₅. Die Membranen wurden weiterhin in Permeanzmessungen charakterisiert, ebenso das Phänomen von dabei zu beobachtenden Abnahmen im zeitlichen Messverlauf.

Des Weiteren wurden drei unterschiedliche Sprühverfahren als BCP-Membranbeschichtungsverfahren diskutiert – eine Airbrushpistole, industrielle 1-Stoff-Flachstrahldüsen und 2-Stoff-Flachstrahldüsen.

Mit einer Airbrushpistole konnten schmale, streifenförmige Membranen auf dem bewegten Support hergestellt werden, wobei die Breite auf ~2 cm begrenzt war und der mittige, geschlossene Bereich inhomogene, isoporöse, teils auch geschlossene Poren bei niedrigen Permeanzen von ~40 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻² zeigte.

Zur Herstellung größerer Membranflächen wurden industrielle 1-Stoff- und 2-Stoff-Flachstrahldüsen untersucht. Eine Charakterisierung des Masseverteilungsprofils erfolgte mit einem eigens dafür gebauten Patternator. Nach Ermittlung geeigneter Sprühparameter konnte der Massefluss durch einen gepulsten Betrieb reduziert werden. Unter UV-Licht waren die erhaltenen Membranen über die Fläche betrachtet stark inhomogen und zeigten amorphe BCP-Strukturen oder die groben Tropfen bildeten keinen geschlossenen Film. Eine typische isoporöse Oberfläche wurde vor allem im schmalen Randbereich beobachtet, jedoch zeigte dieser Bereich nur geringe, uneinheitliche Permeanzen zwischen 0-50 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻².

Durch ein neues Dip-Coating-Reverse-Verfahren wurde eine oberseitige Beschichtung der PAN-Supportmembran ermöglicht, ohne diese dazu kopfüber und mit längeren Laufwegen entlang eines Beschichtungsbades fahren zu müssen. Die hergestellten 10 cm breiten PS-*b*-P4VP-Membranen waren vollständig homogen. Die Schichtdicke lag im Bereich 5 μ m bei hoher Permeanz von ~500 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻².

Ausblick:

Insbesondere beim Sprühen zeigte sich der Übergang von BCP-Film zur PAN-Supportmembran anfällig für ein Verblocken. Künftige Arbeiten könnten z.B. über geeignete, später entfernbare Füllmaterialien versuchen diese Eigenschaften zu verbessern.

Eine Steigerung der Viskositäten könnte ebenfalls hilfreich sein, jedoch wird die Tropfenbildung mit steigender Viskosität erschwert.

Profilwalzverfahren zeigten bereits gute Filmhomogenität. In Analogie zu Offset-Druckverfahren könnte der Filmübertrag über ein System aus mehreren Rollen zusätzlich noch eine gezielte Erhöhung der Viskosität vor Übertrag auf die Supportmembran ermöglichen, wodurch das Phänomen der Verblockung am Übergang zur PAN-Supportmembran womöglich reduziert werden könnte.

Im Dip-Coating-Reverse Verfahren könnte der Bau einer Anlage mit verlängerten Laufwegen durch Erhöhen der Abdampfzeiten eine Verbesserung der Porenmorphologie bewirken.

6 Abstract

The intrinsic property of self-assembly of tailor-made block copolymers enables the production of membranes with a highly ordered, isoporous surface morphology, which allow for highly selective separations at high flux rates. The realisation of the tremendous potential of this membrane class is usually hampered by a low availability of the specific block copolymers, resulting in the desire for a significant reduction of the used quantities in terms of sustainable manufacturing.

Within the scope of this work, the different application methods profile roller coating, spray coating and a dip-coating-like process were investigated with regard to their suitability for the production of large-area BCP flat sheet membranes employing the SNIPS process with a significantly reduced layer thickness aiming at a reduction of the used quantity of BCP.

After characterizing different support membranes, a PAN membrane was selected as the most suitable and used. Highly diluted solutions of PS-*b*-P4VP in 1,4-dioxane at a concentration of 1 wt% were used.

A profile roller coating process was used to reduce the layer thickness of PS-*b*-P4VP membranes to $<4 \mu\text{m}$. The polymer consumption per unit area was reduced by 95 % compared to membranes produced by doctor-blade-casting. The membranes show good film homogeneity with an isoporous top layer within the coating area of 15-20 cm width and variable lengths in the roll-to-roll process. The membranes exhibit an open, sponge-like substructure. PS₈₃-*b*-P4VP₁₇^{88k} membranes prepared in this way showed a sharp molecular weight cutoff (MWCO) in retention measurements with polyethylene glycols of different molecular weights compared to the PAN support membrane. The average pore size was determined using SEM images and a liquid/liquid porosimeter (LLP), and the results were discussed. The stability of the membranes was confirmed in pressure tests with up to 5 bar transmembrane pressure and in bending tests. Likewise, pH-dependent switchability could be demonstrated on the membranes in permeance measurements. Furthermore, a method was presented which allows evaluation of the influence of different evaporation times on membrane formation in the SNIPS process on the basis of a gradient in the evaporation time along a sample. The influence on membrane formation of adding low concentrations of magnesium acetate or α -cyclodextrin was discussed using a PS_{81.2}-*b*-P4VP_{19.8}^{150k} membrane, as was chang-

ing the solvent to the DOX₈₀THF₂₀ or DOX₈₀THF₁₅DMF₅ solvent systems. The membranes were further characterized permeance measurements. Specifically considered was the decrease of measured permeance with time.

Furthermore, three different spraying methods were discussed as BCP-membrane coating methods - an airbrush gun, industrial 1-fluid nozzles and 2-fluid nozzles with a flat fan spray.

An airbrush gun was used to produce small membrane stripes on the moving support, with a width limited to ~2 cm. The central area shows inhomogeneous, isoporous, and sometimes closed pores at low permeances of ~40 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻².

Industrial 1-fluid nozzles and 2-fluid nozzles with a flat fan spray were investigated to produce larger membrane areas. A characterization of the mass distribution profile was performed using a custom-built patternator. After determination of suitable spray parameters, the mass flow could be reduced by pulsed operation mode. Under UV-light, the obtained membranes were highly inhomogeneous over the surface and showed amorphous BCP structures or the coarse droplets did not form a closed film. A typical isoporous surface was observed mainly in the narrow edge region, but this region showed only low permeances between 0-50 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻².

A new dip-coating reverse process made it possible to coat the top of the PAN support membrane without having to run it upside down and along a coating bath for long distances. The 10 cm wide PS-*b*-P4VP membranes produced were completely homogeneous. The coating thickness was in the range of 5 μm with high permeances of ~500 Lh⁻¹bar⁻¹m⁻².

Outlook:

Especially during spraying, the transition from the BCP film to the PAN support membrane was found to be prone to blocking. Future work could try to avoid blocking, e.g., via suitable filler materials that can be removed later. Increasing viscosities could also be helpful, but droplet formation becomes more difficult with increasing viscosity.

Profile rolling processes have already shown good film homogeneity. In analogy to offset printing processes, film transfer via a system of several rolls could additionally allow a targeted increase in viscosity before transfer to the support membrane, with a chance of reducing the phenomenon of blocking at the transition to the PAN support membrane.

The construction of a membrane casting device with extended running paths in a dip-coating-reverse process, resulting in longer evaporation times could help to improve the pore morphology of membranes.

7 Literaturverzeichnis

1. Bucher, T.; Filiz, V.; Abetz, C.; Abetz, V., Formation of Thin, Isoporous Block Copolymer Membranes by an Upscalable Profile Roller Coating Process-A Promising Way to Save Block Copolymer. *Membranes (Basel)* 2018, 8 (3).
2. Bucher, T.; Clodt, J. I.; Abetz, C.; Bajer, B.; Filiz, V., Spraying of Ultrathin Isoporous Block Copolymer Membranes-A Story about Challenges and Limitations. *Membranes (Basel)* 2020, 10 (12).
3. Bucher, T.; Clodt, J. I.; Grabowski, A.; Hein, M.; Filiz, V., Colour-Value Based Method for Polydopamine Coating-Stability Characterization on Polyethersulfone Membranes. *Membranes (Basel)* 2017, 7 (4).
4. *World Population Prospects: The 2019 Revision*; United Nations; Department of Economic and Social Affairs; Population Division: 2019.
5. BP *BP Statistical Review of World Energy*; 2019.
6. Bitcoin Energy Consumption Index. <https://digiconomist.net/bitcoin-energy-consumption> (accessed 03.03.2021).
7. IPCC *IPCC-Global Warming of 1.5 °C*; 2018.
8. Sartorius, C., *Dezentrale Wasseraufbereitung und Regenwassermanagement* 2007.
9. Melin, T.; Rautenbach, R., *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer Berlin Heidelberg: 2007.
10. Ciardelli, G.; Corsi, L.; Marcucci, M., Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resources, Conservation and Recycling* 2001, 31 (2), 189-197.
11. Takht Ravanchi, M.; Kaghazchi, T.; Kargari, A., Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination* 2009, 235 (1-3), 199-244.
12. Watkins, R. H.; Wurgler, S. J.; Maliekkal, S.; Karoor, S.; Smith, K., Systems and methods for performing hemodialysis *US9757504B2* 2017.
13. Davies, M. L.; Hamilton, C. J.; Murphy, S. M.; Tighe, B. J., Polymer membranes in clinical sensor applications. *Biomaterials* 1992, 13 (14), 971-978.
14. Echavarría, A. P.; Torras, C.; Pagán, J.; Ibarz, A., Fruit Juice Processing and Membrane Technology Application. *Food Engineering Reviews* 2011, 3 (3-4), 136-158.

15. Girard, B.; Fukumoto, L. R., Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. *Crit Rev Biotechnol* 2000, 20 (2), 109-75.
16. Lemma, S. M.; Esposito, A.; Mason, M.; Brusetti, L.; Cesco, S.; Scampicchio, M., Removal of bacteria and yeast in water and beer by nylon nanofibrous membranes. *Journal of Food Engineering* 2015, 157, 1-6.
17. Herb, M.; Munz, S.; Oechsle, U.; Schoop, M., *US20160152932A1* 2016.
18. El Rayess, Y.; Albasi, C.; Bacchin, P.; Taillandier, P.; Raynal, J.; Mietton-Peuchot, M.; Devatine, A., Cross-flow microfiltration applied to oenology: A review. *Journal of Membrane Science* 2011, 382 (1-2), 1-19.
19. El Rayess, Y.; Mietton-Peuchot, M., Membrane Technologies in Wine Industry: An Overview. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2016, 56 (12), 2005-20.
20. Markets, M. a. *Membrane Filtration Market by Type (RO, MF, UF, NF)*; 2019.
21. Apel, P., Track etching technique in membrane technology. *Radiation Measurements* 2001, 34 (1-6), 559-566.
22. Tomicki, F.; Krix, D.; Nienhaus, H.; Ulbricht, M., Stimuli-responsive track-etched membranes via surface-initiated controlled radical polymerization: Influence of grafting density and pore size. *Journal of Membrane Science* 2011, 377 (1-2), 124-133.
23. Lee, W.; Park, S. J., Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical reviews* 2014, 114 (15), 7487-556.
24. Müller, A. J.; Balsamo, V.; Arnal, M. L.; Abetz, V., *Block Copolymers II*. Springer Verlag: 2005.
25. Abetz, V., Isoporous block copolymer membranes. *Macromolecular rapid communications* 2015, 36 (1), 10-22.
26. Radjabian, M.; Abetz, V., Advanced porous polymer membranes from self-assembling block copolymers. *Progress in Polymer Science* 2020, 102, 101219.
27. Radjabian, M.; Abetz, V., Tailored Pore Sizes in Integral Asymmetric Membranes Formed by Blends of Block Copolymers. *Advanced Materials* 2014, n/a-n/a.
28. Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E., *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*. Wiley-VCH: 2009.
29. Peinemann, K. V.; Abetz, V.; Simon, P. F., Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nature materials* 2007, 6 (12), 992-6.

30. Melin, T.; Rautenbach, R., *Membranverfahren*. 2 ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2004; p 541.
31. Koros, W. J.; Ma, Y. H.; Shimidzu, T., Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendation 1996). *Journal of Membrane Science* 1996, *120* (2), 149-159.
32. Cheryan, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Taylor & Francis: 1998.
33. Christen, P.; Jaussi, R., *Biochemie: Eine Einführung Mit 40 Lerneinheiten*. Springer London: 2007.
34. Ohlrogge, K., *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. Wiley-VCH: 2006.
35. Mulder, J., *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer Netherlands: 1996.
36. Hashisho, J.; El-Fadel, M.; Al-Hindi, M.; Salam, D.; Alameddine, I., Hollow fiber vs. flat sheet MBR for the treatment of high strength stabilized landfill leachate. *Waste Manag* 2016, *55*, 249-56.
37. Eckehard Walitza; Norbert Stroh; Brunner, H., Synthetische Membranen. *CHemie Labor und Biotechnik* 2002.
38. Crittenden, J. C.; Trussell, R. R.; Hand, D. W.; Howe, K. J.; Tchobanoglous, G., *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. Wiley New Jersey: 2012.
39. Grunig, L.; Handge, U. A.; Koll, J.; Gronwald, O.; Weber, M.; Hankiewicz, B.; Scharnagl, N.; Abetz, V., Hydrophilic Dual Layer Hollow Fiber Membranes for Ultrafiltration. *Membranes (Basel)* 2020, *10* (7).
40. Wiese, M.; Nir, O.; Wypysek, D.; Pokern, L.; Wessling, M., Fouling minimization at membranes having a 3D surface topology with microgels as soft model colloids. *Journal of Membrane Science* 2019, *569*, 7-16.
41. Chang, Y.-R.; Lee, Y.-J.; Lee, D.-J., Membrane fouling during water or wastewater treatments: Current research updated. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2019, *94*, 88-96.
42. Drioli, E.; Quist-Jensen, C. A.; Giorno, L., Molecular Weight Cutoff. In *Encyclopedia of Membranes*, Drioli, E.; Giorno, L., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015; pp 1-2.

43. Cho, J.; Amy, G.; Pellegrino, J., Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. *Journal of Membrane Science* 2000, *164* (1-2), 89-110.
44. Abetz, V.; Simon, P. F. W., Phase Behaviour and Morphologies of Block Copolymers. In *Block Copolymers I*, Abetz, V., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2005; pp 125-212.
45. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R., Polymerization initiated by electron transfer to monomer . A new method of formation of block copolymers. *Journal of the American Chemical Society* 1956, *78* (11), 2656-2657.
46. Flory, P. J., *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press: 1953.
47. Strobl, G. R.; Strobl, G. R., *The physics of polymers*. Springer: 1997; Vol. 2.
48. Bates, F. S., Polymer-polymer phase behavior. *Science* 1991, *251* (4996), 898-905.
49. Matsen, M. W.; Bates, F. S., Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *The Journal of Chemical Physics* 1997, *106* (6), 2436-2448.
50. ten Brinke, G., Phase segregation/polymer blends/microphase separation. 2012.
51. Leibler, L., Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* 1980, *13* (6), 1602-1617.
52. Matsen, M. W.; Bates, F. S., Unifying weak-and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* 1996, *29* (4), 1091-1098.
53. Almdal, K.; Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Wignall, G. D.; Fredrickson, G. H., Gaussian-to stretched-coil transition in block copolymer melts. *Physical Review Letters* 1990, *65* (9), 1112.
54. Meier, D. J. In *Theory of block copolymers. I. Domain formation in A-B block copolymers*, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, Wiley Online Library: 1969; pp 81-98.
55. Helfand, E.; Wasserman, Z., Block copolymer theory. 5. Spherical domains. *Macromolecules* 1978, *11* (5), 960-966.
56. Helfand, E., Block copolymer theory. III. Statistical mechanics of the microdomain structure. *Macromolecules* 1975, *8* (4), 552-556.
57. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. *Annu Rev Phys Chem* 1990, *41* (1), 525-57.

58. Semenov, A. N., Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* 1985, 88 (4), 1242-1256.
59. Wang, D.-M.; Lai, J.-Y., Recent advances in preparation and morphology control of polymeric membranes formed by nonsolvent induced phase separation. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2013, 2 (2), 229-237.
60. S. Loeb, S. S., Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *Advances in Chemistry* 1963, Vol. 38.
61. Robertson, B. C.; Zydney, A. L., Protein adsorption in asymmetric ultrafiltration membranes with highly constricted pores. *Journal of Colloid and Interface Science* 1990, 134 (2), 563-575.
62. Castro, A. J. Methods for making microporous products. 1976.
63. Cui, Z.; Hassankiadeh, N. T.; Lee, S. Y.; Lee, J. M.; Woo, K. T.; Sanguineti, A.; Arcella, V.; Lee, Y. M.; Drioli, E., Poly(vinylidene fluoride) membrane preparation with an environmental diluent via thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science* 2013, 444, 223-236.
64. Matsuyama, H.; Yuasa, M.; Kitamura, Y.; Teramoto, M.; Lloyd, D. R., Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science* 2000, 179 (1-2), 91-100.
65. Hopp-Hirschler, M., Modeling of porous polymer membrane formation. 2017.
66. Reuvers, A. J.; van den Berg, J. W. A.; Smolders, C. A., Formation of membranes by means of immersion precipitation. *Journal of Membrane Science* 1987, 34 (1), 45-65.
67. Smolders, C. A.; Reuvers, A. J.; Boom, R. M.; Wienk, I. M., Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. *Journal of Membrane Science* 1992, 73 (2-3), 259-275.
68. Peinemann, K. V.; Nunes, S. P.; Ohlrogge, K.; Ebert, K., *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. Wiley-VCH: 2006; Vol. 1, p 1-21.
69. Hahn, J.; Filiz, V.; Rangou, S.; Lademann, B.; Buhr, K.; Clodt, J. I.; Jung, A.; Abetz, C.; Abetz, V., PtBS-b-P4VP and PTMSS-b-P4VP Isoporous Integral-Asymmetric Membranes with High Thermal and Chemical Stability. *Macromolecular Materials and Engineering* 2013, 298 (12), 1315-1321.
70. Saleem, S.; Rangou, S.; Abetz, C.; Lademann, B.; Filiz, V.; Abetz, V., Block Copolymer Membranes from Polystyrene-b-poly(solketal methacrylate) (PS-b-PSMA)

and Amphiphilic Polystyrene-b-poly(glyceryl methacrylate) (PS-b-PGMA). *Polymers-Basel* 2017, 9 (12), 216.

71. Hahn, J.; Filiz, V.; Rangou, S.; Clodt, J.; Jung, A.; Buhr, K.; Abetz, C.; Abetz, V., Structure formation of integral-asymmetric membranes of polystyrene-block-Poly(ethylene oxide). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2013, 51 (4), 281-290.

72. Ahn, H.; Park, S.; Kim, S. W.; Yoo, P. J.; Ryu du, Y.; Russell, T. P., Nanoporous block copolymer membranes for ultrafiltration: a simple approach to size tunability. *ACS nano* 2014, 8 (11), 11745-52.

73. Schöttner, S.; Schaffrath, H.-J.; Gallei, M., Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-Based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates. *Macromolecules* 2016, 49 (19), 7286-7295.

74. Saleem, S.; Rangou, S.; Abetz, C.; Filiz, V.; Abetz, V., Isoporous Membranes from Novel Polystyrene-b-poly(4-vinylpyridine)-b-poly(solketal methacrylate) (PS-b-P4VP-b-PSMA) Triblock Terpolymers and Their Post-Modification. *Polymers (Basel)* 2019, 12 (1).

75. Jung, A.; Filiz, V.; Rangou, S.; Buhr, K.; Merten, P.; Hahn, J.; Clodt, J.; Abetz, C.; Abetz, V., Formation of integral asymmetric membranes of AB diblock and ABC triblock copolymers by phase inversion. *Macromolecular rapid communications* 2013, 34 (7), 610-5.

76. Dorin, R. M.; Marques, D. S.; Sai, H.; Vainio, U.; Phillip, W. A.; Peinemann, K.-V.; Nunes, S. P.; Wiesner, U., Solution Small-Angle X-ray Scattering as a Screening and Predictive Tool in the Fabrication of Asymmetric Block Copolymer Membranes. *ACS Macro Letters* 2012, 1 (5), 614-617.

77. Phillip, W. A.; Dorin, R. M.; Werner, J.; Hoek, E. M.; Wiesner, U.; Elimelech, M., Tuning structure and properties of graded triblock terpolymer-based mesoporous and hybrid films. *Nano Lett* 2011, 11 (7), 2892-900.

78. Mulvenna, R. A.; Weidman, J. L.; Jing, B.; Pople, J. A.; Zhu, Y.; Boudouris, B. W.; Phillip, W. A., Tunable nanoporous membranes with chemically-tailored pore walls from triblock polymer templates. *Journal of Membrane Science* 2014, 470, 246-256.

79. Radjabian, M.; Abetz, C.; Fischer, B.; Meyer, A.; Abetz, V., Influence of Solvent on the Structure of an Amphiphilic Block Copolymer in Solution and in Formation of an

Integral Asymmetric Membrane. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017, 9 (37), 31224-31234.

80. Stegelmeier, C.; Filiz, V.; Abetz, V.; Perlich, J.; Fery, A.; Ruckdeschel, P.; Rosenfeldt, S.; Förster, S., Topological Paths and Transient Morphologies during Formation of Mesoporous Block Copolymer Membranes. *Macromolecules* 2014, 47 (16), 5566-5577.

81. Phillip, W. A.; Hillmyer, M. A.; Cussler, E. L., Cylinder Orientation Mechanism in Block Copolymer Thin Films Upon Solvent Evaporation. *Macromolecules* 2010, 43 (18), 7763-7770.

82. Li, Y. M.; Zhang, Q.; Álvarez-Palacio, J. R.; Hakem, I. F.; Gu, Y.; Bockstaller, M. R.; Wiesner, U., Effect of humidity on surface structure and permeation of triblock terpolymer derived SNIPS membranes. *Polymer* 2017, 126, 368-375.

83. Nunes, S. P.; Sougrat, R.; Hooghan, B.; Anjum, D. H.; Behzad, A. R.; Zhao, L.; Pradeep, N.; Pinnau, I.; Vainio, U.; Peinemann, K.-V., Ultraporous Films with Uniform Nanochannels by Block Copolymer Micelles Assembly. *Macromolecules* 2010, 43 (19), 8079-8085.

84. Gallei, M.; Rangou, S.; Filiz, V.; Buhr, K.; Bolmer, S.; Abetz, C.; Abetz, V., The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2013, 214 (9), 1037-1046.

85. Abetz, V.; Clodt, J.; Filiz, V.; Buhr, K. Membrane with isoporous, active separation layer and method for producing a membrane. WO2014023379A1, 2014.

86. Clodt, J. I.; Rangou, S.; Schroder, A.; Buhr, K.; Hahn, J.; Jung, A.; Filiz, V.; Abetz, V., Carbohydrates as additives for the formation of isoporous PS-b-P4VP diblock copolymer membranes. *Macromolecular rapid communications* 2013, 34 (2), 190-4.

87. Madhavan, P.; Peinemann, K. V.; Nunes, S. P., Complexation-tailored morphology of asymmetric block copolymer membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013, 5 (15), 7152-9.

88. Rangou, S.; Buhr, K.; Filiz, V.; Clodt, J. I.; Lademann, B.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V., Self-organized isoporous membranes with tailored pore sizes. *Journal of Membrane Science* 2014, 451, 266-275.

89. Radjabian, M.; Abetz, V., Tailored pore sizes in integral asymmetric membranes formed by blends of block copolymers. *Adv Mater* 2015, 27 (2), 352-5.

90. Hahn, J.; Clodt, J. I.; Abetz, C.; Filiz, V.; Abetz, V., Thin Isoporous Block Copolymer Membranes: It Is All about the Process. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015, 7 (38), 21130-7.
91. Sankhala, K.; Koll, J.; Abetz, V., Setting the Stage for Fabrication of Self-Assembled Structures in Compact Geometries: Inside-Out Isoporous Hollow Fiber Membranes. *ACS Macro Letters* 2018, 840-845.
92. Søndergaard, R. R.; Hösel, M.; Krebs, F. C., Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2013, 51 (1), 16-34.
93. Hong, S.; Higuchi, T.; Sugimori, H.; Kaneko, T.; Abetz, V.; Takahara, A.; Jinnai, H., Highly oriented and ordered double-helical morphology in ABC triblock terpolymer films up to micrometer thickness by solvent evaporation. *Polymer Journal* 2012, 44 (6), 567-572.
94. Jomekian, A.; Behbahani, R. M.; Mohammadi, T.; Kargari, A., High speed spin coating in fabrication of Pebax 1657 based mixed matrix membrane filled with ultra-porous ZIF-8 particles for CO₂/CH₄ separation. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2017, 34 (2), 440-453.
95. Yule, A. J.; J., D. J., *Atomization of Melts: for Powder Production and Spray Deposition*. Oxford University Press: 1994.
96. Peeler, A. Paint-Distributor. 1882.
97. G.G.nasr, A. J. Y., L.Bendig, *Industrial Sprays and Atomization*. 2002.
98. Som, S.; Ramirez, A. I.; Longman, D. E.; Aggarwal, S. K., Effect of nozzle orifice geometry on spray, combustion, and emission characteristics under diesel engine conditions. *Fuel* 2011, 90 (3), 1267-1276.
99. Wozniak, G., *Zerstäubungstechnik*. 2003.
100. Nasr, G. G.; Söderström, T.; Yule, A. J.; Bendig, L., *Industrial Sprays and Atomization: Design, Analysis and Applications*. Springer: 2002.
101. Weber, C., Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles. *ZAMM - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 1931, 11 (2), 136-154.
102. Dageförde, H. Untersuchung innermotorischer Einflussgrößen auf die Partikelemission eines Ottomotors mit Direkteinspritzung. Ph.D. thesis, 2015.
103. Walzel, P., Zerstäuben von Flüssigkeiten - Stand der Technik, offene Fragen und Ausblick. *Chemie Ingenieur Technik* 2008, 80 (9), 1415-1415.

104. R.D., R., Modeling atomization processes in high-pressure vaporizing sprays. 1987, 3 (4), 309-337.
105. Lin, S.; Reitz, R. J. A. r. o. f. m., Drop and spray formation from a liquid jet. 1998, 30 (1), 85-105.
106. Joos, F., *Technische Verbrennung*. Springer: 2006; Vol. 76.
107. Wu, K. J.; Reitz, R.; Bracco, F., Measurements of drop size at the spray edge near the nozzle in atomizing liquid jets. *The Physics of fluids* 1986, 29 (4), 941-951.
108. Walzel, P., Zerstäuben von Flüssigkeiten. *Chemie Ingenieur Technik* 1990, 62 (12), 983-994.
109. Haenlein, A., Über den Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles. *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens* 1931, 2 (4), 139-149.
110. Pfeifer, C., *Experimentelle Untersuchungen von Einflußfaktoren auf die Selbstzündung von gasförmigen und flüssigen Brennstoffreistrahlen*. KIT Scientific Publishing: 2010; Vol. 7555.
111. Nukiyama, S.; Tanasawa, Y., Experiments on the Atomization of Liquids in an Air Stream. *Trans. Soc. Mech. Eng. Japan* 1939, 5, 68-229.
112. Lorenzetto, G. E.; Lefebvre, A. H., Measurements of drop size on a plain-jet airblast atomizer. *AIAA Journal* 1977, 15 (7), 1006-1010.
113. Lefebvre, A. H., Properties of Sprays. *Particle & Particle Systems Characterization* 1989, 6 (1-4), 176-186.
114. Shinjo, J., Recent Advances in Computational Modeling of Primary Atomization of Liquid Fuel Sprays. *Energies* 2018, 11 (11).
115. Walzel, P., Auslegung von Einstoff-Druckdüsen. *Chemie Ingenieur Technik* 1982, 54 (4), 313-328.
116. Yule, A.; Vamvakoglou, K. In *Break-up of a Liquid Sheet Adjacent to a Single Air Stream*, ILASS Europe, 1999.
117. Pilch, M.; Erdman, C. J. I. j. o. m. f., Use of breakup time data and velocity history data to predict the maximum size of stable fragments for acceleration-induced breakup of a liquid drop. 1987, 13 (6), 741-757.
118. Shraiber, A.; Podvysotsky, A.; Dubrovsky, V. J. A.; Sprays, Deformation and breakup of drops by aerodynamic forces. 1996, 6 (6).
119. Cao, X.-K.; Sun, Z.-G.; Li, W.-F.; Liu, H.-F.; Yu, Z.-H., A new breakup regime of liquid drops identified in a continuous and uniform air jet flow. *Physics of Fluids* 2007, 19 (5), 057103.

120. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 1964, 280 (1382), 383-397.
121. Die schnellste Druckmaschine der Welt. <https://www.walsteadleykamdruck.com/die-schnellste-druckmaschine-der-welt/> (accessed 05.08.2020).
122. Kodak Debuts 'World's Fastest' Monochrome Inkjet Press at Hunkeler Innovationdays. <https://www.piworld.com/article/kodak-introduces-prosper-1000-plus-worlds-fastest-black-white-inkjet-press/all/> (accessed 05.08.2020).
123. Coatema - Coating Systems.
124. E., S. L., Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings* 2011, 121.
125. Bestimmung der Oberflächenspannung (Physik-Praktikum der TUHH). Universität Hamburg, Ed. 2010.
126. Plattenmethode nach Wilhelmy. <https://www.kruss-scientific.com/de-DE/know-how/glossar/plattenmethode-nach-wilhelmy> (accessed 20.01.2019).
127. Hutten, I. M., *Handbook of Nonwoven Filter Media*. Elsevier Science: 2007.
128. Jena, A.; Gupta, K., Liquid Extrusion Techniques for Pore Structure Evaluation of Nonwovens. *International Nonwovens Journal* 2003, os-12 (3).
129. Vernon-Parry, K. D., Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review* 2000, 13 (4), 40-44.
130. Einführung in die Elektronenmikroskopie. Zürich, U., Ed. 2007.
131. Völksch, G., Versuchsskript - Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse. 2018.
132. Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer: 2017.
133. Cox, G., *Optical Imaging Techniques in Cell Biology*. CRC Press: 2012.
134. Kontaktwinkel - Glossar der Firma Krüss GmbH. www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/glossar/kontaktwinkel/ (accessed 05.12.2018).
135. Hansgeorg Hofmann, J. S., *Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik*. 2015.
136. Verfahren zur Schichtdickenmessung. www.phynix.de/schichtdickenmessverfahren.html (accessed 15.01.2019).
137. Leptoskop - Schichtdickenmessung (SDM). www.karldeutsch.de/en/htdocs/PRESENTATIONS/jan13/.

138. Scharnagl, N.; Buschatz, H., Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration. *Desalination* 2001, 139 (1-3), 191-198.
139. Ebert, K.; Fritsch, D.; Koll, J.; Tjahjawiguna, C., Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes. *Journal of Membrane Science* 2004, 233 (1-2), 71-78.
140. Lindau, A. Gravity Information System. <http://gibs.bkg.bund.de/geoid/gscomp.php?p=s> (accessed 21.11.2018).
141. Rangou, S.; Buhr, K.; Filiz, V.; Clodt, J. I.; Lademann, B.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V., Self-organized isoporous membranes with tailored pore sizes. *Journal of Membrane Science* 2014, 451 (0), 266-275.
142. Hansen, C. M., *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. CRC press: 2002.
143. Hahn, J.; Clodt, J. I.; Filiz, V.; Abetz, V., Protein separation performance of self-assembled block copolymer membranes. *RSC Advances* 2014, 4 (20), 10252.
144. Nunes, S. P.; Behzad, A. R.; Hooghan, B.; Sougrat, R.; Karunakaran, M.; Pradeep, N.; Vainio, U.; Peinemann, K. V., Switchable pH-responsive polymeric membranes prepared via block copolymer micelle assembly. *ACS nano* 2011, 5 (5), 3516-22.
145. Sutisna, B.; Polymeropoulos, G.; Mygiakis, E.; Musteata, V.; Peinemann, K. V.; Smilgies, D. M.; Hadjichristidis, N.; Nunes, S. P., Artificial membranes with selective nanochannels for protein transport. *Polymer Chemistry* 2016, 7 (40), 6189-6201.
146. Hahn, J.; Clodt, J.; Abetz, V.; Filiz, V. Verfahren zur Herstellung einer Trennmembran sowie mit dem Verfahren herstellbare Trennmembran. EP3056260, 2020.
147. Fogliati, M.; Fontana, D.; Garbero, M.; Vanni, M.; Baldi, G.; Dondè, R., CFD simulation of paint deposition in an air spray process. *Journal of Coatings Technology and Research* 2006, 3 (2), 117-125.
148. Ye, Q.; Pulli, K., Numerical and Experimental Investigation on the Spray Coating Process Using a Pneumatic Atomizer: Influences of Operating Conditions and Target Geometries. *Coatings* 2017, 7 (1).
149. Clodt, J. I.; Bajer, B.; Buhr, K.; Hahn, J.; Filiz, V.; Abetz, V., Performance study of isoporous membranes with tailored pore sizes. *Journal of Membrane Science* 2015, 495, 334-340.

150. Fath, A., *Charakterisierung des Strahlaufruch-Prozesses bei der instationären Druckzerstäubung*. Energie-und Systemtechnik GmbH: 1997.
151. REACH Compliance GmbH, Die H-Sätze des EU-GHS-Systems auf Deutsch (P-Sätze: siehe Seite 5). 2019, 12. ATP der CLP-Verordnung vom 28. März 2019

8 Anhang

8.1 Aerosol-Zerstäuber

Die verwendeten 1-Stoff-Flachstrahldüsen wiesen ein zu grobes Tropfenbild bzw. bei höheren Drücken einen zu hohen Massefluss für eine dünne, homogene Beschichtung auf. 2-Stoff-Flachstrahldüsen zeigten demgegenüber für diese Anwendung durch ihr deutlich feineres Spray eine stark verbesserte Beschichtungsgüte.

Es stellte sich daher die Frage, ob ein noch feineres und diffuses Spray als das der verwendeten industriellen 2-Stoff-Flachstrahldüsen die Filmhomogenität weiter verbessern könnte.

Dazu wurden zwei Aerosol-Zerstäuber an einem PE-Gefäß befestigt, so dass das erzeugte Aerosol senkrecht auf eine PAN-Supportmembran geleitet werden konnte (Abb. 8.1). Das Spray selbst wurde im Inneren der Mischungskammer erzeugt und entlang einer Prallplatte geführt, welche die größeren Tropfen zurückhält, während die feineren die Düse mit dem leichten Druckluftstrom verlassen. Die Düse könnte man somit als 2-Stoff-Düse mit Innenmischung betrachten.

Die verwendeten Aerosol-Zerstäuber zeigten einen Massefluss von $J=0,3388$ g/min mit H_2O_{pure} bzw. $J=1,3743$ g/min für $PS_{83-b-P4VP_{17}^{88k}}_DOX_{100}^1$, welcher per Differenzwägung des Tanks ermittelt wurde.



Abb. 8.1. Modifizierter Aerosol-Zerstäuber. Zwei einzelne medizinische Aerosol-Zerstäuber zur Inhalation (rechts) wurden mit einem 200mL PE-Gefäß verbunden, so dass das Aerosolspray senkrecht auf einen Support geleitet wurde.

Im Versuch zeigte sich, dass das Spray bzw. die Tropfen nicht geradlinig in Richtung Supportmembran bewegt werden, sondern vielmehr nebelartig der Trajektorie des seichten Gasflusses folgen. Auch wenn die verwendeten Aerosol-Inhalatoren nicht für

Beschichtungen entwickelt wurden, so sollte sich nach hinreichend langer Beschichtungsdauer ein geschlossener Film auf der PAN-Supportmembran ausbilden.

Obwohl zwischen Supportmembran und Öffnung des PE-Gefäßes nur 5 mm Spalt vorhanden waren, folgte das Aerosol größtenteils der scharfen Umlenkung um fast 90° und war deutlich als Sprühnebel sichtbar, der sich im weiteren Verlauf diffus verteilte.

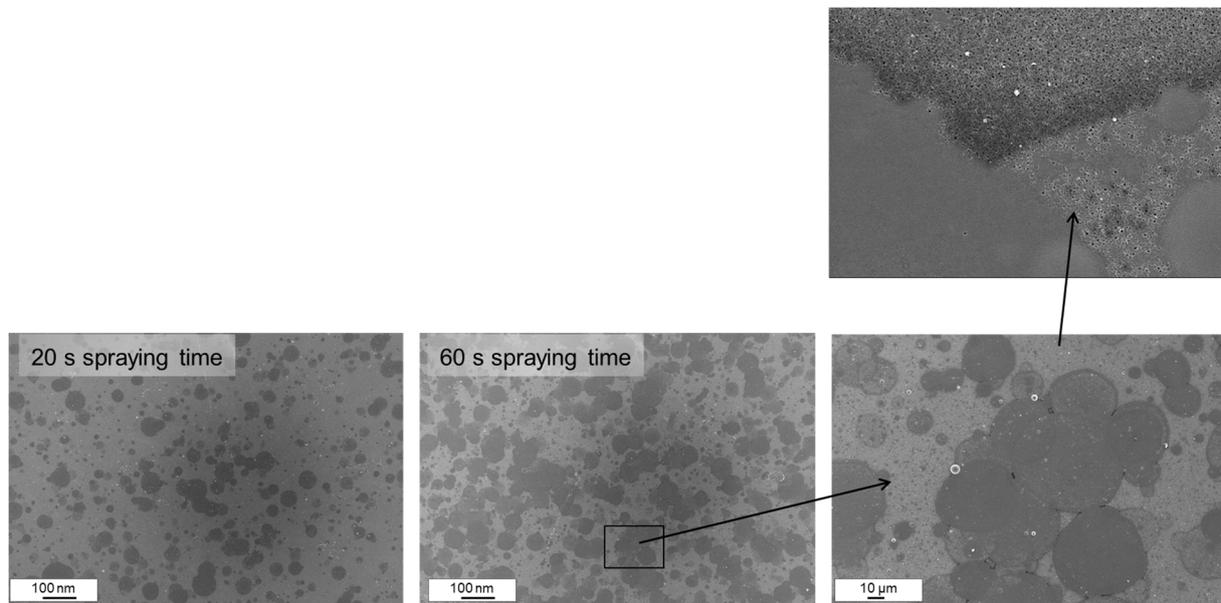


Abb. 8.2. $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1$ auf einer PAN-Supportmembran mittels Aerosol-Zerstäuber nach 20 s (unten, links) und 60 s (unten mittig, rechts und oben). Die Tropfen bilden keinen geschlossenen Film, so dass die Domänen jeweils unterschiedliche Abdampfzeiten erfahren und in der Folge unterschiedliche, meist keine Porenstruktur aufweisen.

Nach 20 s Beschichtungsdauer wurde die PAN-Supportmembran nur vereinzelt von $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1$ -Tropfen von <100 nm Durchmesser mit einer Abdeckung von geschätzt ca. 20 % (Abb. 8.2) benetzt. Auch nach 60 s waren nur etwa 50 % der Fläche bedeckt. Da die Tropfen unregelmäßig und zum Teil doppelt an derselben Position auftreten, verlängert sich die nötige Beschichtungszeit überproportional, bis wirklich alle Bereiche bedeckt sind. Die geringe kinetische Energie der Tropfen, bei zugleich geringer Masse, machen diese anfällig für Störungen in ihrer Flugbahn. Der geringe Gasstrom hatte bereits großen Einfluss, so dass nur sehr wenige Tropfen pro Zeiteinheit durch ihre Masseträgheit auf die Oberfläche gelangten. Stattdessen wurde ein Großteil als Sprühnebel vom Support weggetragen und läuft damit auch dem Ziel einer Polymereinsparung entgegen. Eine vollständige Beschichtung der Oberfläche wäre bei hinreichender Sprühdauer im Bereich mehrerer Minuten zwar möglich gewesen, jedoch ist auf mikroskopischer Ebene eine homogene Membranbildung im SNIPS-Verfahren nicht mehr möglich. Die ersten Tropfen trocknen bereits zu stark ein,

bevor sie sich mit weiteren, später folgenden Tropfen zu einem homogenen Film verbinden können. Auf mikroskopischer Ebene zeigen sich somit unterschiedliche Domänen in Form der Tropfen. Die im REM zu erkennenden, gespreiteten Tropfen zeigen sich daher meist als dichter Film und nur wenige wiesen eine erkennbare Porenstruktur auf. Es ist davon auszugehen, dass die Abdampfzeit bereits deutlich zu lang war für die meisten Tropfen und somit keine Porenbildung mehr stattfinden konnte.

Mit diesen Erkenntnissen wurde auf weitere Untersuchungen mit einem Ultraschallzerstäuber verzichtet. Dieser erzeugt ebenfalls sehr kleine Tropfen. Da ein Gasstrom bei diesem jedoch fehlt und man diesen somit im Grunde zu den 1-Stoff-Düsen zählen könnte, schien es denkbar, dass ein besseres Abscheiden von Tropfen zu erwarten ist. Jedoch gewinnt der Einfluss von Konvektionsströmungen Kontrolle, so dass auch hier angenommen werden kann, dass das Spray sich nicht nur der Gravitation folgend auf der Oberfläche niederschlägt. Vielmehr erzeugt verdampfendes Lösemittel eine entgegengerichtete Auftriebsströmung und komplexe Verwirbelungen. Ein noch feuchter, homogen verteilter Polymerfilm, wäre daher wohl auch hier nicht realisierbar gewesen.

Beschichtungsversuche mit einem Aerosolzerstäuber verdeutlichen, die Grenzen von kleinen Tropfengrößen für einen effizienten Filmauftrag: Die kleinen Tropfen werden bedingt durch ihre geringe Masse stark von Gasströmungen beeinflusst. Aufgrund ihrer geringen Masseträgheit werden diese zum Großteil nicht auf dem Support platziert, sondern gehen als Sprühnebel verloren. Die für die Membranstruktur entscheidende Größe einer einheitlichen Verdampfungszeit von Lösemittel im SNIPS-Prozess kann in dieser Beschichtungsvariante auf mikroskopischer Ebene nicht eingehalten werden.

8.2 Randthemen

8.2.1 Isoporös nanostrukturierte Polymersphären via Aerosol-Spray

Im Zusammenhang des Filmauftrags mittels Sprühsystemen stellte sich die Frage, inwiefern sich dieses Verfahren eignen könnte, um BCP-Sphären zu erzeugen, indem die Tropfen nicht auf einem Träger zu einem Film zusammengeführt, sondern direkt in ein Fällbad eingesprüht werden, um die Kugelgeometrie der Tröpfchen im Fällprozess zu fixieren.

Dazu wurden unterschiedliche BCP-Lösungen verwendet:

- PS_{83-b}-P4VP₁₇^{88k}_DOX₁₀₀¹ (I),
- PS_{88-b}-P4VP₁₂^{193k}_DOX₁₀₀¹ (II),
- PtBuS_{88-b}-P4VP₁₂^{152k}_DOX₁₀₀¹ (III)
- PS_{88-b}-P4VP₁₂^{193k}_DOX₉₀DMF₁₀¹ (IV)

Die industriellen 1-Stoff und 2-Stoff-Flachstrahldüsen waren für diesen Zweck nicht geeignet. Der Massefluss war zu groß und die Aufprallenergie auf die Fällbadoberfläche zu hoch. Im Falle der 2-Stoff-Flachstrahldüsen wurde dieser Effekt noch durch den Gasstrom verstärkt. Zweckdienlicher erschien hier ein bzw. zwei Aerosol-Zerstäuber des Typs BR021000 (Inqua GmbH; Seefeld, Deutschland), welche aufgrund ihrer potentiell deutlich feineren Tropfen mit wenig kinetischer Energie und mit sehr geringen Masseflüssen für Beschichtungen nicht geeignet waren (Abb. 8.3). Um das feine Aerosol auf die Fällbadoberfläche zu leiten, wurden beide Inhalatoren über ein umgedrehtes PP-Gefäß 250 mL verbunden, welches auf diese gerichtet war.



Abb. 8.3. Modifizierte Aerosol-Zerstäuber zur Erzeugung von Polymersphären. Das Aerosol der Polymerlösungen wurde in zwei medizinischen Aerosol-Zerstäubern erzeugt und über eine 250 mL Schraubflasche auf ein Wasserbad geleitet.

Deutlich sichtbar folgte ein Großteil des Aerosolsprays dem seichten Gasstrom und wurde nicht auf der Wasseroberfläche platziert, sondern entwich seitlich der Öffnung

des 250 mL Gefäßes in die Atmosphäre. Dennoch wurden nach ca. 1 min Sprühzeit auf der Wasseroberfläche genügend Tropfen platziert und waren dort bei genauer Betrachtung gegen eine Lichtquelle als vereinzelte pollenstaubartige Abscheidungen zu erkennen. Diese wurden mittels Pipette vorsichtig abgesaugt, auf eine Aluminiumfolie als Probeträger überführt und darauf getrocknet.

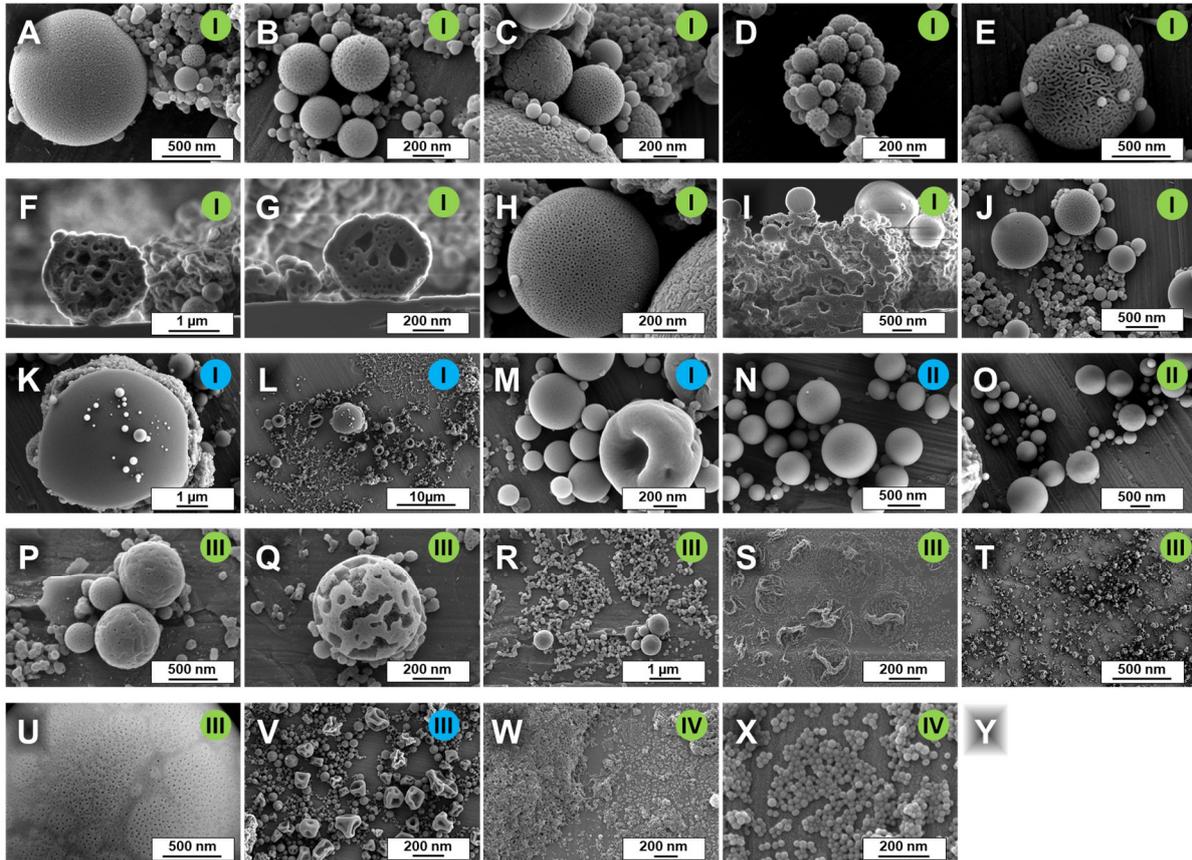


Abb. 8.4. Isoporöse BCP-Sphären mittels Aerosol-Spray. Als Spraylösung wurde $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^1$ (I), $\text{PS}_{88}\text{-}b\text{-P4VP}_{12}^{193k}\text{-DOX}_{100}^1$ (II), $\text{PtBuS}_{88}\text{-}b\text{-P4VP}_{12}^{152k}\text{-DOX}_{100}^1$ (III) und $\text{PS}_{88}\text{-}b\text{-P4VP}_{12}^{193k}\text{-DOX}_{90}\text{DMF}_{10}^1$ (IV) verwendet. Die Lösungen wurden entweder direkt auf eine H_2O -Fällbadoberfläche gesprüht (grüner Kreis) oder das Spray zuvor in einer Mischkammer mit einem H_2O -Dampf durchmischt, welches ebenfalls durch einen Aerosol-Zerstäuber erzeugt wurde (blauer Kreis).

REM Aufnahmen (Abb. 8.4) zeigen, dass sich innerhalb von amorphen BCP-Strukturen immer wieder kugelförmige BCP-Sphären finden lassen. Die Größe bewegt sich zwischen $\sim 100 - 1000$ nm Durchmesser. Die Oberflächenmorphologie der Sphären zeigt überwiegend isoporöse Topologie, jedoch lassen sich auch Sphären mit liegenden Zylindern (Abb. 8.4 E) finden. Auch im Querbruch (Abb. 8.4 F, G) zeigt sich, dass die Sphären teilweise Hohlräume aufweisen. Es sind auch kollabierte Sphären bzw. Tropfen zu erkennen (Abb. 8.4 S). Der Polymergehalt war in diesen Fällen scheinbar zu niedrig, um eine sphärische Struktur während des Eintrocknens des Wasseranteils aufrecht zu erhalten.

Die mittels Aerosol-Spray erzeugten BCP-Sphären waren begleitet von einer Vielzahl asymmetrischer BCP-Strukturen, welche deutlich überwog. Das Auftreten von unterschiedlichen Morphologien der Sphären, auch innerhalb gleicher Proben, ist durch unterschiedliche Tropfenvolumina zu erklären, da das Aerosol aus einem Tropfenkollektiv unterschiedlicher Größe besteht. Da kleinere Tropfen aufgrund des Oberfläche zu Volumen-Verhältnisses schneller verdampfen, wird die Polymerkonzentration innerhalb der Tropfen beim Auftreffen auf das Fällbad ebenfalls unterschiedlich sein, da gewisse Anteile an Lösemittel während der Flugphase verdampft wurden.

Aufgrund der sehr geringen erzeugten Mengen und derselben Polymermatrix von Sphären und Bulk, war eine gezielte Abtrennung nicht möglich.

Es sollte daher versucht werden Tropfen zu erzeugen, welche beim Start gleiche Größen aufweisen und somit gleiche Mengen an Lösemittel während des Falls verdampfen (8.2.2).

8.2.2 Isoporös nanostrukturierte Polymersphären via Drop-on-Demand (DOD) (Microdrop Dispenser)

Ein Zugang zu einem kontrollierten monodispersen Spray bietet die Drop-on-Demand Technik. Es wurde ein Microdrop Dispenser MD-K140-1321(70/800) (Microdrop GmbH, Norderstedt, Deutschland) verwendet, um gezielt und kontrolliert einzelne, monodisperse Tropfen zu erzeugen (Abb. 2.1). Durch Anlegen einer Spannung an ein Piezoelement, welches an einer Glaskapillare anliegt, wird ein Impuls in der verwendeten Polymerlösung innerhalb der Glaskapillare erzeugt. Der Impuls breitet sich in dieser aus und bewirkt die Erzeugung von homogenen Einzeltropfen bei Erreichen der Kapillaröffnung. Da es nur einen einzelnen Düsenkopf gibt, ist die Wahrscheinlichkeit von Tropfenkoaleszenz sehr gering.

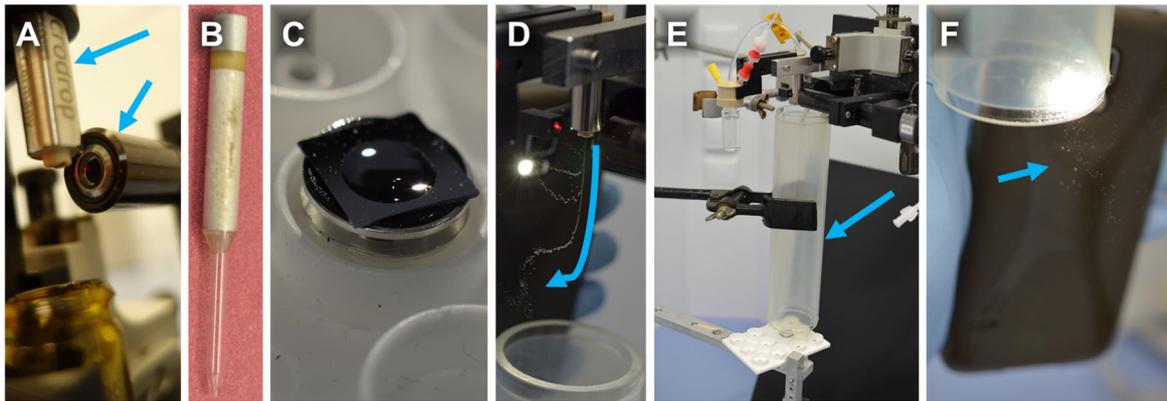


Abb. 8.5. Isoporöse Polymersphären mittels Microdrop Dispenser. Die per Microdrop Dispenser (A; oben links) erzeugten Tropfen können mit einem Kamerasystem (A; mittig rechts) beobachtet und eingestellt werden. Der Microdropdispenser besteht im Kern aus einer Glaskapillare mit einem zur Impulserzeugung anliegenden Piezoelement (B). Die erzeugten Tropfen wurden nach einer Wegstrecke d_{ns} auf einem Siliziumwafer mit Wassertropfen (C) aufgefangen. Konvektionsströme bewirken ein Ablenken der Tropfen (D), welches durch ein Fallrohr verhindert werden soll (E, F).

Durch Variation der Impulsparameter Spannung, Spannungsdauer und Frequenz konnten schließlich Mikrotropfen erzeugt werden. Auch das Tropfenvolumen ließ sich durch leichte Modifikationen in Grenzen verändern. Eine Besonderheit ist die bewusste Erzeugung von sogenannten Satellitentropfen. Diese sind in der Regel ungewollt, da diese ein kleineres Tropfenvolumen aufweisen. Durch Variation der Impulskurve wurden solche Tropfen hier aber u.a. auch gezielt erzeugt, um das Tropfenvolumen nochmals zu reduzieren.

Die Versuche wurden mit einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^3\text{-Lsg.}$ (B/E) bzw. einer $PS_{83}\text{-}b\text{-}P4VP_{17}^{88k}\text{-DOX}_{100}^3\text{-Lsg.}$ (A/D, C/F) durchgeführt.

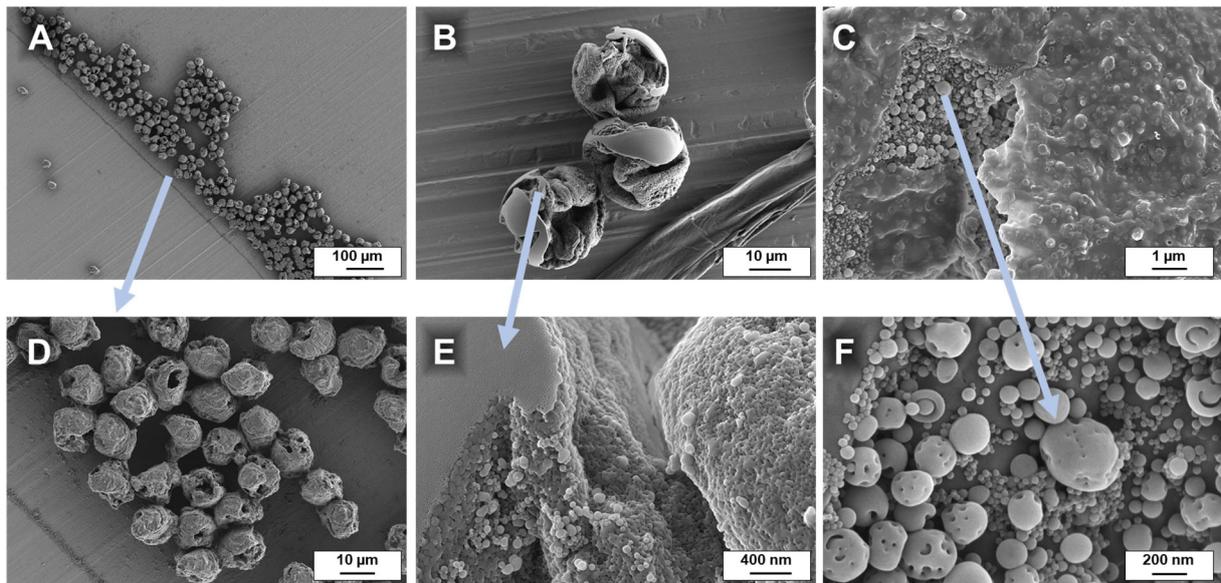


Abb. 8.6. BCP-Sphären mittels Microdrop Dispenser aus Lösungen von $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17^{88k}}\text{-DOX}_{100^3}$ (B/E) bzw. $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P4VP}_{17^{88k}}\text{-DMF}_5\text{THF}_{95^3}$ (A/D, C/F). Als Fällungsmittel diente ein auf einem Silizium-Wafer platzierter Tropfen von $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ (1:1).

Die verwendeten Polymerlösungen zeigten eine gute Verwendbarkeit in einem Microdrop Dispenser. Die Viskosität bewegte sich innerhalb eines gut dosierbaren Bereichs, so dass die Düse sich nur wenig anfällig für Düsenverstopfungen zeigte. Eine einmal drückende Düse zeigte auch nach 15 Minuten keinerlei Anzeichen von beginnender Verstopfung oder Polymerabscheidungen an der Düsenmündung. Bei Unterbrechungen hingegen trocknete die Düse an der Mündung in wenigen Fällen leicht ein und musste anschließend zunächst durch Abtupfen gereinigt werden.

Die Tropfen wiesen im Bereich der Düsenmündung einen Durchmesser von ca. $82\ \mu\text{m}$ bzw. ein Volumen von $286\ \text{pL}$ auf. Durch die Erzeugung von zusätzlichen Satellitentropfen mit $41\ \mu\text{m}$ Durchmesser bzw. mit $36\ \text{pL}$ Tropfenvolumen wurden zusätzlich kleinere Tropfen erzeugt.

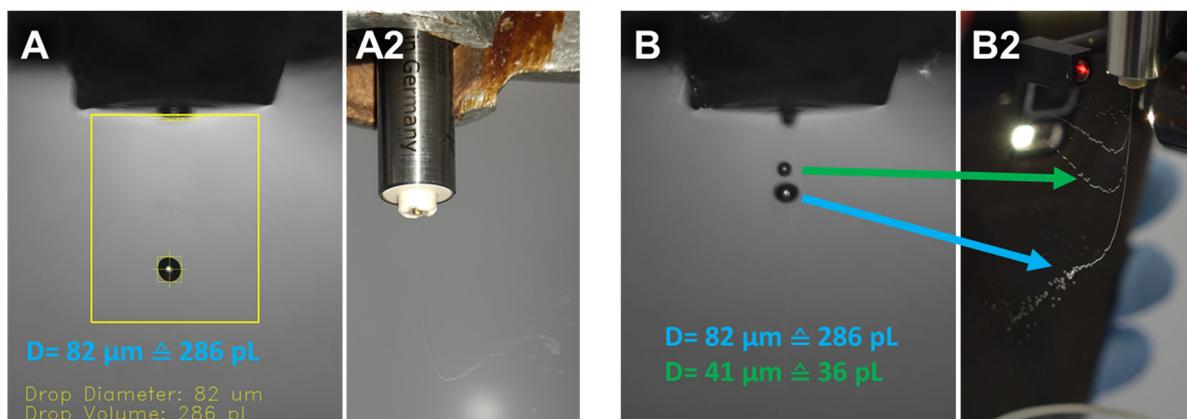


Abb. 8.7. Erzeugung von Satellitentropfen mittels eines Microdropdispensers. Einzeltropfen (A) können durch Manipulation an der Impulskurve zusätzliche Satellitentropfen (B) aufweisen.

Die Wegstrecke d_{ns} konnte nicht immer ohne weiteres bestimmt werden. Abb. 8.7B2 zeigt, wie die größeren Tropfen ihre Flugbahn zunächst durch ihren Anfangsimpuls beibehalten konnten, jedoch im Verlauf abgelenkt wurden. Kleinere Tropfen verließen die senkrecht zum Siliziumwafer stehende Flugbahn bereits noch früher. Verdampfendes Lösemittel ließ die Tropfenvolumina rasch sinken, die von kleineren Tropfen, aufgrund des ungünstigeren Oberfläche/Volumen-Verhältnisses sogar noch schneller. Die anfängliche Impulsrichtung der Tropfen, welche in dieselbe Richtung der wirkenden Gravitationskraft zeigte, wurde mit zunehmender Masseabnahme durch quer wirkende Kräfte der Konvektionsströmungen beeinflusst. Nach wenigen Zentimetern war die Flugbahn nicht mehr vorhersehbar. Durch die weitere Abnahme der Tropfenvolumina konnte die Flugbahn auch mit einer starken Lichtquelle nicht mehr optisch nachverfolgt werden.

Durch ein Fallrohr (25 x 4 cm) sollte daher die Konvektionsströmung minimiert werden. Jedoch bewirkte verdampfendes Lösemittel innerhalb des Rohres auch hier Temperatur und Konzentrationsgradienten, welche Konvektionsströmungen bedingen.

Während anfänglich noch Tropfen durch das Fallrohr hindurch traten und vereinzelt auf dem Siliziumwafer landeten, konnte bereits nach wenigen Sekunden beobachtet werden, wie die Tropfen durch einen eintretenden Kamineffekt das Rohr auf der Oberseite wieder verließen und sich die Flugbahn somit um 180° umgekehrt hatte.

Mit Blick auf die Beschichtung mittels Sprayverfahren veranschaulicht diese Beobachtung nochmals die Bedeutung einer nötigen hinreichenden Impulsenergie eines Sprays für eine Beschichtung, die im Falle von Aerosol-Zerstäubern nicht mehr gegeben war. Es war relativ schwer einzelnen Tropfen auf dem Wafer einzufangen.

Die gewünschten BCP-Sphären zeigen im REM eine einheitliche Größe (A,D). Eine vollständig geschlossene sphärische Form konnte dabei jedoch nicht erreicht werden. Im Verlauf der Flugbahn nimmt die Konzentration an Polymer innerhalb der Tropfen zu. Da der Verdampfungsprozess auf der Oberfläche geschieht, wird dort die Polymerkonzentration mit Kontakt des Fällbades am größten sein, während das Innere eine geringere Konzentration aufweist. Die Sphären mit gewünschter Kugelform zeigen sich im REM stark deformiert. Die vergrößerten Oberflächenaufnahmen (B,C,E,F) zeigen außerdem keine einheitlichen Strukturen. Es lassen sich Bereiche mit isoporöser Morphologie finden, jedoch sind weite Teile ebenso von amorphen Polymerbulk geprägt. Zur Erzeugung von isoporösen Polymersphären waren die Tropfengrößen mit dem

verwendeten Microdrop Dispenser zu groß. Mit wachsendem Abstand war es außerdem kaum noch möglich die Tropfen kontrolliert aufzufangen, da diese von Konvektionsströmungen beeinflusst nicht auf dem Probekörper platziert werden konnten.

8.3 Verwendete Chemikalien

8.3.1 Gefahrensymbole

Eine Erläuterung der GHS-Bezeichnung, dem entsprechenden GHS-Symbol und einer Beschreibung der Gefahrenklasse ist in Tab. 8.1 gegeben.

Tab. 8.1. Gefahrensymbole.

| GHS-Bezeichnung | GHS-Symbol | Gefahrenklasse |
|--------------------|---|---|
| GHS01 Atwirkung |  | Explosivstoffe |
| GHS02 |  | Entzündlich |
| GHS03 |  | Brandfördernde Stoffe und org. Peroxide |
| GHS04 |  | Gase unter Druck |
| GHS05 |  | Korrosive Stoffe |
| GHS06 |  | Giftige Stoffe |
| GHS07 |  | Reizende oder sensibilisierende Stoffe (Haut, Augen) |
| GHS08 |  | Reizende oder sensibilisierende Stoffe (Einatmung), Krebserzeugende, mutagene, teratogene Stoffe |
| GHS09 |  | Umweltgefährliche Stoffe |

8.3.2 Gefahrenhinweise, Sicherheitshinweise und ergänzende (H-, P- und EUH-Sätze)

Eine Aufführung aller H-Sätze, P-Sätze und die ergänzenden EUH-Sätze gemäß Stand 12. ATP der CLP-Verordnung vom 28.03.2019, befindet sich in Tab. 8.2.

Tab. 8.2. Die H-Sätze, P-Sätze und die ergänzenden EUH-Sätze des EU-GHS-Systems auf Deutsch (Stand: 12. ATP der CLP-Verordnung vom 28.03.2019).¹⁵¹

| H- Codierung | H-Sätze |
|--------------|---|
| H200 | Instabil, explosiv. |
| H201 | Explosiv, Gefahr der Massenexplosion. |
| H202 | Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke. |
| H203 | Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke. |
| H204 | Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke. |
| H205 | Gefahr der Massenexplosion bei Feuer. |
| H206 | Gefahr durch Feuer, Druckstoß oder Sprengstücke; erhöhte Explosionsgefahr, wenn das Desensibilisierungsmittel reduziert wird. |
| H207 | Gefahr durch Feuer oder Sprengstücke; erhöhte Explosionsgefahr, wenn das Desensibilisierungsmittel reduziert wird. |
| H208 | Gefahr durch Feuer; erhöhte Explosionsgefahr, wenn das Desensibilisierungsmittel reduziert wird. |
| H220 | Extrem entzündbares Gas. |
| H221 | Entzündbares Gas. |
| H222 | Extrem entzündbares Aerosol. |
| H223 | Entzündbares Aerosol. |
| H224 | Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar. |
| H225 | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. |
| H226 | Flüssigkeit und Dampf entzündbar. |
| H228 | Entzündbarer Feststoff. |
| H229 | Behälter steht unter Druck: kann bei Erwärmung bersten. |
| H230 | Kann auch in Abwesenheit von Luft explosionsartig reagieren. |
| H231 | Kann auch in Abwesenheit von Luft bei erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur explosionsartig reagieren. |
| H232 | Kann sich bei Kontakt mit Luft spontan entzünden. |
| H240 | Erwärmung kann Explosion verursachen. |
| H241 | Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen. |
| H242 | Erwärmung kann Brand verursachen. |
| H250 | Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst. |
| H251 | Selbsterhitzungsfähig, kann sich selbst erhitzen; kann in Brand geraten. |
| H252 | In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten. |
| H260 | In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können. |
| H261 | In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase. |
| H270 | Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel. |
| H271 | Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel. |
| H272 | Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel. |
| H280 | Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren. |
| H281 | Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -verletzungen verursachen. |
| H290 | Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. |
| H300 | Lebensgefährlich bei Verschlucken. |

| H- Codierung | H-Sätze |
|--------------------|--|
| H301 | Giftig bei Verschlucken. |
| H302 | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. |
| H304 | Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. |
| H310 | Lebensgefahr bei Hautkontakt. |
| H311 | Giftig bei Hautkontakt. |
| H312 | Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt. |
| H314 | Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. |
| H315 | Verursacht Hautreizungen. |
| H317 | Kann allergische Hautreaktionen verursachen. |
| H318 | Verursacht schwere Augenschäden. (entfällt, wenn auch H314) |
| H319 | Verursacht schwere Augenreizung. |
| H330 | Lebensgefahr bei Einatmen. |
| H331 | Giftig bei Einatmen. |
| H332 | Gesundheitsschädlich bei Einatmen. |
| H334 | Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen. |
| H335 | Kann die Atemwege reizen. |
| H336 | Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. |
| H340 | Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H341 | Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H350 | Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H351 | Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H360 | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (sofern bekannt, konkrete Wirkung angeben) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefährdung bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H361 | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (sofern bekannt, konkrete Wirkung angeben) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefährdung bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H362 | Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen. |
| H370 | Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H371 | Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H372 | Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H373 | Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H300 + H310 | Lebensgefahr bei Verschlucken oder Hautkontakt. |
| H300 + H330 | Lebensgefahr bei Verschlucken oder Einatmen. |
| H310 + H330 | Lebensgefahr bei Hautkontakt oder Einatmen. |
| H300 + H310 + H330 | Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen. |
| H301 + H311 | Giftig bei Verschlucken oder Hautkontakt. |
| H301 + H331 | Giftig bei Verschlucken oder Einatmen. |

| H- Codierung | H-Sätze |
|----------------------|--|
| H311 + H331 | Giftig bei Hautkontakt oder Einatmen. |
| H301 + H311 + H331 | Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen. |
| H302 + H312 | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt. |
| H302 + H332 | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen. |
| H312 + H332 | Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen. |
| H302 + H312+ H332 | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen. |
| H400 | Sehr giftig für Wasserorganismen. (entfällt, wenn auch H410) |
| H410 | Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. |
| H411 | Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. |
| H412 | Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. |
| H413 | Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung. |
| H420 | Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre. |
| H350i | Kann beim Einatmen Krebs erzeugen. |
| H360F | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. |
| H360D | Kann das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H361f | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. |
| H361d | Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H360FD | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H361fd | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H360Fd | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H360Df | Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. |
| EUH-Codierung | EUH-Codierung |
| EUH004 | In trockenem Zustand explosiv. (gestrichen) |
| EUH014 | Reagiert heftig mit Wasser. |
| EUH018 | Kann bei Verwendung explosionsfähige/entzündbare Dampf/Luft-Gemische bilden. |
| EUH019 | Kann explosionsfähige Peroxide bilden. |
| EUH029 | Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase. |
| EUH031 | Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase. |
| EUH032 | Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase. |
| EUH044 | Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss. |
| EUH066 | Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen. |
| EUH070 | Giftig bei Berührung mit den Augen. |
| EUH071 | Wirkt ätzend auf die Atemwege. |
| EUH201 | Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten. |
| EUH201A | Achtung! Enthält Blei. |
| EUH202 | Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. |
| EUH203 | Enthält Chrom (VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen. |
| EUH204 | Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen. |
| EUH205 | Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.. |
| EUH206 | Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können. |
| EUH207 | Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten. |
| EUH208 | Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Reaktionen hervorrufen. (EUH08 kann entfallen, falls EUH204 oder EUH 205 erforderlich ist.) |

| EUH-Codierung | EUH-Codierung |
|----------------------|--|
| EUH209 | Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden. |
| EUH209A | Kann bei Verwendung entzündbar werden. |
| EUH210 | Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich. |
| EUH401 | Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten. |
| P-Codierung | P-Sätze |
| P101 | Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten. |
| P102 | Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. |
| P103 | Lesen Sie sämtliche Anweisungen aufmerksam und befolgen Sie diese. (entfällt bei Verwendung von P202) |
| P201 | Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. (entfällt bei Verwendung von P202) |
| P202 | Vor Gebrauch alle Sicherheitsratschläge lesen und verstehen. |
| P210 | Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen. |
| P211 | Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen. |
| P212 | Erhitzen unter Einschluss und Reduzierung des Desensibilisierungsmittels vermeiden. |
| P220 | Von Kleidung und anderen brennbaren Materialien fernhalten. |
| P221 | Mischen mit brennbaren Stoffen unter allen Umständen vermeiden. (aufgehoben) |
| P222 | Keinen Kontakt mit Luft zulassen. |
| P223 | Keinen Kontakt mit Wasser zulassen. |
| P230 | Feucht halten mit ... |
| P231 | Inhalt unter inertem Gas/... handhaben und aufbewahren. |
| P232 | Vor Feuchtigkeit schützen. |
| P233 | Behälter dicht verschlossen halten. |
| P234 | Nur in Originalverpackung aufbewahren. |
| P235 | Kühl halten. |
| P240 | Behälter und zu befüllende Anlage erden. |
| P241 | Explosionssgeschützte [elektrische/Lüftungs-/Beleuchtungs-/...] Geräte verwenden. |
| P242 | Funkenarmes Werkzeug verwenden |
| P243 | Maßnahmen gegen elektrostatische Entladungen treffen. |
| P244 | Ventile und Ausrüstungsteile öl- und fettfrei halten. |
| P250 | Nicht schleifen/stoßen/reiben/.... |
| P251 | Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach Gebrauch. |
| P260 | Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen. |
| P261 | Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden. |
| P262 | Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen. |
| P263 | Berührung während Schwangerschaft und Stillzeit vermeiden. |
| P264 | Nach Handhabung ... gründlich waschen. |
| P270 | Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen. |
| P271 | Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden. |
| P272 | Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen. |
| P273 | Freisetzung in die Umwelt vermeiden. |
| P280 | Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz/Gehörschutz/... tragen. |
| P282 | Schutzhandschuhe mit Kälteisolierung/Gesichtsschild/Augenschutz tragen. |
| P283 | Schwer entflammbare oder flammhemmende Kleidung tragen. |
| P284 | [Bei unzureichender Lüftung] Atemschutz tragen. |
| P231+P232 | Inhalt unter inertem Gas/... handhaben und aufbewahren. Vor Feuchtigkeit schützen. |
| P235+P410 | Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen. (aufgehoben) |
| P301 | BEI VERSCHLUCKEN: |
| P302 | BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: |

| P-Codierung | P-Sätze |
|--------------------|---|
| P303 | BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): |
| P304 | BEI EINATMEN: |
| P305 | BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: |
| P306 | BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG: |
| P308 | BEI Exposition oder falls betroffen: |
| P310 | Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen. |
| P311 | GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen. |
| P312 | Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen. |
| P313 | Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P314 | Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P315 | Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P320 | Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett). |
| P321 | Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett). |
| P330 | Mund ausspülen. |
| P331 | KEIN Erbrechen herbeiführen. |
| P332 | Bei Hautreizung: |
| P333 | Bei Hautreizung oder -ausschlag: |
| P334 | In kaltes Wasser tauchen [oder nassen Verband anlegen]. |
| P335 | Lose Partikel von der Haut abbürsten. |
| P336 | Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben. |
| P337 | Bei anhaltender Augenreizung: |
| P338 | Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen. |
| P340 | Die betroffene Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. |
| P342 | Bei Symptomen der Atemwege: |
| P351 | Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. |
| P352 | Mit viel Wasser/... waschen. |
| P353 | Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen]. |
| P360 | Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen. |
| P361 | Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. |
| P362 | Kontaminierte Kleidung ausziehen. |
| P363 | Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen. |
| P364 | Und vor erneutem Tragen waschen. |
| P370 | Bei Brand: |
| P371 | Bei Großbrand und großen Mengen: |
| P372 | Explosionsgefahr. |
| P373 | KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe/Gemische/ bzw. Erzeugnisse erreicht. |
| P374 | Brandbekämpfung mit den üblichen Vorsichtsmassnahmen aus angemessener Entfernung. (aufgehoben) |
| P375 | Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen. |
| P376 | Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich. |
| P377 | Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann. |
| P378 | ... zum Löschen verwenden. |
| P380 | Umgebung räumen. |
| P381 | Bei Undichtigkeit alle Zündquellen entfernen. |
| P390 | Ausgetretene Mengen zur Vermeidung von Materialschäden aufnehmen. |
| P391 | Ausgetretene Mengen auffangen. |
| P301+P310 | BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen. |
| P301+P312 | BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/ ... anrufen. |

| P-Codierung | P-Sätze |
|---------------------------|---|
| P301+P330+P331 | BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. |
| P302+P334 | BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen oder nassen Verband anlegen. |
| P302+P335+P334 | BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen [oder nassen Verband anlegen]. |
| P302+P352 | BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser/... waschen. |
| P303+P361+P353 | BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen]. |
| P304+P340 | BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. |
| P305+P351+P338 | BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. |
| P306+P360 | BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen. |
| P308+P311 | BEI Exposition oder falls betroffen: GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen. |
| P308+P313 | BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P332+P313 | Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P333+P313 | Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P335+P334 | Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen/ nassen Verband anlegen. (aufgehoben) |
| P336+P315 | Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben. Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P337+P313 | Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P342+P311 | Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen. |
| P361+P364 | Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen und vor erneutem Tragen waschen. |
| P362+P364 | Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen. |
| P370+P376 | Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich. |
| P370+P378 | Bei Brand: ... zum Löschen verwenden. |
| P370+P380 | Bei Brand: Umgebung räumen. (aufgehoben) |
| P370+P372+P380+P373 | Bei Brand: Explosionsgefahr. Umgebung räumen. KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe/Gemische/Erzeugnisse erreicht. |
| P370+P380+P375 | Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brandbekämpfung aus der Entfernung. |
| P370+P380+P375 [+P378] | Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen. [... zum Löschen verwenden.] (Hinweis: Angabe in [...], falls Wasser nicht als Löschmittel geeignet ist) |
| P371+P380+P375 | Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen. |
| P401 | Aufbewahren gemäß |
| P402 | An einem trockenen Ort aufbewahren. |
| P403 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. |
| P404 | In einem geschlossenen Behälter aufbewahren. |
| P405 | Unter Verschluss aufbewahren. |
| P406 | In korrosionsbeständigem/... Behälter mit korrosionsbeständiger Innenauskleidung aufbewahren. |
| P407 | Luftspalt zwischen Stapeln oder Paletten lassen. |
| P410 | Vor Sonnenbestrahlung schützen. |
| P411 | Bei Temperaturen nicht über ...°C/...°F aufbewahren. |
| P412 | Nicht Temperaturen über 50 °C/ 122 °F aussetzen. |
| P413 | Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg/...lbs bei Temperaturen nicht über ... °C/... °F aufbewahren. |
| P420 | Getrennt aufbewahren. |
| P422 | Inhalt in/unter ... aufbewahren. (aufgehoben) |

| P-Codierung | P-Sätze |
|-------------|---|
| P402+P404 | An einem trockenen Ort aufbewahren. In einem geschlossenen Behälter aufbewahren. |
| P403+P233 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten. |
| P403+P235 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten. |
| P410+P403 | Vor Sonnenbestrahlung schützen. An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. |
| P410+P412 | Vor Sonnenbestrahlung schützen. Nicht Temperaturen über 50 °C/ 122 °F aussetzen. |
| P411+P235 | Bei Temperaturen nicht über ... °C/... °F aufbewahren. Kühl halten. (aufgehoben) |
| P501 | Inhalt/Behälter ... zuführen. |
| P502 | Informationen zur Wiederverwendung oder Wiederverwertung beim Hersteller oder Lieferanten erfragen. |
| P503 | Informationen zur Entsorgung/Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten/... erfragen |

8.3.3 Einstufung und Kennzeichnung der verwendeten Stoffe oder Stoffgemische

Die Einstufung und Kennzeichnung der folgenden Stoffe oder Stoffgemische erfolgt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP).

| 1,4- Dioxan | |  |  |  |
|---|---|---|--|---|
| CAS-Nr.: 123-91-1 | | | | |
| REACH: 01-2119462837-26-xxxx | | | | |
| Gefahrenbezeichnung | | | | |
| H225 | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. | | | |
| H319 | Verursacht schwere Augenreizungen. | | | |
| H335 | Kann die Atemwege reizen. | | | |
| H351 | Kann vermutlich Krebs erzeugen. | | | |
| Sicherheitshinweise – Prävention | | | | |
| P201 | Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. | | | |
| P210 | Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen. | | | |
| Sicherheitshinweise – Reaktion | | | | |
| P305+P351+P338 | Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. | | | |
| P308+P313 | Bei Exposition oder falls betroffen: ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. | | | |
| Sicherheitshinweise – Lagerung | | | | |
| P403+P235 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten. | | | |
| Ergänzende Gefahrenmerkmale | | | | |
| EUH019 | Kann explosionsfähige Peroxide bilden. | | | |
| EUH066 | Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen. | | | |

2-Propanol

CAS-Nr.: 67-63-0

REACH: 01-2119457558-25-xxxx

**Gefahrenbezeichnung**

- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
 H319 Verursacht schwere Augenreizungen.
 H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Sicherheitshinweise – Prävention

- P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
 P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

Sicherheitshinweise – Reaktion

- P305+P351+P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

N,N-Dimethylformamid

CAS-Nr.: 68-12-2

REACH: 01-2119475605-32-xx

**Gefahrenbezeichnung**

- H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
 H312+H332 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen.
 H319 Verursacht schwere Augenreizungen.
 H360D Kann das Kind im Mutterleib schädigen.

Sicherheitshinweise – Prävention

- P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

Sicherheitshinweise – Reaktion

- P302+P352 Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.
 P305+P351+P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
 P308+P313 Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

Galden HT230*Poly(1,1,2,3,3,3-hexafluoroprop1-en)*
(Checked)

CAS-Nr.: 69991-67-9

REACH: not available

Gefahrenbezeichnung

- H315 Kann Hautreizungen verursachen
 H319 Verursacht schwere Augenreizungen.
 H335 Kann die Atemwege reizen.

Sicherheitshinweise – Prävention

- P261 Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
 P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen. (Die vom Gesetzgeber offen gelassene Einfügung ist vom Inverkehrbringer zu ergänzen).

| | |
|---------------------------------------|--|
| P271 | Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden. |
| P280 | Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen. |
| Sicherheitshinweise – Reaktion | |
| P302+P352 | Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser / ... waschen. |
| P304+P340 | Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. |
| P305+P351+P338 | Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. |
| P312 | Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum / Arzt / ... anrufen. |
| P321 | Besondere Behandlung (siehe ... auf dieser Kennzeichnungsetikett). |
| P332+P313 | Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P337+P313 | Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P362+P364 | Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen. |
| P403+P233 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten. |
| P405 | Unter Verschluss aufbewahren. |
| P501 | Inhalt / Behälter einer anerkannten Entsorgungsanlage zuführen. |

Fluorinert FC-3283

*1,1,2,2,3,3,3-Heptafluoro-N,N-bis
(heptafluoropropyl)propan-1-amin*



CAS-Nr.: 338-83-0

REACH: 01-2119978224-32-0000

Dieses Produkt ist gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 nicht als gefährlicher Stoff / gefährliches Gemisch eingestuft

Tetrahydrofuran

CAS-Nr.: 109-99-9

REACH: 01-2119444314-46-xxxx

Gefahrenbezeichnung

| | |
|------|--|
| H225 | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. |
| H302 | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. |
| H319 | Verursacht schwere Augenreizungen. |
| H335 | Kann die Atemwege reizen. |
| H351 | Kann vermutlich Krebs erzeugen. |

Sicherheitshinweise – Prävention

| | |
|------|--|
| P210 | Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen. |
| P280 | Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. |

Sicherheitshinweise – Reaktion

| | |
|----------------|---|
| P305+P351+P338 | BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. |
| P308+P313 | BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. |

Ergänzende Gefahrenmerkmale

EUH019

Kann explosionsfähige Peroxide bilden.

8.4 Synthese von PS-*b*-P4VP

Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren erfolgte mittels einer lebenden anionischen Polymerisation gemäß einer Synthese von RANGOU et al.¹⁴¹

Kalium wurde von Merck bezogen. Styrol, 4-Vinylpyridin (4VP), Dibutylmagnesium (MgBu₂), sec-BuLi, Ethylaluminiumdichlorid (1M in Hexan) von Sigma-Aldrich und Tetrahydrofuran (THF) von Th.Geyer GmbH.

Dazu wurde THF in einer Argon-Schutzgasatmosphäre mittels fraktionierter Destillation über Kalium aufgereinigt und getrocknet. 4-Vinylpyridin (4VP) wurde im Vakuum destilliert, über Calciumhydrid (CaH₂) gelagert und vor Verwendung noch zweimal mit Ethylaluminiumdichlorid (EtAlCl₂) behandelt mit darauffolgender erneuter Destillation. Styrol wurde vor Verwendung mittels Dibutylmagnesium (MgBu₂) getrocknet und destilliert.

Die sequentielle anionische Polymerisation von PS-*b*-P4VP erfolgte in THF bei -78 °C. Zunächst wird die Polymerisation von Styrol durch die Zugabe von sec-BuLi zur Reaktionslösung initiiert. Nach 2 Std. erfolgte die Zugabe von 4VP und es wurde über Nacht weiter gerührt. Die Reaktion wird Methanol/HCL gequenchet.

Nach Einengen der Lösung durch partielles Abrotieren von THF, wird die Lösung in ein Wasserbad eingetropft, wodurch es zum quantitativen Ausfällen von PS-P4VP kommt. Die Trocknung erfolgte im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Die Verhältnisse der Blöcke des entstandenen Block-Copolymers PS-*b*-P4VP wurde mittels ¹H-Kernspinresonanzspektroskopie (¹H-NMR) auf einem Bruker AV-300 (Bruker BioSpin GmbH; Karlsruhe; Deutschland) bei 300 MHz in deuteriertem Chloroform (CHCl₃-*d*) durchgeführt. Die Bestimmung der Polydispersität und des Molekulargewichts erfolgten per Gelpermeationschromatografie (GPC).

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Abetz danke ich herzlich für die abwechslungsreiche Aufgabenstellung, sein Vertrauen und die gute wissenschaftliche Unterstützung in zahlreichen Diskussionen auch abseits offizieller Besprechungen.

Prof. Dr. Luinstra möchte ich für die Erstellung des Zweitbegutachtens danken.

Meinen Betreuern Torsten und Volkan für ihre permanente Unterstützung, Ideen, motivierenden Worte und immer wieder neuen Blickwinkel auf das Thema.

Und vor allem auch den netten Kollegen im HZG-Team:

- Clarissa und Anke: Für den Blick dorthin, wo die Augen versagen. Danke für die vielen, teils aufwendigen mikroskopischen Aufnahmen und Eure motivierenden Worte.
- Evgeni für die Aufnahme von Oberflächen mittels AFM.
- Jule für ihre wissenschaftlichen Einschätzungen.
- Heiko für die technischen Zeichnungen, aber vor allem als ständiger Zuhörer und bester Bürokollege.
- Carsten und Thorsten für alle Softwareanpassungsfragen und für viele interessante Diskussionen über den Tellerrand hinaus.
- Barbara, Maren und Petra für die Unterstützung bei der Charakterisierung von Membranen oder Polymerlösungen.
- Kristian für den Erfahrungsaustausch und seine realistischen Einschätzungen
- Thomas E. für immer wieder neuen Input und die schönen Fachgespräche.
- Berthold für die Suche bzw. Herstellung vieler kleiner Spezialbauteile, Adapter, Halterungen und als dem Herrn der O-Ringe.
- Mauricio Schieda für die Bereitstellung und Einweisung in das konfokale Laserscanning Mikroskop.
- Christian, Maria, Jan, Sofia, Prokopios, Kristian, Karabi, Jule, Maryam, Silvio, Silke, David, Kirti, Alberto, Anke, Sarah, Zhenzhen, Elvin und Jiali danke ich für die vielen schönen Momente und nicht nur fachlichen Gespräche.

Allen Kollegen im HZG-Team ein herzliches Dankeschön, auch abseits der Dissertation, für eine schöne Zeit mit vielen interessanten Gesprächen und Erfahrungen.

Der größte Dank gilt meiner ganzen Familie. Meiner Schwester, die immer für mich da war, und ganz besonders meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben, mir immer

wieder Mut zugesprochen haben und einfach immer für mich und uns da sind - mit einer Selbstverständlichkeit, die nicht selbstverständlich ist.

Vor allem danke ich meiner Frau Pugi, die mir oft den Rücken freigehalten hat, wenn es mal wieder später wurde, die mir immer zugehört hat und mich mit wenigen Worten wieder zur Ruhe bringen konnte. Und natürlich auch unseren zwei kleinen Töchtern, mit denen alles einfach viel mehr Spaß macht!

Diese Arbeit widme ich daher meiner ganzen Familie, die mein fester Anker ist. Wissen schafft Nutzen und Familie schafft Zufriedenheit.

Wer die Perspektive ändert, sieht die Dinge in einem ganz anderen Licht.
(Engelbert Schinkel)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die hier vorliegende Dissertation selbst verfasst habe und keinerlei weiteren Hilfsmittel als die angegebenen genutzt habe.

Hiermit erkläre ich im Weiteren, dass ich vor dieser Dissertation keine weiteren Promotionsversuche unternommen oder an einer anderen Stelle vorgelegt habe.

Die auf einem elektronischen Speichermedium eingereichte Form entspricht der eingereichten schriftlichen Fassung.

(Thomas Bucher)

Backnang, 14.02.2021